

00382  
1  
8 ei

Tesis Doctoral

"EL POTENCIAL DE POZO CUADRADO EN LA TEORIA  
DE PERTURBACIONES PARA EL ESTADO LIQUIDO"

Presentada en la Facultad de Ciencias de la  
Universidad Nacional Autónoma de México

por

MARIA DE LOS DOLORES AYALA VELAZQUEZ  
(Universidad Autónoma Metropolitana, I)

00382  
1981

Julio, 1981

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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.

El potencial de pozo cuadrado en la teoría  
de perturbaciones para el estado líquido

Contenido:

Indice	2
I. Introducción	3
II. Formulación perturbativa	6
Desarrollo en serie de Taylor ordinaria	7
Desarrollo funcional	7
III. El sistema de referencia de pozo cuadrado (PC)	9
Teoría alfa	11
Teoría blip	13
Coeficientes viriales	16
Parámetros efectivos y diámetros de colisión y de enlace	17
IV. Representación del PC	22
La función de distribución radial $g_{pc}(r)$	25
Los valores $g_{pc}(X_C)$	29
Resultados del esquema ITDA de $g_{pc}(X_C)$	31
Resultados de la representación con la IL y la IC	33
La energía libre $F_{pc}$	38
V. Aplicación a un sistema Lennard-Jones (LJ) como prueba de la TPPC.	41
La función de distribución radial $g(r)$	41
La energía libre de Helmholtz	44
El factor de compresibilidad	47
El equilibrio líquido-vapor	49
Los parámetros efectivos $d$ y $R$	53
Cumulantes en la teoría alfa	57
VI. Discusión general y conclusiones	58
Agradecimientos	60
Apéndice A	61
Bibliografía	64
Figuras	67

## I INTRODUCCION

Los líquidos son de vital importancia en la naturaleza y sin embargo, ocupan una parte sumamente pequeña del enorme intervalo de temperaturas y presiones que existen en el universo. En la Física Estadística se quiere entender porqué las fases fluidas son estables en ciertos intervalos de densidad y temperatura y relacionar la estabilidad, estructura y propiedades termodinámicas de éstos con el tamaño y forma de las partículas que forman al sistema y con la naturaleza de las fuerzas entre ellas. Este estudio ha ofrecido dificultades especiales que ocasionaron su retraso respecto al entendimiento de los estados sólido y gaseoso y no ha sido sino hasta hace unos 15 años, que se ha dado un desarrollo sistemático en la comprensión y cálculo de propiedades de fluidos densos.

Entre las distintas teorías que se han usado para estudiar a los líquidos, la teoría de perturbaciones ha jugado un papel importante. En ella, se utiliza la información de un fluido modelo bien conocido, que se espera con tenga el comportamiento que se considera esencial en el sistema a estudiar y cuyo Hamiltoniano se usa como referencia para representar el Hamiltoniano del sistema de interés.

La imagen que se ha obtenido de los fluidos coincide esencialmente con el modelo introducido por van der Waals en 1873. Tradicionalmente se elige un sistema de referencia formado por partículas que interactúan con la parte repulsiva del potencial, de modo que las fuerzas atractivas son consideradas como una perturbación y la contribución a primer orden en ese desarrollo perturbativo es proporcional al campo promedio (1-20). Las propiedades del sistema de referencia repulsivo se obtienen mediante otro desarrollo referido a un sistema de partículas que interaccionan con un potencial de esfera dura. Este sistema de referencia de esferas duras (ED) es muy práctico porque su función de distribución radial  $g_{ED}(r)$  se conoce con precisión de simulaciones

en computadora (21-22) y de cálculos teóricos para densidades bajas e intermedias (23-26) y es independiente de la temperatura. Además su ecuación de estado para la presión es analítica (27).

En ese esquema perturbativo las fuerzas repulsivas y atractivas se tratan de manera diferente: las fuerzas repulsivas contribuyen a orden cero representadas por el sistema de referencia de ED, mientras que las fuerzas atractivas, que se consideran al mismo nivel que la forma o suavidad de las repulsivas -como perturbaciones sobre el sistema de referencia- contribuyen a primer orden.

Aunque la teoría de perturbaciones referida a ED ha tenido éxito en la predicción de las propiedades de líquidos simples a altas densidades (cerca del punto triple), en la región de densidad baja e intermedia, en la que el efecto de la temperatura es importante, dicha teoría no puede predecir correctamente las propiedades de un fluido real. Esta deficiencia se manifiesta prácticamente en la dificultad de predecir correctamente propiedades en las que interviene una fase gaseosa, como por ejemplo en el equilibrio líquido-vapor. Aunque hay maneras de calcular las propiedades de los gases con la aproximación necesaria (desarrollos viriales), se ve uno en la necesidad de usar distintas teorías en regiones de distinta densidad cuando un fluido manifiesta una continuidad entre su fase vapor y líquida, continuidad que quisiéramos se reflejara en el planteamiento teórico. Además la teoría de perturbaciones referida a ED no permite establecer una relación con otros aspectos teóricos importantes de la física de líquidos, como lo es el principio de estados correspondientes.

En este trabajo se presenta una teoría de perturbaciones en la que se incorporan en el sistema de referencia las fuerzas atractivas, de manera que éstas pueden tratarse al mismo nivel que las repulsivas y mediante el mismo procedimiento. En el capítulo II se proponen dos formas de realizar el desarrollo en perturbaciones: una serie de Taylor ordinaria con  $n$  parámetros perturbativos y un desarrollo funcional. En el capítulo III se discute cómo la selección de un sistema de referencia en el que las partículas interaccionan con un potencial de pozo cuadrado, conduce a las teorías alfa (para

el desarrollo ordinario en dos parámetros  $\langle r, \lambda \rangle$  y blip (para el desarrollo funcional con  $f(u)$ , la función de Mayer del sistema). Se muestra que en la teoría blip el segundo coeficiente virial del sistema en estudio es exactamente igual al segundo coeficiente virial del sistema de referencia de pozo cuadrado. Se exhibe además que los parámetros efectivos: diámetro y alcance, derivados de esta teoría de perturbaciones, pueden interpretarse como los diámetros de colisión y enlace de la teoría cinética elemental.

En el capítulo IV se discute la representación del sistema de referencia de pozo cuadrado usando distintas aproximaciones, el manejo de datos necesario en cada caso y los resultados a los que conducen estas aproximaciones.

En el capítulo V se presenta la prueba de esta teoría aplicándola a un sistema Lennard Jones (12-6) y se analizan sus predicciones para la función de distribución radial, la energía libre de Helmholtz, el factor de compresibilidad y el equilibrio líquido-vapor, comparándolas con resultados de simulaciones en computadora y/o resultados de otras teorías.

Finalmente, en el capítulo VI se presenta una discusión de las características relevantes de esta teoría y las conclusiones más importantes de este trabajo.

## II FORMULACION PERTURBATIVA

Dada la dificultad para representar analíticamente las propiedades de un líquido, usualmente se recurre al método de perturbaciones en el que se aprovecha el conocimiento de algún fluido modelo que se usa como sistema de referencia, sobre el cual se hace un desarrollo en serie de Taylor de la función de partición configuracional del sistema cuyas propiedades termodinámicas y estructurales se desean representar.

Considérese un fluido uniforme e isotrópico formado por  $N$  moléculas en un volumen  $V$  que interaccionan con un potencial esféricamente simétrico y aditivo entre pares  $u(r)$ , de manera que la energía potencial del sistema es

$$U\{N\} = U(1, 2, \dots, N) = \sum_{i < j} u(r_{ij})$$

y su función de partición configuracional en el conjunto canónico es

$$Q_N = \int \dots \int \prod_{i < j} \phi(r_{ij}) d\vec{r}_i$$

en donde

$$[1] \quad \phi(r_{ij}) = \phi(ij) = \exp[-\beta u(r_{ij})]$$

con  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ,  $\beta = (kT)^{-1}$ , siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura del sistema.

En estas condiciones, la función de distribución radial del sistema es

$$[2] \quad g(12) = \frac{V^2}{Q_N} \int \dots \int e^{-\beta U\{N\}} d\{N-2\}$$

en donde  $d\{N-2\} = d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N$

La energía libre de Helmholtz puede escribirse como

$$\beta F = \beta F_{id} - \ln Q_N$$

en donde  $F_0$  es la energía libre del gas ideal. Entre las alternativas para hacer un desarrollo en perturbaciones de esta función, aquí se proponen dos formas: una serie de potencias con varios parámetros perturbativos y una serie funcional.

### Desarrollo en serie de Taylor ordinaria.

Sean  $\gamma_j$ ,  $j=1, \dots, n$  parámetros perturbativos en términos de los cuales el desarrollo en serie de Taylor para  $F$  con respecto a un sistema de referencia arbitrario, cuyo potencial de interacción entre pares es  $u_0(r)$  correspondiente a  $\gamma_j=0$ , toma la forma

$$[3] \quad F = F_0 + \sum_{j=1}^n \gamma_j F_j + \sum_{j,k}^n \gamma_j \gamma_k F_{jk} + \dots$$

donde  $F_0$  representa la energía libre del sistema de referencia y

$$[4] \quad F_j = \left( \frac{\partial F}{\partial \gamma_j} \right)_{\gamma_j=0}, \quad F_{jk} = \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \gamma_j \partial \gamma_k} \right)_{\gamma_j=\gamma_k=0}, \dots$$

son los términos de primero, segundo y órdenes sucesivos de la serie en perturbaciones, evaluados en el sistema de referencia.

### Desarrollo funcional.

Considérese una funcional del potencial entre pares  $f[u(r)]$  arbitraria, en términos de la cual el desarrollo funcional de  $F$  referido al sistema de referencia está dado por (19):

$$[5] \quad F = F_0 + (\delta F)_0 + \frac{1}{2!} (\delta^2 F)_0 + \frac{1}{3!} (\delta^3 F)_0 + \dots,$$

en donde

$$[6] \quad (\delta F)_0 = \frac{\rho^2}{2} \iint g_0(12) u_f(12) \Delta f(12) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

con  $\rho = \frac{N}{V}$  la densidad numérica,

$$[7] \quad \Delta f(r) = f[u(r)] - f[u_0(r)]$$

y

$$[8] \quad (\delta^2 F)_0 = \rho^2 [\Delta F_1 - \rho \Delta F_2 - \rho^2 \Delta F_3 - \Delta F_4]$$

siendo

$$[9a] \quad \Delta F_1 = \frac{1}{2} \int \int g_0(12) [u_f^2(12) - u_{ff}(12)] [\Delta f(12)]^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

$$[9b] \quad \Delta F_2 = \int \int \int g_{03}(123) u_f(12) \Delta f(12) u_f(13) \Delta f(13) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3,$$

$$[9c] \quad \Delta F_3 = \frac{1}{4} \int \int \int \int [g_{04}(1234) - g_0(12) g_0(34)] u_f(12) \Delta f(12) u_f(34) \Delta f(34) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4$$

y

$$[9d] \quad \Delta F_4 = \frac{1}{4N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 \left\{ \frac{\partial}{\partial \rho} \int \int \rho^2 g_0(12) u_f(12) \Delta f(12) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right\}^2$$

En estas expresiones  $u_f$  y  $u_{ff}$  son, respectivamente, la primera y segunda derivadas funcionales de  $u(r)$  con respecto a  $f[u(r)]$ .

### III EL SISTEMA DE REFERENCIA DE POZO CUADRADO (PC)

El sistema de referencia se selecciona tomando en cuenta dos criterios básicos: que dicho sistema incorpore el comportamiento que se considera esencial en el sistema a estudiar y que sus propiedades sean conocidas.

En las aplicaciones de la teoría de perturbaciones a los líquidos simples, tradicionalmente se ha partido de considerar a las fuerzas atractivas como una perturbación. En estas aplicaciones el sistema de referencia está entonces formado por partículas que interactúan con la parte repulsiva del potencial, y la perturbación se introduce mediante un desarrollo en serie de Taylor del tipo [3], con un solo parámetro perturbativo  $\gamma$  definido por

$$u(r, \gamma) = u_{\text{rep}}(r) + \gamma u_{\text{atr}}(r)$$

De esta manera la contribución a primer orden es proporcional al "campo promedio"  $\langle u_{\text{atr}} \rangle_{\text{rep}}$ .

En un segundo paso se calculan las propiedades del sistema con potencial  $u_{\text{rep}}$ , usando de nuevo un desarrollo en perturbaciones, en el que ahora el sistema de referencia es un sistema de esferas duras (ED)

$$u_{\text{ED}}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d \\ 0 & r > d \end{cases}$$

Este segundo desarrollo puede hacerse de cualquiera de las dos maneras presentadas en el capítulo II (5, 12). En ambas, el diámetro de las esferas duras se determina imponiendo la condición de que el término a primer orden en este segundo desarrollo se anule.

Como se ve de esta breve descripción, las fuerzas repulsivas y atractivas se tratan de manera distinta: las repulsivas contribuyen a orden cero, representadas por el sistema de ED, mientras que las fuerzas atractivas

contribuyen a primer orden, como también lo hace la forma ("suavidad") de  $U_{rep}$ .

El resultado de esta doble perturbación es

$$[10] \quad F = F_{ED} + \langle U_{atr} \rangle_{rep} + 2o. \text{ orden } + \dots$$

en donde los términos de segundo orden contienen tanto la contribución de las fuerzas atractivas ( $\langle U_{atr}^2 \rangle_{rep} - \langle U_{atr} \rangle_{rep}^2$ ) cuanto la de la suavidad de la parte repulsiva.

La teoría de perturbaciones con base en un sistema de referencia de ED ha tenido éxito en la predicción de las propiedades de líquidos simples (e.g. argón) a altas densidades, esto es, cerca del punto triple, porque a tales densidades, la estructura del fluido está determinada en su mayor parte por las fuerzas repulsivas. Sin embargo, a densidades bajas y moderadas, las esferas duras no representan adecuadamente la estructura de un fluido real, ya que a estas densidades la temperatura tiene un efecto notable, que no puede ser explicado mediante un potencial de referencia puramente repulsivo. De hecho, la teoría de perturbaciones de esferas duras no predice correctamente el segundo coeficiente virial, sino sólomente su límite a altas temperaturas.

En este trabajo se ha seleccionado un sistema de referencia que permite tratar a las fuerzas atractivas al mismo nivel que las repulsivas y mediante el mismo procedimiento. Este sistema tiene un potencial de interacción entre pares de pozo cuadrado (PC), definido por tres parámetros: su diámetro  $d$ , su profundidad  $\epsilon$  y su alcance  $R$ , en la forma

$$u_{PC}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d \\ -\epsilon & d < r \leq R \\ 0 & r > R \end{cases}$$

Con este sistema de referencia se considerará como perturbación, la diferencia entre la forma particular de la interacción real y la del pozo (ver Fig. 1).

La teoría de perturbaciones con un sistema de referencia de PC requiere que, dado un potencial intermolecular  $u(r)$ , se proporcione un criterio para la determinación óptima de  $d$ ,  $\epsilon$  y  $R$ . En este trabajo se fija la profundidad del pozo ( $-\epsilon$ ) igual al mínimo de  $u(r)$  (localizado en  $r=R_m$ ) y los parámetros  $d$  y  $R$  se determinan imponiendo la condición de que los términos de primer orden en las perturbaciones se anulen.

### Teoría alfa.

En el desarrollo en serie dado por [3] y [4] se introducen dos parámetros de suavidad  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , asociados respectivamente, a las regiones repulsiva y atractiva de  $u(r)$ , a través de un potencial modificado

$$[11] \quad v(r; d, R, R_m, \alpha_1, \alpha_2) = \begin{cases} u(z) & r \leq d_1, \\ -\epsilon & d_1 < r < R_1, \\ u(w) & r \geq R_1, \end{cases}$$

en donde  $z = d + \frac{r-d}{\alpha_1}$ ,  $w = R + \frac{r-R}{\alpha_2}$ ,  $d_1 = d + \alpha_1 (R_m - d)$   
y  $R_1 = R + \alpha_2 (R_m - R)$

de manera que [1] pueda escribirse como

$$[1a] \quad \phi(ij) = \exp[-\beta v(ij)]$$

Como se muestra en la Fig. 1, los parámetros de suavidad  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  producen una variación continua de  $v(r)$  en las dos regiones: repulsiva ( $r < R_m$ ) y atractiva ( $r > R_m$ ), respectivamente. Cuando  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ ,  $d_1 = d$ ,  $R_1 = R$  y por consiguiente  $z = d$  y  $w = R$ , de manera que  $v(r) = u_{PC}(r)$ ; y cuando  $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ ,  $v(r) = u(r)$ .

Con estos parámetros, los dos términos a primer orden en la serie [3] son (ver Apéndice A):

$$[12a] \quad \frac{F_1}{NKT} = 2\pi\rho d^2 y_{PC}(d) e^{\beta\epsilon} \left\{ \int_0^{R_m} [1 - e^{-\beta[\epsilon + u(z)]}] dz - d \right\}$$

y

$$[12b] \quad \frac{F_2}{NKT} = 2\pi\rho R_m^2 y_{pc}(R) (1 - e^{\beta\epsilon}) \left\{ R_m + (e^{\beta\epsilon} - 1)^{-1} \int_{R_m}^{\infty} [e^{-\beta u(z)} - 1] dz - R \right\}$$

en donde

$$[13] \quad y_{pc}(r) = g_{pc}(r) / \phi_{pc}(r)$$

La ecuación [12a] sólo contiene información acerca de la parte repulsiva de la interacción ( $r \leq R_m$ ). La condición  $F_1 = 0$  conduce a la obtención de un diámetro efectivo  $d = d_\alpha$  dado por

$$[14] \quad d_\alpha(T) = \int_0^{R_m} [1 - e^{-\beta[\epsilon + u(z)]}] dz$$

que coincide con la definición del diámetro de esfera dura de Barker y Henderson (5).

La expresión [12b] involucra únicamente a la región atractiva de  $u(r)$  ( $r \geq R_m$ ) y produce con  $F_2 = 0$ , un alcance efectivo de pozo cuadrado

$$[15] \quad R_\alpha(T) = R_m + (e^{\beta\epsilon} - 1)^{-1} \int_{R_m}^{\infty} [e^{-\beta u(z)} - 1] dz$$

Ambos parámetros  $d_\alpha$  y  $R_\alpha$  son funciones monotónicas de  $T$ , doblemente acotadas:

$$[16a] \quad d_\alpha^0 = \lim_{T \rightarrow 0} d_\alpha(T) = R_m, \quad d_\alpha^\infty = \lim_{T \rightarrow \infty} d_\alpha(T) = 0,$$

$$[16b] \quad R_\alpha^0 = \lim_{T \rightarrow 0} R_\alpha(T) = R_m, \quad R_\alpha^\infty = \lim_{T \rightarrow \infty} R_\alpha(T) = R_m - \epsilon^{-1} \int_{R_m}^{\infty} u(z) dz$$

Los términos de segundo orden distintos de cero (ver Apéndice

A) son:

$$[17] \quad \beta F_{11} = C(d_\alpha) e^{\beta\epsilon} \left\{ 2 \int_0^{R_m} [1 - e^{-\beta[\epsilon + u(z)]}] z dz - d_\alpha^2 \right\}$$

y

$$[18] \quad \beta F_{22} = C(R_\alpha) (1 - e^{\beta\epsilon}) \left\{ R_m^2 + 2(e^{\beta\epsilon} - 1)^{-1} \int_{R_m}^{\infty} [e^{-\beta u(z)} - 1] z dz - R_\alpha^2 \right\}$$

con

$$[19] \quad C(r) = N\pi\rho \frac{d}{dr} [r^2 y_{pc}(r)]$$

Para calcular estos términos es necesario conocer los valores de  $y_{pc}(r)$  y  $y_{pc}' = \frac{2y_{pc}}{2r}$  en contacto ( $r=d_\alpha$  para  $F_{11}$ ) y en el alcance ( $r=R_\alpha$  para  $F_{22}$ ), para una razón  $\lambda_\alpha = R_\alpha/d_\alpha$  dada.

La existencia del término cruzado  $F_{12}$  depende de la manera de representar  $\phi_{pc}(r)$  [1a]. La forma adoptada [A4] produce  $F_{12} = 0$  [A10].

Las condiciones  $F_1 = F_2 = 0$  que permiten definir a  $d_\alpha$  como [14] y a  $R_\alpha$  como [15] conducen además, a que

$$20 \quad F = F_{pc} + 2o. \text{ orden}$$

De [17] y [18] es de esperarse, que con esta selección de los parámetros efectivos  $d_\alpha$  y  $R_\alpha$ , los términos de corrección de segundo orden sean muy pequeños, de modo que, si se desprecian éstos y los términos de orden superior

$$[20a] \quad F = F_{pc}$$

a primer orden.

### Teoría blip.

Considérese ahora el desarrollo funcional [5] escogiendo a  $f[u(r)]$  como la función de Mayer

$$[21a] \quad f[u(r)] = \exp[-\beta u(r)] - 1, \quad ,$$

para la cual

$$[21b] \quad \Delta f(r) = \exp[-\beta u(r)] - \exp[-\beta u_{PC}(r)]$$

es la llamada función blip (15). En estas condiciones, las derivadas funcionales de  $u(r)$  con respecto a  $f$  son

$$[22a] \quad u_f(r) = \left( \frac{\delta(u(r))}{\delta f(u)} \right)_{PC} = -kT \exp[\beta u_{PC}(r)]$$

y

$$[22b] \quad u_{ff}(r) = \left( \frac{\delta^2(u(r))}{\delta^2 f(u)} \right)_{PC} = (kT)^2 \exp[2\beta u_{PC}(r)]$$

De [6], el término de primer orden es entonces

$$\beta (\delta F)_{PC} = -2\pi N\rho \int_0^\infty y_{PC}(r) \Delta f(r) r^2 dr$$

que puede separarse en dos regiones, una asociada a la parte repulsiva de  $u(r)$  ( $r \leq R_m$ ) y la otra asociada a su parte atractiva ( $r \geq R_m$ ), en la forma siguiente

$$\beta (\delta F)_{PC}^{rep} = -2\pi N\rho \int_0^{R_m} y_{PC}(r) \Delta f(r) r^2 dr$$

y

$$\beta (\delta F)_{PC}^{atr} = -2\pi N\rho \int_{R_m}^\infty y_{PC}(r) \Delta f(r) r^2 dr$$

El término repulsivo  $(\delta F)_{PC}^{rep} = 0$  es una condición para la determinación de los parámetros efectivos  $d_b$  y  $R_b$ :

$$[23a] \quad \int_0^{R_m} y_{PC}(r) \Delta f(r) r^2 dr = 0$$

Esta expresión se reduce a la propuesta por Weeks et al (12) para un sistema de referencia de esferas duras.

A semejanza de la teoría alfa, la segunda condición para la obtención de  $d_b$  y  $R_b$  impuesta en este planteamiento es  $(\delta F)_{PC}^{atr} = 0$ , es decir

$$[23b] \quad \int_{R_m}^{\infty} y_{pc}(r) \Delta f(r) r^2 dr = 0$$

Las integrales blip [23a, b] forman un sistema de ecuaciones acopladas, cuya solución, que proporciona  $d_b(\rho, T)$  y  $R_b(\rho, T)$ , requiere el conocimiento de  $g_{pc}(r)$  como función de  $\rho, T$  y  $\lambda_b = R_b/d_b$ . Sin embargo, en el límite  $\rho \rightarrow 0$ ,  $y_{pc}(r) \rightarrow 1$  y el sistema de ecuaciones se desacopla, conduciendo a

$$[24a] \quad d_{b_0}(T)^3 = 3 \int_0^{R_m} [1 - e^{-\beta[\epsilon + u(z)]}] z^2 dz$$

y

$$[24b] \quad R_{b_0}(T)^3 = R_m^3 + 3(e^{\beta\epsilon} - 1)^{-1} \int_{R_m}^{\infty} [e^{-\beta u(z)} - 1] z^2 dz$$

La expresión [24a] corresponde al límite de baja densidad del diámetro de esfera dura de Weeks et al., y es una función continua de  $T$ , acotada entre  $d_{b_0}^0(T) = R_m$  y  $d_{b_0}^{\infty}(T) = 0$ .

Análogamente,  $R_{b_0}(T)$  es una función continua de  $T$  acotada entre

$$[25] \quad R_{b_0}^0(T) = R_m \quad \text{y} \quad R_{b_0}^{\infty}(T)^3 = R_m^3 - 3\epsilon^{-1} \int_{R_m}^{\infty} u(r) r^2 dr$$

Con la condición  $(\delta f)_{pc} = 0$ , el último término del segundo orden [9d]  $\Delta F_4 = 0$  y como de [22]  $u_{ff} = u_f^2$ , se tiene en [9a] que  $\Delta F_1 = 0$ . Los términos  $\Delta F_2$  [9b] y  $\Delta F_3$  [9c] son más difíciles de calcular por la presencia de  $g_{pc3}$  (123) y  $g_{pc4}$  (1234). Sin embargo, aunque las correlaciones de tres y cuatro partículas son importantes, su contribución, comparada con la de  $g_{pc}(12)$  es bastante pequeña. Además, como los parámetros efectivos  $d_b$  y  $R_b$  derivados en esta teoría, son funciones no sólo de  $T$  como en el caso alfa, sino también de la densidad, como se verá, los resultados que produce a primer orden, en el cual la energía libre del sistema de interés se reduce a la de los pozos [20a], son aún mejores que los de la alfa a segundo orden.

### Coefficientes viriales.

Para un fluido poco denso la serie virial en potencias de la densidad

$$[26a] \quad Z = \frac{P}{\rho kT} = 1 + \sum_{i=2} B_i(T) \rho^{i-1}$$

es una adecuada representación del factor de compresibilidad.

Usando la relación

$$[26b] \quad Z = \rho \left( \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \frac{F}{NkT} \right) \right)_T$$

puede determinarse la contribución a los coeficientes viriales  $B_i(T)$ , de los términos de los desarrollos perturbativos aquí discutidos. En la teoría alfa, los términos de orden cero, primero y segundo [12], [17] y [18], contribuyen al segundo coeficiente virial  $B_2(T)$  del sistema estudiado. Pero la condición  $F_1 = F_2 = 0$ , elimina la contribución a  $B_2(T)$  de los términos de primer orden.

El término de orden cero es  $B_2^{pc}(T)$ ,

$$[27] \quad B_2^{pc}(T) = \frac{2}{3} \pi d^3 \left[ e^{\beta \epsilon} (1 - \lambda^3) + \lambda^3 \right]$$

Por lo que respecta a la teoría blip, se demostrará a continuación que a primer orden, ella contiene exactamente a  $B_2(T)$ . Esto puede verse partiendo de la definición del segundo coeficiente virial

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int f(u(r)) d\vec{r}$$

con  $f(u)$  dada por [21a]. Al agregar y restar en el integrando el término  $\frac{1}{2} [f(u_{pc}(r)) + 1]$  se tiene

$$B_2(T) = B_2^{pc}(T) - \frac{1}{2} \delta\phi(T)$$

en donde

$$\delta\phi(T) = \int \Delta f(r) d\vec{r}$$

mide la desviación entre el coeficiente virial exacto y el aproximado por la teoría, con  $f(r)$  [21b]. Como  $\delta\phi(T)$  corresponde al límite de baja densidad de [23a, b], en este caso

$$B_2(T) = B_2^{PC}(T)$$

y la teoría blip es exacta a primer orden en la densidad. Esta característica le asegura predicciones precisas de las propiedades del vapor diluido, y es una característica que no está incorporada en las teorías de perturbaciones que usan un sistema de referencia de ED ni en la teoría alfa usando PC, aunque en ésta se obtiene un segundo coeficiente virial cualitativamente correcto, ya que  $B_2^{PC}(T)$  tiene esencialmente el mismo comportamiento con la temperatura que  $B_2(T)$  de un sistema real.

Los términos de segundo orden diferentes de cero en el desarrollo blip con pozos cuadrados  $\Delta F_2$  [9b] y  $\Delta F_3$  [9c] contribuyen, respectivamente, al tercero y cuarto coeficientes viriales, por lo cual, en esta teoría a primer orden, los coeficientes viriales  $B_3(T)$ ,  $B_4(T)$ , ... no estarán dados exactamente. No obstante, aquí también estos coeficientes  $B_i(T)$ ,  $i > 2$ , aproximados por  $B_i^{PC}(T)$ , tendrán un comportamiento con la temperatura cualitativamente correcta.

#### Parámetros efectivos y diámetros de colisión y de enlace.

Los parámetros efectivos  $d$  y  $R$  derivados en las teorías alfa y blip pueden identificarse con cantidades que tienen una interpretación física dentro del marco de la teoría cinética. Como se mostró por F. del Río y D. Ayala (28) el diámetro de Barker y Henderson que coincide con [14], puede expresarse como la distancia media de máximo acercamiento entre dos partículas en colisión:

$$\langle s \rangle = \int_0^{R_m} s p(s) ds$$

en donde  $p(s)$  es la distribución de distancias de máximo acercamiento  $s \leq R_m$ , determinada por la energía cinética

$$E = u(s) + \epsilon = u(s) - u(R_m)$$

a través de la relación  $p(s) ds = -f(E)^{rep} dE$ ,  
 con  $f(E)^{rep} = \beta \exp(-\beta E)$  normalizada en  $(0, \infty)$ ,  
 como  $p(s) = \frac{\partial}{\partial s} \left\{ e^{-\beta[\epsilon + u(s)]} \right\}$

De modo que  $\langle s \rangle$  puede escribirse en la forma

$$\langle s \rangle = \int_0^{R_m} [1 - e^{-\beta[\epsilon + u(s)]}] ds$$

y entonces  $d_\alpha = \langle s \rangle$ .

El alcance  $R_\alpha$  permite una interpretación similar: Como la distancia promedio de máxima separación entre dos partículas ligadas (es decir, pares de partículas cuya energía total en el centro de masa está entre 0 y  $-\epsilon$ ) está dada por

$$\langle l \rangle = \int_{R_m}^{\infty} l p(l) dl$$

y en este caso la distribución de energías cinéticas (normalizada entre 0 y  $\epsilon$ ) es

$$f(E)^{atr} = \beta e^{-\beta E} (e^{-\beta \epsilon} - 1)^{-1}$$

de modo que, la distribución de distancias de máxima separación  $p(l)$  es entonces

$$p(l) = (1 - e^{-\beta \epsilon})^{-1} \frac{\partial}{\partial l} [e^{-\beta u(l)} - 1]$$

después de una integración parcial  $\langle l \rangle$  queda expresado como

$$\langle l \rangle = R_m + (e^{\beta \epsilon} - 1)^{-1} \int_{R_m}^{\infty} [e^{-\beta u(l)} - 1] dl$$

que es idéntica a la expresión para  $R_\alpha$  dada por [15]. Por consiguiente,  $R_\alpha$  es el promedio de las distancias de máxima separación entre pares de partículas ligadas,  $R_\alpha = \langle l \rangle$ , que puede llamarse diámetro de enlace.

También los términos de segundo orden en la teoría alfa  $F_{11}$  y  $F_{22}$  dados por [17] y [18], respectivamente, pueden escribirse en términos de  $s$  y  $l$ .

Como

$$\langle s^2 \rangle = 2 \int_0^{R_m} \{ 1 - e^{-\beta[\epsilon + u(s)]} \} s ds$$

su promedio en cumulantes

$$\langle s^2 \rangle_c = \langle s^2 \rangle - \langle s \rangle^2 = \langle (s - \langle s \rangle)^2 \rangle$$

es entonces

$$[28] \quad \langle s^2 \rangle_c = 2 \int_0^{R_m} \{ 1 - e^{-\beta[\epsilon + u(s)]} \} s ds - d_\alpha^2$$

y mide la desviación cuadrática media de las distancias de máximo acercamiento  $s$  alrededor de su valor medio  $d_\alpha$ . En forma semejante

$$\langle l^2 \rangle = R_m^2 + 2(e^{\beta\epsilon} - 1)^{-1} \int_{R_m}^{\infty} [e^{-\beta u(l)} - 1] l dl$$

y su promedio en cumulantes (o segundo momento corregido por el promedio)

$$[29] \quad \langle l^2 \rangle_c = R_m^2 + 2(e^{\beta\epsilon} - 1)^{-1} \int_{R_m}^{\infty} [e^{-\beta u(l)} - 1] l dl - R_\alpha^2$$

da la fluctuación cuadrática media de  $l$ .

Estas fluctuaciones [28] y [29] son las expresiones que aparecen entre {} en [17] y [18], respectivamente, de modo que  $F_{11}$  y  $F_{22}$  pueden escribirse como

$$[30a] \quad \beta F_{11} = C(d_\alpha) e^{\beta\epsilon} \langle s^2 \rangle_c$$

y

$$[30b] \quad \beta F_{22} = C(R_\alpha) (1 - e^{\beta\epsilon}) \langle l^2 \rangle_c$$

Esto sugiere que los momentos de orden superior de  $s$  y  $l$  estén asociados a los términos de orden superior en el desarrollo alfa.

Por otra parte, la adecuada representación de los coeficientes viriales, asegura el tratamiento correcto del fluido a bajas densidades, mediante el mismo formalismo usado para el fluido denso. Esto último contrasta con la teoría de perturbaciones referida a ED, que tiene éxito sólo en la región de alta densidad.

#### IV REPRESENTACION DEL PC

Así como la teoría blip a 1er. orden necesita el conocimiento de la función  $y_{PC}$ , [13], para la determinación de sus parámetros efectivos  $d_b$  y  $R_b$  -a través de la solución del sistema de ecuaciones acopladas [23 a,b] ver Fig. 2- la teoría alfa requiere los valores de esta función y de sus derivadas en  $r = d_b^+$ ,  $R_b^+$  (en el cálculo de  $C(r)$ , [19]) para la obtención de sus términos de 2o. orden  $F_{11}$  y  $F_{22}$  [17] y [18], respectivamente.

Por consiguiente, para la aplicación de estas teorías y aún para ponerlas a prueba, deben conocerse varias propiedades de los pozos. Estas propiedades son su función  $y_{PC}(r)$  o su función de distribución radial  $g_{PC}(r)$  y su energía libre  $F_{PC}$ , como funciones de  $\rho^*$ ,  $T^*$  y  $\lambda = R/d$ . Sin embargo, a primer orden, tanto en la teoría alfa como en el límite de baja densidad de la blip, la determinación de los parámetros efectivos del fluido en estudio es independiente de la estructura del PC, necesitándose únicamente una buena representación de  $F_{PC}$ .

