

00362

lej. 1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Estudio del efecto de dos y tres cuerpos
en algunas propiedades interfasiales de
un fluido simple.

Tesis

que para obtener el grado de:

Máestro en Ciencias

00362.

Física.

Presenta: Ana Laura Benavides Obregón.

año:

**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 está 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.

INDICE.

INTRODUCCION.

1

CAPITULO I.

A.- ESTADO LIQUIDO UNIFORME:

4

1.- Teoría de Perturbaciones.

7

2.- Teoría de Weeks-Chandler-Andersen.

10

B.- TEORIA DE INTERFASES:

18

1.- Teoría del Gradiente.

23

2.- Teoría Generalizada de Abraham.

36

CAPITULO II.

EFFECTO DE FUERZAS DE TRES CUERPOS:

42

1.- Extensión a tres cuerpos de la teoría Kirkwood-
Buff + Gradiente (DMGB1).

43

2.- Extensión a tres cuerpos de la teoría Abraham +
Gradiente (DMGB2).

49

CAPITULO III.

METODO DE CALCULO Y RESULTADOS:

1.- Método de Cálculo.

53

2.- Resultados.

63

3.- Conclusiones.

72

APENDICE

1.- Apéndice 1.

74

2.- Apéndice 2.

78

3.- Apéndice 3.

82

BIBLIOGRAFIA.

88

INTRODUCCION.

En los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de las propiedades estructurales y termodinámicas de las interfases. Dos teorías sobresalen en este campo: la aproximación de energía libre^(1,2) y la Teoría de Balance de Momento⁽³⁾. En el primer caso, se supone que la energía libre de Helmholtz es una funcional de la densidad $n(\vec{r})$. La Teoría del Gradiente considera a la densidad de energía libre como una función de $n(\vec{r})$ y sus gradientes: $\nabla n(\vec{r}), \nabla \nabla n(\vec{r})$... etc. Cuando se consideran sólo términos hasta segundo orden en el gradiente de densidad, se obtiene la teoría de Van der Waals-Cahn-Hilliard (VWCH)^(4,5). En la teoría de Balance de Momento, se utilizan las ecuaciones de equilibrio hidrostático. A partir de éstas se obtiene una expresión para la tensión superficial en términos del potencial intermolecular y de las funciones de distribución.

La mayoría de los cálculos para la tensión superficial han considerado interacciones de dos cuerpos, y en particular utilizan el potencial de Lennard-Jones. Sabemos que hasta el momento sólo hay dos cálculos que han incluido interacciones de tres cuerpos: los de Lee, Barker y Pound⁽⁶⁾ (LBP), quienes utilizaron la extensión de la teoría de perturbacio-

nes de Barker-Henderson⁽⁷⁾ a fluidos no uniformes, hecha por Toxvaerd⁽⁸⁾ y obtuvieron la tensión superficial minimizando la energía libre en la interfase; y los de Present, Shih, Uang⁽⁹⁾ (PSU), quienes extendieron a tres cuerpos la fórmula de -- Kirkwood y Buff⁽³⁾ para la tensión superficial. El primer grupo de investigadores (LBP) utilizó la ecuación de -- Carnahan y Starling⁽¹⁰⁾ para la ecuación de estado de esferas duras, el perfil de densidad de Toxvaerd, el principio de superposición para la función de distribución de tres -- cuerpos, y el potencial de Barker et al⁽¹¹⁾ y el Axilrod-Teller-Muto⁽¹²⁾ para dos y tres cuerpos respectivamente. Ellos realizaron, además, cálculos de simulación de Monte Carlo para la tensión superficial usando el potencial de Lennard Jones. Al comparar los resultados anteriores con éstos últimos, encuentran una concordancia del 4% cuando usan el potencial de Barker et al únicamente. Al incluir tres cuerpos la tensión superficial disminuye aproximadamente un 30%, empeorando su concordancia con los resultados de simulación para dos cuerpos. Esta comparación no es significativa, pues habría que comparar con una simulación que incluya fuerzas de tres cuerpos. Este tipo de simulación hasta el momento nadie la ha realizado.