Estas funciones  $g_{PC}$  y  $F_{PC}$  han sido estudiadas para pozos de alcances particulares, especialmente  $\lambda = 1.5$ , en ciertos estados termodinámicos mediante distintos procedimientos, los cuales pueden separarse en 3 grupos: teorías en base a la solución de ecuaciones integrales, desarrollos perturbativos referidos a ED y simulaciones en computadora de Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC).

En el primer grupo se cuentan las teorías de Born-Green-Yvon (BGY), de Percus-Yevick (PY), de la cadena hipertejida (HNC), la aproximación esférica promedio (MSA), la de fase aleatoria optimizada (ORPA), la exponencial (EXP) y algunas otras. De estas teorías pueden obtenerse aproximaciones para  $g_{PC}$ , para la presión, la compresibilidad y la energía interna del sistema, pero este procedimiento no permite un cálculo directo de  $F_{PC}$ .

Los resultados de estas teorías aplicadas a pozos son los siguientes: El cálculo de los 2 primeros términos en un desarrollo de  $g_{PC}$  en potencias de la densidad, realizado por Barker y Henderson (30).

Un estudio detallado de la teoría BGY (con la aproximación de superposición) para pozos de  $\lambda = 1.5$  y  $1.85$  (31-34).

Sus resultados para  $\lambda = 1.85$  fueron satisfactorios al compararlos con datos experimentales del argón. Los resultados para  $\lambda = 1.5$  concuerdan bastante bien con datos de simulación en computadora de DM (35) hasta  $\rho^* = 0.7$ , pero sus predicciones son malas a alta densidad y por arriba del punto crítico, en particular de la compresibilidad. Young et al. (36) usando una BGY modificada mejoran los resultados de la compresibilidad para  $\lambda = 1.5$  y  $T^* > T_c$ , la temperatura crítica.

En las aplicaciones de la teoría PY para pozos de  $\lambda = 1.5$  (y en algunos casos  $\lambda = 1.85$ ), se cuentan los trabajos de Levesque (37), Verlet et al. (38), Tago (39,40) y Smith et al. (41). Sus resultados para  $g_{rc}$  son satisfactorios a altas temperaturas, pero cerca del punto triple, cuando  $\beta\epsilon \approx 1.5$  y  $\rho^* = 0.8$ , su descripción de  $g_{pc}$  ( $r < 1.5$ ) es mala. Además, la presión y la compresibilidad que predice para  $T^*$  baja y  $\rho^*$  alta son inadecuadas, ya que en estas teorías no se describe correctamente el efecto de las fuerzas atractivas a alta densidad.

La teoría HNC incluye más diagramas que PY, pero esto no es necesariamente ventajoso. Sin embargo, para  $\lambda = 1.5$  Henderson et al. (42, 43) mostraron que supera las predicciones de PY, especialmente a alta densidad.

De la aplicación de la MSA para pozos con  $\lambda = 1.5$ , Smith et al. (44) encontraron que cuando  $\beta\epsilon = 0$ ,  $g_{pc}(MSA) = g_{ED}(PY)$  y que se vuelve inexacta en el límite  $\rho^* \rightarrow 0$ .

Anderson et al. (45) propusieron como forma modificada de la MSA, la ORPA y sus resultados para pozos de  $\lambda = 1.5$  son mejores que los de los MSA. Estos autores propusieron posteriormente la aproximación EXP (46) que es exacta en el lím  $\rho^* \rightarrow 0$  y que mejora a la ORPA en la descripción de  $g_{pc}$  ( $r > 1.5$ ), aunque para  $r < 1.5$  es menos adecuada que la MSA y la ORPA. Los valores que predice en  $r = (1.0, 1.5)$  son mejores.

La manera de cerrar la ecuación de Ornstein-Zernicke (OZ) en estas teorías introduce bastante inexactitud, por lo que sus resultados no son muy satisfactorios, excepto el de la energía interna, la cual reproducen muy bien.

Carley ( 47 ) propuso una ecuación de estado para pozos mediante una ecuación integral paramétrica, y sus resultados a  $T^*$  alta y  $\rho^*$  baja son buenos, pero cerca del punto crítico falla completamente.

Del segundo grupo, correspondiente a los desarrollos perturbativos en base a ED, se tienen resultados tanto para  $g_{PC}$  como para la energía libre de Helmholtz  $F_{PC}$ . Smith et al. ( 48 ) calcularon por simulación de MC el término a 1er. orden en perturbaciones de  $g_{PC}$  y sus resultados son bastante buenos excepto a altas densidades, pero este comportamiento fue corregido por Henderson et al. ( 49 ), quienes estudiaron esa región usando la presión obtenida por MC. Calcularon también el término de 2o. orden en la perturbación en potencias de  $\beta\epsilon$ . En un desarrollo semejante, Alder et al. ( 35 ) calcularon los términos correspondientes en DM.

Por lo que toca a la energía libre, este procedimiento proporciona la información más valiosa ( 18, 25, 35, 48 - 51 ). Del estudio del término a 1er. orden  $F_{PC1}$  calculado por DM o por MC, Ponce y Renón (PR) ( 52 ) propusieron una aproximación analítica como función de  $\rho^*$ ,  $T^*$  y  $\lambda$ . Esta expresión predice resultados correctos para  $\lambda = 1.5$  y  $\rho^*$  pequeña.

Reijnhart ( 53 ) propuso una expresión para  $F_{PC1}$  basada en resultados de Barker y Henderson ( 5 ). El conocimiento de  $F_{PC1}$  permite formular una representación para  $F_{PC2}$  usando cualquiera de las aproximaciones de compresibilidad local o macroscópica.

Dentro del tercer grupo, el conocimiento de los pozos por resultados directos de simulación en computadora puede separarse en 2 etapas: la primera, en la que se estudiaron pozos con  $\lambda = 1.5$  y 1.85 para algunos valores de  $\rho^*$  y  $T^*$  ( 35, 41, 54 - 57 ) y la segunda a partir de

1976, en la que se empezaron a estudiar pozos con nuevas  $\lambda$ 's.

Motivados por las necesidades del presente trabajo, Henderson et al. ( 58 ) calcularon por el método de MC las propiedades de los pozos con  $\lambda = 1.125, 2.00$  (0.125) para  $\rho^* = 0.4, 0.6$  y  $0.8$  y algunas temperaturas reducidas entre  $0.5$  y  $4.0$ .

El trabajo de Collings ( 59 ) en DM, proporcionó información adicional para  $\lambda = 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.75$  y  $2.00$  y estados termodinámicos particulares. A esta información de MC de Henderson y de DM de Collings, se le identificará aquí como los "datos de  $g_{PC}$  exactos" (DGE).

Rosenfield et al. (60,61) han calculado algunas propiedades de pozos con  $\lambda = 1.2042$  y  $1.3675$ .

En las secciones siguientes se discute la manera como se escogió la representación de  $g_{PC}$  y  $F_{PC}$  a partir de la información anterior.

#### La función de distribución radial $g_{PC}(r)$

En esta sección se presentan formas alternativas de representación de  $g_{PC}$ , partiendo del caso especial más simple, en orden creciente de complejidad y generalidad.

a) Límite de baja densidad.

$$\text{La aproximación } y_{PC} = 1, \text{ i.e. } g_{PC} = \begin{cases} e^{\beta\epsilon} & d < r < R \\ 1 & r > R \end{cases}$$

para cualquier densidad, ignora las correlaciones entre las partículas del sistema y su variación con la densidad. Evidentemente,  $g_{PC}(d^+) = g_{PC}(R^-) = e^{\beta\epsilon}$  y  $g_{PC}(R^+) = 1$  (ver Fig. 3a).

Los parámetros efectivos  $d_{bo}$  y  $R_{bo}$  [24 a,b] que se obtienen usando esta aproximación en la teoría blip, son independientes de la densidad al igual que los correspondientes de la teoría alfa.

La ecuación de la presión

$$Z = \frac{P}{\rho K T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3KT} \int_0^{\infty} g(r) \frac{\partial u(r)}{\partial r} r^3 dr$$

da para el PC

$$[31] \quad Z_{PC} = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho^* \{g(d^+) + \lambda^3 [g(R^-) - g(R^+)]\}$$

y en esta aproximación predice  $Z_{PC} = 1 + \rho^* B_2^{PC}(T)$ , con  $B_2^{PC}(T)$  exacto, dado por [ 27 ], pero que carece de los coeficientes viriales de orden superior.

b) Límite de alta densidad.

Como a densidad alta la estructura del fluido está determinada principalmente por las fuerzas repulsivas, proponer

y  $\rho_{PC} = \rho_{ED}$ , a cualquier densidad, introduce una dependencia aproximada con  $\rho^*$ , que es consistente con el límite de baja densidad. Además, como  $\rho_{ED} = g_{ED}$  para  $r > d$ , se tiene

$$g_{PC} = \begin{cases} e^{\beta\epsilon} g_{ED} & , \quad d < r < R \\ g_{ED} & , \quad r > R \end{cases}$$

que en el límite de alta temperatura,  $\beta \rightarrow 0$ , resulta en  $g_{PC} = g_{ED}$ , la cual es exacta a cualquier densidad. En otras palabras, el error de esta aproximación es despreciable a  $T^*$  alta independientemente de la densidad.

En este caso, el cociente  $g_{PC}/g_{ED}$  tiene, en  $d^+$ ,  $R^-$  y  $R^+$  los mismos valores que presenta  $g_{PC}$  en el límite de baja densidad (ver Fig. 3b). Por consiguiente, esta aproximación postula una estructura del sistema de PC idéntica a la del sistema de ED fuera del pozo y corregida por el factor de Boltzmann dentro del mismo.

Para este caso la presión del PC esta dada por

$$Z_{PC} = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho^* [e^{\beta \epsilon} g_{ED}(d^+) + \lambda^3 (e^{\beta \epsilon} - 1) g_{ED}(R)]$$

Un desarrollo de  $g_{ED}$  en potencias de la densidad contribuye, por el término de orden cero, al 2o. coeficiente virial exacto del pozo, y como  $g_{ED}$  es independiente de la temperatura, las potencias superiores de  $\rho^*$  contribuyen con coeficientes viriales que exhiben la misma dependencia con la temperatura que  $B_2^{PC}(T)$ , lo cual es incorrecto (29, 62-65).

c) Caso general

La aproximación anterior desprecia el efecto dependiente de la densidad, de las correlaciones en el interior del pozo y en la vecindad de él. Estas se manifiestan en valores del cociente  $g_{PC}/g_{ED}$  distintos de  $e^{\beta \epsilon}$ , para  $r = d^+$ ,  $R^-$  y de 1 para  $r = R^+$ , lo cual puede expresarse como

$$[32] \quad \frac{g_{PC}(x)}{g_{ED}(x)} = C_i(x) \quad , \quad x = \frac{r}{d}$$

La función  $C_i$ , cuya dependencia con  $\rho^*$ ,  $T^*$  y  $\lambda$  se omite por simplicidad, debe escogerse de tal forma que  $g_{PC}$  sea continua y que contenga correctamente los límites de los casos a) y b), por lo cual es necesario considerar 3 regiones (Fig. 4): la región  $i = 1$  corresponde a  $r \leq d$  y en ella  $g_{PC}(r) = 0$ , en la región  $i = 2$ , con  $d^+ \leq r \leq R^-$ ,  $g_{PC}(r)$  es una función suave y uniforme de  $r$ , y en la región  $i = 3$  para  $r \geq R^+$ ,  $g_{PC}(r)$  es una función continua de amplitud decreciente que oscila alrededor del valor  $g_{PC} = 1$ .

(i) El comportamiento más simple que puede proponerse consiste en una interpolación lineal (IL) en  $r$ , del valor de  $g_{PC}/g_{ED}$  entre  $r = d^+$  y  $r = R^-$  (ver Fig. 3c), i.e.

$$[33] \quad C_2^L(x) = b + m_1(x-1)$$

en donde  $b$  y  $m_1$  son funciones de  $\rho^*$ ,  $T^*$ , y  $\lambda$  que están determinadas empíricamente de los valores de  $g_{PC}$  y  $g_{ED}$  en  $x = 1$  y  $x = \lambda$  como sigue:

$$[34a] \quad b = g_{PC}(1) / g_{ED}(1)$$

y

$$[34b] \quad m_1 = (e - b) / (\lambda - 1)$$

siendo

$$[34c] \quad e = g_{PC}(\lambda) / g_{ED}(\lambda)$$

Para representar correctamente a  $g_{PC}$  en la región 1, se usa la condición de continuidad de  $y_{PC}$  en  $x = 1$ , y para la región 3 se propone la dependencia exponencial.

$$[35] \quad C_3(x) = 1 - a e^{-\left[\frac{x-\lambda}{x_0-\lambda}\right]}$$

con el parámetro  $x_0$  obtenido de la condición asintótica  $g_{PC}(x) = g_{ED}(x)$  para  $x \gg \lambda$ . El coeficiente  $a$  está determinado por la condición de continuidad de  $y_{PC}$  en  $x = \lambda$ , resultando

$$[36] \quad a = 1 - e^{-\beta \epsilon} C_2(x = \lambda)$$

En este caso, la dependencia con la temperatura de los coeficientes viriales  $B_2, \dots$ , se modifica con respecto a la del límite de alta densidad, por la dependencia de  $C_2(x)$  con  $T$ .

(ii) Una corrección a esta aproximación es incluir una curvatura en  $C_2(x)$  a través de una interpolación de orden superior, por ejemplo cuadrática (IC) (ver Fig. 3d), tal como

$$[37] \quad C_2^c(x) = b + m_2(x-1) + n(x-1)^2$$

en donde

$$[38a] \quad m_2 = \frac{4h - e - 3b}{\lambda - 1}$$

y

$$[38b] \quad n = \frac{2}{(\lambda - 1)^2} [e + b - 2h]$$

siendo

$$[39] \quad h = g_{PC}(\lambda') / g_{ED}(\lambda')$$

con  $1 < \lambda' < \lambda$  y  $m_2$ ,  $n$  y  $h$  funciones de  $\rho^*$ ,  $T^*$  y  $\lambda$ .

La determinación de las funciones  $b$ ,  $e$  y  $h$  [34 a,c] y [39], respectivamente, requiere el conocimiento de los valores de  $g_{PC}(x)$  en  $x_c = \{1^+, \lambda^+, \lambda'\}$ , con  $1 < \lambda' < \lambda$ . En estas condiciones, la mínima información requerida para caracterizar la IL, son los valores  $g_{PC}(\xi)$  con  $\xi = \{1^+, \lambda^+\}$ , y para la IC, los valores  $g_{PC}(x_c)$ . En la siguiente sección se discute la obtención de estos valores a partir de los valores  $g_{PC}(x_c^0)$  para los valores  $\lambda_0$ ,  $\rho_0^*$  y  $T_0^*$  contenidos en los DGE.

### Los valores $g_{PC}(x_c)$ .

El problema planteado por el manejo del sistema de referencia en la teoría de perturbaciones referida al PC (TPPC), surge de que, como se mencionó,  $g_{PC}(x_c^0)$  contiene datos solamente para ciertos valores de  $\rho^*$ ,  $T^*$  y  $\lambda$ , por lo que se hizo necesario desarrollar un proceso de interpolación en estas variables en la forma siguiente:

#### 1) Interpolación en $T^*$ .

De los datos  $g_{PC}(x_c^0)$  como función de  $\beta\epsilon$  al mantener los valores de  $\lambda_0$  y  $\rho_0^*$  constantes, se interpoló gráficamente para los valores de  $T^*$  que se deseaban. Se evitó la extrapolación para  $T^*$  grande tomando en cuenta el límite  $\beta\epsilon \rightarrow 0$ , esto es  $g_{PC} = g_{ED}$ . Sin embargo, para  $T^* < 1$  fue inevitable extrapolar dada la falta de datos de  $g_{PC}(x_c^0)$  en esa región, particularmente para  $\lambda > 1.5$ .

Como el comportamiento de  $g_{\rho c}(\xi)$  con la temperatura es uniforme y suave, el conocimiento de sus valores en varios puntos dentro de cierto intervalo de temperatura, permite usar un ajuste basado en un criterio de mínimos cuadrados en polinomios de Chebyshev para predecir los valores correspondientes a cualquier T en ese intervalo. A los resultados de este proceso de interpolación en  $T^*$  se les identificará como  $g_{\rho c}(T^*)$ .

## 2) Interpolación en $\rho^*$ .

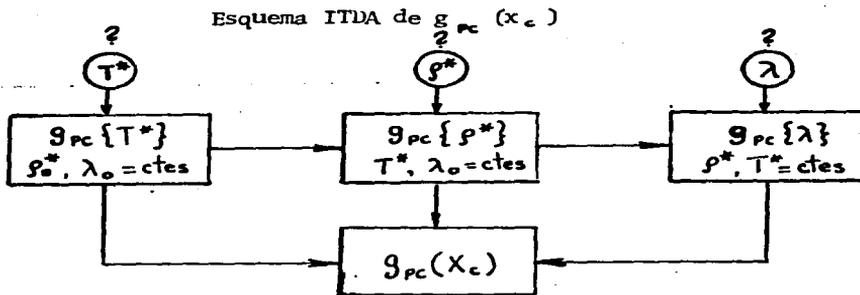
Con los datos ya interpolados en temperatura  $g_{\rho c}(T^*)$  se hizo la interpolación en  $\rho^*$  a cada  $T^*$  de interés mediante un ajuste de mínimos cuadrados. Aquí se evitó extrapolar a  $\rho^*$  pequeña, tomando el límite  $\rho^* \rightarrow 0$ , en el cual  $g_{\rho c} = e^{\beta \epsilon}$ , pero tuvo que extrapolarse en la región de alta densidad. Los resultados de esta interpolación en  $\rho^*$ , para  $\rho^* = 0.0, 0.8$  (0.1) están contenidos en  $g_{\rho c}(\rho^*)$ .

## 3) Interpolación en $\lambda$ .

Finalmente, como la TPPC introduce una dependencia con  $\lambda$ , es necesario conocer los valores de  $g_{\rho c}(\xi)$  como función de esta nueva variable, lo que condujo al proceso de interpolación en  $\lambda$  que se describe enseguida.

Como los datos iniciales de simulación  $g_{\rho c}(x_c^0)$  contienen información para  $\lambda_0 = 1.125, 1.75$  (0.125), y éste es un intervalo suficientemente amplio, la dependencia con  $\lambda$  se obtuvo mediante una interpolación de Aitken-Lagrange con esos puntos, manteniendo  $\rho^*$  y  $T^*$  constantes, generándose así  $g_{\rho c}(\lambda)$ .

Lo anterior puede resumirse en el esquema de interpolación en temperatura, densidad y alcance de  $g_{\rho c}(x_c)$ , siguiente:



Se estima que las incertidumbres debidas a las manipulaciones gráficas y numéricas en este esquema, tengan su valor máximo entre 2 y 3 veces los errores estimados de los DGE originales excepto en las regiones extrapoladas. Debido a que  $g_{pc}(x_c)$  contenía muy pocos valores de  $g_{pc}(\lambda')$  para  $\lambda' \neq 1.5$  y estados arbitrarios ( $\rho^*$ ,  $T^*$ ), el mismo esquema de interpolación usado para los valores de  $g_{pc}$  en  $\xi$  produjo resultados poco sistemáticos y en ocasiones claramente no físicos. Para corregir esta situación, se supuso que  $g_{pc}(\lambda') \approx 1/2 [g_{pc}(1^+) + g_{pc}(\lambda^-)]$  y se asignó una desviación fraccional dependiente de  $\rho^*$ , pero fija en  $T^*$  y  $\lambda$ , basada en el comportamiento sistemático observado en  $g_{pc}(\lambda_0)$  al variar la densidad. De esta manera se completó la base de datos de  $g_{pc}(\lambda')$  necesaria en el esquema ITDA. A continuación se discuten los resultados obtenidos con dicho esquema.

#### Resultados del Esquema ITDA de $g_{pc}(x_c)$ .

##### Interpolación en $T^*$ .

En la Fig. 5 se muestra el comportamiento con la temperatura de  $g_{pc}(x_c)$  para  $\rho^* = 0.4$  y  $\lambda = 1.5$ . Estas gráficas se obtuvieron de  $g_{pc}\{T^*\}$ . Las tres curvas exhiben un comportamiento semejante: para  $0.5 \leq T^* \leq 2.0$ , los valores en  $\xi$  y en el punto medio decrecen rápidamente con  $T^*$  y a altas temperaturas este decrecimiento se vuelve más lento y

uniforme.

Interpolación en  $\rho^*$ .

De la información contenida en  $g_{pc}(\rho^*)$  se obtuvo la Fig. 6, en la que se observa la variación de  $g_{pc}(\xi)$  con  $\rho^*$ , para  $\lambda = 1.625$  y  $T^* = 1, 2$  y  $3$ . Para  $T^* = 1$ ,  $g_{pc}(1^+)$  decrece suavemente con la densidad hasta  $\rho^* \approx 0.35$ , valor a partir del cual empieza a aumentar y en  $\rho^* \approx 0.65$  su crecimiento se acelera grandemente. Aumentando la temperatura ( $T^* \geq 2$ ),  $g_{pc}(1^+)$  se vuelve una función creciente en todo el intervalo de densidad, y a densidades altas como el efecto de las fuerzas repulsivas es más importante, es independiente de  $T^*$ .

Por lo que toca a  $g_{pc}(\lambda^-)$ , es una función decreciente de  $\rho^*$  cuya razón de decrecimiento a alta densidad es menos importante cuando el sistema está más frío.

Datos en  $g_{pc}\{\lambda\}$ .

Las Figs. 7 y 8 son ejemplos de la información contenida en  $g_{pc}(\lambda)$ . En la Fig. 7 se muestra el comportamiento de  $g_{pc}(1^+)$  con  $R/d$  para  $T^* = 1$  y  $\rho^* = 0.2, 0.8$  (0.2). Todas las curvas presentan características semejantes: disminuyen con  $\lambda$  hasta una  $\lambda_{min}$ , cuyo valor depende de la densidad y a partir de la cual empiezan a crecer. A la densidad más baja,  $\rho^* = 0.2$ , el decrecimiento no es muy marcado y la  $\lambda_{min} \approx 1.63$ ; al aumentar la densidad la razón de decrecimiento va aumentando y  $\lambda_{min}$  se va desplazando hacia valores más pequeños, mientras que su razón de crecimiento para  $\lambda > \lambda_{min}$  y  $\rho^* = 0.6$  se reduce bastante. A una densidad mayor ( $\rho^* = 0.8$ ) la posición del mínimo para  $\lambda_{min} \approx 1.38$  está claramente definida porque el comportamiento general es mucho más marcado. Además, las intersecciones de las curvas en el intervalo de densidad (0.2 - 0.6), indican que  $g_{pc}(1^+; \rho^*)$  puede ser mayor o menor que  $g_{pc}(1^+; \rho^* + \Delta\rho^*)$  dependiendo del pozo considerado.

En la Fig. 8 se exhibe el comportamiento de  $g_{pc}(\lambda^-)$  en los mismos estados termodinámicos de la Fig. 7.  $g_{pc}(\lambda^-)$  es una función que

disminuye con  $\lambda$  hasta una cierta  $\lambda \geq 1.5$ , a partir de la cual aumenta suavemente. El decrecimiento es más intenso al aumentar la densidad, de manera que, mientras para  $\lambda = 1.125$   $g_{pc}(\lambda; \rho^* + \Delta \rho^*) > g_{pc}(\lambda; \rho^*)$ , para  $\lambda > 1.3$  el comportamiento se invierte.

### Resultados de la Representación con la IL y la IC.

Se presentan ahora los resultados de la representación de  $g_{pc}(r)$  usando ambas interpolaciones: la lineal y la cuadrática. Se consideran situaciones en las que se cuenta con información de los DGE y en las que es necesario aplicar el esquema ITDA para la determinación de los valores  $g_{pc}(x_c)$ .

Las Figs. (9-15) permiten juzgar la bondad de los criterios con los cuales se hizo esta representación, al comparar sus resultados con datos conocidos de DM y MC a ciertos valores de  $\rho^*$  y  $T^*$  con  $\lambda = 1.5$ . En todos estos casos se usó el valor de  $g_{pc}(\lambda = 1.25)$  obtenido de las simulaciones.

#### Comportamiento con la temperatura.

Las Figs. (9-11) muestran la dependencia con la temperatura de  $g_{pc}(r)$  para  $\rho^* = 0.5 = \text{cte}$ . Es fácil notar que el límite de baja densidad es una mala aproximación para  $g_{pc}(r)$  a esta densidad, ya que predice un valor constante dentro del pozo igual a  $e^{\beta \epsilon} = 2.72, 1.65$  y  $1.40$  para  $T^* = 1, 2$  y  $3$ , respectivamente, y fuera de él un valor de 1.

Similarmente deficiente es la representación de  $g_{pc}$  en el límite de alta densidad, ya que sus valores  $e^{\beta \epsilon} g_{ed}$  sobreestiman considerablemente los valores de  $g_{pc}$  dentro del pozo y aun fuera de él.

Los resultados de la representación con la interpolación lineal superan notablemente los resultados de las aproximaciones anteriores, particularmente a alta temperatura. De estas figuras puede verse que la representación con la interpolación cuadrática es excelente cuando se le proporciona correctamente el valor en  $\lambda$ . Naturalmente ambas representaciones coinciden fuera del pozo.

Vale la pena mencionar que para  $T^* = 1$  (Fig. 9) se observan algunas diferencias entre los resultados de DM de Collings y los de MC de Henderson, especialmente en  $x = \xi = \{1^+, \lambda^-\}$ . De la Fig. 10 se nota también que los valores ajustados a los datos de DM para  $T^* = 2$  no satisfacen la condición de continuidad de  $g_{pc}(x)$  en  $\lambda$ , ya que la diferencia entre los valores en  $\lambda^-$  y  $\lambda^+$  de  $g_{pc}$  no corresponde al factor  $e^{\beta \epsilon}$ .

Comportamiento con la densidad.

De las Figs. (9, 12-14) puede observarse el comportamiento de  $g_{pc}$  con la densidad, ya que en ellas se mantiene fija  $T^* = 1$  y  $\rho^*$  cambia de una a otra en 0.1, empezando en  $\rho^* = 0.5$  (Fig. 9) y terminando en  $\rho^* = 0.8$  (Fig. 14).

La comparación de los resultados de la IL con los de DM y MC, muestra que en todos los casos la IL sobreestima el valor de  $g_{pc}(x)$  para  $1 < x < \lambda$ , y que, como era de esperarse, las diferencias son menos importantes al aumentar la densidad por la importancia de las fuerzas repulsivas en esa región. Sin embargo, como se muestra en la Fig. 14 aun a altas densidades la diferencia entre la  $g_{pc}$  y la  $g_{ED}$  es notable a temperaturas bajas y moderadas. Debe notarse que los datos de MC que aparecen en esta figura corresponden a una temperatura  $T^* = 0.666$ , lo que explica en parte sus diferencias con los valores de DM en  $\lambda^\pm$ . Al aumentar la temperatura la diferencia entre  $g_{pc}$  y  $g_{ED}$  disminuye, pero como muestra la Fig. 15, a  $T^* = 3$  esta diferencia es aún apreciable, especialmente en la región alrededor de  $x = \lambda$ .

Por lo que respecta a la representación de IC, puede concluirse que el conocimiento "exacto" de  $g_{pc}(\lambda')$  garantiza una excelente caracterización de  $g_{pc}(x)$  dentro del pozo. En ambas representaciones la interpolación exponencial [35] reproduce bastante bien el comportamiento de  $g_{pc}$  fuera del mismo.

Enseguida se discuten los resultados de estas representaciones

en el caso general que requiere el uso del esquema ITDA para determinar los valores  $g_{pc}(x_c)$ . Para poder estimar lo correcto de estos resultados es necesario comparar con datos de DM y de MC en estados cercanos. Aquí las diferencias deben poder explicarse en función de las tendencias generales de  $g_{pc}(x_c)$  descritas en las Figs. (5-8).

La Fig. 16 muestra una comparación de este estilo para el caso en que  $\lambda$  es prácticamente la misma y exhibe el efecto de interpolación en temperatura y densidad para  $T^* = 1.35$  y  $\rho^* = 0.4$ . De esta figura se nota que el valor de  $g_{pc}(1^+)$  es menor que los valores de DM (a la misma  $\rho^*$  y  $T^* = 1.0 < 1.35$ ) y de MC (para  $\rho^* = 0.5 > 0.4$  y  $T^* = 1.333$ ). Esta disminución en el valor en contacto es completamente consistente con su comportamiento: la Fig. 5 muestra que  $g_{pc}(1^+)$  siempre disminuye al aumentar  $T^*$  y de la Fig. 6 se ve que para  $\rho^* = 0.5$ , también disminuye al disminuir la densidad.

Por lo que toca a  $g_{pc}(\lambda^-)$ , ésta tiene un valor considerablemente menor que a la temperatura más baja y ligeramente mayor que el de la densidad más alta. Ambos efectos concuerdan con el comportamiento representado en las Figs. 5 y 6.

En la Fig. 16 se observa también que para esa densidad y temperatura, el valor elegido de  $g_{pc}(\lambda^-)$  hace que la representación con la IC coincida con la IL. La representación de IC puede mejorarse dándole un valor en  $\lambda^-$  concordante con los datos de simulación, que por lo aquí observado debe ser menor que el obtenido con la IL. En este caso la representación de  $g_{pc}$  fuera del pozo presenta una desviación más importante con respecto a los datos de simulación que en los casos de las Figs. (9-14). Esta desviación mayor se debe en parte a que se comparan estados termodinámicos diferentes.

Falta discutir las Características generales de la  $g_{pc}(x)$  obtenida usando la IL y la IC al variar la densidad y la temperatura. En la Fig. 17, para  $\rho^* = 0.3$ , se observa que únicamente a la temperatura más baja,  $T^* = 0.75$  la IC disminuye ligeramente con respecto a la IL dentro del

pozo. Al aumentar la densidad a  $\rho^* = 0,5$ , como se muestra en la Fig. 4, esta disminución es apreciable para  $T^* = 0,75$  y se hace menos importante al aumentar la temperatura, de modo que para  $T^* = 1,35$  ambas prácticamente coinciden, y a  $T^* = 2,74$ , el valor de  $g_{pc}(x < \lambda)$  de la IC es mayor que el de la IL.

Como se vió antes, la representación con la IL predice valores de  $g_{pc}$  en esa región mayores que los obtenidos por el método de DM o MC, así que los casos en los que la IC está por arriba de la IL son incorrectos. Este comportamiento de la aproximación de IC refleja el hecho de que la selección de los valores de  $g_{pc}$  en el punto medio del pozo, que componen la base de datos del esquema ITDA, fue arbitraria.

En la Fig. 18 se muestra como, a alta densidad ( $\rho^* = 0,8$ ) y  $T^* = 0,75$  la IC presenta el comportamiento correcto, tal vez exagerándolo un poco como puede verse de la Fig. 14, pero para  $T^* = 1,15$  ya es idéntico a la IL, aumentando su valor dentro del pozo a temperaturas mayores. Este aumento de  $g_{pc}$  ocasiona una disminución en el alcance efectivo; lo cual se reflejará en las propiedades del sistema perturbado.

En cada una de las Figs. 4, 17 y 18 se puede apreciar también el comportamiento con la temperatura de  $g_{pc}(x)$  obtenido de la IL y de la IC. Se observa que a baja densidad ( $\rho^* = 0,3$ ),  $g_{pc}$  es un escalón cuya altura disminuye al aumentar la temperatura; a una densidad intermedia ( $\rho^* = 0,5$ ),  $g_{pc}(1^+)$  disminuye con  $T^*$  hasta una cierta  $T_m^* \approx 1,15$  a partir de la cual empieza a crecer, de manera que para  $T^* \approx 1,35$  coincide con el valor en  $T^* = 1,15$ , y el valor de  $g_{pc}(\lambda)$  disminuye continuamente con un aumento en la temperatura; y a la densidad más alta ( $\rho^* = 0,8$ ),  $g_{pc}(1^+)$  aumenta y  $g_{pc}(\lambda)$  disminuye a alta temperatura desde  $T^* = 0,75$ .

De lo anterior puede concluirse que si bien la representación de interpolación cuadrática es potencialmente la mejor aproximación a la  $g_{pc}(x)$  cuando se tiene información precisa y confiable de la zona central del pozo, la escasez de esta información que condujo a asignar valores relativamente arbitrarios en el punto medio del pozo, produjo que esta repre

sentación tuviera las desviaciones respecto al comportamiento correcto antes mencionadas, y un tanto impredecibles. Estas limitaciones deben tomarse en cuenta en los resultados de la TPPC obtenidos con esta interpolación.

Para completar el análisis de los resultados para la función de distribución radial del pozo cuadrado, en las Figs. 19 y 20 se exhibe el comportamiento con la densidad de su representación con la IL, manteniendo  $T^* = \text{cte}$ . Como se ve en la Fig. 19 para  $T^* = 0,75$ ,  $g_{pc}(r)$  tiene la forma de un escalón cuya huella se curva y cuyo peralte disminuye al aumentar la densidad, de manera que para  $\rho^* > 0,6$  el valor en  $r = d^+$  empieza a aumentar nuevamente, mientras que la altura en  $r = R^-$  sigue disminuyendo. Se puede observar también que la posición e intensidad del segundo máximo se comporta adecuadamente con  $\rho^*$ .

Al aumentar la temperatura, como se muestra en la Fig. 20 para  $T^* = 2,74$ , la huella del escalón para  $\rho^* = 0,1$  se deforma barriendo una cierta área alrededor de un punto dentro del pozo, aumentando su curvatura y ángulo de barrido con el aumento en la densidad. A esta temperatura, la altura del escalón en  $r = R$  se reduce en proporción al factor  $e^{\beta\epsilon}$ .

Finalmente, en la Fig. 21 se presenta la función  $y_{pc}(r)$  correspondiente a la  $g_{pc}$  de la Fig. 20. Se observa claramente que  $y_{pc}$  es una función continua de  $r$  que en el límite  $T^* \rightarrow \infty$  tiende al valor  $y_{pc}(r) = g_{pc}(r) = g_{ed}(r)$ .

De los resultados anteriores puede concluirse que el esquema de representación para  $g_{pc}(r)$  aquí propuesto, sintetiza el conocimiento actual de la estructura de los pozos cuadrados y que la flexibilidad de su manejo refuerza la viabilidad del PC como sistema de referencia.

### La energía libre $F_{PC}$

Teniendo una adecuada representación de la función de distribución radial del pozo cuadrado, sólo resta elegir una buena expresión para su energía libre.

La energía libre de Helmholtz del PC se ha determinado a 2o. orden dentro de un esquema perturbativo [ 3 ] con un sistema de referencia de ED, en la forma

$$[40] \quad F_{PC} = F_{ED} + \beta \epsilon F_{PC1} + (\beta \epsilon)^2 F_{PC2}$$

en donde  $F_{ED}$  puede calcularse usando la ecuación de Carnahan-Starling (27)

$$\frac{F_{ED}}{NKT} = \frac{F_{id}}{NKT} + \ln \rho^* + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2}$$

con

$$\frac{F_{id}}{NKT} = 3 \ln \left( \frac{h}{2\pi m K T} \right)^{\frac{3}{2}} - 1 \quad \text{y} \quad \eta = \frac{\pi}{6} \rho^*$$

siendo  $m$  la masa de las partículas y  $h$  la constante de Planck.

Los términos  $F_{PC1}$  y  $F_{PC2}$  han sido calculados por DM (34 ) y MC ( 66 ). En particular, partiendo de datos de MC, Barker y Henderson ajustaron  $F_{PC1}$  y  $F_{PC2}$  como funciones de  $\rho^*$ , mediante

$$[41] \quad \frac{F_{PCn}}{NKT} = C_n \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{\alpha_n \rho^*}{\beta_n - \rho^*} \right] - \frac{\alpha_n \rho^*}{\beta_n} \right\} + P_n \rho^* + Q_n \rho^{*2}$$

con  $n = 1$  y 2 para varios valores de  $\lambda$ . En esta ecuación  $\beta_n = \sqrt{2}$  da la densidad de empaquetamiento y los demás coeficientes fueron determinados por un ajuste de mínimos cuadrados a sus datos de MC para cada valor de  $\lambda$ . A  $\lambda$  constante [41] representa a los dos primeros términos

del desarrollo [40] dentro de la incertidumbre de los cálculos de simulación. Además, su dependencia explícita con  $\rho^*$  permite el cálculo directo de  $Z_{pc}$  [26b] aunque las incertidumbres en los valores de esta función sean mucho más grandes debido a que en el proceso de diferenciación, la falta de precisión en la representación del comportamiento de  $F_{pc}$  con la densidad se amplifica notablemente. Por otra parte, como los coeficientes de [41] han sido ajustados para los valores  $\lambda_0$  contenidos en  $g_{pc}\{\lambda\}$ , su aplicación es inmediata en el esquema de representación de las propiedades del pozo aquí considerado.

Por lo anterior, en este trabajo la representación de la energía libre del sistema de referencia se hace a través de las ecuaciones [40] y [41].

Sin embargo, aunque esta representación es suficiente para mejorar el sistema de referencia y poner a prueba al convergencia de la TPPC (prueba que se presenta en el siguiente capítulo), para facilitar las aplicaciones sería conveniente tener una buena ecuación de estado que exhiba explícitamente la dependencia con las variables  $\rho^*$ ,  $T^*$  y  $\lambda$ .

Como se mencionó al inicio del capítulo, existe una aproximación analítica de  $F_{pc1}$  que fue obtenida por Ponce y Renón, en lo que esencialmente es el límite de  $\lambda \gg 1$  de  $F_{pc1}$  (67).

$$[42a] \quad F_{pc1}^{PR} = \frac{1}{2} - \frac{(1-\eta)^4}{2(2\eta+1)^2} - 4\eta\lambda^3$$

y usando la aproximación de compresibilidad macroscópica de Barker y Henderson (5) para el segundo término se tiene

$$[42b] \quad F_{pc2}^{PR} = \frac{2\eta(1-\eta)^4}{(1+2\eta)^2} \left[ \frac{(2+\eta)(1-\eta)^3}{2(2\eta+1)^3} - \lambda^3 \right]$$

Desgraciadamente esta aproximación analítica introduce un error considerable en la energía libre del pozo cuadrado. Sin embargo, se considerará debido a que es la única expresión analítica para  $F_{PC}$  con la que se cuenta.

En este capítulo se ha descrito cómo, mediante aproximaciones sucesivas, se construyó una representación de la función de distribución radial del PC, con la cual se puede lograr una gran exactitud si se cuenta con la información apropiada de los valores en  $x_c = \{1^+, \lambda^-, \lambda'\}$ , con  $1 < \lambda' < \lambda$ . Se propuso un esquema para el manejo numérico de la información recopilada acerca del PC. Se presentó un estudio del comportamiento de  $g_{PC}(r)$ , del cual pueden obtenerse criterios para mejorar la representación con la interpolación cuadrática a nivel de la base de datos.

Aunque actualmente no hay una teoría que dé las propiedades de los pozos en forma analítica, las expresiones obtenidas con métodos perturbativos pueden usarse satisfactoriamente dentro de un esquema de interpolación como el aquí presentado.

Si bien el estudio de un sistema de partículas que interactúa con un potencial de pozo cuadrado es un problema de por sí interesante, su uso como sistema de referencia en la TPPC para el conocimiento de las propiedades de fluidos isotrópicos como los fluidos nobles, y su posible conexión a través del principio de estados correspondientes, hacen que el conocimiento de las propiedades del PC sea de gran utilidad, de manera que el esfuerzo invertido en este trabajo para obtener una representación adecuada del sistema de PC, ha sido muy productivo, ya que dicha representación puede utilizarse en el estudio con la TPPC de cualquier sistema esféricamente simétrico.

## V APLICACION A UN SISTEMA LENNARD JONES (LJ) COMO PRUEBA DE LA TPPC

Habiendo encontrado la manera de resumir el conocimiento del sistema de referencia de pozo cuadrado por medio del esquema de interpolación para cualquier estado termodinámico y  $\lambda$  arbitraria, la teoría de perturbaciones referida al pozo cuadrado puede aplicarse directamente al estudio de fluidos con potenciales esféricamente simétricos.

El punto esencial es demostrar que el desarrollo en perturbaciones referido al PC converge con suficiente rapidez (cuando se trunca a primer orden) para dar buenas predicciones de las propiedades termodinámicas y de la estructura, descrita por la función de distribución radial  $g(r)$  del sistema perturbado. Además, y dado el carácter físicamente significativo de los parámetros efectivos según esta teoría, es interesante averiguar cómo es su comportamiento general para los fluidos simples.

Para probar la convergencia de la teoría se escogió un potencial de Lennard Jones (12-6), porque se posee bastante información de su estructura y de sus propiedades termodinámicas y porque tradicionalmente se ha identificado como un buen potencial modelo para fluidos simples reales (e.g. argón y los demás fluidos nobles).

En este capítulo se hace una comparación entre los resultados del desarrollo perturbativo [18] aquí propuesto, los cálculos directos mediante simulaciones en computadora y los resultados de diversas teorías: de perturbaciones referidas a ED y de soluciones a ecuaciones integrales como la EXP y la ORPA mencionadas en el capítulo anterior, y se incluye una discusión del comportamiento de los parámetros efectivos.

### La función de distribución radial.

En el espíritu de la teoría de perturbaciones aplicada a las funciones de distribución radial (13), se tiene a orden cero  $y(r) = y_0(r)$ . Para el sistema de referencia de pozo cuadrado,  $y_0 = y_{PC}$ , que ya incluye una

parte atractiva en la interacción, por lo que la función de distribución radial  $g(r)$  del sistema perturbado que se obtiene de esta aproximación,

$$[43] \quad g(r) = e^{-\beta u(r)} y_{pc}(r)$$

debe ser una mejor aproximación que la obtenida con un sistema de referencia puramente repulsivo.

En la Fig. 22 se muestra la  $g(r)$  del sistema LJ obtenida al aplicar esta ecuación a la función  $y_{pc}(r)$  de la Fig. 21. A las densidades del pozo cuadrado  $\rho^* = 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$  y  $0.8$  corresponden las densidades del sistema LJ  $\rho = 0.1071, 0.2145, 0.4300, 0.6478$  y  $0.8694$  (en unidades de  $\sigma$ , el cero del potencial LJ). Esta figura indica que  $g(r)$  tiene un comportamiento con la densidad cualitativamente correcto: a la temperatura de 2.74, la amplitud de los picos que señalan la estructura aumenta con la densidad y la posición del primero disminuye poco con  $\rho$  ya que está influenciada en gran parte por el mínimo del potencial LJ, pero la posición de los siguientes máximos, que es una manifestación de la estructura del fluido, se reduce en forma importante con la densidad. Se manifiesta además que en los estados de densidad mayor que la crítica el fluido ya tiene estructura ( 68 ).

Al reducir la temperatura el comportamiento del máximo de  $g(r)$  con la densidad es diferente. Como se muestra en la Fig. 23 para  $T^* = 0.75$ , existe una densidad  $\rho_{tr} \approx 0.5$  a partir de la cual, cualquier cambio en  $\rho$  produce un aumento en la altura del primer máximo. Las demás características de  $g(r)$  no muestran cambio en su comportamiento como funciones de  $\rho$ , con la temperatura. Este comportamiento se observa aún a la temperatura  $T^* = 1.35$ . En la Fig. 24 se compara esta función calculada usando [43] para  $T^* = 0.75$  cerca al punto triple, y una densidad muy alta  $\rho = 0.7402$ , con resultados para  $T^* = 0.729$  y  $\rho = 0.8446$  de DM para  $g(r)$ , resultados para la  $g_0(r)$  de un sistema de referencia repulsivo usando el diámetro de esfera dura de Weeks et al. ( $d_{wca}$ ) y con resultados de la aproximación de superposición simplificada con el criterio de la ecuación de la presión para la determinación del diámetro de esfera dura discutidas en (13). Como la diferencia en densidad entre los estados termodinámicos aquí considerados es importante, es necesario hacer una estimación del comportamiento de  $g(r)$  obtenida con la TPPC a la densidad  $\rho = 0.8446$ . De la Fig. 23 puede extrapolarse la información necesaria. En particular, el valor extrapolado para el máximo señalado con el círculo en la Fig. 24 concuerda con el máximo de los datos de DM por lo que puede concluirse

que la comparación es satisfactoria, aunque la descripción en la vecindad de  $r = R$  presenta desviaciones ya que la posición del primer mínimo está ligeramente desplazada a valores más pequeños de  $r$ . A esta temperatura, la TPPC produce resultados para  $g(r)$  comparables a los de la teoría de perturbaciones con sistema de referencia repulsivo caracterizado por el diámetro  $d_{wca}$  y mucho mejores que los obtenidos con la aproximación de superposición.

Una comparación más directa puede hacerse para estados termodinámicos más próximos como en la Fig. 25, en la que se presentan los resultados de [43] para  $T^* = 1.15$  subcrítica y  $\rho = 0.6777$  bastante alta, con resultados para  $T^* = 1.095$  y  $\rho = 0.6257$  de IM, resultados de  $g_O(r)$  del sistema de referencia repulsivo con el diámetro de esfera dura de Barker y Henderson y con resultados de la aplicación de la aproximación de superposición simplificada para la obtención directa de  $g(r)$  (13).

A cero orden, la TPPC predice una magnífica representación de los dos primeros máximos de  $g(r)$  y únicamente presenta desviaciones en su ancho alrededor del valor  $g(r) = 1$  y en la profundidad del primer mínimo, otra vez en la vecindad de  $r = R$ . A pesar de estas desviaciones, produce una mejor representación que las obtenidas con las otras teorías.

En la Fig. 26 se comparan los resultados de la TPPC para una temperatura en la vecindad del punto crítico  $T^* = 1.35$  y una densidad moderada  $\rho = 0.492$  con los datos de IM y los resultados de las soluciones de ecuaciones integrales usando las aproximaciones EXP, ORPA y de la teoría de perturbaciones referida a ED con el diámetro  $d_{wca}$  para  $T^* = 1.36$  y  $\rho = 0.5$ . Para este estado termodinámico la predicción de  $g(r)$  con [43] no es tan buena como en los casos anteriores, pero es mejor que la obtenida con la aproximación de la TPED con el diámetro  $d_{wca}$  (69).

En las tres últimas Figs. (24-26) se observa cómo la mala representación de  $g_{pc}(x)$  en la región  $1 < x < \lambda$  y en  $x \geq \lambda$  se refleja en las desviaciones que presenta la  $g(r)$  dada por [43] con respecto a los datos de IM: La concordancia es muy buena a alta densidad (Fig. 24), porque a esa densidad la aproximación lineal para  $g_{pc}(x)$  es bastante adecuada excepto en la vecindad de  $\lambda$  y aunque es menos buena a baja temperatura, este efecto es menos importante que el de la densidad. En la Fig. 25 para  $T^* = 1.15$  la densidad es todavía

suficientemente alta para producir una adecuada representación de  $g(r)$  y además el aumento en temperatura tiende a favorecerla, sin embargo, la desviación en la vecindad de  $R$  es más notable.

Por lo que toca al estado termodinámico de la Fig. 26, la deficiente descripción de  $g(r)$  se debe esencialmente a la mala representación con la IL de  $g_{PC}(x)$  para  $1 < x < \lambda$  en la región de densidad y temperatura moderadas (ver Fig. 16).

Del análisis anterior puede concluirse que la TPPC para la función de distribución radial representada a orden cero por [43] produce una adecuada descripción de esta función, que se puede mejorar al mismo orden, teniendo una descripción más precisa de la  $g_{PC}(x)$  del sistema de referencia.

#### La energía libre de Helmholtz.

En las Figs. (27-30) se muestra la energía libre de exceso respecto al gas ideal del sistema LJ como función de la densidad a las temperaturas  $T^* = 0.75, 1.15, 1.35$  y  $2.74$ , respectivamente. Estos valores fueron evaluados con un incremento en  $\rho^*$  constante de 0.1 entre 0.0 y 0.8 pero a causa de la dependencia de  $d$  con  $\rho$  y  $T^*$ , los resultados no corresponden a puntos equidistantes en  $\rho$  para  $T^* = \text{cte}$ , ni tampoco a los mismos valores de  $\rho$  para distintas  $T^*$ . Para facilitar la comparación con los datos de simulación, a los puntos sobre las isotermas ( $\rho, F$ ) así obtenidos, se les aplicó un ajuste polinomial de 5o. grado, que está representado en las figuras por la curva continua. Este polinomio de regresión permite predecir valores de  $F$  para  $\rho$  con incrementos de 0.05 entre 0.00 y 1.00 a las distintas temperaturas. Aunque la aproximación de interpolación cuadrática para  $g_{PC}(x)$  tiene las fallas mencionadas en el capítulo anterior por la base de datos en  $\lambda$  con la que se usó, aquí se incluyen sus resultados en los casos en los que es equivalente usar esta aproximación o la lineal, o bien para mostrar cómo se afectan los resultados para el sistema al variar la representación de la función de distribución radial del pozo.

En las Figs. 27, 28 y 30 se usó la aproximación de IL para  $g_{PC}$  y cómo para el estado termodinámico de la Fig. 29 ambas aproximaciones son

equivalentes, se presentan los resultados con la IC. Los resultados de la TPPC blip para F se comparan con datos de MC(70,71) y resultados de la teoría de perturbaciones referida a ED de Verlet y Weiss (VW) (18), así como con los resultados de la teoría alfa a segundo orden y la misma blip en el límite de baja densidad, usando la representación de Barker y Henderson [41] para  $F_{PC}$  y  $F_{PC2}$ . Se incluye también la energía libre obtenida usando la aproximación analítica de Ponce y Renón [42a, b] (PR) con los parámetros efectivos derivados de la teoría blip.

Se encuentra que en todos los casos la TPPC blip presenta la mejor concordancia con los resultados "exactos" de simulación en un amplio intervalo de densidad ( $\rho = 0.0 - 0.7$ ) para cualquier temperatura, y esta concordancia es notable a las temperaturas  $T^* = 1.15$  y  $1.35$  por las mínimas desviaciones que exhiben los resultados en todo el intervalo de densidad considerado. Aun en la región de alta densidad ( $\rho \geq 0.6$ ) los resultados de esta teoría, al incorporar la dependencia con la densidad de los parámetros efectivos, son competitivos con la teoría de VW que hasta ahora da muy buenos resultados en esa región.

Los resultados obtenidos con el límite de baja densidad de  $g_{PC}(r)$  están cuantitativamente lejanos de las predicciones logradas cuando se usan datos conocidos de esta función a alta densidad; esto quiere decir que, si se pretenden predecir cuantitativamente las propiedades termodinámicas de un fluido simple, es necesario incorporar el comportamiento de la función de distribución radial del sistema de referencia, como se ha mostrado en este trabajo. No obstante, cabe hacerse notar que el cálculo de las propiedades termodinámicas en la aproximación de baja densidad es sumamente sencillo y que suministra resultados cualitativamente correctos, por lo que puede usarse como una buena aproximación cuando se requiera sólo una descripción de este tipo. Al comparar estos resultados con los obtenidos usando para F la aproximación analítica PR (con la mejor representación del sistema de referencia para la determinación de los parámetros efectivos d y R) puede concluirse que, para el éxito de la TPPC es mejor contar con una buena ecuación de pozos para F y una expresión aproximada para d y R que tener una mala ecuación para F y una magnífica definición para d y R.

Por lo que respecta a los resultados que produce la teoría alfa, es evidente de las Figs. (27-30), que se trata de una descripción válida sólo en la región de baja densidad y que mejora al disminuir la temperatura, ya que para  $T^* = 0.75$  sus resultados son comparables a los de la blip en el límite  $\rho \rightarrow 0$  hasta una densidad  $\approx 0.6$ .

Los resultados con el límite de baja densidad de la blip para  $T^* = 2.74$  pueden dar una idea de la sensibilidad de la teoría a los errores de la representación de  $g_{PC}(r)$ . En efecto, los valores de  $F$  así obtenidos son satisfactorios hasta  $\rho \approx 0.43$ , región en la que, como se muestra en la Fig. 21 a la misma temperatura, la función  $y_{PC}(r)$  no difiere en más de 25% del valor  $y_{PC}(r) = 1$ . De manera que es de esperarse, que el conocimiento de  $g_{PC}(r)$  con un error hasta del 20% produzca todavía resultados satisfactorios a esa temperatura.

Para ilustrar el efecto de las características de la representación de la  $g_{PC}(r)$  con la interpolación cuadrática, antes discutidos, en la Fig. 31 se muestran sus predicciones para  $F$  junto con las de la lineal correspondientes al ajuste polinomial y los datos de MC y VW. Para  $T^* = 0.75$  y en la región de alta densidad, en la cual se sobreestima la corrección al caso lineal  $F(IC)$  queda por abajo de la  $F(MC)$ ; a las temperaturas intermedias en donde la representación de IC es prácticamente idéntica a la IL, la concordancia con los datos de MC es muy grande; y para la temperatura más alta  $T^* = 2.74$ , en la región de alta densidad, donde  $g_{PC}(r)$  está mal representada con la IC con valores arbitrarios dentro del pozo (ver Figs. 15 y 18), la  $F(IC) > F(MC)$ . Naturalmente, los resultados usando esta representación de  $g_{PC}(r)$  pueden mejorarse considerablemente introduciendo el comportamiento correcto dentro del pozo.

Vale la pena mencionar que aun con la representación de IL pueden variarse ligeramente los resultados para  $F$  cambiando el valor del parámetro  $X_0$  que determina el valor asintótico de  $C_3(x)$  [35] en la caracterización de  $g_{PC}(x)$ . En este trabajo se usó un valor  $X_0 = 1.17333$ , pero podría plantearse la condición de asignar un valor óptimo a cada temperatura.

Por último, cabe hacerse notar que mientras para la descripción de la función de distribución radial del sistema LJ es muy importante el conocimiento detallado de la estructura del sistema de referencia de PC, para la

descripción de su energía libre basta tener una representación aproximada como la obtenida con la IL, a partir del conocimiento de los valores de  $g_{pc}(\xi)$  con  $\xi = \{1, \lambda\}$ . Esto se debe a que en la solución de las integrales blip [23a, b] que determinan los parámetros efectivos  $d$  y  $R$ , la forma exacta de  $g_{pc}(x)$  dentro del pozo no es tan importante (ver Fig. 2) como lo es para la representación de la función de distribución radial del sistema perturbado.

### El factor de compresibilidad.

De la ecuación [26b], se tiene

$$Z = \rho \left( \frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_{T^*}, \quad \text{con} \quad \bar{F} = \frac{F}{NkT}$$

Ahora bien, a orden cero

$$F(\rho, T^*) = F_{pc}(\rho^*, T^*, \lambda)$$

de modo que

$$Z = \rho \left( \frac{\partial \bar{F}_{pc}}{\partial \rho} \right)_{T^*} = \left[ \frac{\partial F_{pc}}{\partial \rho^*} \rho \frac{\partial \rho^*}{\partial \rho} + \frac{\partial F_{pc}}{\partial \lambda} \rho \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right]_{T^*}$$

y como

$$\rho^* = \rho d^3, \quad \rho \frac{\partial \rho^*}{\partial \rho} = \rho^* \left( 1 + \frac{3\rho}{d} \frac{\partial d}{\partial \rho} \right)$$

y

$$Z_{pc} = \rho^* \left( \frac{\partial \bar{F}_{pc}}{\partial \rho^*} \right)_{T^*}$$

entonces

$$44 \quad Z = Z_{pc}(\rho^*, T^*, \lambda) \left[ 1 + 3 \frac{\rho}{d} \frac{\partial d}{\partial \rho} \right]_{T^*} + \left( \frac{\partial \bar{F}_{pc}}{\partial \lambda} \right)_{T^*, \rho^*} \rho \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \rho} \right)_{T^*}$$

Esta propiedad termodinámica es más difícil de calcular que  $F$  y la obtención de buenos resultados para  $Z$  es una prueba más exigente, porque se está partiendo de una forma aproximada de  $F_{pc}$  para  $\lambda$  fija cuyos errores -que son mayores a alta densidad- se amplifican en el proceso de derivación necesario para dar  $Z_{pc}$ , como se muestra en la Fig. 32. Por lo que respecta a los términos de corrección a  $Z_{pc}$ , la derivada  $\left( \frac{\partial \bar{F}_{pc}}{\partial \lambda} \right)_{\rho^*, T^*}$  ha sido estima-

da en este trabajo de un ajuste polinomial de cuarto grado en  $\lambda$  a los valores de  $F_{PC}$  predichos por las expresiones de Henderson et al. (58) para el conjunto  $\{\lambda_o\}$ . Así pues la bondad de esta estimación depende de que la  $F_{PC}$  obtenida de estas expresiones tenga una dependencia correcta con  $\lambda$  (para cualquier valor de  $\lambda$ ), y de lo adecuado de su representación mediante el ajuste polinomial. Esta derivada es negativa y se vuelve más importante a alta densidad y en particular, para  $T^* = 0.75$  su magnitud es grande desde densidades moderadas  $\rho \approx 0.3$ , y en el caso de la representación de  $g_{PC}(r)$  con la IL, esta magnitud crece continuamente en todo el intervalo de densidad considerado a esta temperatura.

El comportamiento de los términos  $\left(\frac{\partial d}{\partial \rho}\right)_{T^*}$  y  $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \rho}\right)_{T^*}$  depende directamente del grado de aproximación en la representación de  $g_{PC}(r)$ . De la Fig. 36 puede verse que  $\left(\frac{\partial d}{\partial \rho}\right)_{T^*}$  es negativa y de magnitud muy pequeña y afecta imperceptiblemente a  $Z_{PC}$ . De la Fig. 41 puede observarse que  $\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \rho}\right)_{T^*}$  es positiva y que su magnitud es mayor a baja temperatura y alta densidad, región en la que las diferencias entre las aproximaciones de interpolación lineal y cuadrática para  $g_{PC}(r)$  son muy notables. Debe recordarse aquí que en dicha región la IC exagera ligeramente la profundidad de  $g_{PC}(\lambda)$  con  $1 < \lambda' < \lambda$ , mientras que la IL predice valores por arriba de los de las simulaciones en computadora. Estas diferencias se reflejan tanto en los valores de  $d$  y  $\lambda$  como en la energía libre (Fig. 31), donde su efecto es pequeño, y en el factor de compresibilidad, en el que las diferencias cualitativas y cuantitativas son notables, como muestra la Fig. 33.

En efecto, para  $T^* = 0.75$ ,  $Z(IL)$  tiene un comportamiento inadecuado a partir de  $\rho = 0.6$  debido fundamentalmente a la fuerte dependencia de  $F_{PC}$  con  $\lambda$ , para los valores de  $\lambda$  en esta aproximación, impidiendo que el factor de compresibilidad tenga la curvatura debida. Además, el ajuste en densidad a esa temperatura presenta el máximo error de estos ajustes, con un valor de 0.015 para el factor de compresibilidad  $Z$ , mientras que para  $F$  este error es de 0.005. Sin embargo, para  $\rho < 0.6$  su comportamiento es aceptable. La descripción obtenida con la aproximación de IC es cualitativamente correcta a esta  $T^*$ .

Para  $T^* = 1.15$ , la aproximación lineal presenta desviaciones a partir de  $\rho \approx 0.65$  y la cuadrática predice buenos resultados hasta  $\rho \approx 0.75$ . Al aumentar la temperatura, la dependencia de  $F_{PC}$  con  $\lambda$  es más adecuada en la región de alta densidad, de manera que a partir de  $T^* = 1.35$ , la aproximación de IL predice magníficos resultados para  $Z$  en todo el intervalo de densidad considerado, mientras que la IC exhibe desviaciones a alta densidad, como resultado de su mala representación en esa región a causa de los datos de entrada de  $g_{PC}(\lambda')$ . Sin embargo, en ambas aproximaciones, aun a esta temperatura, se predicen valores más pequeños que los de MC en la región de densidad cercana a la crítica (para  $\rho = 0.4$ ,  $Z(MC) = 0.27$  mientras que  $Z(TPPC) = 0.20$ ). Para  $T^* = 2.74$  estas diferencias se reducen grandemente con la aproximación de IL en todo el intervalo de densidad, mientras que con la IC las desviaciones se manifiestan desde  $\rho \approx 0.45$ . Comparando el factor de compresibilidad del sistema LJ (Fig. 33) con el correspondiente al PC (Fig. 32), puede apreciarse claramente el efecto de los términos de corrección a  $Z_{PC}$  en la ecuación [44].

La determinación del factor de compresibilidad ha permitido obtener información adicional acerca del efecto de las características termodinámicas del sistema en estudio, encontrándose que a baja temperatura y densidad entre 0.4 y 0.7 la IL predice valores de  $\lambda$  muy parecidos (Fig. 41) que, aunados a la fuerte dependencia de  $F_{PC}$  con  $\lambda$ , ocasionan el mal comportamiento de  $Z$  a partir de esa región.

### El equilibrio líquido-vapor.

Como una aplicación en la que intervienen ambas propiedades,  $F$  y  $Z$ , se considera aquí el cálculo de la densidad ortobárica. Teniendo presente que en perturbaciones referidas a esferas duras, la curva del lado del vapor no es buena y presenta exponentes clásicos, es interesante obtener la curva de coexistencia para el LJ predicha por la TPPC, conociendo sus limitaciones para representar a la energía libre y al factor de compresibilidad.

Las densidades y presiones de la curva de coexistencia se determinan resolviendo el sistema de ecuaciones simultáneas obtenidas de las condiciones de equilibrio: mecánico

[45a]

$$P_v = P_L$$

y químico

[45b]

$$(\bar{F} + Z)_v = (\bar{F} + Z)_L$$

Este sistema de ecuaciones es no lineal en  $\rho$  y para resolverlo se requiere conocer  $F$  y  $Z$  como funciones de  $\rho$  y  $T^*$ , o bien, como funciones de  $\rho$  a lo largo de distintas isoterms, por lo que pueden usarse los polinomios del ajuste de  $F$  y  $Z$  como funciones de  $\rho$  antes mencionados. Alternativamente, la energía libre y el factor de compresibilidad pueden calcularse también por medio de las expresiones de Henderson et al ([47] en [40]) para  $F_{pc}$  y de la expresión [44] para  $Z$ , usando los valores de  $d$  y  $\lambda$  correspondientes a la densidad y temperatura en cuestión.

Desafortunadamente, de la información obtenida para las comparaciones que se muestran en las Figs. 31 y 33, sólo en las temperaturas  $T^* = 0.75, 1.15$  y  $1.35$  puede encontrarse coexistencia de fases, y para determinar la curva de coexistencia con suficiente detalle, se utilizó la información adicional obtenida para  $T^* = 1.0, 4.0$  (0.5) para predecir valores de  $F, Z, d, R$  y  $\lambda$  a  $\rho = 0.00, 1.00$  (0.05) de sus ajustes polinomiales en  $\rho$  a  $T^* = \text{cte}$ . Para la mayoría de estas 11 temperaturas, la estimación de propiedades a  $\rho \geq 0.8$  involucra una extrapolación y por lo tanto, contienen errores considerables no imputables a la representación del sistema de referencia, ni a la teoría perturbativa, ni a la manipulación numérica, sino al uso impropio de la información proporcionada por ésta. Estas tabulaciones se ajustaron a  $\rho = \text{cte}$  como funciones de la temperatura, encontrándose que los polinomios de ajuste de mínimos cuadrados de quinto grado en  $\rho$  dieron menor suma de cuadrados de residuales que los polinomios del mismo grado en  $T^*$ . El error máximo en los ajustes en  $\rho$  se encontró a la densidad  $\rho = 0.8$ , con un valor de 0.007 para  $F$  y de 0.095 para  $Z$ . Con estos ajustes se calcularon los parámetros efectivos y las funciones termodinámicas a las temperaturas  $T^* = 0.96, 1.24$  (0.02) y  $T^* = 1.24, 1.45$  (0.01) para  $\rho$  entre 0.0 y 1.0. Estos resultados considerados a  $T = \text{cte}$  como función de  $\rho$  fueron usados para un ajuste final de los parámetros efectivos y de  $F$  y  $Z$ ; polinomios con los cuales se procedió a buscar soluciones a las ecua



ciones del equilibrio líquido-vapor [45a, b] usando las dos formas alternativas para calcular las propiedades termodinámicas y tener así una estimación de los errores introducidos en el proceso de ajuste en  $p$  y  $T$ .

Debe tenerse presente que la determinación de la curva de coexistencia está condicionada por el manejo numérico antes mencionado y por la precisión alcanzada en la representación de  $F$  y  $Z$  escogida en este trabajo, así que los resultados deben reflejar todas las deficiencias de ambas: la manipulación numérica y la representación del sistema de referencia, además de la bondad de la teoría en la obtención de propiedades tan difíciles como ésta.

En las Figs. [34a] y [34b] se muestran los resultados para la densidad ortobárica obtenidos con las aproximaciones lineal y cuadrática, respectivamente. Tanto la descripción directa de  $F$  y  $Z$  usando [40] y [44] cuanto la obtenida usando los ajustes polinomiales para estas funciones, producen esencialmente los mismos resultados excepto en la vecindad del punto crítico en donde son ligeramente diferentes. Aunque las escalas de las Figs. [34a] y [34b] son ligeramente diferentes, las dos curvas en ambas gráficas son indistinguibles, excepto muy cerca del punto crítico.

El valor medio  $(\rho_v + \rho_l)/2$  denominado diámetro rectilíneo muestra un comportamiento lineal con  $T^*$  para ambos casos y en ambas gráficas. Una pequeña extrapolación lineal hasta intersectar la curva que une suavemente a las ramas del líquido y del vapor saturados permite obtener para la aproximación lineal los valores  $\rho_{C1}^L = 0.320$  de la representación de Henderson y  $\rho_{C2}^L = .305$  de los ajustes polinomiales, con  $T_C^L = 1.438$ . En la aproximación de IC los valores correspondientes son  $\rho_{C1}^C = 0.317$  y  $\rho_{C2}^C = 0.330$  con  $T_C^{*c} = 1.439$ . Esta información puede reducirse al valor  $\rho_C = 0.32 \pm 0.01$  y por lo que toca a la temperatura crítica, cabe mencionarse que entre  $T^* = 1.430$  y  $1.440$  se encontró un comportamiento aparentemente normal de la solución a las ecuaciones del equilibrio líquido-vapor sólo hasta  $T^* = 1.436$ , resultando las subrutinas de solución numérica incapaces de proporcionar soluciones físicamente significativas a una temperatura mayor en este intervalo, seguramente a causa de estar en el límite de precisión de las alternativas de cálculo. Por consiguiente, puede estimarse que  $T_C^{*}$  es no menor que  $1.436$  ni mayor que  $1.440$ , ya que para  $T^* > 1.440$  no parece existir solución no trivial al equilibrio.

En la Fig. 34b se incluyen resultados de la teoría de perturbaciones referida a esferas duras de Barker y Henderson ( 5 ) y cálculos pioneros de Kirkwood et al. ( 72) de la solución de ecuaciones integrales en la aproximación de Born y Green.

Es notable la semejanza en la forma de la curva ortobárica determinada por Barker y Henderson y la obtenida por medio de la TPPC. Debe resaltarse el hecho de que, la predicción de valores de  $Z$  ligeramente subestimados de esta teoría en la vecindad del punto crítico, que se mencionó en la sección anterior, tiene como consecuencia un aumento en la temperatura que se aprecia en la forma siguiente: de los ajustes en función de  $\beta\epsilon$  sobre las isócoras entre 0.2 y 0.5, por medio de interpolación inversa se obtiene a  $T^* = 1.42$  el valor correspondiente a las simulaciones para  $T^* = 1.35$ , lo que es una indicación de la existencia de un error sistemático en el efecto de la temperatura, equivalente a  $\Delta T^* = 0.07$  en  $\rho = 0.40$ . Al corregir, en las Figs. 34a y 34b, las temperaturas por este error sistemático los puntos de la rama del vapor saturado (a partir de  $\rho \approx 0.15$ ) y los puntos de la rama del líquido saturado se desplazan paralelamente al eje de la temperatura, produciendo un valor corregido para  $T_C^* = 1.38 \pm 0.05$ . Con este desplazamiento de los puntos de la curva ortobárica obtenida de la TPPC, la concordancia entre dicha curva y la de Barker y Henderson aumenta considerablemente.