Nuestro trabajo nos permitirá evaluar la tensión superficial mediante un procedimiento distinto a los anteriores, pues primero calcularemos el llamado parámetro de influencia en la teoría de VWCH y utilizando este parámetro obtendremos la tensión superficial. Esto permitirá constatar, mediante el cálculo de una cantidad mucho más sensible a las aproximaciones hechas al nivel de las funciones de correlación, si el efecto de tres cuerpos es tan importante.

La teoría de VWCH requiere de una expresión para la energía libre de Helmholtz del fluido homogéneo. En el primer capítulo presentaremos la teoría de perturbaciones de Weeks-Chandler y Andersen⁽¹⁵⁾, que hemos seleccionado para ese fin. Para el parámetro de influencia que aparece también en esta teoría (VWCH) utilizaremos dos teorías diferentes: la teoría del Gradiente de Carey, Scriven y Davis^(1,2) combinada con la teoría de Kirkwood y Buff⁽³⁾ y la teoría generalizada de Abraham⁽¹⁶⁾. Estas dos teorías serán presentadas en la segunda sección del capítulo primero. En el capítulo dos, las dos teorías anteriores serán extendidas a tres cuerpos y se obtendrán dos expresiones diferentes para el parámetro de influencia. Las diferencias cuantitativas de estas expresiones serán presentadas en el capítulo tres, junto con los cálculos correspondientes a las tensiones superficiales. En ese mismo capítulo presentaremos los detalles de los métodos numéricos utilizados. Al final de este capítulo presentaremos las conclusiones y las posibles extensiones de este trabajo.

CAPITULO I

A.- ESTADO LIQUIDO UNIFORME:

A diferencia de los gases diluidos y los sólidos - - cristalinos, que pueden ser considerados como desviaciones - - de estados ideales bien comprendidos como son el gas ideal y el cristal armónico ideal, los fluidos densos no pueden asociarse a ningún sistema de referencia que pueda ser tratado de una manera matemática simple. Sin embargo, en los últimos - - años han habido algunos avances significativos en la teoría - - para fluidos muy densos, para los cuales se tienen ahora aproximaciones para la energía libre y para la función de estructura que resultan ser muy acertadas. Este progreso se debe al - - reconocimiento de que, aunque no existe ningún sistema de referencia práctico para fluidos densos. Este consiste en tratar como un fluido modelo formado por esferas rígidas que poseen - la misma densidad que el fluido real y un diámetro que depende de la densidad y de la temperatura del fluido real.

Se ha dedicado, en consecuencia, un gran esfuerzo para entender las propiedades de fluidos de esferas duras. La ecuación de Percus-Yevick⁽¹⁷⁾ para este modelo ha sido re - -

suelta exactamente^(18, 19), ofreciendo una información conveniente y precisa acerca de la ecuación de estado y de la función de distribución en un amplio intervalo de densidades. La teoría de partícula escalada⁽²⁰⁾ resulta también muy acertada en la predicción de propiedades termodinámicas. Además, con el fin de extender el conocimiento a todo el intervalo de densidades, han realizado cálculos de computadora utilizando métodos de Monte Carlo y dinámica molecular⁽²¹⁻²²⁾. Los cálculos de dinámica molecular muestran que las esferas duras -- presentan una transición de fase de primer orden que es similar en muchos aspectos a la de fluido-sólido que presentan los fluidos reales^(23, 24).

Una de las teorías que más se ha beneficiado con esta información es la teoría de perturbaciones. La idea básica de ésta es que la estructura de un líquido está determinada principalmente por las fuerzas repulsivas. Las fuerzas atractivas proporcionan la presión que mantiene juntos a las moléculas. Esto no significa que la acción de las fuerzas atractivas sea pequeña. Por ejemplo, a bajas temperaturas un líquido existe en equilibrio con su vapor a una presión casi nula. Entonces, la contribución muy negativa de las fuerzas atractivas a la presión, es casi igual a la contribución positiva de las fuerzas repulsivas.