La curva de la densidad ortobárica obtenida por Kirkwood et al. exhibe claramente las limitaciones de la teoría por ellos usada.

En la Fig. 35 se muestra la curva de coexistencia obtenida en la aproximación cuadrática, en la que se encuentra  $P_C^c = 0.1233$  y  $P_C^c = 0.1229$ . Con la aproximación de IL:  $P_C^L = 0.125$  y  $P_C^L = 0.125$ , así que en este trabajo la presión crítica del sistema LJ es  $P_C = 0.12 \pm 0.01$ .

Estos resultados pueden resumirse en la tabla siguiente:

Constantes críticas para el sistema Lennard-Jones (12-6)

	Barker y Henderson	Verlet	TPPC	Kirkwood et al.
$T_C^*$	1.35	1.32-1.36	$1.38 \pm 0.05$	1.433
$\rho_C^*$	0.30	0.32-0.36	$0.32 \pm 0.01$	0.387
$P_C^*$	0.14	0.13-0.17	$0.12 \pm 0.01$	0.199
$Z_C^*$	0.34	0.30-0.36	$0.38 \pm 0.03$	0.514

### Los parámetros efectivos $d$ y $R$ .

Debido a que en la teoría de perturbaciones referida al PC la particularidad de los sistemas se muestra totalmente en la dependencia de los parámetros efectivos con la densidad y la temperatura, es importante conocer el comportamiento con  $\rho$  y  $T$  de estos parámetros.

En esta sección se discuten las características generales de la dependencia con la temperatura y la densidad de los parámetros  $d$  y  $R$  y de su cociente  $\lambda = R/d$ , en las dos versiones blip y alfa, incluyéndose una discusión de los cumulantes que caracterizan a los términos de segundo orden de esta última.

Diámetro efectivo.

a) Comportamiento con la temperatura (Fig. 36).

El comportamiento de  $d_b$  vs.  $T^*$  es prácticamente el mismo a cualquier densidad:  $d_b$  decrece suave y monótonicamente al aumentar  $T^*$ . Esta disminución tiene un origen claramente identificable gracias a la interpretación de  $d_b$  como distancia media de máximo acercamiento:  $d_b$  disminuye al aumentar  $T$  debido a que la parte repulsiva del potencial de LJ es suave; a mayor temperatura la distancia de máximo acercamiento entre dos partículas obviamente disminuye.

La diferencia por el uso de las aproximaciones lineal y cuadrática es muy pequeña. El límite  $T \rightarrow 0$  de  $d_b$  es  $d_b = 2^{1/6} \sigma$ , que es la distancia clásica entre primeros vecinos a esa temperatura. Al aumentar la temperatura las partículas pueden acercarse más unas a otras y el diámetro efectivo disminuye hasta que en el límite  $T \rightarrow \infty$ ,  $d_b = 0$ . Esto último sucede así porque el potencial de LJ no tiene parte repulsiva dura.

El comportamiento de  $d_a$  con  $T$  es semejante al de  $d_b$  y aunque no es novedoso, admite la misma interpretación. En la Fig. 36  $d_a$ , que es independiente de la densidad, corre paralela a las curvas de  $d_b$  y con valores muy cercanos a los de éste para  $\rho^* = 0.75$ .

La dependencia de  $d_b$  con  $T$  es similar a la del diámetro de esfera dura de Weeks et al. ( $d_{wca}$ ), pero corresponde a otras densidades como lo muestra el punto indicado con círculo en la Fig. 36 para  $\rho^* = 0.4$ , se muestra también el valor para el potencial LJ repulsivo en el mismo estado termodinámico, obtenido por F. del Rfo (29) mediante argumentos de estados correspondientes.

Para propósitos prácticos, la suavidad de  $d$  vs  $T^*$  permite su representación mediante ajustes polinomiales sencillos.

#### b) Comportamiento con la densidad.

Al introducir la dependencia con la densidad para la determinación de los parámetros efectivos en la teoría blip, se requiere resolver el sistema de ecuaciones [23a, b] cuyo integrando se muestra en la Fig. 2 para su solución  $d_b$  y  $R_b$  a  $T^* = 0.75$  y  $\rho^* = 0.1, 0.2, 0.8$  (0.2), usando la representación de IC para  $g_{pc}(r)$ . Sus características generales son las siguientes: el cambio de  $d_b$  con la densidad es casi imperceptible; la elección de la profundidad del pozo igual al mínimo del potencial LJ mantiene el cero de los integrandos en  $r = 2^{1/6} \sigma$ , y la dependencia de  $R_b$  con la densidad es importante por el efecto de las correlaciones entre las partículas. Este comportamiento se reproduce para cada temperatura.

La dependencia de  $d_b$  con la densidad se muestra en la Fig. 37. El diámetro efectivo  $d_b$  es una función suave, monotónica y ligeramente decreciente de la densidad. El hecho de que  $d_b$  varíe muy poco con la densidad es una indicación de que este parámetro admite un desarrollo en potencias de la densidad, que converge hasta para densidades muy altas, y por esta dependencia puede inferirse que se requerirían muy pocos coeficientes viriales para su correcta representación; esto coincide con los desarrollos viriales para  $d$  mediante el método de estados correspondientes (29). Esta posibilidad es importante porque permitiría obtener el comportamiento de  $d$  a densidades moderadas y altas a partir de su conocimiento a bajas densidades.

El diámetro efectivo parece ser una función continua de la densidad y la temperatura en prácticamente toda la región fluida, incluyendo la transición líquido-vapor. En su dependencia con la densidad,  $d_b$  es más sensi

ble a las características de la representación de  $g_{pc}(r)$ , ya que se aprecia una diferencia mayor entre los resultados con la IL y la IC. Esta dependencia con la densidad es más pequeña que la del diámetro de Weeks et al.  $d_{wc}$ , y por esto,  $d_{wc} < d_b$  para el mismo estado termodinámico, lo cual se debe a que, con la inclusión de una parte atractiva en el sistema de referencia, el efecto de las fuerzas repulsivas se reduce ligeramente.

La tendencia general es que  $d_b$  disminuye lentamente con  $\rho$  a causa de que las correlaciones entre las partículas del sistema aumentan con la densidad, ya que la dependencia con la densidad de los parámetros efectivos se introduce por la dependencia con esta variable del sistema de referencia de PC.

Aunque por el momento no se cuenta con una interpretación cinética de  $d_b$ , válida a cualquier densidad, puede suponerse que cualitativamente, la interpretación a baja densidad es válida a altas densidades y el efecto de las correlaciones solamente es un blindaje.

Alcance efectivo.

a) Comportamiento con la temperatura.

En la Fig. 38 se ve la dependencia con  $T^*$  de los alcances  $R_a$  [15] y  $R_{b0}$  [24b] siendo, respectivamente, la distancia y volumen promedio de separación entre dos partículas, presentan un comportamiento adecuado con  $T^*$ :

Para  $T^* \rightarrow 0$ ,  $R_a^0 = R_{b0}^0 = 2^{1/6} \sigma$  y en el límite  $T^* \rightarrow \infty$

$$R_a^\infty = 2^{1/6} \sigma \left(1 + \frac{17}{99}\right) \doteq 1.4694$$

y

$$R_{b0}^\infty = 2^{1/6} \sigma \left(3 - \frac{1}{3}\right)^{1/3} \doteq 1.5565$$

El valor asintótico  $R_{b0}^\infty$  es mayor que  $R_a^\infty$  reflejando el carácter volumétrico de  $R_b$ .

El hecho de que  $R_a$  y  $R_b$  tengan valores asintóticos para  $T^* \rightarrow \infty$  se debe a que al aumentar la temperatura, la distribución de energías  $f(E)$  atr se vuelve uniforme, de manera que  $R(T)$  alcanza un valor de saturación. En la Fig. 39 se ve que este valor asintótico de  $R_b$  aumenta con la densidad y el mínimo permanece en  $R_m$ . A densidades mayores el comportamiento cualitativo con  $T$  es el mismo. Se observa también que  $R$  es mucho más sensible a la representación de  $g_{pc}(r)$ , pero la dependencia de las propiedades termodinámicas con  $R$  es menor que la del diámetro.

### b) Comportamiento con la densidad.

El comportamiento de  $R_b$  con la densidad se muestra en la Fig. 40. Como al aumentar la densidad el efecto de los segundos vecinos es muy importante en la solución de las integrales blip (ver Fis. 2 y 23), esto ocasiona que  $R_b$  aumente con  $\rho$ . De la Fig. 2 puede verse también que este parámetro es muy sensible a la forma de  $g_{PC}(r)$  dentro del pozo, lo que hace que las diferencias entre las aproximaciones de IL y de IC se amplifiquen en  $R_b$  a alta densidad. La aparición de intersecciones de sus isotermas en esta región es un efecto debido a la mala caracterización del sistema de referencia y al proceso de extrapolación para  $\rho^* > 0.8$ , en los ajustes polinómiales usados para la obtención de las curvas.

#### Alcance del PC

Vale la pena analizar también el comportamiento del cociente  $\lambda = R/d$ , ya que éste es un parámetro muy importante en el estudio del sistema de referencia.

### a) Comportamiento con $T^*$ .

En la Fig. 41 se observa la dependencia con la temperatura de  $\lambda_b$  a las mismas densidades que las de las curvas de  $R_b$ ; dada la fuerte dependencia con  $T$  de  $d_b$ ,  $\lambda_b$  crece más rápidamente con  $T$  que  $R_b$ .

### b) Comportamiento con $\rho^*$ .

Por lo que respecta a su dependencia con la densidad indicada en la Fig. 42,  $\lambda_b$  es menos sensible a  $\rho$  que  $R_b$  ya que  $d_b$  varía muy poco al aumentar la densidad. Debido a la mala representación de  $g_{PC}(r)$  dentro del pozo con la aproximación de IC a temperaturas moderadas y altas densidades, las curvas de  $\lambda_b$  para  $T^* = 1.15$  y  $1.35$  se intersectan en una densidad cercana a  $0.8$ .

Estas características de los parámetros efectivos, que son físicamente identificables con las propiedades de las partículas del sistema en estudio -en este caso un sistema Lennard-Jones- y de fácil representación en forma polinomial (al menos en su dependencia con la densidad, ya que la depen-

dencia con la temperatura del alcance efectivo es más complicada), hacen más atractivo el uso de la TPPC en el estudio de los líquidos.

### Cumulantes en la teoría alfa.

Como en la forma alfa de la TPPC el cálculo de los términos de segundo orden [30a, b] requiere el conocimiento de los cumulantes [25] y [26], en este lugar se discute su comportamiento con la temperatura mostrado en la Fig. 42.

Las fluctuaciones cuadráticas medias de los diámetros de colisión  $s$ , tienen sus valores límites  $T^* \rightarrow 0$  y  $T^* \rightarrow \infty$ , tales que  $\langle s^2 \rangle_c^0 = \langle s^2 \rangle_c^\infty = 0$  y su valor en el intervalo  $0 < T^* < \infty$  es tal que  $\langle s^2 \rangle_c \leq 10^{-3} \langle s \rangle^2$ .

Por su parte, las fluctuaciones cuadráticas medias de los diámetros de enlace  $l$ , están acotadas entre  $\langle l^2 \rangle_c^0 = 0$  y

$$\langle l^2 \rangle_c^\infty = R_m^2 - 2\epsilon^{-1} \int_{R_m}^{\infty} u(l) l dl = R_m^2 \left(1 + \frac{4}{5}\right) \doteq 2.0204 \sigma^2$$

El hecho anterior refleja nuevamente las características de la distribución de energías en la parte atractiva de la interacción.

Las fluctuaciones de  $l$  son más importantes que las de  $s$ , ya que  $\langle l^2 \rangle_c \approx 10^{-2} \langle l \rangle^2 > \langle s^2 \rangle_c$ .

Tanto los parámetros efectivos como sus fluctuaciones en la teoría alfa son muy fáciles de obtener por carecer de dependencia con la densidad: dado un potencial de interacción, las integrales [13], [14], [25] y [26] proporcionan directamente los parámetros efectivos  $d_\alpha$  y  $R_\alpha$ , y los cumulantes  $\langle s^2 \rangle_c$  y  $\langle l^2 \rangle_c$ . Estos admiten una interpretación física en forma natural y directa, que ha permitido identificar la interpretación correspondiente de los parámetros efectivos de la teoría blip.

Aunque la TPPC en su forma alfa (independiente de la densidad), no presenta una convergencia suficiente a segundo orden, su formulación ha servido de base en este trabajo, para buscar una forma alternativa que superara esta deficiencia y que permitiera continuar con el uso de un sistema de referencia que incorpora las características esenciales de la interacción real y cuyos parámetros tienen una imagen física bien definida.

## VI DISCUSION GENERAL Y CONCLUSIONES

La teoría de perturbaciones con un sistema de referencia de pozo cuadrado es una teoría altamente convergente que puede aplicarse directamente al estudio de cualquier fluido simple con potencial esféricamente simétrico y de forma realista. Sus resultados quedan expresados totalmente en términos de los parámetros efectivos  $d$  y  $R$ , de manera que la información que permite distinguir a un sistema de otro está contenida en estos parámetros. Es decir, el sistema de referencia incorpora todo lo que es común a todos los fluidos simples de un mismo tipo, por ejemplo LJ ( $m, n$ ), con  $m$  y  $n$  variables, dejando las diferencias entre esos potenciales como pequeñas variaciones en los parámetros efectivos. Con un potencial diferente (por ejemplo el potencial de Yukawa) los parámetros efectivos reflejarán las características de este nuevo potencial. Esto establece una conexión con el principio de estados correspondientes, ya que la energía libre de todos los fluidos simples, escrita en términos de las variables reducidas  $\rho^*$ ,  $T^*$  y  $\lambda$  es la misma para todos.

Al incorporar a las fuerzas atractivas en el sistema de referencia, por medio del alcance efectivo, la TPPC reproduce exactamente el 2o. coeficiente virial del sistema en estudio y puede usarse para la descripción de propiedades dinámicas y de transporte en el líquido, las cuales no pueden ser descritas correctamente en la teoría de perturbaciones con un sistema de referencia puramente repulsivo, por la naturaleza de corto alcance de su interacción.

El diámetro y el alcance efectivos admiten una interpretación rigurosa mediante el uso de la teoría cinética elemental, que conduce a una visión intuitiva del significado de dichos parámetros, independiente de la teoría de perturbaciones. Esta interpretación, aplicable en el límite  $\rho^* \rightarrow 0$  en la teoría blip, parece sostenerse aun a densidades finitas, aunque no ha sido posible expresarla rigurosamente. Como estos parámetros efectivos varían suavemente con la densidad y la temperatura en toda la región fluida, incluyen la transición líquido-vapor, pueden expresarse en términos de series de po-

tencias altamente convergentes, lo que es muy conveniente para fines prácticos.

El grado de convergencia de la TPPC depende de la forma adoptada para hacer las perturbaciones, encontrándose al aplicarla al estudio del sistema Lennard Jones que la teoría alfa produce una descripción válida única en la región de baja densidad, y que la región de validez aumenta al disminuir la temperatura. Por lo que respecta a la teoría blip, la convergencia es notable en un amplio intervalo de temperatura y densidad, que comprende toda la región fluida, excepto quizá, la región muy densa cerca de la curva de fusión, región en la que las propiedades del sistema de referencia no se conocen satisfactoriamente.

El éxito de la TPPC depende, en buena medida, del conocimiento del sistema de referencia de pozo cuadrado. Este conocimiento, expresado en la representación empírica de  $g_{PC}(r)$  con las aproximaciones de interpolación lineal y cuadrática, propuesta en este trabajo -la cual contiene las características esenciales de la estructura del sistema de pozo cuadrado en la importante región interior al pozo- y la información proporcionada por la expresión de Henderson para la energía libre de este sistema para ciertas  $\lambda$ 's específicas, permite obtener resultados significativos y satisfactorios, mediante la aplicación de métodos numéricos ordinarios, que resultan más prácticos y numéricamente más ventajosos que resolver ecuaciones integrales o simulaciones directas.

Sin embargo, sería conveniente contar con mayor y mejor información del sistema de PC: para mejorar la representación de  $g_{PC}(x)$ , conocer esta función a las  $\lambda$ . aquí usadas pero en estados termodinámicos que abarquen toda la región fluida, en particular, los valores en  $X_C = \{1+, \lambda\pm, \lambda'\}$  con  $\lambda'$  un valor interior al pozo. Para mejorar la predicción de las propiedades termodinámicas, sería muy conveniente tener una expresión para  $F$  con dependencia explícita de  $\lambda$  y mejorar su dependencia con la densidad y la temperatura para tener mayor exactitud en la determinación de propiedades derivadas como la presión.

Dado el éxito de la TPPC aplicada al estudio de un fluido simple como el LJ, la consecuencia más importante de este trabajo es la posible extensión de la teoría al estudio de fluidos moleculares, en los que la no esfericidad puede considerarse como una perturbación, o bien incorporarse

de alguna manera en el sistema de referencia. En ambos casos la TPPC garantiza una adecuada representación de las fuerzas atractivas de largo alcance, características de los fluidos moleculares, y tomando en cuenta la correcta descripción que produce de las propiedades de fluidos simples, puede esperarse que sea una teoría convergente con los atributos descritos en este trabajo.

#### Agradecimientos.

Quiero agradecer al Dr. Douglas Henderson sus valiosas sugerencias y su colaboración con la aportación de información acerca del sistema de pozos cuadrados, que hicieron posible la estructuración del esquema ITDA y la información adicional sobre  $F_{pc}$ .

Doy las gracias al Dr. A. F. Collings por haberme permitido usar sus datos de DM para la función de distribución radial de pozos con distintos alcances, que completaron la base de datos que maneja el esquema ITDA.

Agradezco al Dr. Pablo Lonngi su valiosa colaboración en el planteamiento y solución del manejo de datos para la obtención del equilibrio líquido-vapor del sistema LJ.

Asimismo, agradezco a la Coordinación de Servicios de Cómputo de la UAM, Iztapalapa, las facilidades de tiempo que hicieron posible la realización de esta tesis.

APENDICE A

En el desarrollo alfa se extiende la teoría de Barker y Henderson ( 5 ) a través de la ecuación [11], en donde se ha incluido la parte atractiva de la interacción.

Los términos de primer orden en la expresión [3] se obtienen de

$$[A1] \quad \beta \left( \frac{\partial F}{\partial \alpha_j} \right) = -2\pi N \rho \int_0^{\infty} \phi_j(r) y(r) r^2 dr \quad (j=1,2)$$

donde  $\phi_j(r) = \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \phi(r)$ , con  $\phi(r)$  dado por [1a] y  $y(r)$  obtenida de [13].

Los términos de segundo orden en [3] tiene la forma

$$[A2] \quad \beta \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha_j \partial \alpha_m} \right) = -2\pi N \rho \int_0^{\infty} \phi_{jm}(r) y(r) r^2 dr,$$

con 
$$\phi_{jm}(r) = \frac{\partial^2}{\partial \alpha_j \partial \alpha_m} \phi(r) \quad y$$

$$[A3] \quad \beta \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha_j^2} \right) = -2\pi N \rho \int_0^{\infty} \phi_{jj}(r) y(r) r^2 dr + \beta^2 \left( \frac{\partial F}{\partial \alpha_j} \right)^2$$

$$- \rho^3 \iiint g(123) \phi(12)^{-1} \phi(23)^{-1} \phi_j(12) \phi_j(23) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3$$

$$- \frac{\rho^4}{4} \iiint g(1234) \phi(12)^{-1} \phi(34)^{-1} \phi_j(12) \phi_j(34) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 d\bar{r}_3 d\bar{r}_4$$

Para evaluar estos términos, se introduce una representación continua de  $\phi(r)$  dada por

$$[A4] \quad \phi(r) = [1 - H(z - R_m)] e^{-\beta u(z)} + [H(z - R_m) - H(w - R_m)] e^{\beta \epsilon} \\ + H(w - R_m) e^{-\beta u(w)}$$

donde  $H(x)$  es la función escalón de Heaviside  $H(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x > 0 \end{cases}$

Calculando  $\phi_j(r)$ , con  $j = 1, 2$ , de [A4] resulta en

$$[A5] \quad \phi_1(r) = \left(\frac{z-d}{\alpha_1}\right) \delta(z - R_m) [e^{-\beta u(z)} - e^{\beta \epsilon}] \\ + \beta \left(\frac{z-d}{\alpha_1}\right) [1 - H(z - R_m)] u'(z) e^{-\beta u(z)}$$

y

$$[A6] \quad \phi_2(r) = \left(\frac{w-R}{\alpha_2}\right) \delta(w - R_m) [e^{\beta \epsilon} - e^{-\beta u(w)}] \\ + \beta \left(\frac{w-R}{\alpha_2}\right) u'(w) e^{-\beta u(w)}$$

mientras que los términos de segundo orden son

$$[A7] \quad \phi_{21}(r) = \phi_{12}(r) = 0$$

$$[A8] \quad \phi_{11}(r) = \frac{2}{\alpha_1} \phi_1(r) + \left(\frac{z-d}{\alpha_1}\right)^2 \delta(z - R_m) \left[ \frac{e^{-\beta u(z)} - e^{\beta \epsilon}}{z - R_m} + 2\beta u'(z) e^{-\beta u(z)} \right] \\ - \beta \left(\frac{z-d}{\alpha_1}\right) [1 - H(z - R_m)] e^{-\beta u(z)} [u''(z) - \beta u'^2(z)]$$

y

$$[A9] \quad \phi_{22}(r) = -\frac{2}{\alpha_2} \phi_2(r) - \left(\frac{w-R}{\alpha_2}\right) \delta(w - R_m) \left[ \frac{e^{\beta \epsilon} - e^{-\beta u(w)}}{w - R_m} + 2\beta u'(w) e^{-\beta u(w)} \right] \\ - \beta \left(\frac{w-R}{\alpha_2}\right) H(w - R_m) e^{-\beta u(w)} [u''(w) - \beta u'^2(w)]$$

donde  $u'(x) = \frac{du}{dx}$  ,  $u''(x) = \frac{d^2u}{dx^2}$  y  $\delta(x)$  es la función delta de Dirac.

Introduciendo las expresiones correspondientes [A5] - [A9], para las derivadas en [A1] - [A5], y tomando el límite  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ , en el cual,  $v(r)$  se convierte en el potencial del pozo cuadrado y  $y(r) = y_{pc}(r)$ , se encuentran las ecuaciones [12 a,b] para los términos de primer orden y

$$[A10] \quad \beta F_{1,2} = 0$$

para el término cruzado, debido a la combinación particular de funciones de Heaviside usada en la representación de  $\phi(r)$  en [A4]. Otras posibles representaciones no producirían [A10].

Los demás términos de 2o. orden son bastante complejos, pero con la elección de  $d$  y  $R$  dada por [14] y [15], éstos se reducen a las ecuaciones [17] y [18].

## BIBLIOGRAFIA

1. Zwanzig, R.W., 1954, J. Chem. Phys. 22, 1420.
2. Barker, J.A., 1957, Proc. R. Soc. Lon., A241, 547.
3. Rowlinson, J.S., 1964, Mol. Phys., 7, 349; Ibid., 8, 107.
4. McQuarrie, D.A. and Katz, J.L., 1966, J. Chem. Phys. 44, 2393
5. Barker, J.A. and Henderson, D., 1967, J. Chem. Phys., 47, 2856, 4714.
6. Mansoori, G.A. and Canfield, F.B., 1969, J. Chem. Phys., 51, 4958, 4967.
7. Mansoori, G.A., Provine, J.A. and Canfield, F.B., 1969, J. Chem. Phys., 51, 5295.
8. Mansoori, G.A. and Canfield, F.B., 1970, Ind. Engng. Chem., 62, 12.
9. Smith, W.R., Henderson, D. and Barker, J.A., 1970, J. Chem. Phys., 53, 508.
10. Leonard, P.J., Henderson, D. and Barker, J.A., 1970, Trans. Faraday Soc., 66, 2439.
11. Rasaiah, J. and Stell, G., 1970, Mol. Phys., 18, 249.
12. Weeks, J.D., Chandler, D. and Andersen, H.C., 1971, J. Chem. Phys., 54, 5237.
13. Gubbins, K.E., Smith, W.R., Tham, M.K. and Tiepel, E.W., 1971, Mol. Phys., 22, 1089.
14. Henderson, D. and Barker, J.A., 1971, in Phys. Chemistry -An Advanced Treatise: Liquid State, ed. H. Eyring (Academic-Press), Vol. 8A, Chap. 6.
15. Andersen, H.C., Weeks, J.D. and Chandler, D., 1971, Phys. Rev. A, 4, 1597.
16. Andersen, H.C., Chandler, D. and Weeks, J.D., 1972, J. Chem. Phys., 56, 3812.
17. Verlet, L. and Weis, J.J., 1972, Mol. Phys., 24, 1013.
18. Smith, W.R., 1973 in Specialist Periodical Report, Statistical Mechanics, ed. K. Singer (Chem. Soc. Lon.), Vol. 1, p. 71.
19. Smith, W.R., 1974, Can. J. Phys. 52, 1974.
20. Lee, L.L., 1977, J. Chem. Phys. 66, 4367

21. Barker, J.A. and Henderson, D., 1971, Mol. Phys., 21, 187.
22. Verlet, L. and Weis, J.J., Phys. Rev. A, 5, 939.
23. Wertheim, M., 1963, Phys. Rev. Lett., 10, 321.
24. Thiele, E., 1963, J. Chem. Phys., 39, 474.
25. Smith, W.R. and Henderson, D., 1970, Mol. Phys., 19, 411.
26. Watts, R.O. and Henderson, D., 1969, Mol. Phys., 16, 217.
27. Carnahan, N.F. and Starling, K.E., 1969, J. Chem. Phys., 51, 635.
28. Del Rfo, F. and Lonngi, D.A., 1976, Phys. Lett., 56A, 463.
29. Del Rfo, F., 1981, Mol. Phys., 42, 217.
30. Barker, J.A. and Henderson, 1967, Can. J. Phys., 45, 3959.
31. Lincoln, W.W., Kozak, J.J. and Luks, K.D., 1975, J. Chem. Phys., 62, 1116, 2171.
32. Schrodtt, I.B. and Luks, K.D., 1972, J. Chem. Phys., 57, 200.
33. Co, K.U., Kozak, J.J. and Luks, K.D., 1976, J. Chem. Phys., 64, 2197.
34. Kozak, J.J., Schrodtt, I.B. and Luks, K.D., 1972, J. Chem. Phys., 57, 206.
35. Alder, B.J., Young, D.A. and Mark, M.A., 1972, J. Chem. Phys., 56, 3013.
36. Young, D.A. and Rice, S.A., 1967, J. Chem. Phys., 47, 4228.
37. Levesque, D., 1966, Physica 32, 1985.
38. Verlet, L. and Levesque, D., 1967, Physica 36, 254.
39. Tago, Y., 1973, J. Chem. Phys. 58, 2096.
40. Tago, Y., 1973, Phys. Lett. 44A, 43.
41. Smith, W.R., Henderson, D. and Murphy, R.D., 1974, J. Chem. Phys. 61, 2911.
42. Henderson, D., Madden, W.G. and Fitts, D.D., 1976, J. Chem. Phys., 64, 5026.
43. Smith, W.R. and Henderson, D., 1978, J. Chem. Phys., 69, 319.
44. Smith, W.R., Henderson, D. and Tago, Y., 1977, J. Chem. Phys., 69, 5308.
45. Andersen, H.C. and Chandler, D., 1970, J. Chem. Phys., 53, 547.
46. Andersen, H.C. and Chandler, D., 1972, J. Chem. Phys., 57, 1918, 1950.
47. Carley, D.D., 1977, J. Chem. Phys., 67, 1267.
48. Smith, W.R., Henderson, D. and Barker, J.A., 1971, J. Chem. Phys. 55, 4027.

49. Henderson, D., Barker, J.A. and Smith, W.R., 1976, J. Chem. Phys., 64, 4244.
50. Barker, J.A. and Henderson, D., 1976, Rev. Mod. Phys. 48, 646.
51. Henderson, D., Comunicación privada.
52. Ponce, L. and Renon, H., 1976, J. Chem. Phys. 64, 638.
53. Reijnhart, R., 1976, Physica 85A, 533.
54. Rotenberg, A., 1965, J. Chem. Phys., 43, 1198.
55. Lado, F. and Wood, W.W., 1968, J. Chem. Phys. 49, 4244.
56. Nelson, P.A., Ph. D. Thesis, Princeton University (1966).
57. Barker, J.A. and Henderson, D., 1971, Mol. Phys., 21, 187.
58. Henderson, D., Scalise, O.H. and Smith, W.R., 1980, J. Chem. Phys., 72, 2431.
59. Collings, A.F., Comunicación privada.
60. Rosenfeld, Y. and Thieberger, R., 1974, J. Chem. Phys., 60, 3330.
61. Rosenfeld, Y. and Thieberger, R., 1975, J. Chem. Phys., 63, 1875.
62. Katsura S., 1959, Phys. Rev., 115, 1417.
63. Katsura S., 1966, J. Chem. Phys., 45, 3480.
64. Barker, J.A. and Monaghan, J.J., 1962, J. Chem. Phys., 36, 2558.
65. Barker, J.A. and Monaghan, J.J., 1966, J. Chem. Phys., 45, 3482.
66. Barker, J.A. and Monaghan, J.J., 1972, Ann. Rev. Phys. Chem. 23, 439.
67. Del Rio, F., Comunicación privada.
68. Verlet, L., 1967, Physica 36, 254.
69. Andersen, H.C., Chandler, D. and Weeks, J.D., 1972, J. Chem. Phys., 57, 2626.
70. Levesque, D. and Verlet, L., 1969, Phys. Rev., 182, 307.
71. Hansen, J.P., 1970, Phys. Rev. A2, 221.
72. Kirkwood, J.G., Lewinson, V.A. and Alder, B.J., 1952, J. Chem. Phys., 20, 929.

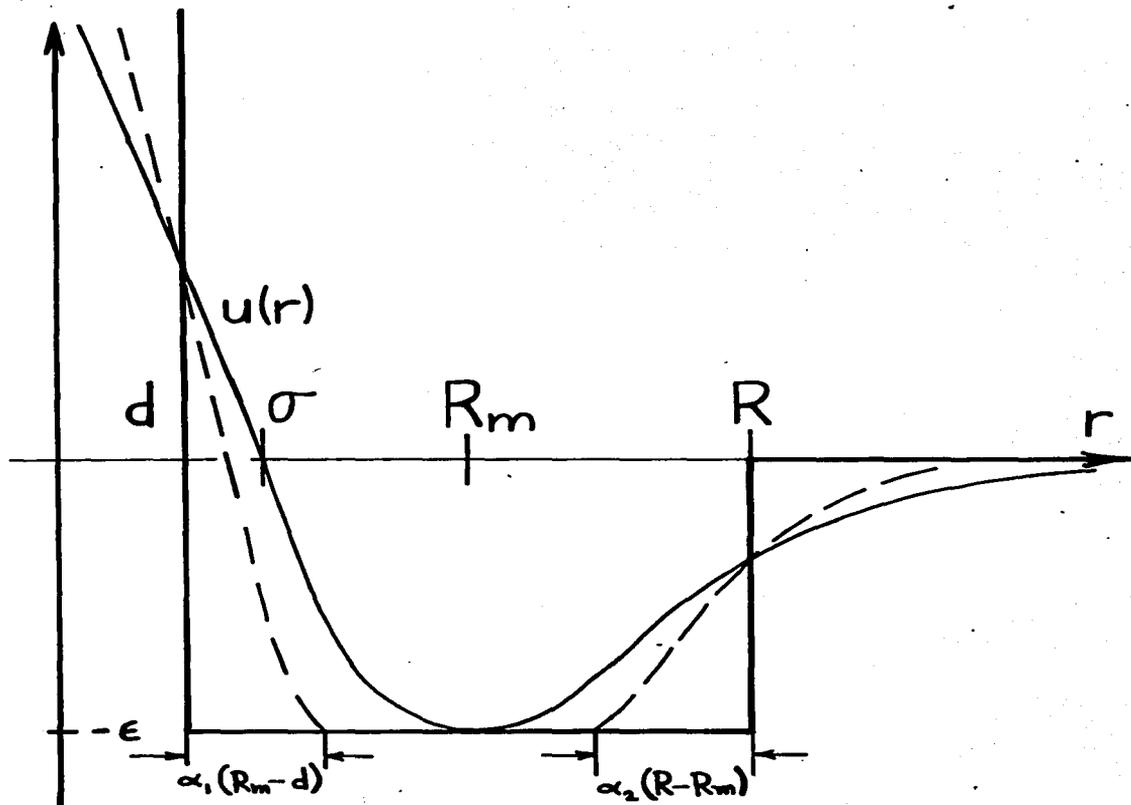


Fig. 1 El potencial real, el potencial de pozo cuadrado y el potencial modificado  $v(r)$ .

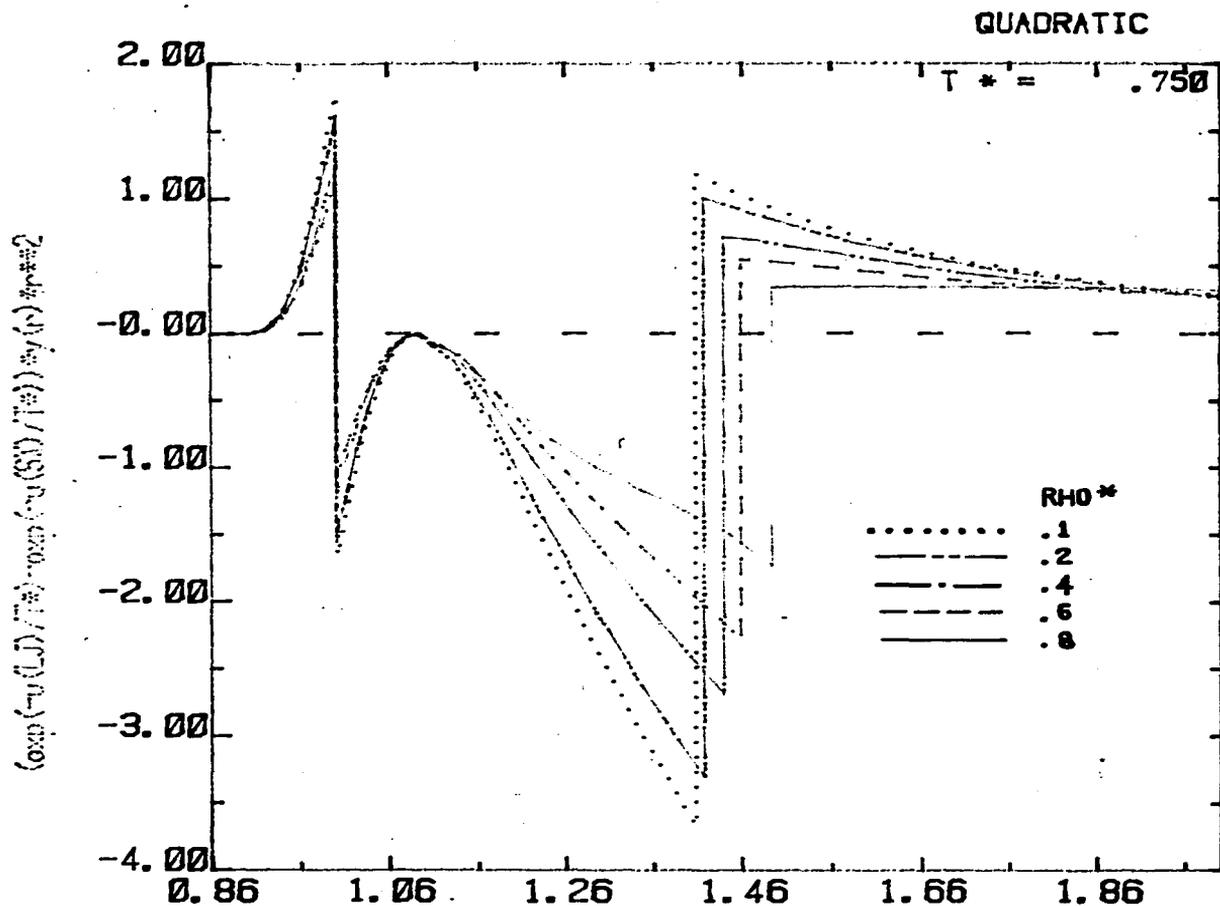


Fig. 2 Integrando de las ecuaciones [23a, b] para los valores de  $d$  y  $R$  que las satisfacen.

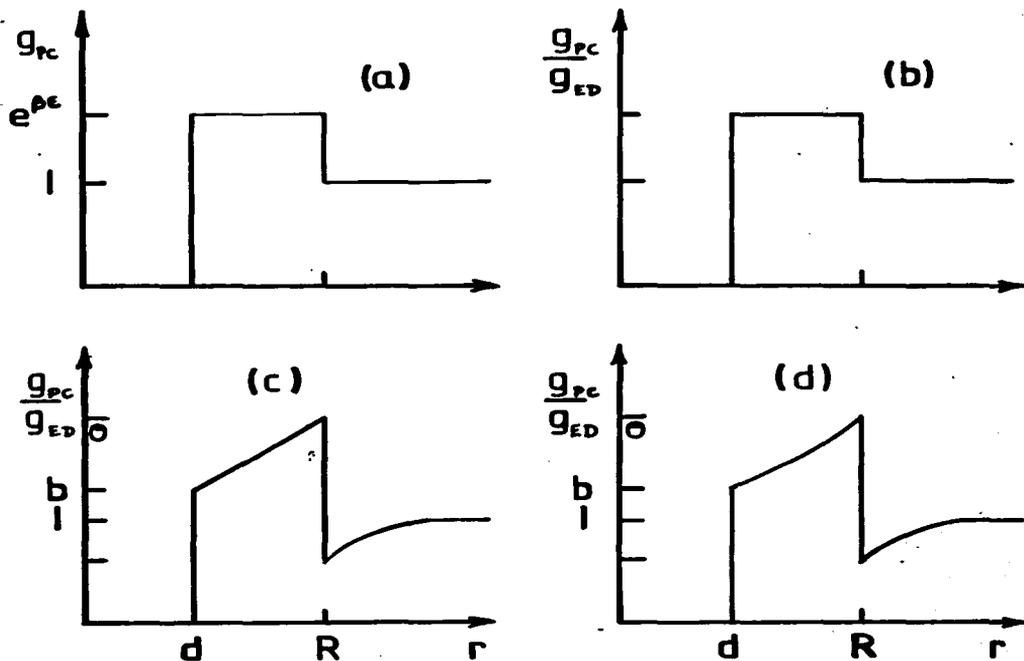


Fig. 3 Comparación cualitativa de la función de distribución radial del pozo cuadrado con la de esferas duras en las aproximaciones: a) límite de baja densidad, (b) límite de alta densidad, (c) interpolación lineal y (d) interpolación cuadrática.



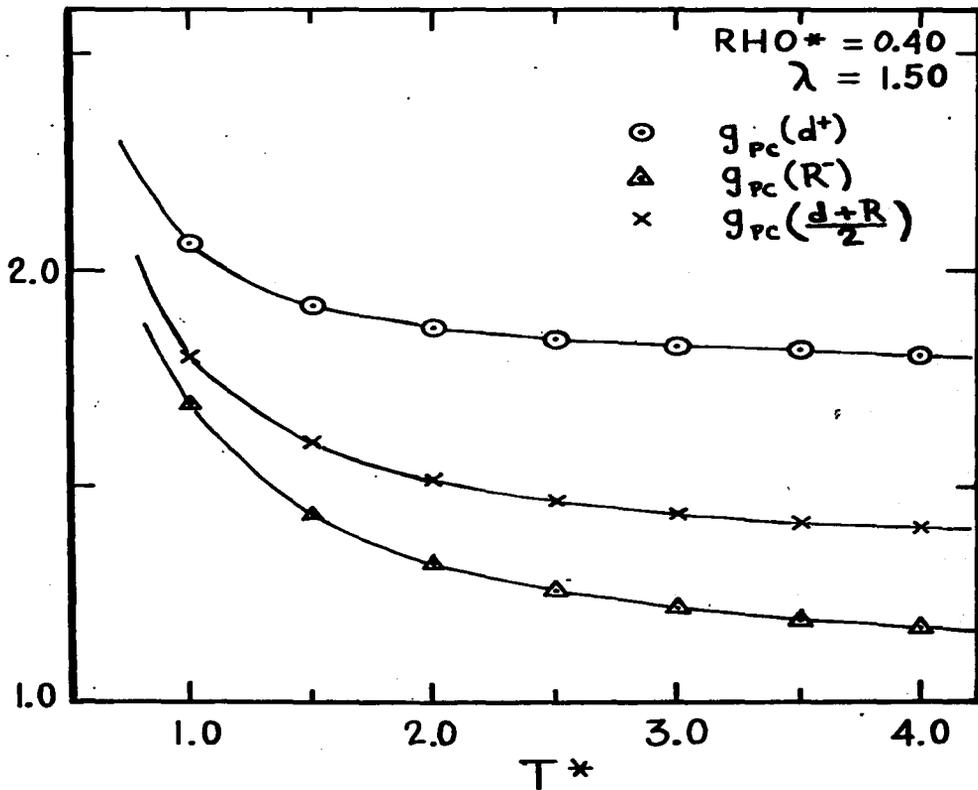


Fig. 5  $\bar{g}_{pc}(X_c)$  vs.  $T^*$  para  $\lambda = 1.5$  y  $\rho^* = 0.4$ . Los símbolos ( $\circ$ ), ( $\Delta$ ), y ( $\times$ ) corresponden a  $X_c = 1^+$ ,  $\lambda^{-1}$  y  $\frac{\lambda+1}{2}$ , respectivamente.

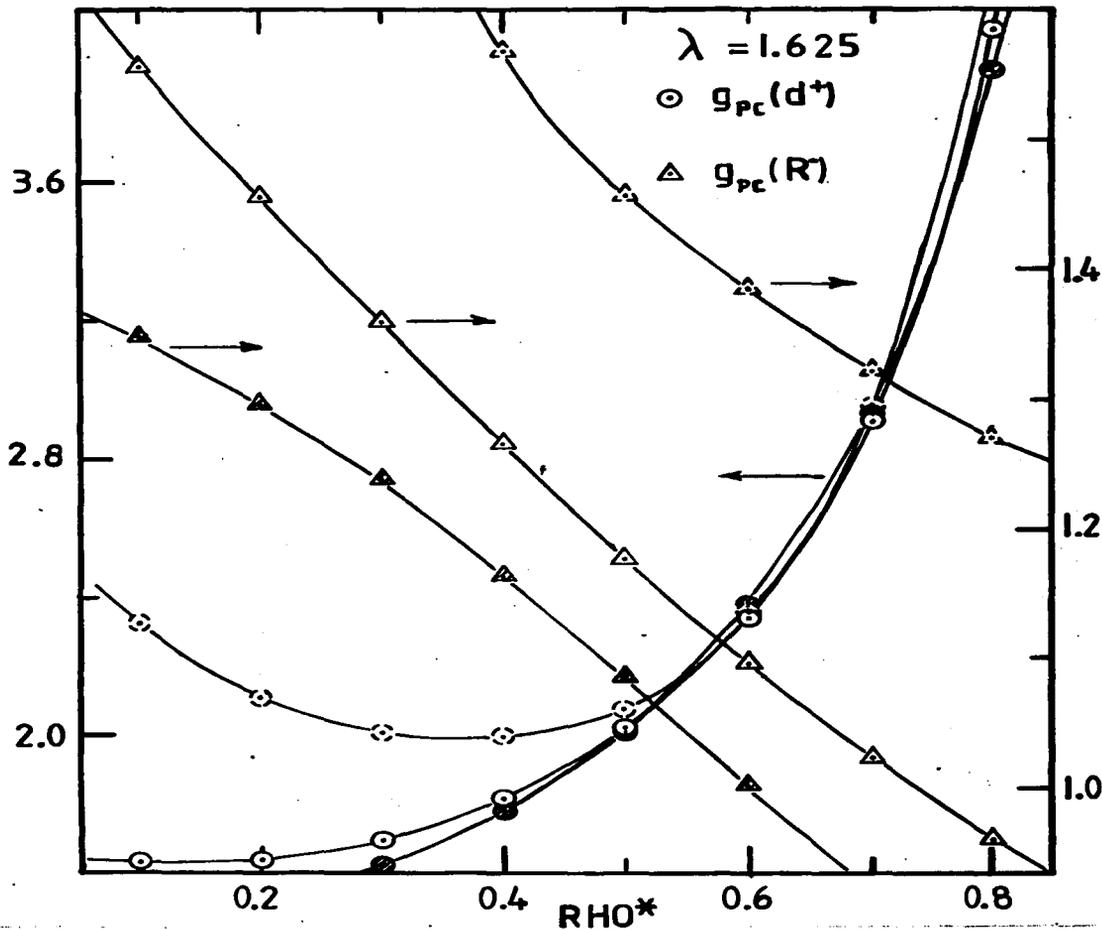


Fig. 6  $g_{pc}(\xi)$  vs.  $\rho^*$  para  $\lambda = 1.625$ . Los símbolos (○), (●) y (▲), corresponden a  $g_{pc}(1^+)$  para  $T^* = 1, 2$  y  $3$ , respectivamente, y (△), (▲) y (▲) son los valores correspondientes de  $g_{pc}(\lambda^-)$ .

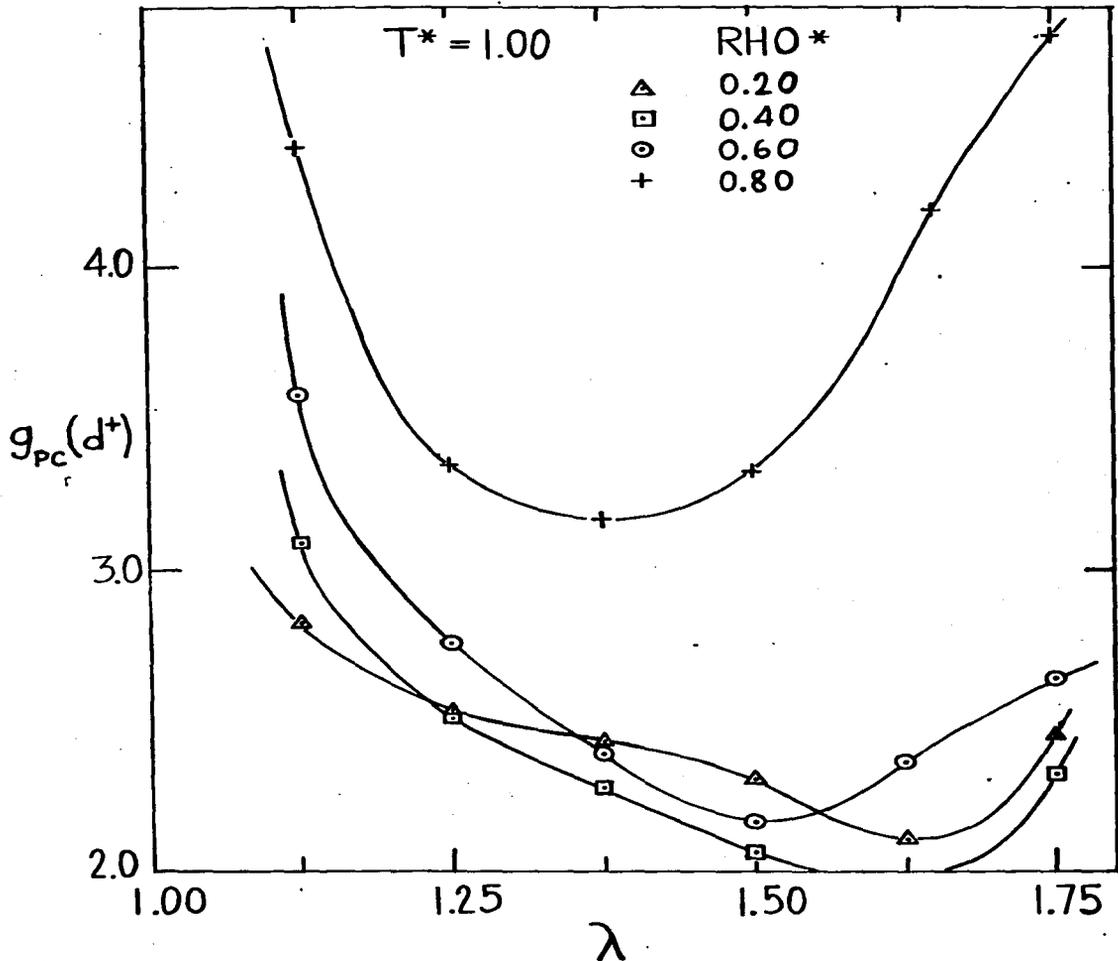


Fig. 7 Dependencia con  $\lambda$  de  $g_{PC}(1^+)$  a  $T^* = cte = 1$  y  $\rho^* = 0.2(\Delta)$ ,  $0.4(\square)$ ,  $0.6(\circ)$  y  $0.8(+)$ .

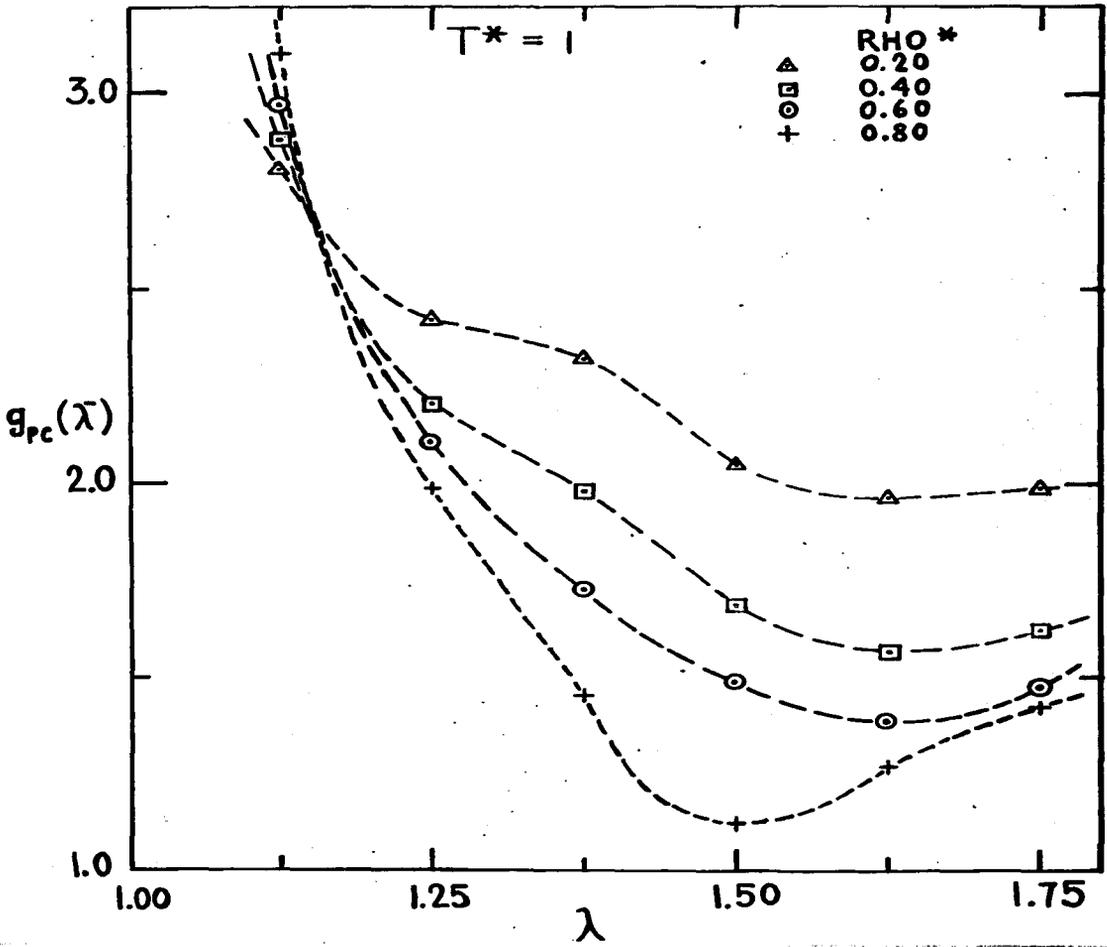


Fig. 8  $g_{pc}(\lambda)$  vs  $\lambda$  para los mismos estados termodinámicos de la Fig. 7

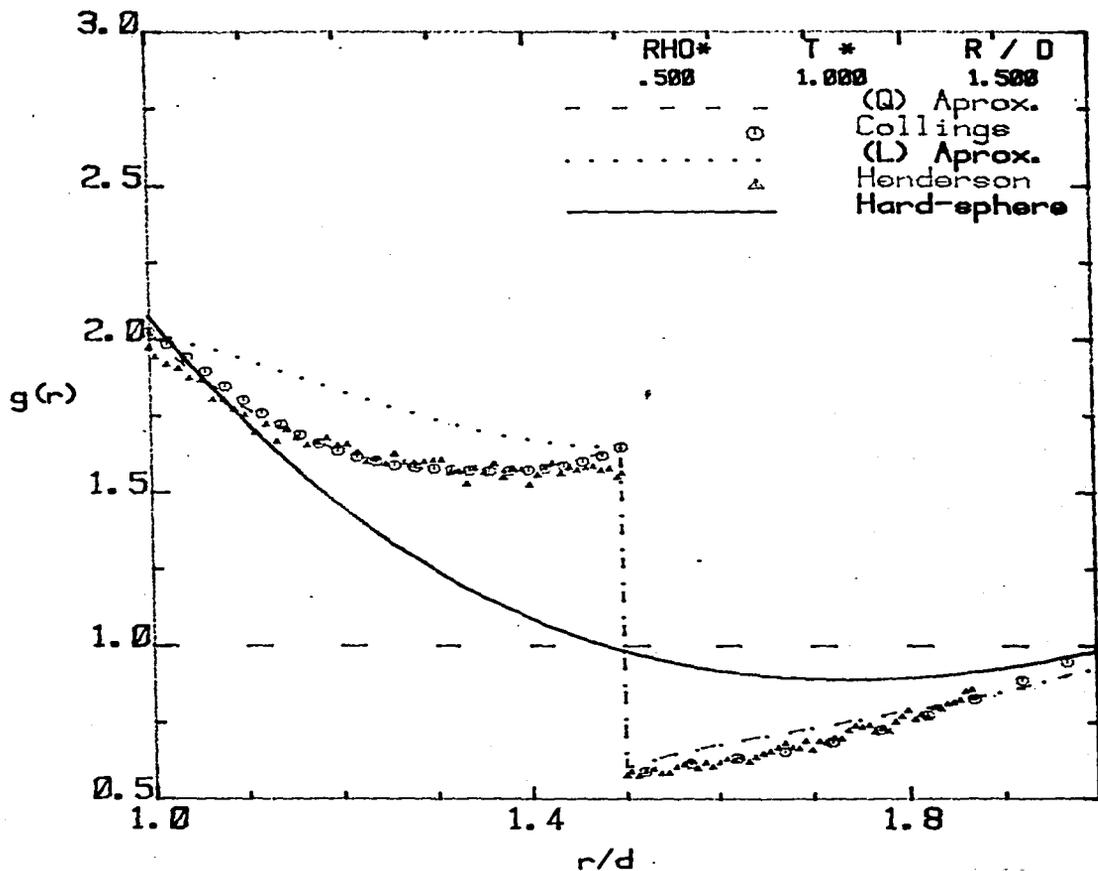


Fig. 9 Comparación de  $g_{pc}(r)$  en las aproximaciones lineal (.....) y cuadrática (---) con los datos de simulaciones de IM (O) y MC (Δ) para pozos con  $\lambda = 1.5$  y  $\rho^* = 0.5$  y  $T^* = 1$ . Se incluye también la  $g_{ED}(r)$  (—) a la misma densidad. El valor en  $\lambda'$  se tomó de los datos de IM

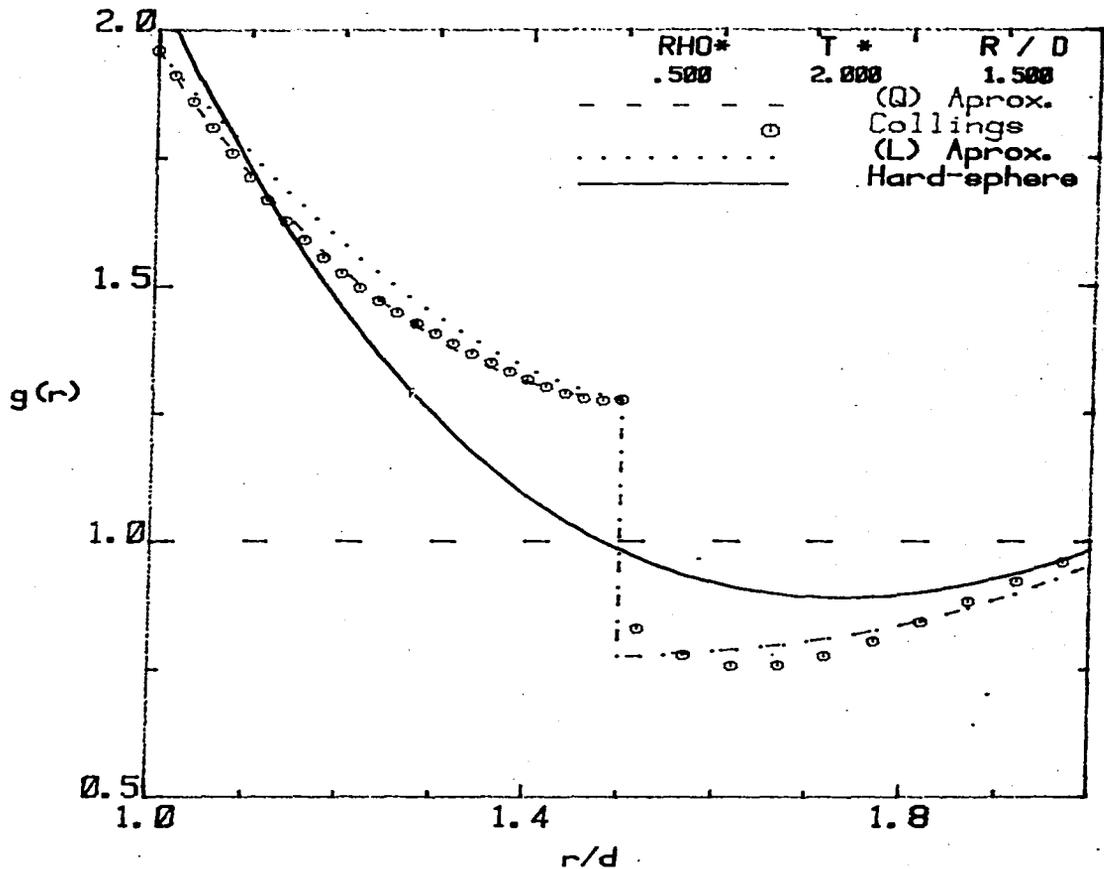


Fig. 10 Comparación de  $g_{PC}(r)$  en las aproximaciones lineal (· · ·) y cuadrática (---) con los datos de simulaciones de IM (O) para pozos con  $\lambda = 1.5$  y  $\rho^* = 0.5$  y  $T^* = 2$ . Se incluye también la  $g_{HS}(r)$  (—) a la misma densidad. El valor en  $\lambda'$  se tomó de los datos IM.

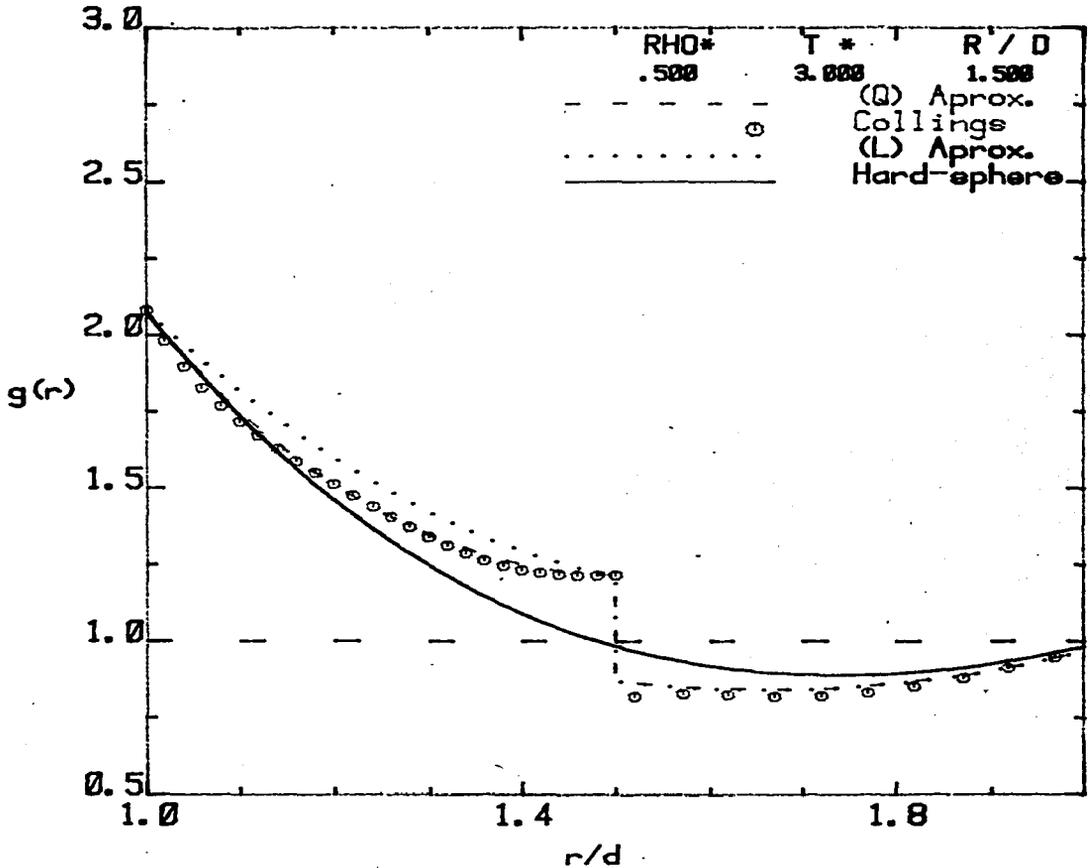


Fig. 11 Comparación de  $g_{pc}(r)$  en las aproximaciones lineal (.....) y cuadrática (---) con los datos de simulaciones de DM ( $\circ$ ) para pozos con  $\lambda = 1.5$  y  $\rho^* = 0.5$  y  $T^* = 3$ . Se incluye también la  $g_{sp}(r)$  (—) a la misma densidad. El valor en se tomó de los datos DM.

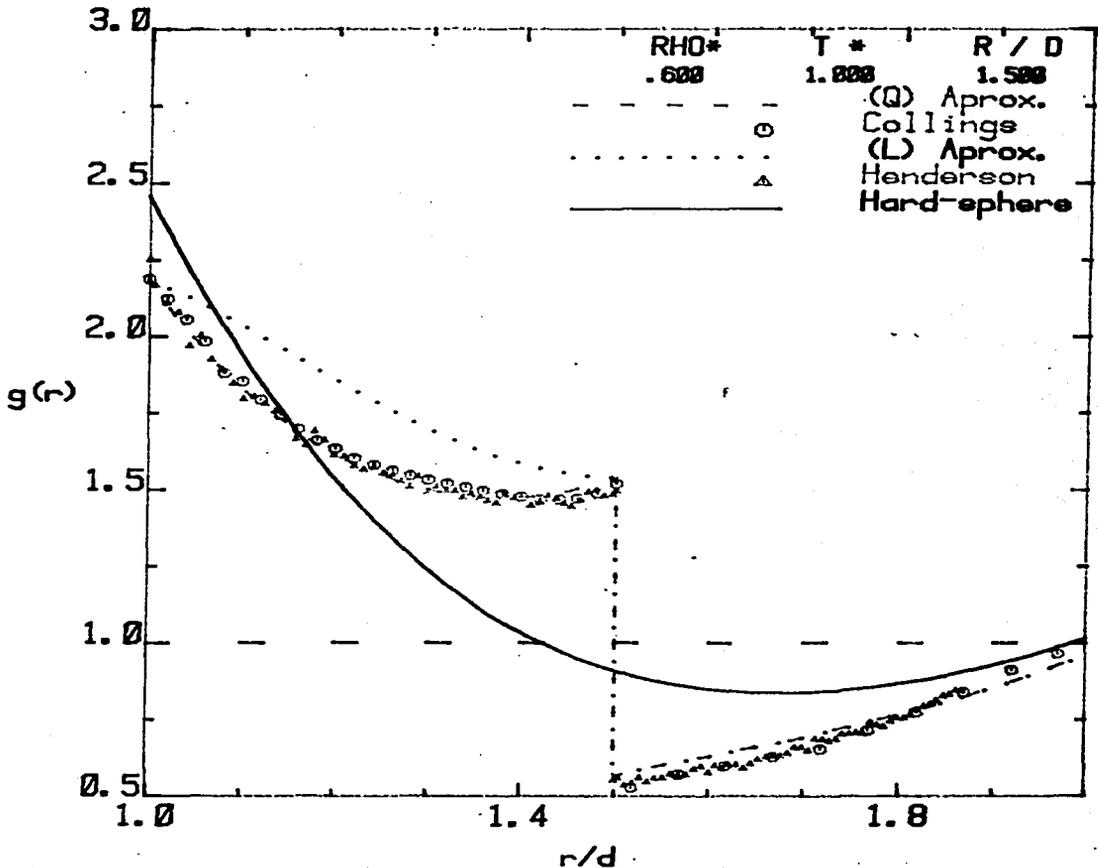


Fig. 12 Comparación de  $g_{PC}(r)$  en las aproximaciones lineal (.....) y cuadrática (---) con los datos de simulaciones de DM (O) y MC (Δ) para pozos con  $\lambda = 1.5$  y  $\rho^* = 0.6$  y  $T^* = 1$ . Se incluye también la  $g_{SP}(r)$  (—) a la misma densidad. El valor en  $\lambda$  se tomó de los datos DM.

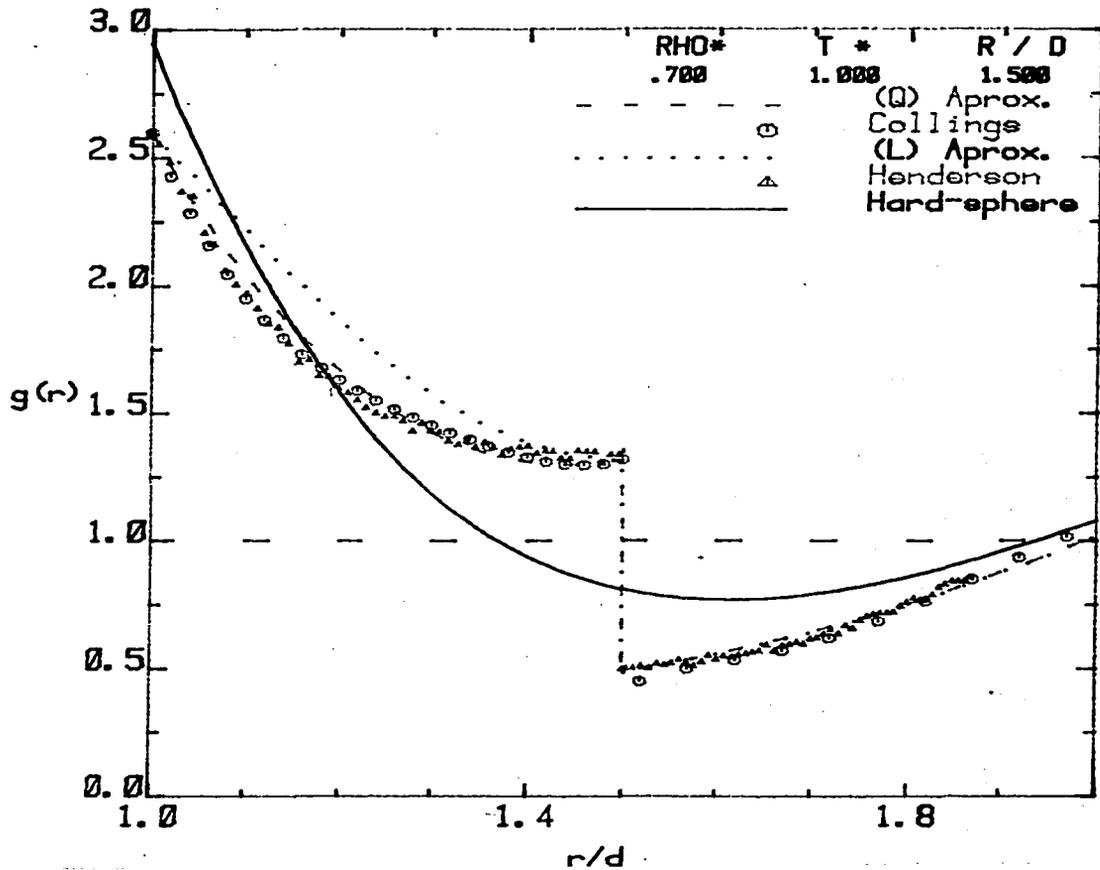


Fig. 13 Igual que en la Fig. 12 pero para  $\rho^* = 0.7$ .



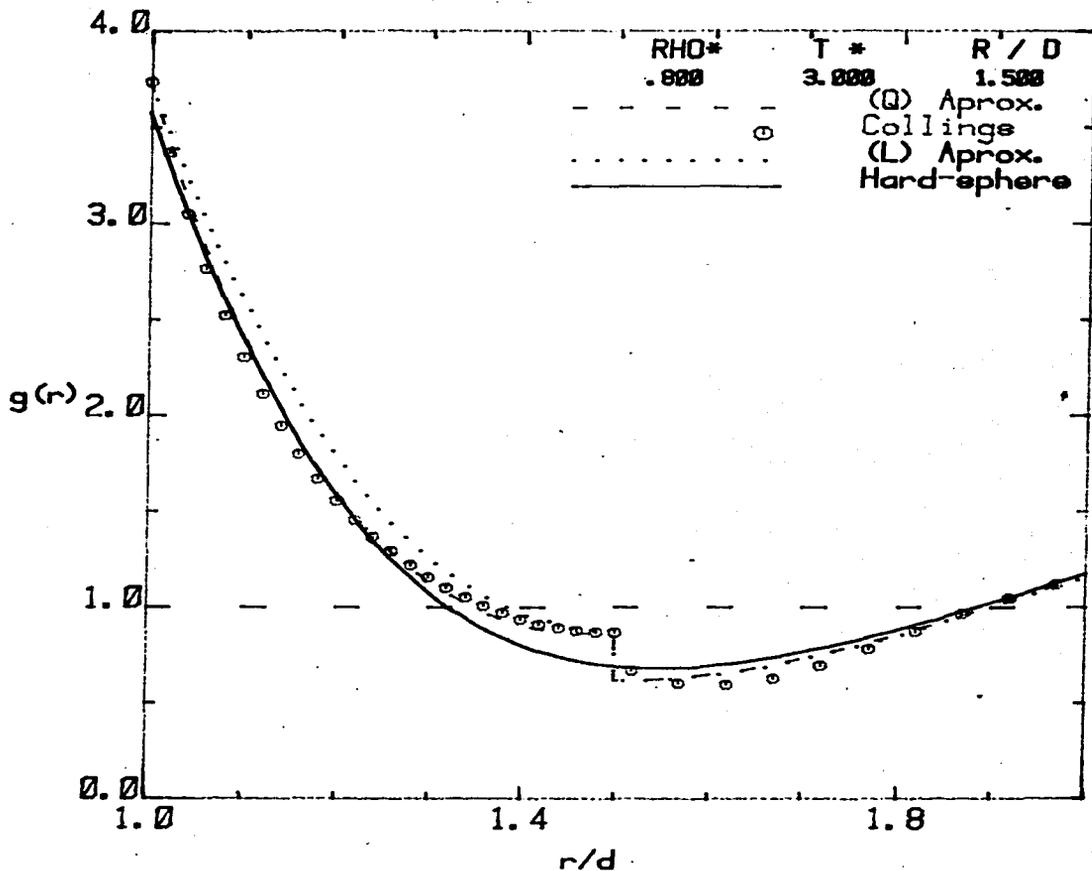


Fig. 15 Comparación de  $g_{PC}(r)$  en las aproximaciones lineal (.....) y cuadrática (---) con los datos de simulaciones de DM (⊙) y MC (⊴), para pozos con  $\lambda = 1.5$  y  $\rho^* = 0.8$  y  $T^* = 3$ . Se incluye también la  $g_{HD}(r)$  (—) a la misma densidad. El valor en  $\lambda$  se tomó de los datos DM.

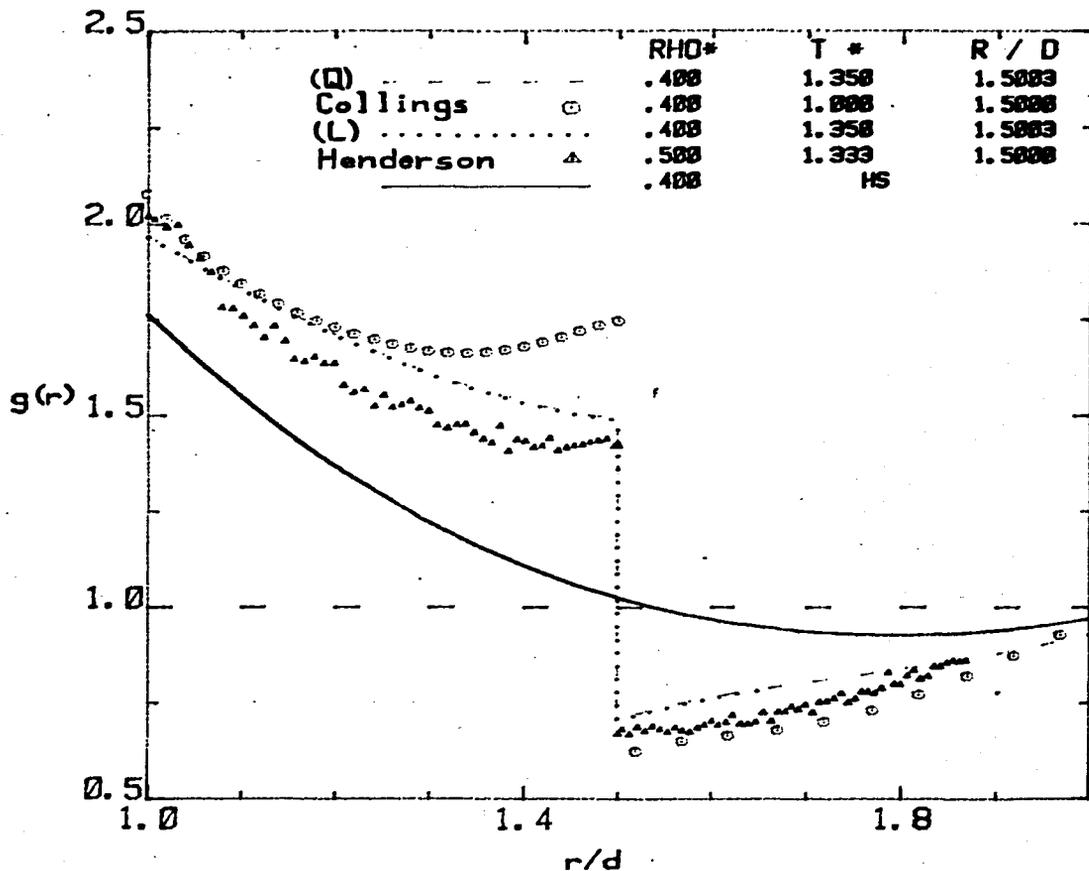
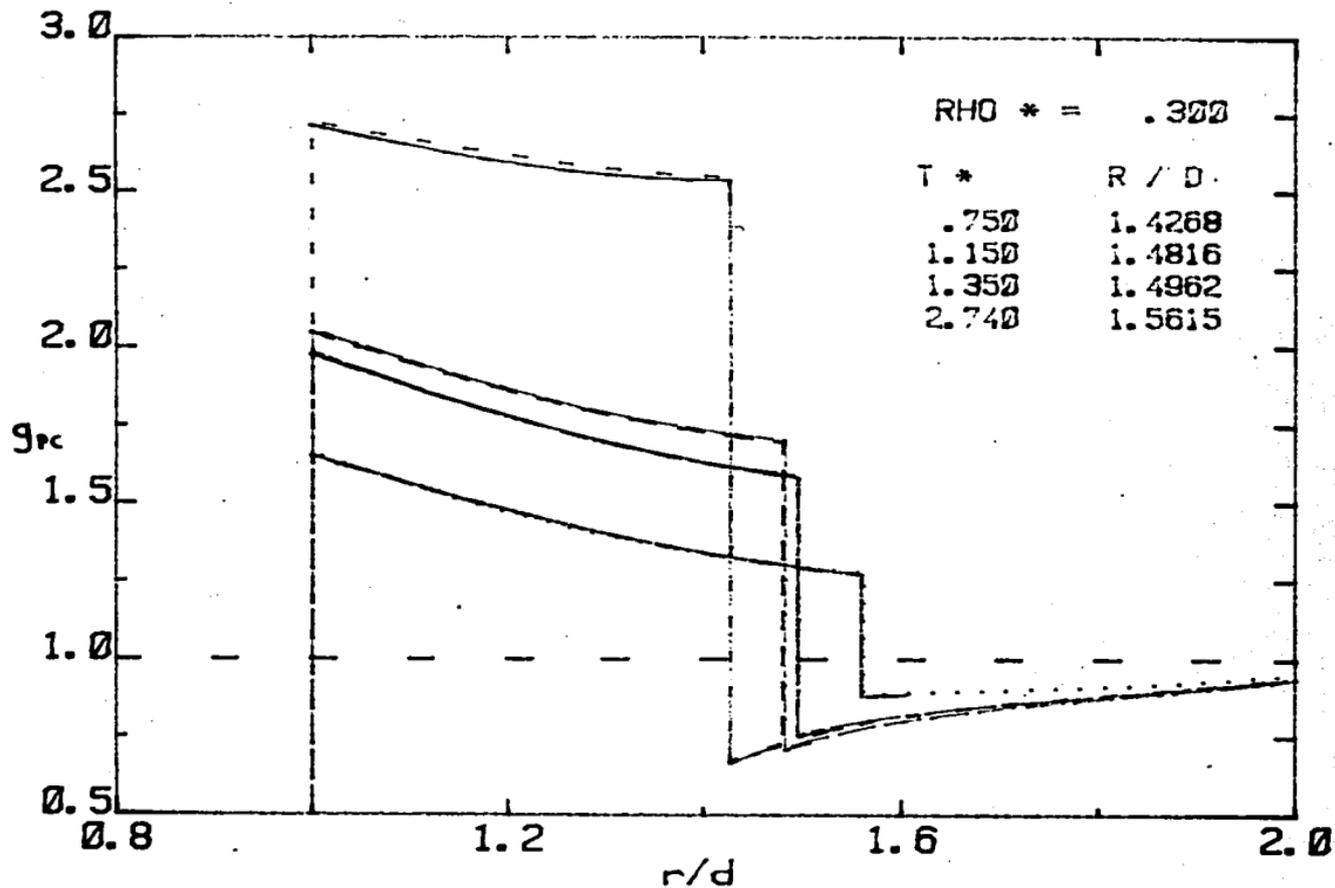


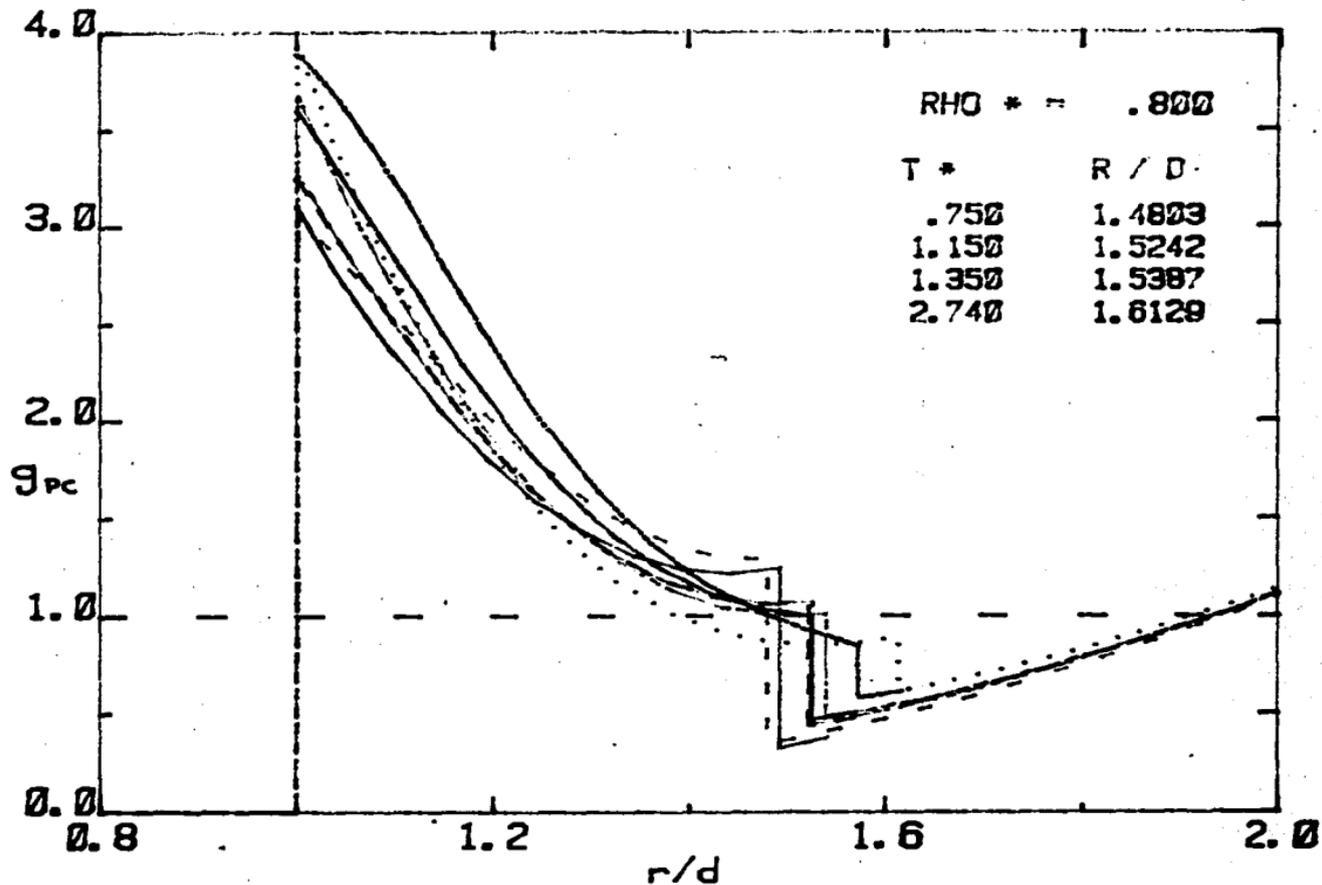
Fig. 16 Comparación de  $g_{pc}(r)$  en las aproximaciones lineal (.....) y cuadrática (---) (con  $g_{pc}(\lambda)$  elegido arbitrariamente), para  $\rho^* = 0.4$ ,  $T^* = 1.35$  y  $\lambda = 1.5003$  con la  $g_{sp}(r)$  (—) a la misma densidad y con los datos de simulaciones de DM (O) para  $\rho^* = 0.4$ ,  $T^* = 1.0$  y  $\lambda = 1.5$  y de MC (Δ) para  $\rho^* = 0.5$  y  $T^* = 1.333$ .

Fig. 17 Igual que en la Fig. 4 pero para  $\rho^* = 0.3$ .



Radial distribution function  $g(r)$  for a SW system

Fig. 18 Igual que en la Fig. 4 pero para  $\rho^* = 0.8$ .



Radial distribution function  $g(r)$  for a SW system

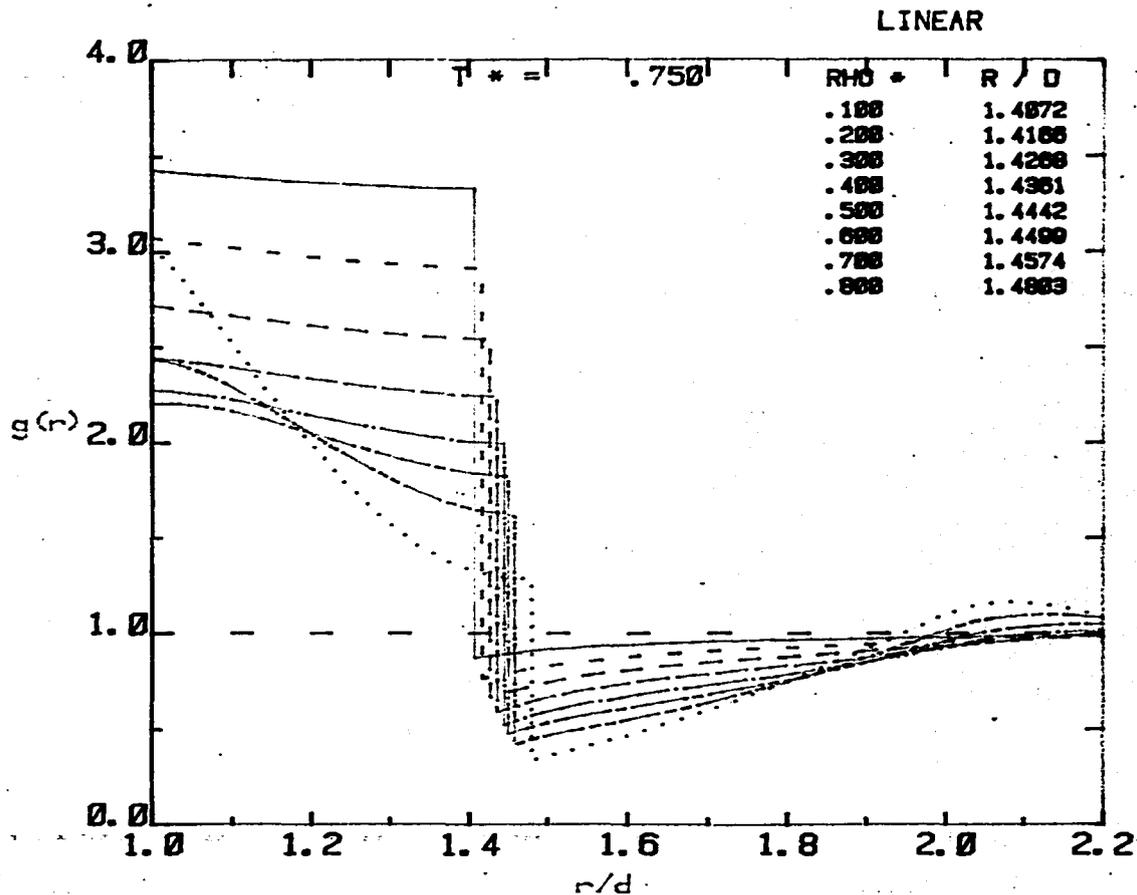


Fig. 19 Comportamiento con la densidad de  $g_{pc}(r)$  obtenida con la IL para  $T^* = 0.75$ .

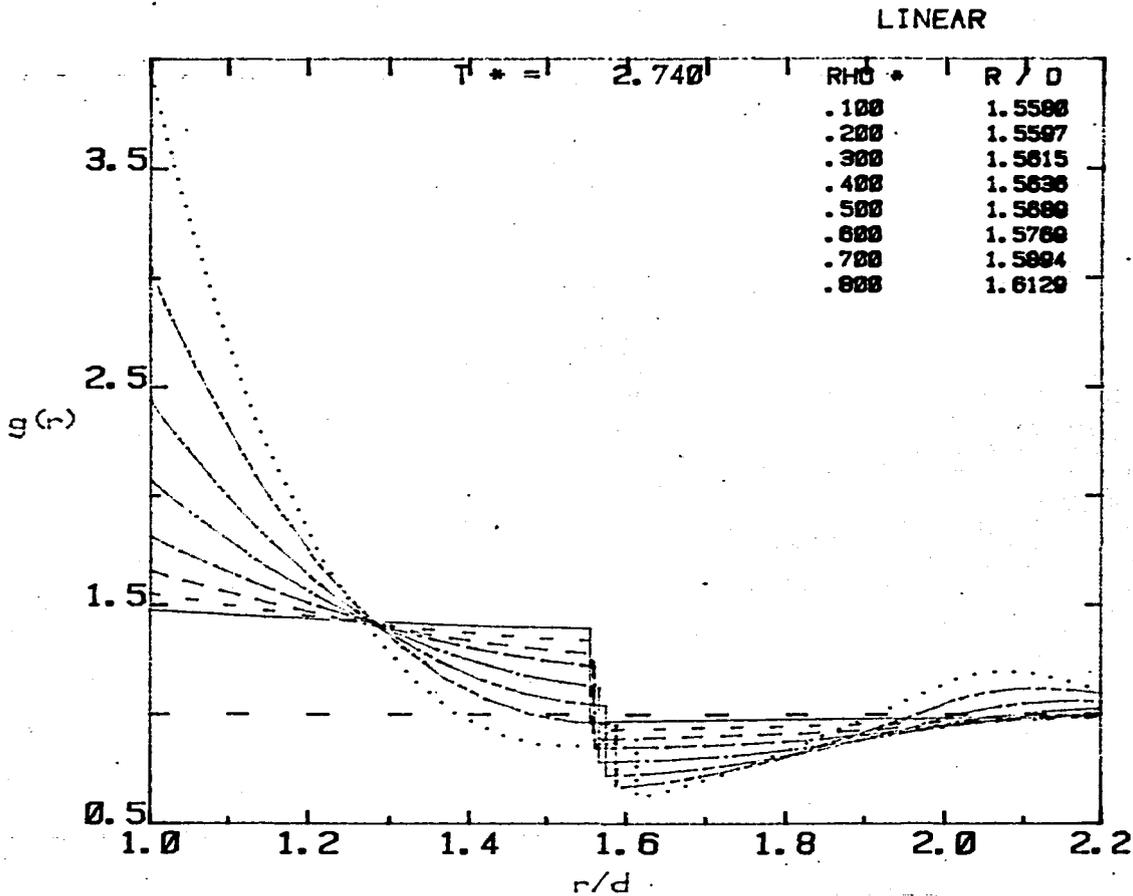


Fig. 20 Igual que en la Fig. 19 pero para  $T^* = 2.74$ .

LINEAR

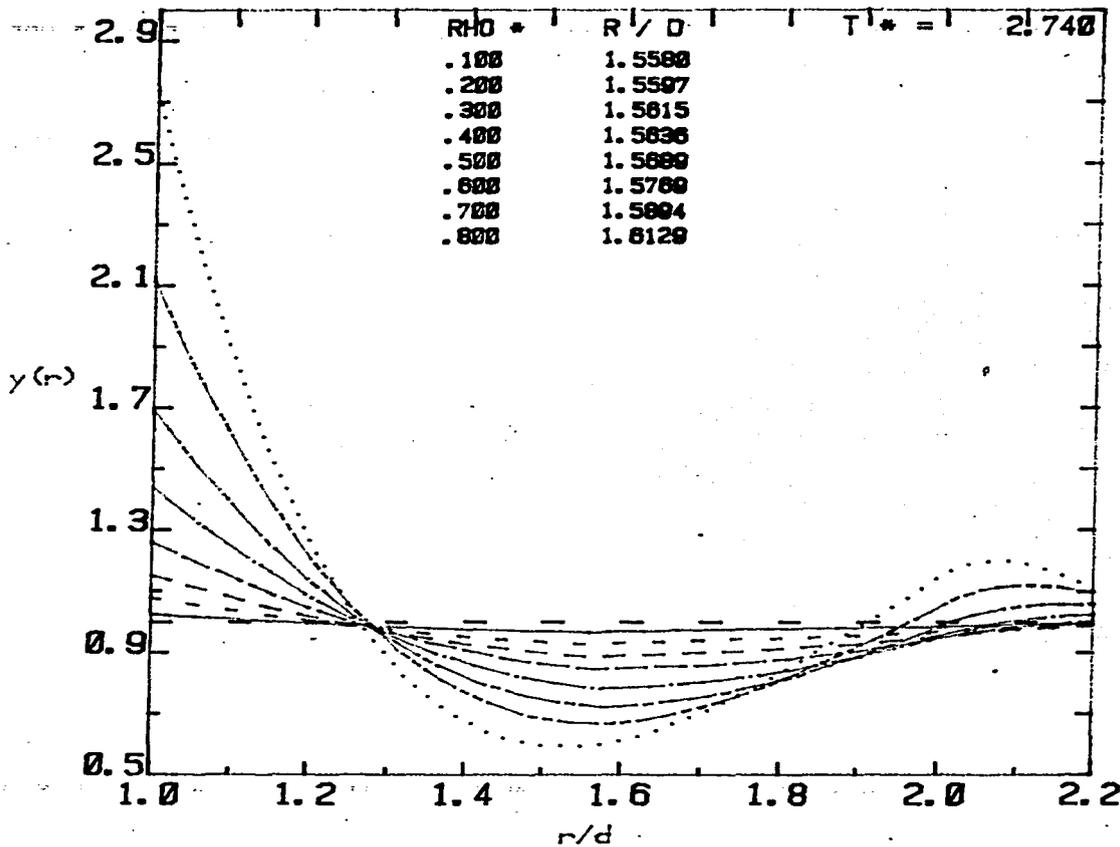


Fig. 21 Comportamiento con  $r$  y  $\rho^*$  de  $y_{pc}(r)$  obtenida con la IL para  $T^* = 2.74$ .

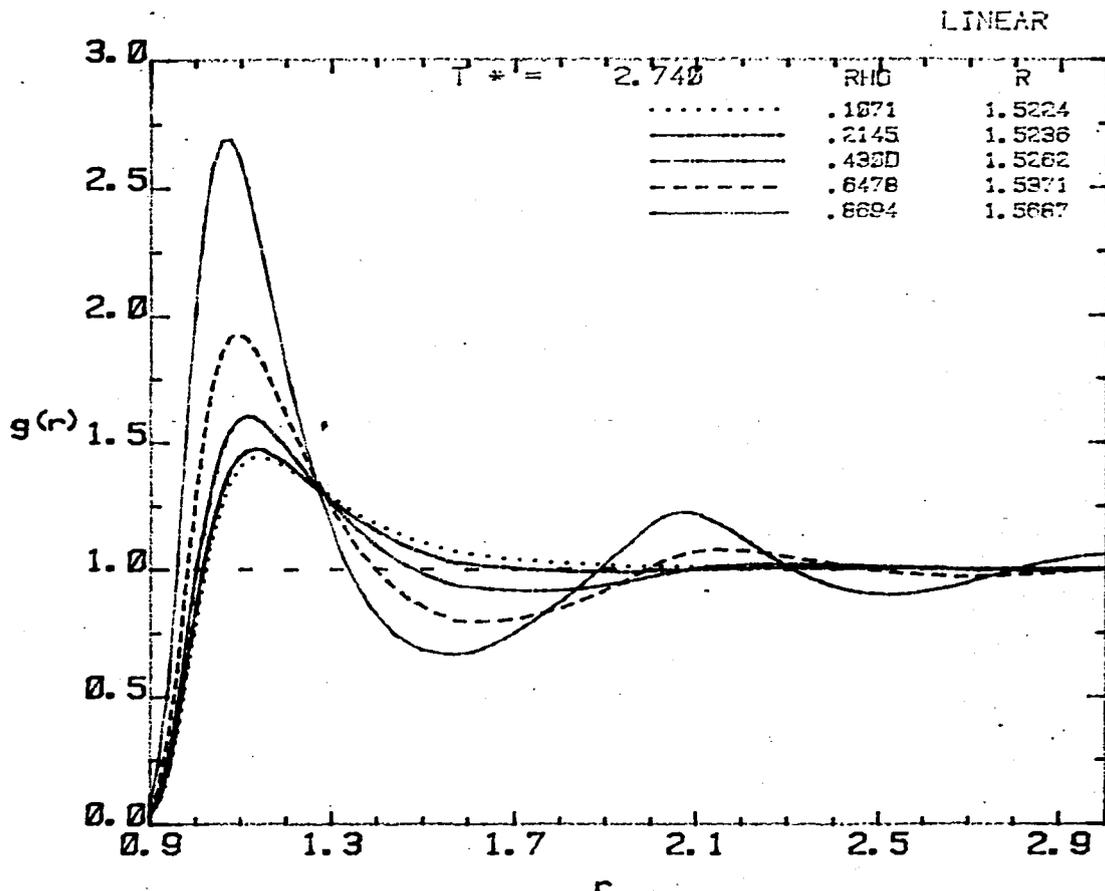


Fig. 22 Comportamiento con la densidad de la función de distribución radial del sistema LJ obtenida aplicando [43] a la función  $\gamma_{pc}(r)$  que se muestra en la Fig. 21 para  $T^* = 2.74$ .

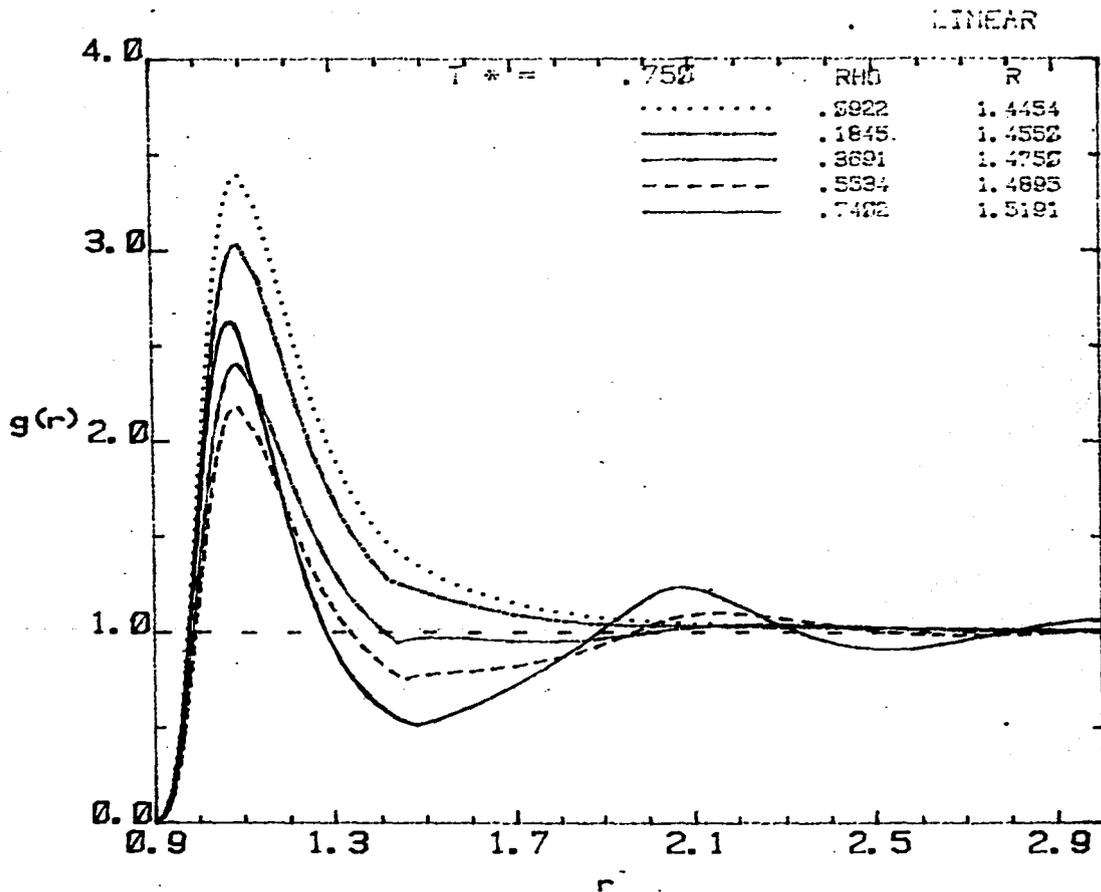


Fig. 23 La función de distribución radial del sistema LJ obtenida usando [43], en donde  $y_{pc}(r) = e^{-\beta u_{pc}(r)}$  y la  $g_{pc}(r)$  mostrada en la Fig. 19 para  $T^* = 0.75$ .

LINEAR

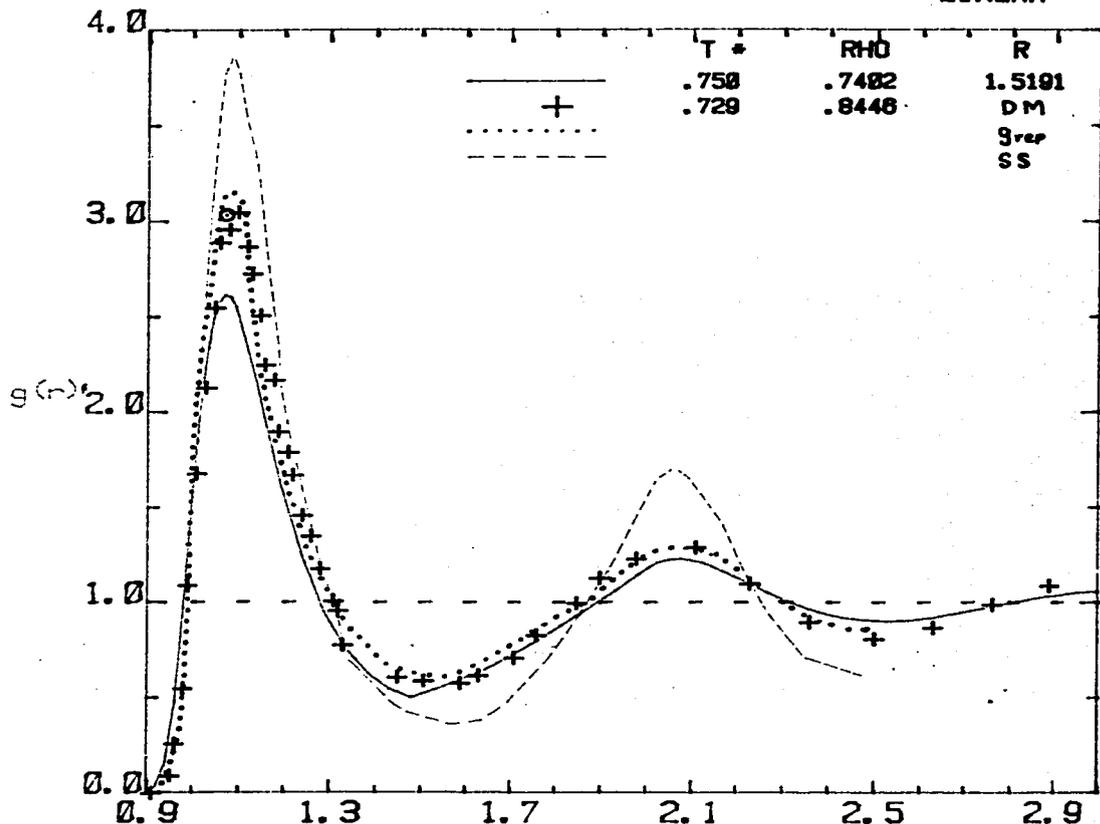


Fig. 24 Comparación de  $g(r)$  obtenida de la IL para  $T^* = 0.75$  y  $\rho = 0.7402$  (—) con resultados de DM (+), de la TP para un sistema de referencia repulsivo con el diámetro de esfera dura  $d_{wca}$  (· · · ·) y con resultados obtenidos usando la aproximación de superposición y el criterio de la presión para el diámetro de esfera dura (- - -). Todos estos resultados son para  $T^* = 0.729$  y  $\rho = 0.8446$ . El punto (⊙) corresponde a la extrapolación de la TPPC a esta densidad...

## LINEAR

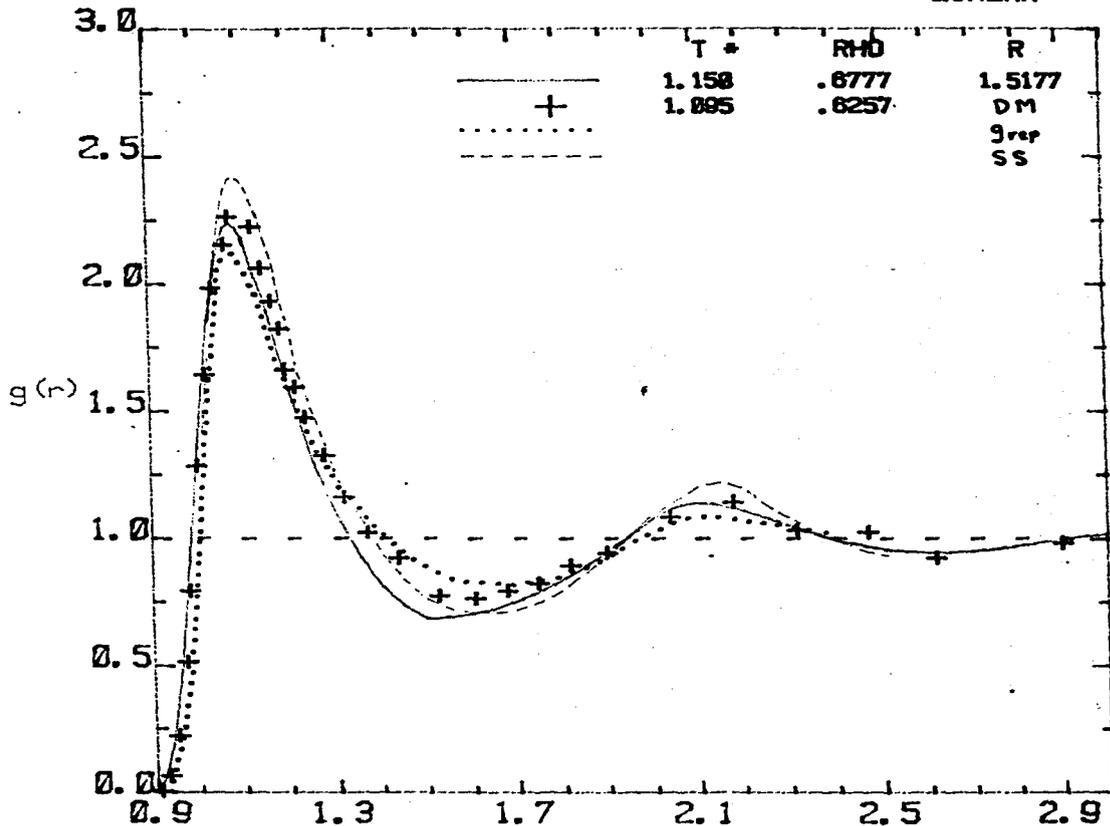


Fig. 25 Resultados de la TPPC para  $g(r)$  con la IL para  $T^* = 1.15$  y  $\rho = 0.6777$ : (—) comparados con datos de DM (-+), resultados de la  $g(r)$  de sistema de referencia repulsivo con el diámetro de Barker y Henderson y con resultados obtenidos usando una aproximación de superposición simplificada. Estos resultados fueron obtenidos para  $T^* = 1.095$  y  $\rho = 0.6257$ .

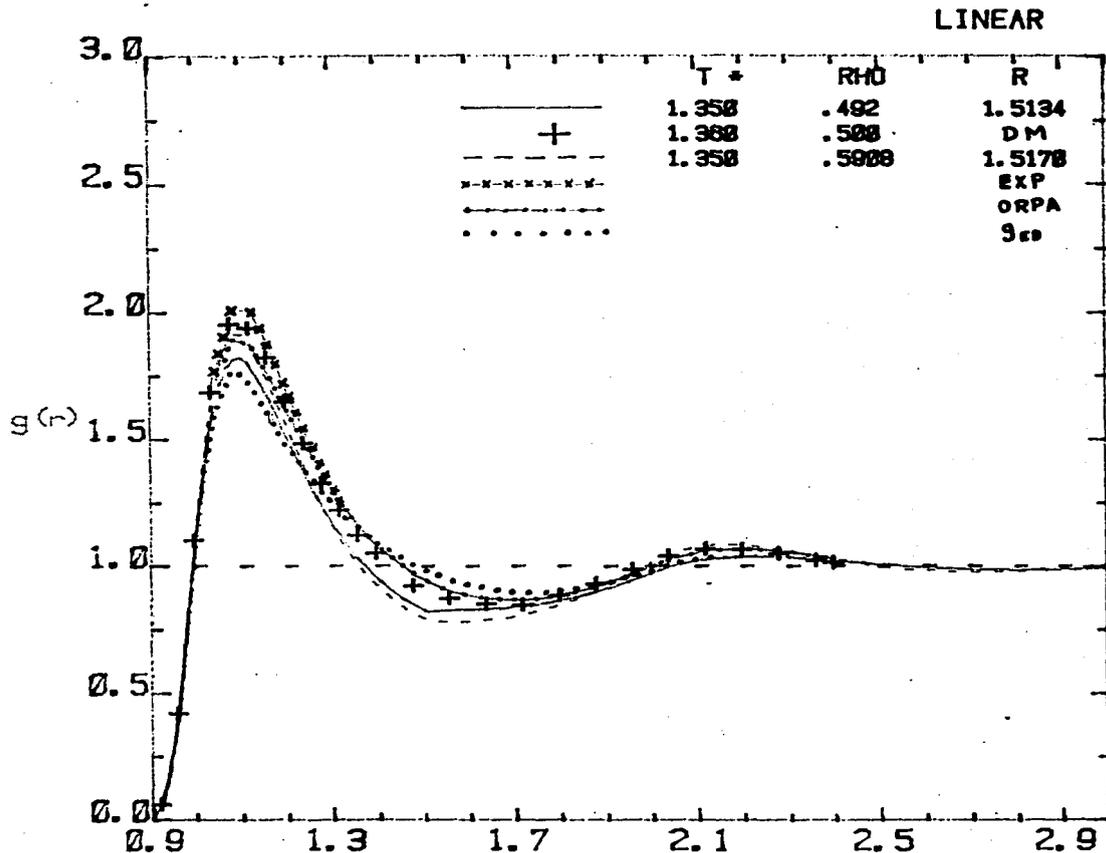


Fig. -26 Comparación de los resultados de  $g(r)$  con la IL para  $T^* = 1.35$  y  $\rho = 0.492$  (—) y para  $\rho = 0.5908$  a la misma temperatura (---), con los datos de DM (+), resultados de la TPED con el diámetro  $d_{wca}$  (.....), resultados de la solución de ecuaciones integrales en las aproximaciones ORPA (o-o-o-o-o) y EXP (x-x-x-x-x) para  $T^* = 1.36$  y  $\rho = 0.5$ .

# Excess Free Energy for a Lennard-Jones system

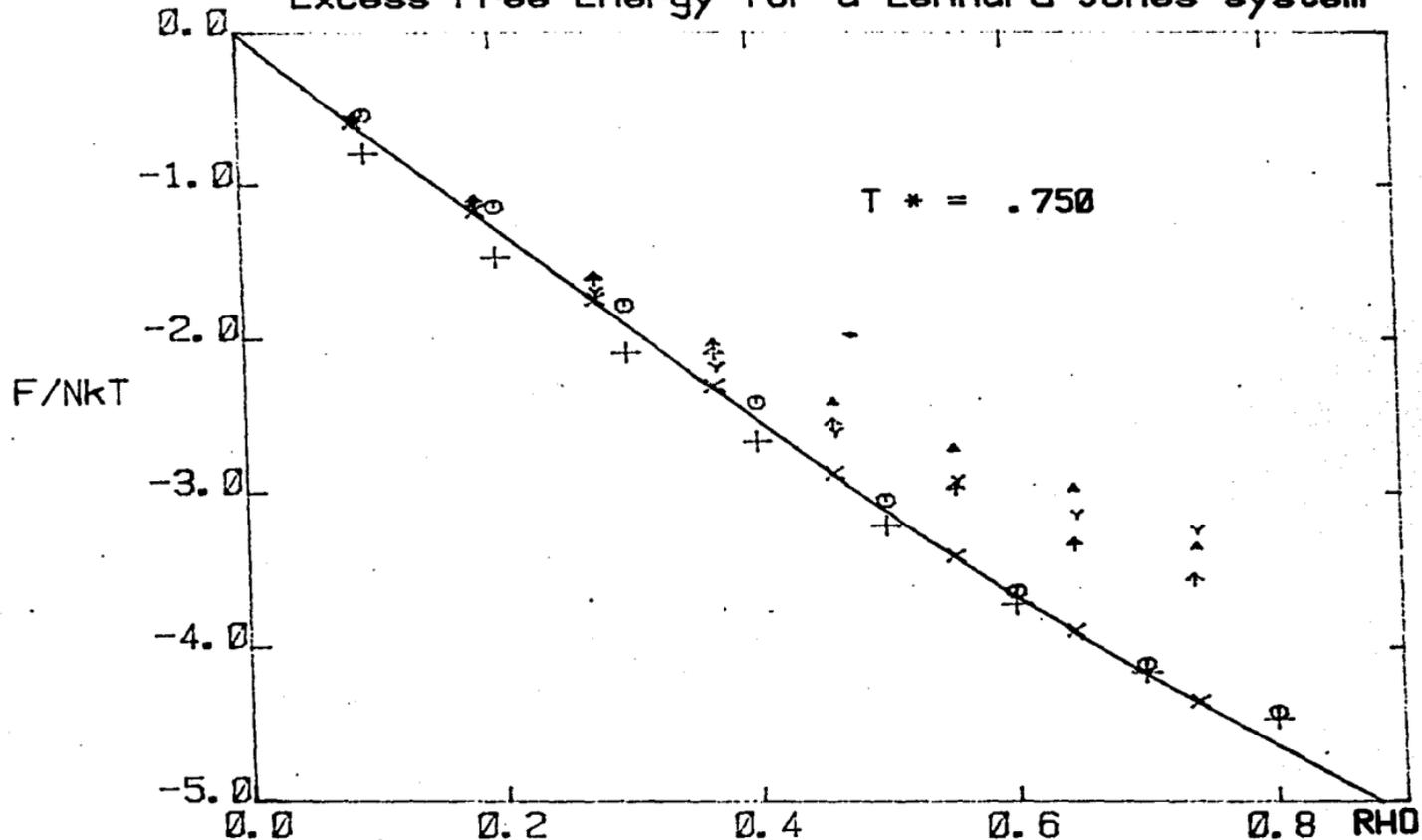


Fig. 27 F (de exceso respecto al gas ideal) vs.  $\rho$  para  $T^* = 0.75$ .  
 (+) datos de MC, (O) resultados de VW; resultados de TPPC:  
 (x) blip con la IL, (up arrow) blip en el límite  $\rho \rightarrow 0$ , (down arrow)  
 blip con la expresión de PR, y (Y) alfa a 2o. orden.

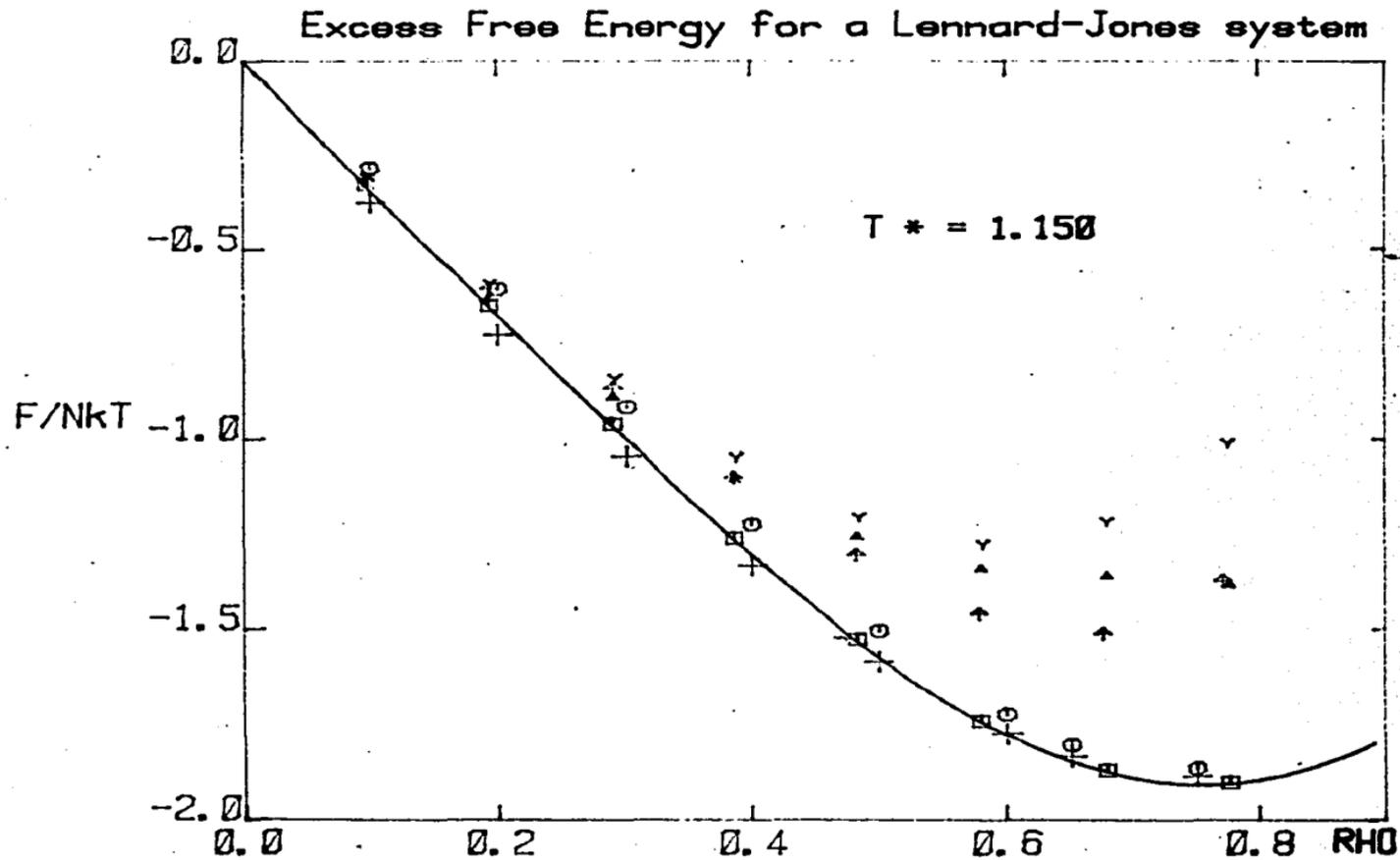


Fig. 28 Igual que en la Fig. 27 pero para  $T^* = 1.15$  y usando la representación de IC para  $g_{pc}$ .

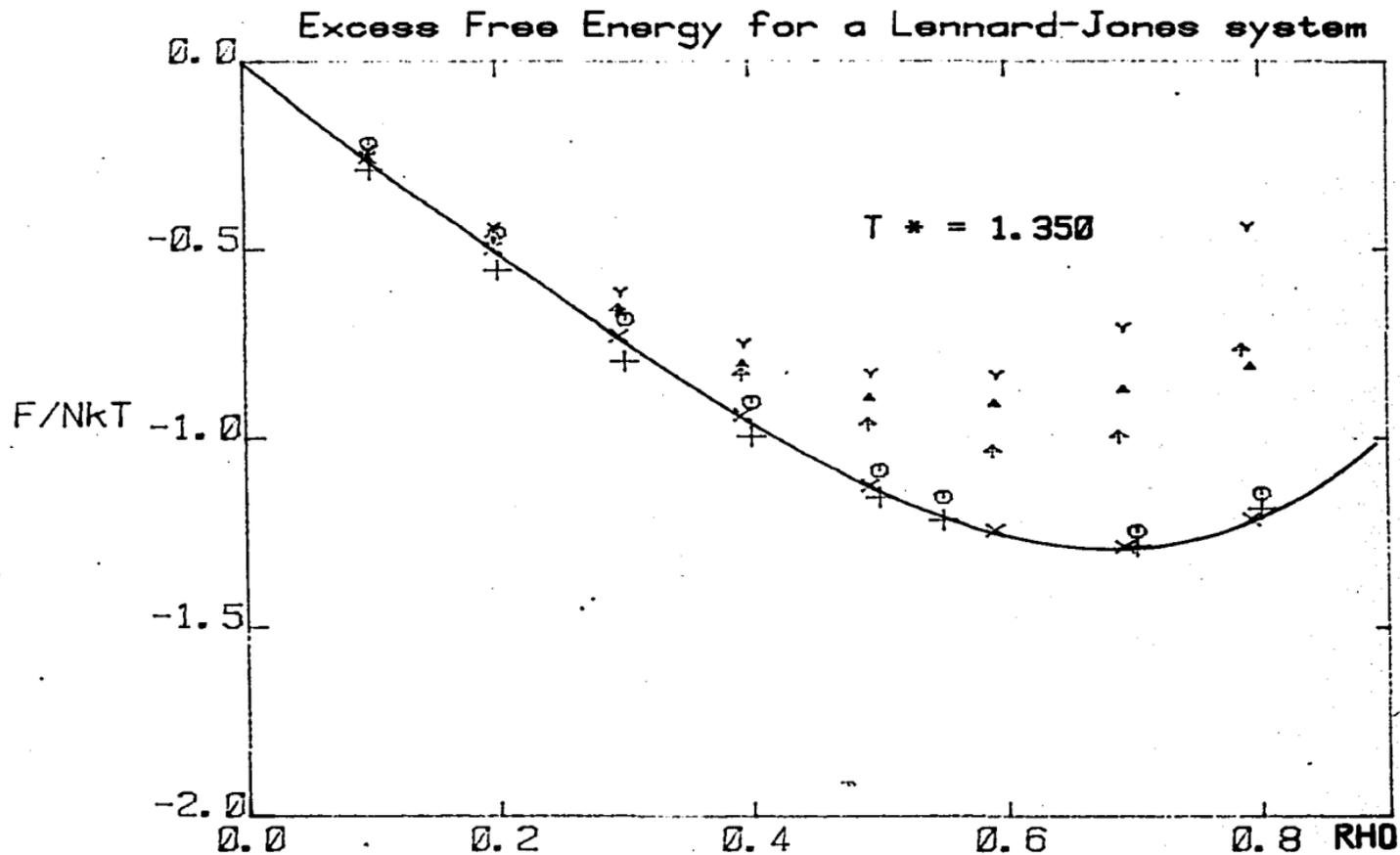


Fig. 29 Igual que en la Fig. 27 pero para  $T^* = 1.35$ .

# Excess Free Energy for a Lennard-Jones system

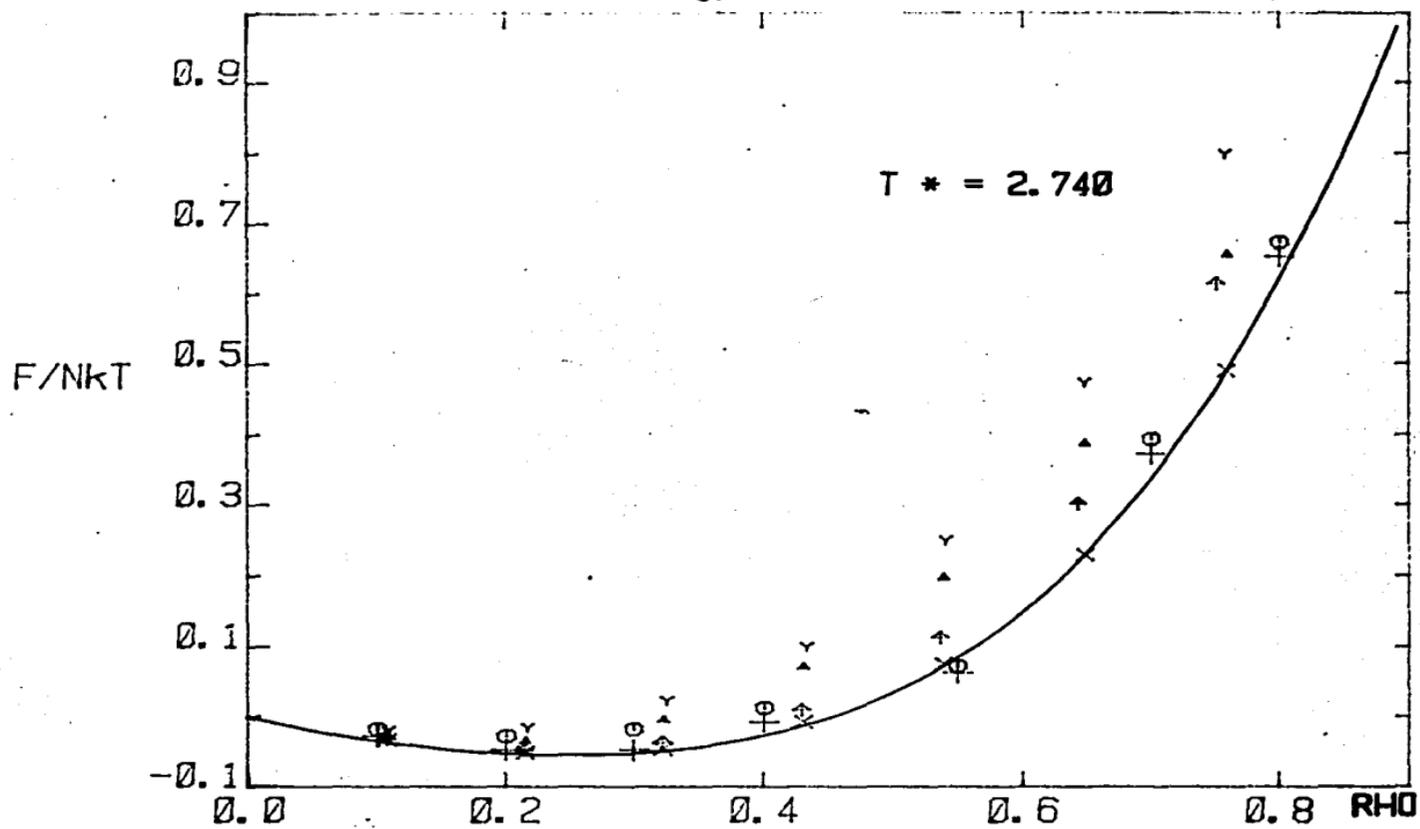


Fig. 30 Igual que en la Fig. 27 pero para  $T^* = 2.74$ .

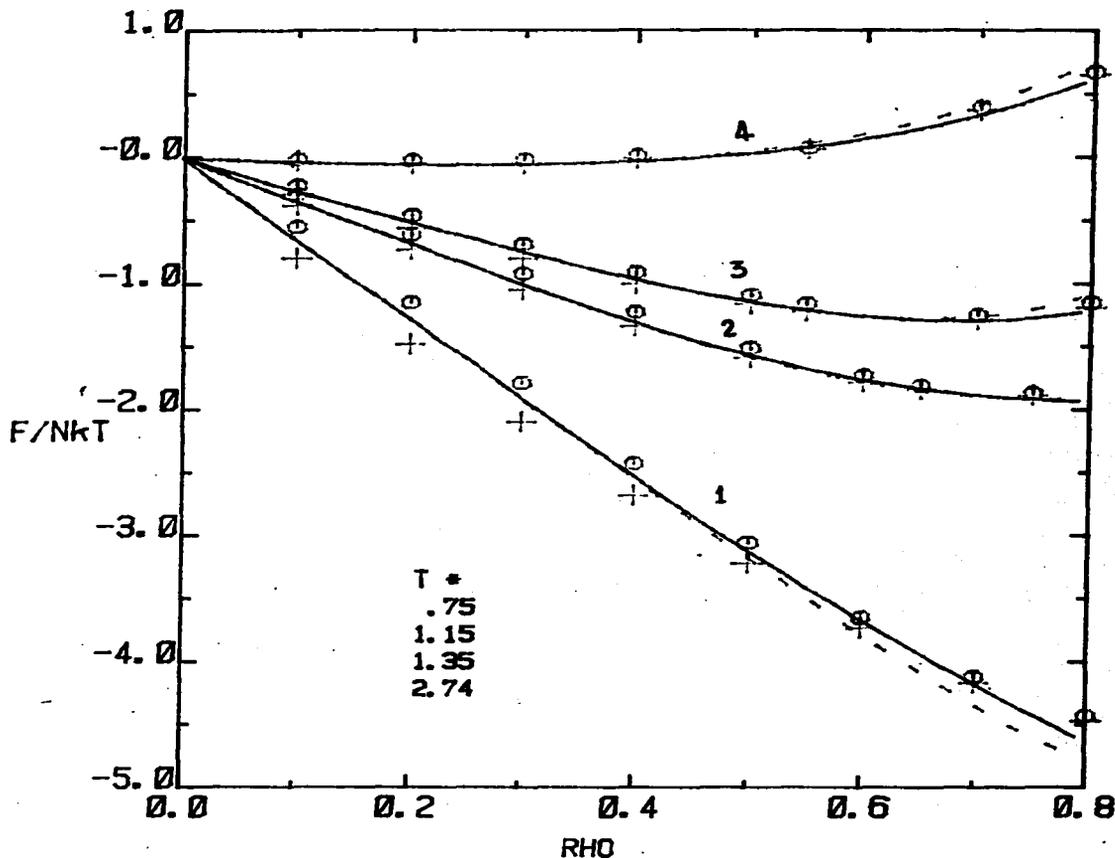


Fig. 31 Comparación predicciones de  $F$  de exceso obtenidas en la TPPC usando la IL (—) y la IC (---) a las temperaturas (1) = 0.75, (2) = 1.15, (3) = 1.35 y (4) = 2.74. Las (+) corresponden a los datos de MC y las (O) son los resultados de la teoría de VW.

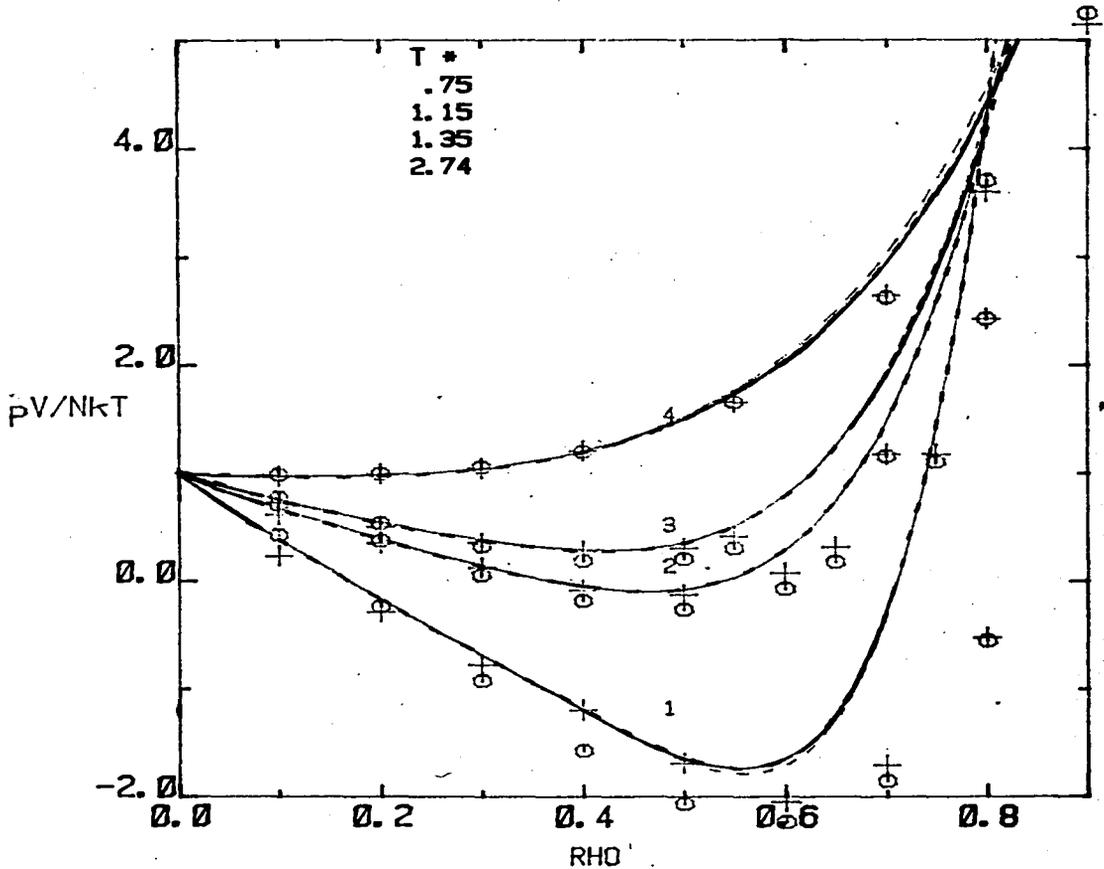


Fig. 32 El factor de compresibilidad  $Z_{OC}$  derivado de los resultados de la Fig. 31. Los símbolos tienen el mismo significado que en esta figura.

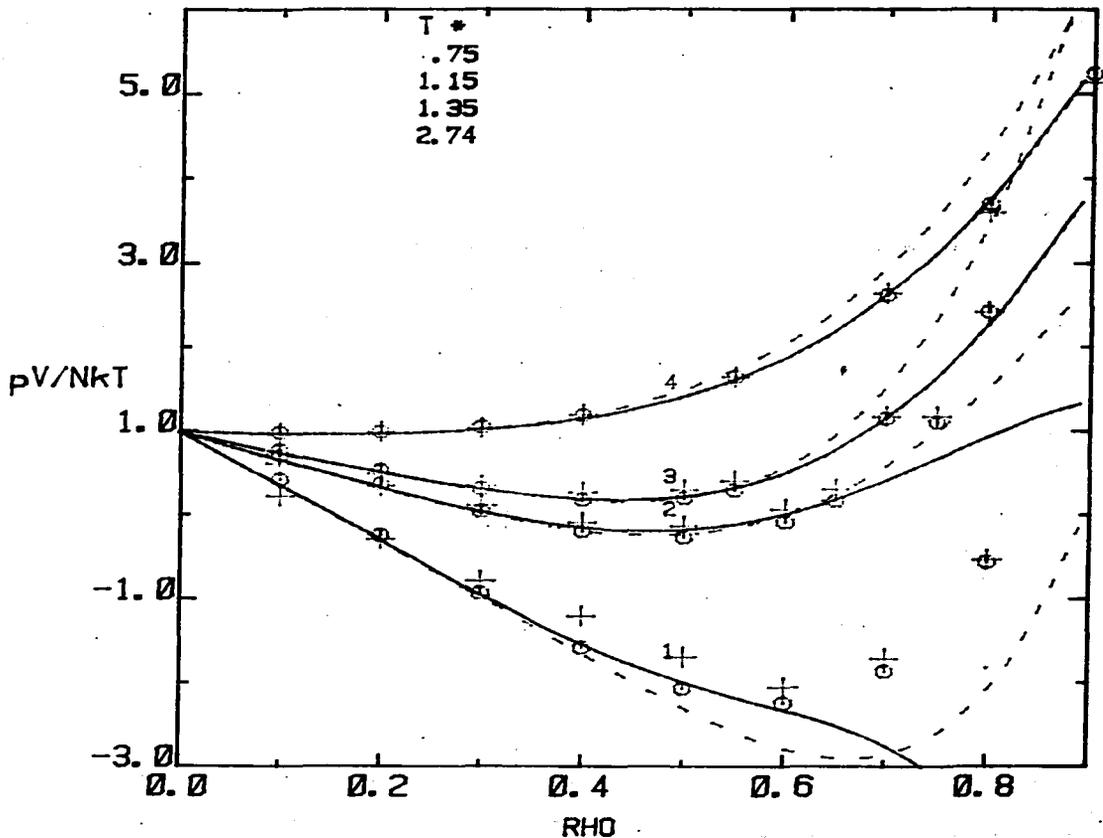


Fig. 33. El factor de compresibilidad del sistema LJ obtenido de [44], para los mismos estados termodinámicos de la Fig. 31. Los símbolos representan lo mismo que en esa figura.

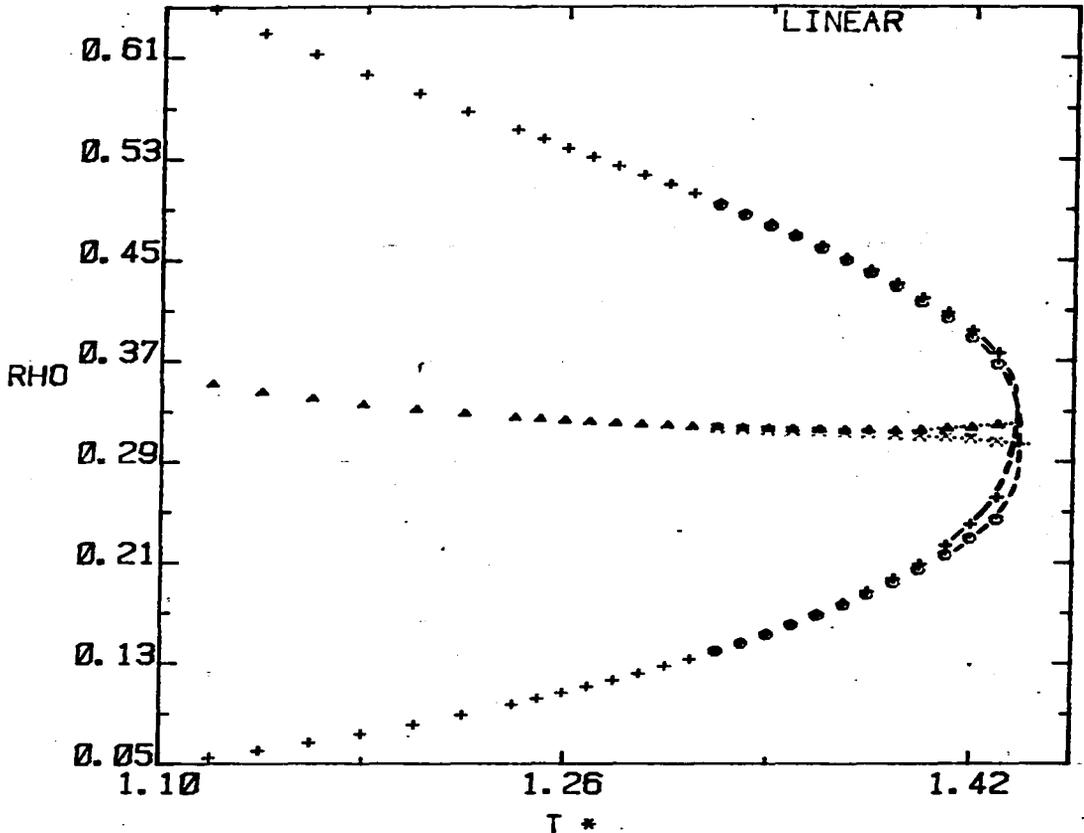


Fig. 34a La curva de la densidad ortobárica para el sistema LJ con la IL. Los (+) representan los resultados obtenidos usando [40] y [44] para F y Z, con interpolación en  $\lambda$ , los ( $\Delta$ ) son sus diámetros rectilíneos, las ( $\odot$ ) corresponden a la solución de [45 a,b] obtenida de los ajustes polinomiales y (X) son los diámetros rectilíneos correspondientes.

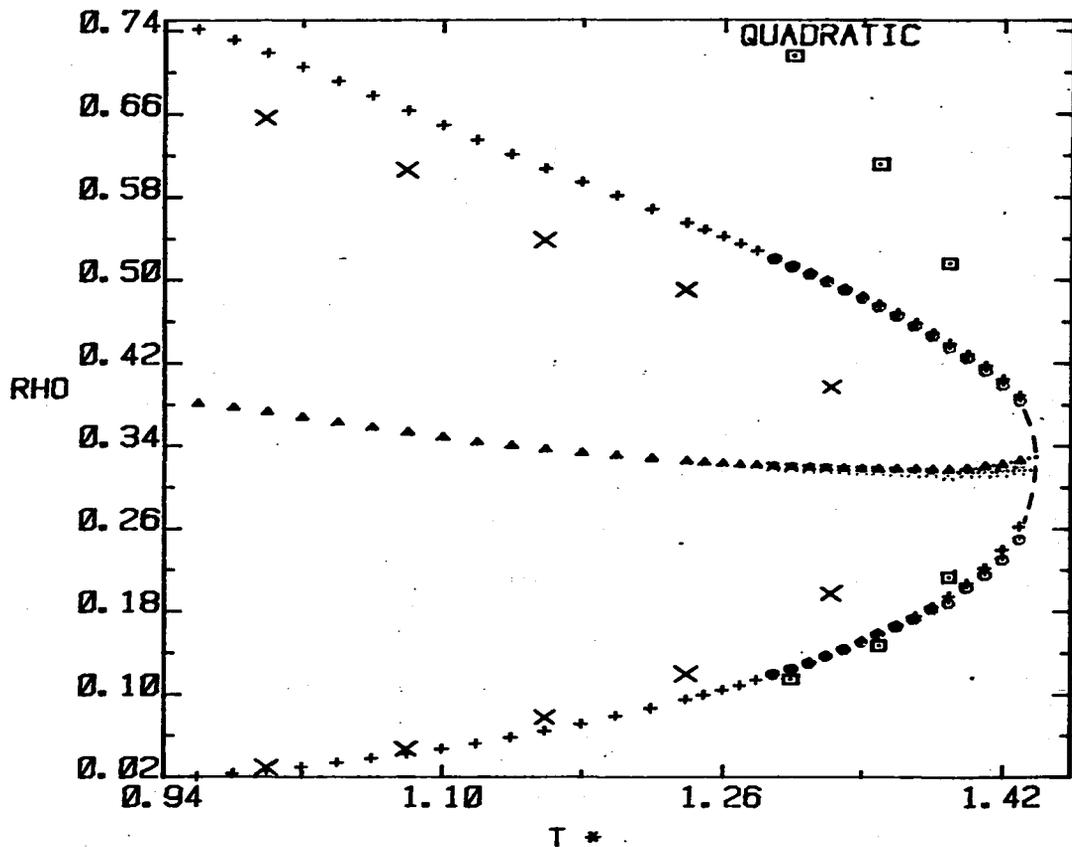


Fig. 34b Igual que en la Fig. 34a pero para la IC. Las (x) son los resultados de Barker y Henderson y los (□) son resultados de Kirkwood et al.

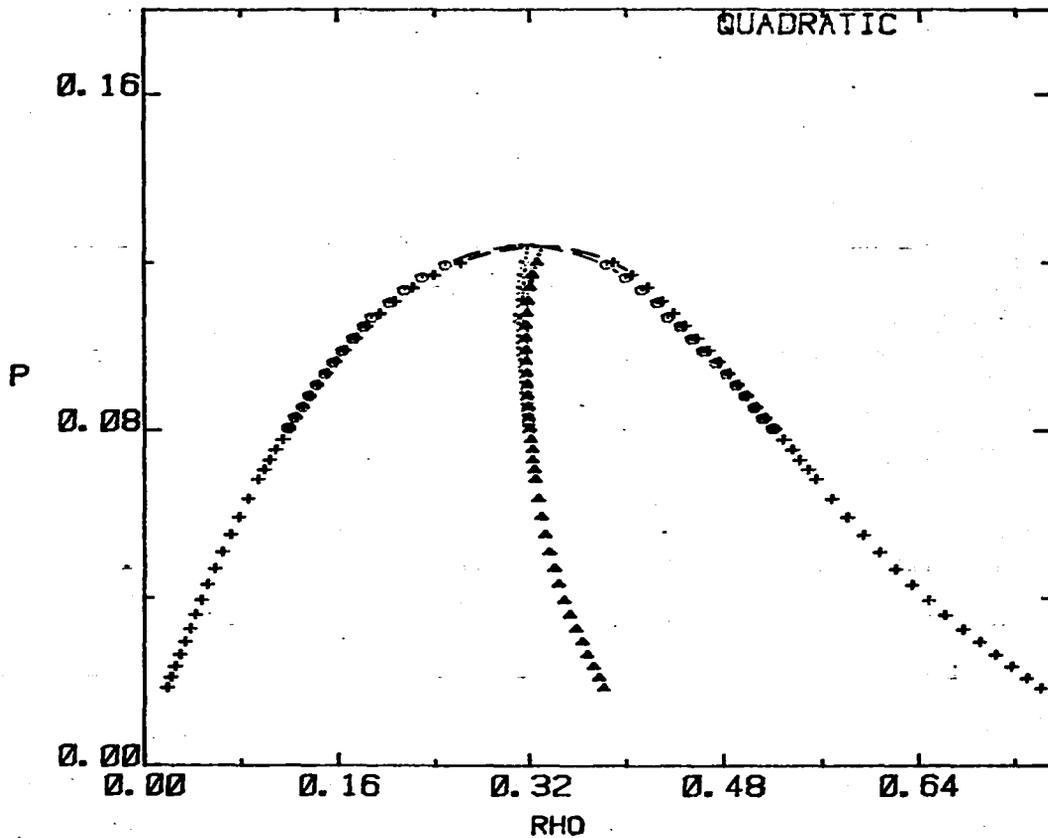


Fig. 35 Curva de coexistencia del sistema LJ obtenida de la TPPC usando la IC. Los símbolos tienen el mismo significado que en la Fig. 34b.

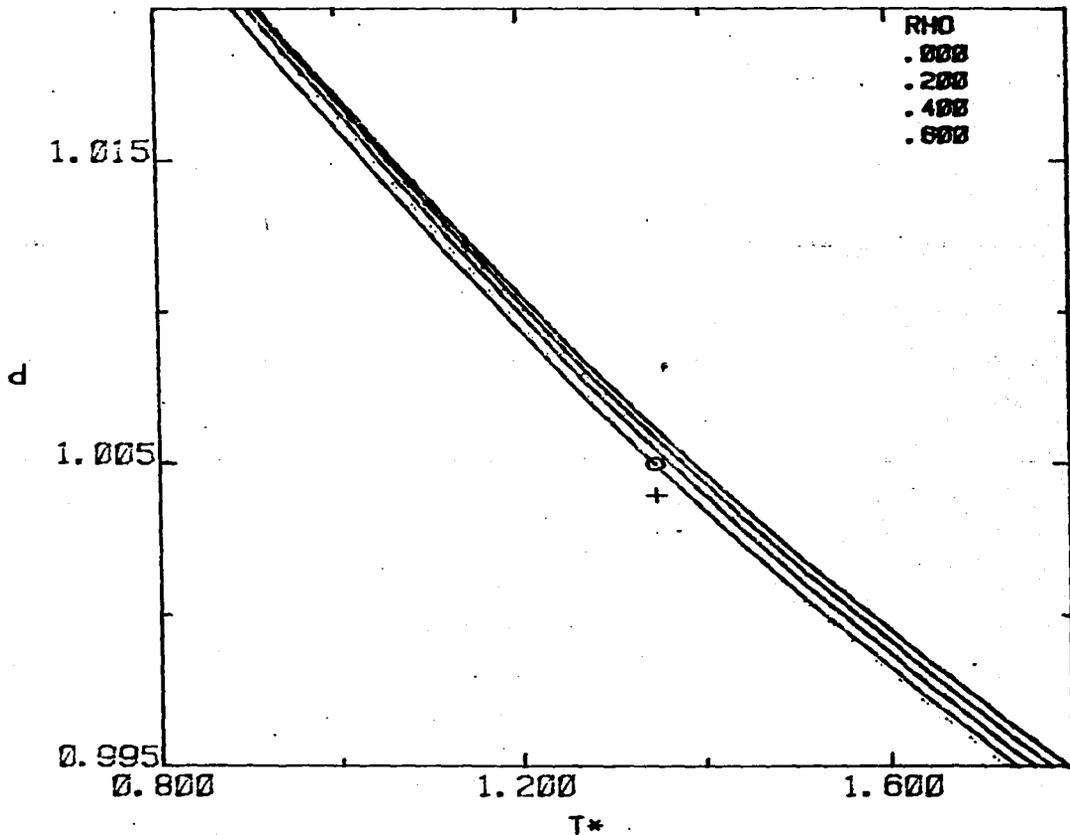


Fig. 36 Dependencia de  $d$  con  $T^*$ , correspondiendo en orden decreciente a  $\rho = 0.0, 0.6 (0.2)$ . (---) IL, (—) IC, ( $\oplus$ ) representa al diámetro  $d_{ca}$  para  $\rho = 0.4$  y la (+) es el diámetro obtenido para el LJ<sup>repulsivo</sup> usando el principio de estados correspondientes a la misma densidad y temperatura.

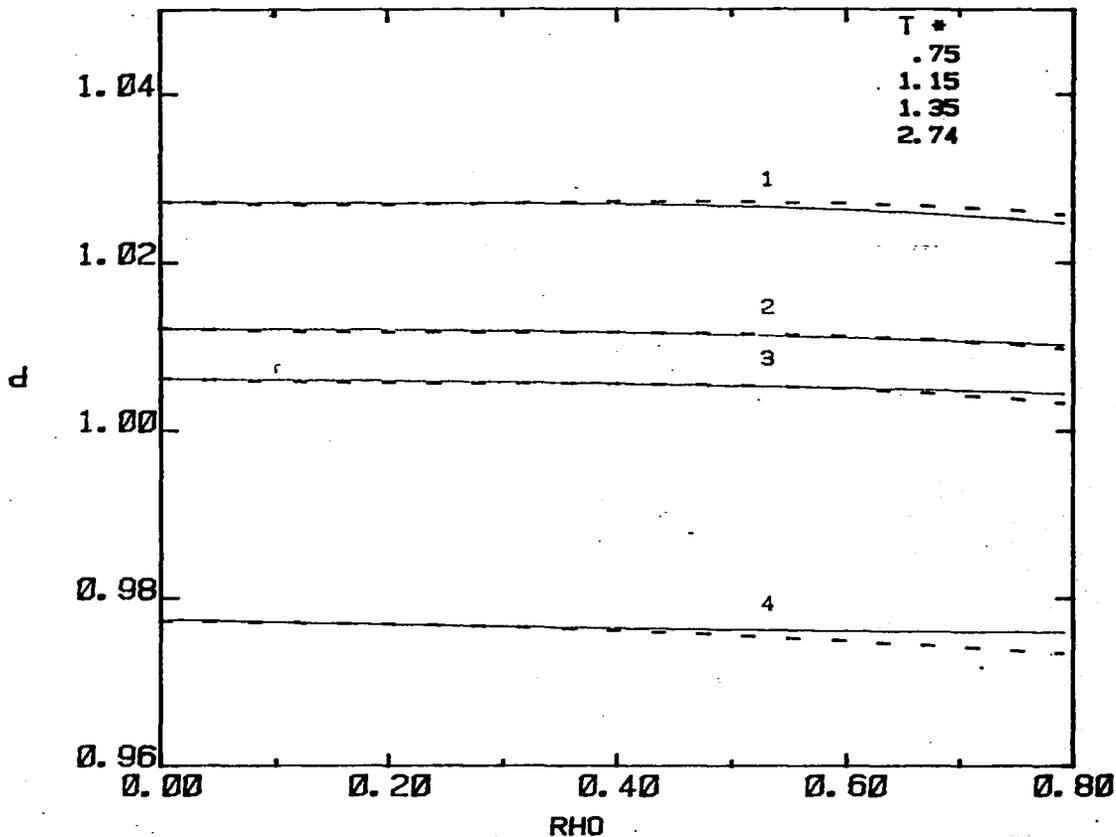


Fig. 37 Dependencia del diámetro efectivo con la densidad a las temperaturas (1) 0.75, (2) 1.15, (3) 1.35 y (4) 2.74. (----) IL y (—) IC.

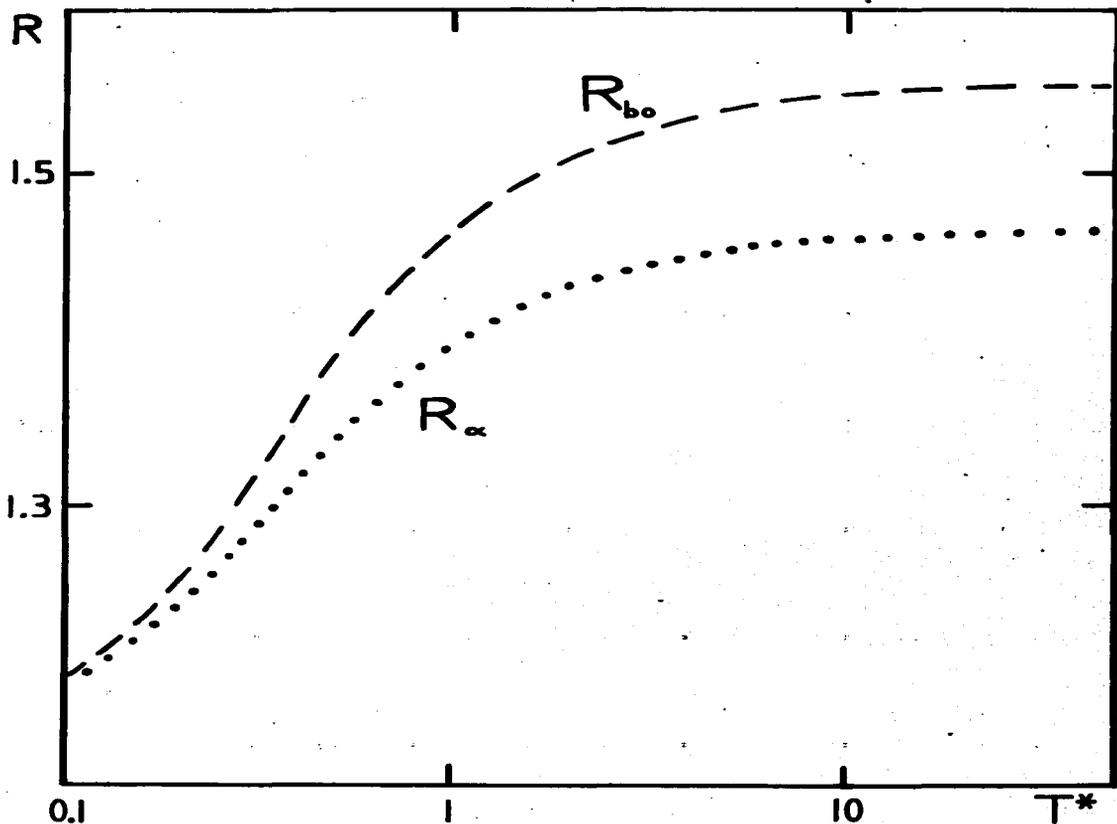


Fig. 38 Dependencia con la temperatura de los alcances  $R_\alpha$  (.....) obtenido con el desarrollo alfa y  $R_{bo}$  (- - -), el límite de baja densidad de la teoría blip.

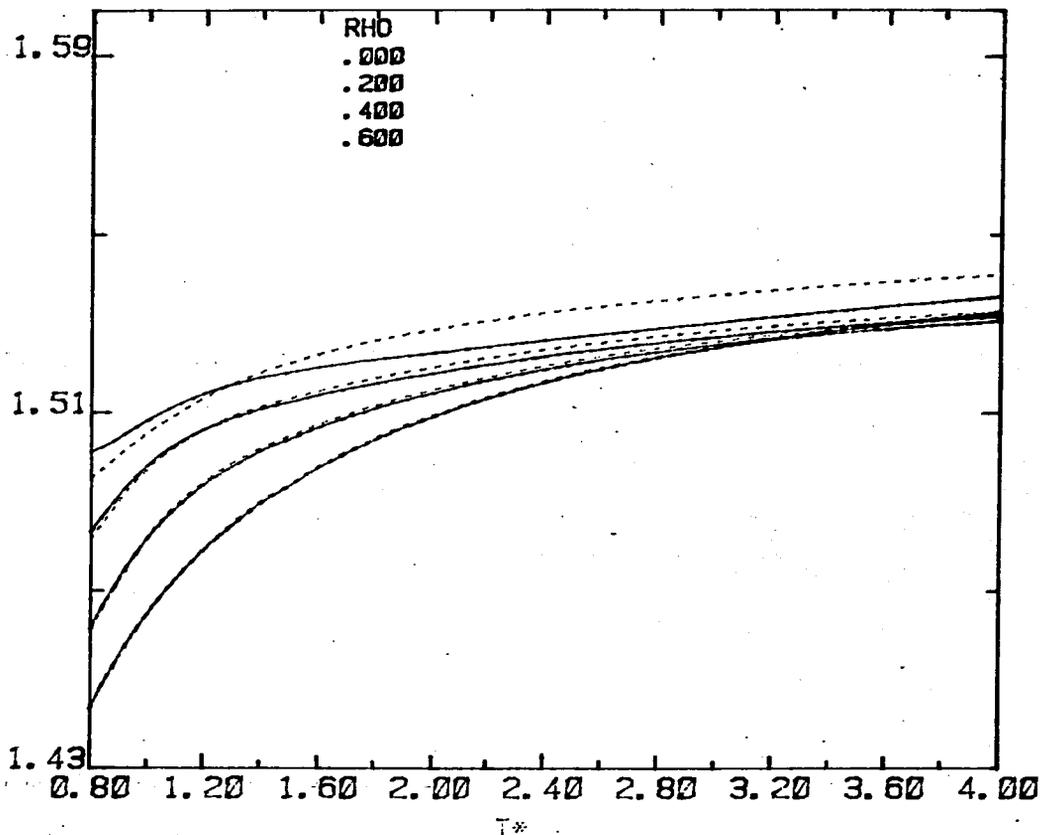


Fig. 39 Dependencia con la temperatura de  $R_D$ , correspondiendo de abajo hacia arriba a las densidades  $\rho = 0, 0,2, 0,4$  y  $0,6$ . La línea (- - -) representa los resultados de la IL y la (—) de la IC.

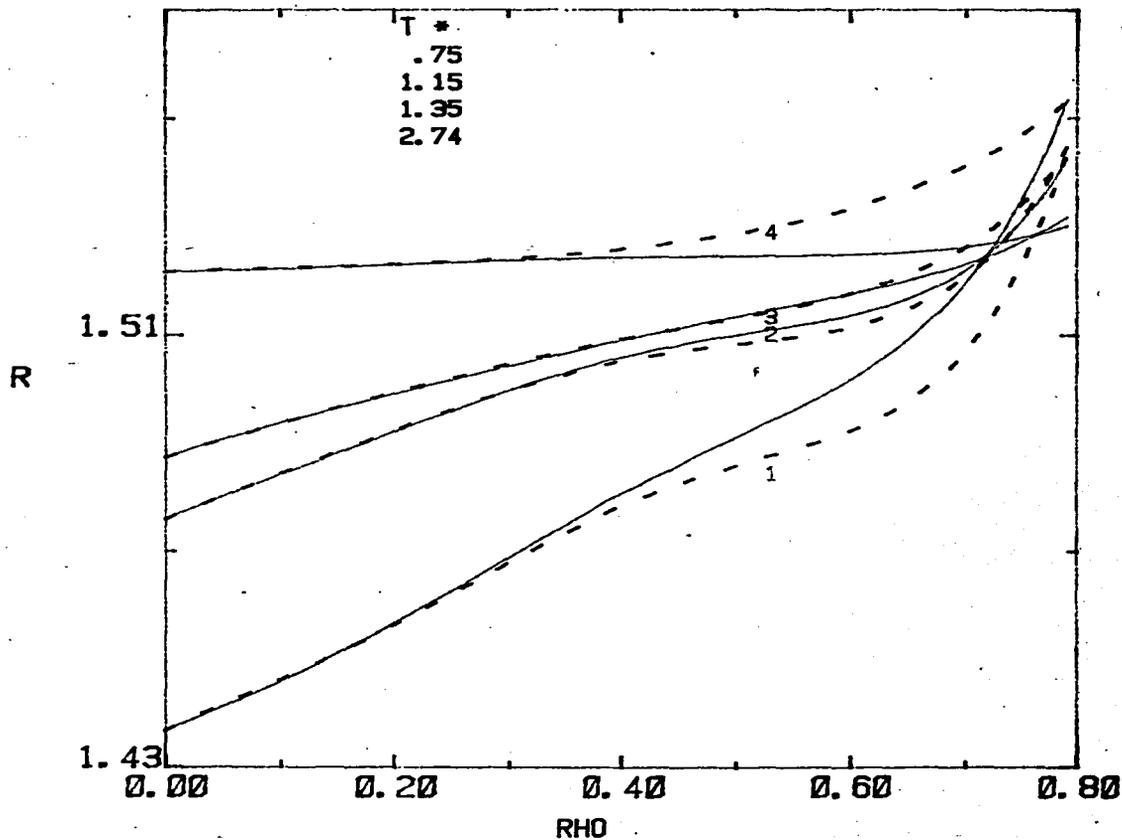


Fig. 40 El alcance  $R_p$  como función de la densidad a las temperaturas (1) 0.75, (2) 1.15, (3) 1.35 y (4) 2.74. (- - -) corresponde a la IL y (—) a la IC.

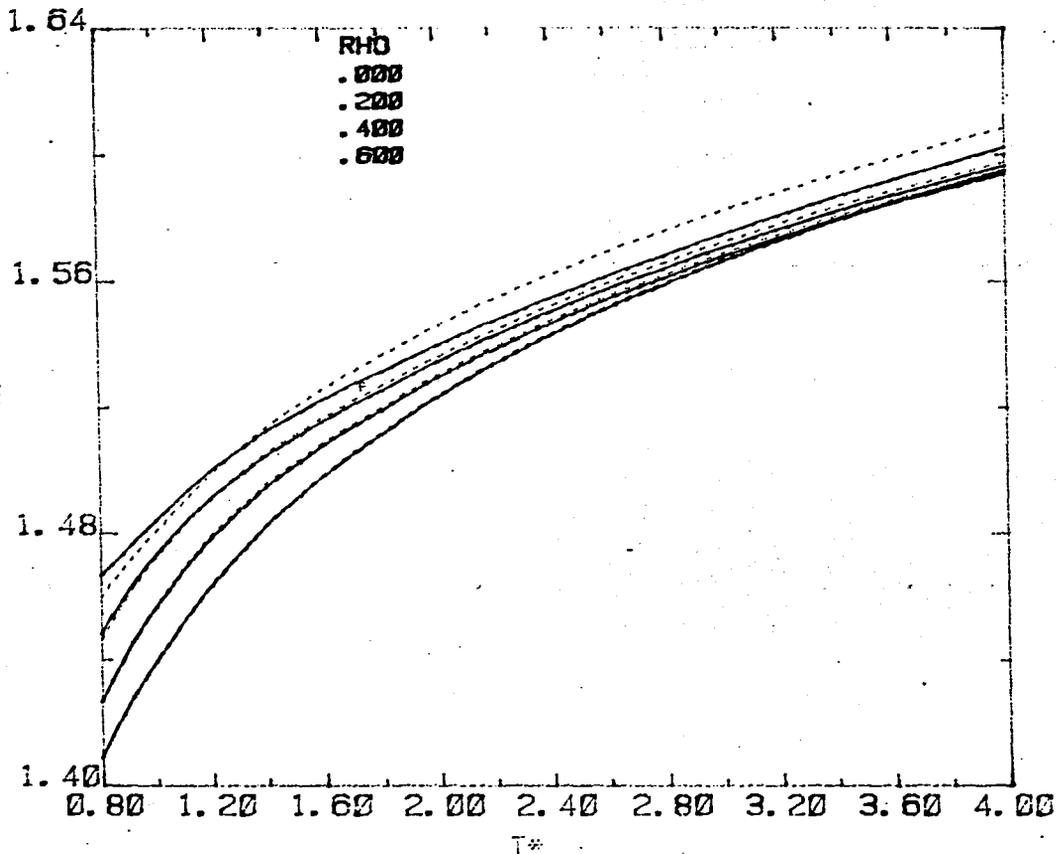


Fig. 41 Dependencia con la temperatura de  $\lambda = R/d$  correspondiendo de abajo hacia arriba a las densidades  $\rho = 0,0, 0,2, 0,4$  y  $0,6$ . La línea (- - -) representa los resultados de la IL y la (—) de la IC.

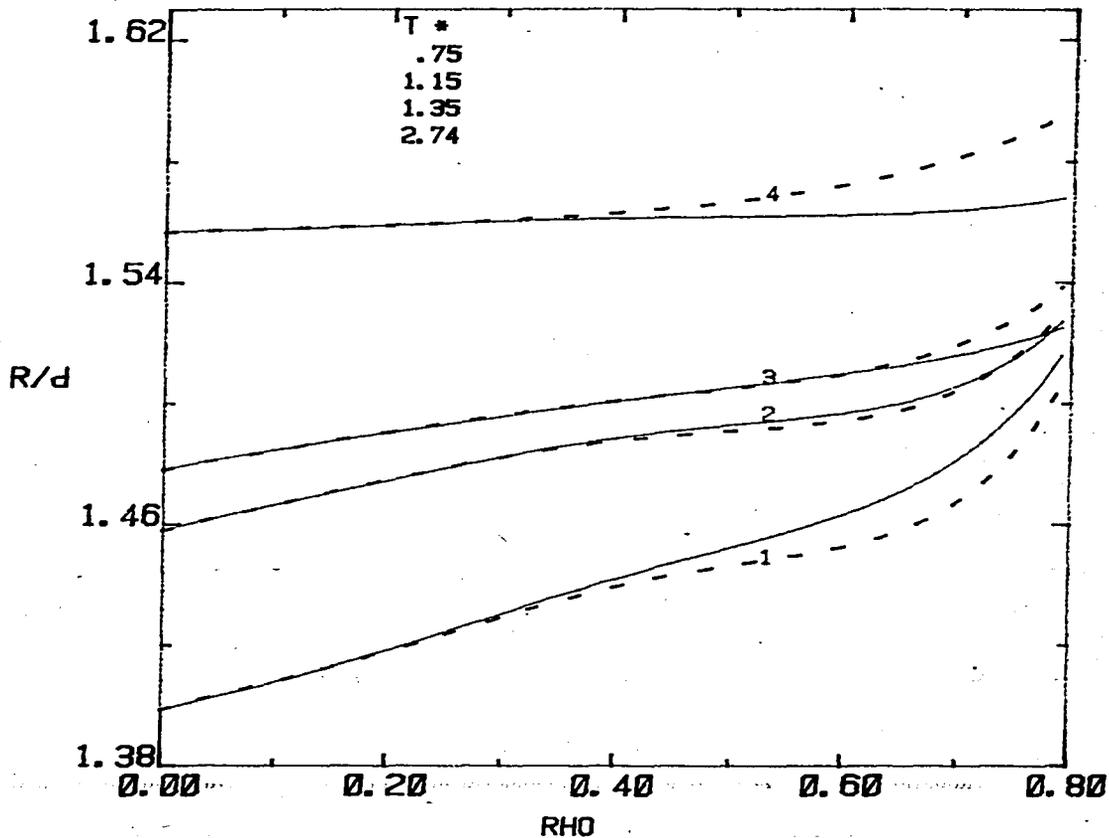


Fig. 42 Dependencia de  $\lambda$  con  $\rho$  a las temperaturas (1) 0.75, (2) 1.15, (3) 1.35 y (4) 2.74 en los casos de IL (---) y de IC (—).

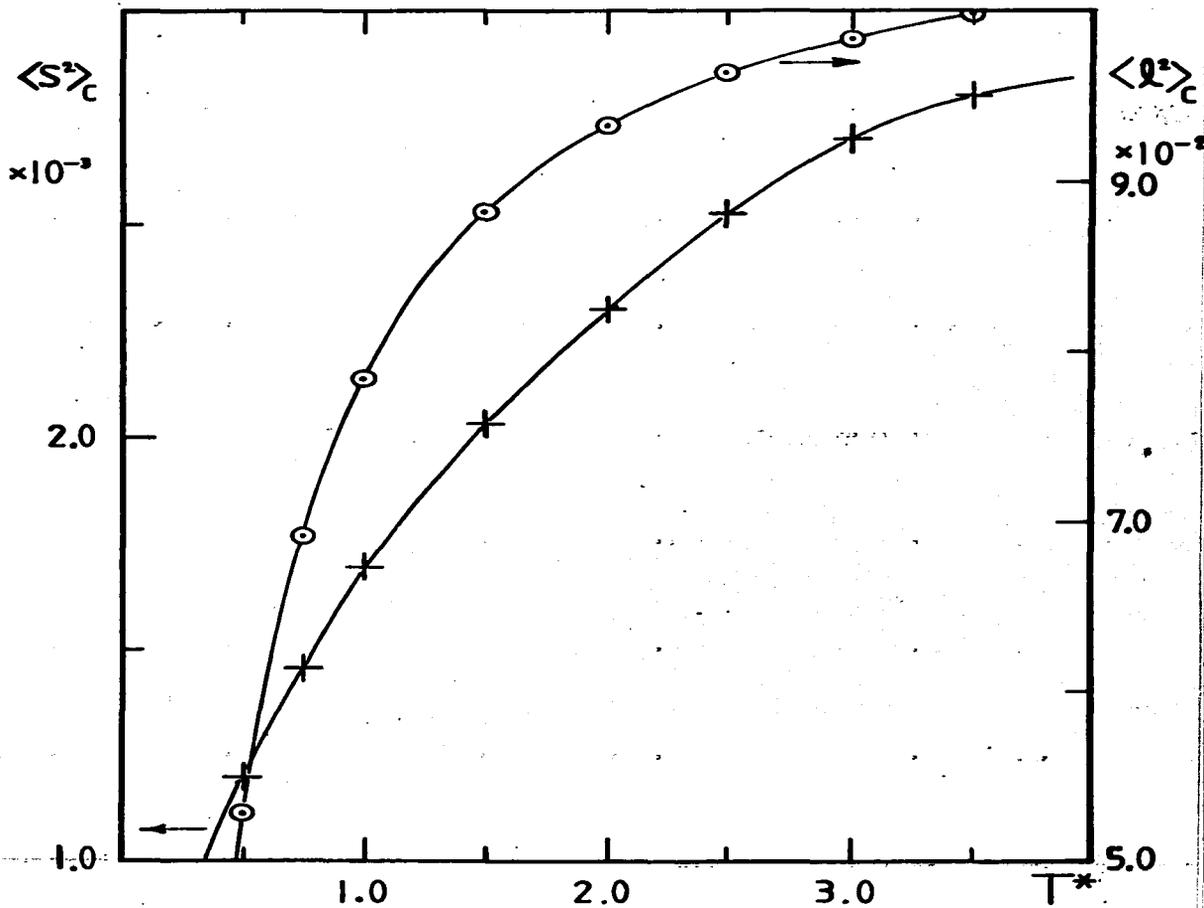


Fig. 43 Dependencia con  $T^*$  de los cumulantes  $\langle s^2 \rangle_c$  (+) y  $\langle l^2 \rangle_c$  ( $\odot$ ) de los términos de segundo orden en la teoría alfa.