En consecuencia, se espera que estas teorías funcionen mejor a altas temperaturas, cuando las fuerzas atractivas no sean importantes o a densidades altas, en donde las moléculas están muy juntas y se dificultan los rearrreglos en la estructura debidos a las fuerzas atractivas.

1.- Teoría de Perturbaciones.

La teoría de perturbaciones es un método matemático para obtener una solución aproximada a un problema dado, por medio del uso de un desarrollo en serie alrededor de una solución conocida de un problema más sencillo. Este último deberá parecerse al problema original, lo cual asegura que el desarrollo converge lo suficientemente rápido para que sea útil. La ausencia de un buen sistema de referencia cuyas propiedades se conocieran con exactitud fue la razón principal del atraso en el uso de métodos perturbativos en la teoría de líquidos. De hecho, las ideas básicas de la teoría de perturbaciones no son nuevas en la teoría de líquidos. Ellas son la esencia de la ecuación de estado de Van der Waals⁽⁴⁾. Ya desde esa época él trataba a los líquidos como un sistema formado por esferas duras interactuando bajo un potencial atractivo uniforme. Sin embargo, él desconocía las propiedades exactas de un sistema formado por esferas duras, por lo que tuvo que hacer suposiciones muy crudas sobre éste.

El desarrollo moderno de la teoría de perturbaciones no se formalizó en teoría de líquidos hasta 1954, en que

Zwanzig⁽²⁵⁾, basado en las ideas de perturbaciones en la Mecánica Cuántica, hizo un desarrollo de la energía libre de Helmholtz, utilizando algunos resultados de la ecuación integral de Kirkwood⁽²⁶⁾ para el sistema de referencia. A este trabajo le siguieron los estudios de Smith y Alder⁽²⁷⁾, Frisch et al⁽²⁸⁾ y McQuarrie y Katz⁽²⁹⁾. Sin embargo, los resultados de estos trabajos sugerían que el desarrollo en serie de potencias del inverso de la temperatura utilizado en la teoría de perturbaciones era útil sólo a altas temperaturas y probablemente inútil a las temperaturas y densidades características del estado líquido. Estas investigaciones continuaron, la mayoría orientadas principalmente a una mejor elección del sistema de referencia y de la perturbación; a diferentes criterios para escoger el diámetro de las esferas duras; al cálculo de términos de orden superior en el desarrollo y a diferentes parametrizaciones del potencial utilizado. Dos teorías sobresalen en este campo, se trata de la teoría de Barker y Henderson⁽⁷⁾ y de la de Weeks, Chandler y Andersen⁽¹⁵⁾. Ambas teorías resultan ser mejores que la forma para la energía que se obtiene a partir de la teoría de Percus-Yevick. La teoría de Barker y Henderson utiliza al bien conocido sistema de esferas duras como sistema de referencia pero debe incluir términos de segundo orden en (KT) . La teoría de WCA, por otro lado, converge lo suficientemente rápido, de manera que no requiere términos de segundo orden, y su sistema de referencia también es el de esferas duras. Ambas re-

sultan ser buenas y muestran que el uso de teorías de perturbaciones en el tratamiento de líquidos además de tener sentido físico, ofrece resultados numéricos satisfactorios.

Para el estudio de propiedades interfásicas de un fluido simple, hemos escogido la teoría de WCA, que a continuación presentamos.

2.- Teoría de Weeks-Chandler-Andersen.

En 1971, una nueva teoría de perturbaciones fué formulada por Weeks, Chandler y Andersen⁽¹⁵⁾. Estos autores decidieron que una teoría de líquidos debería de considerar explícitamente el papel que juegan las fuerzas repulsivas en la determinación de la estructura y la termodinámica de fluidos simples, y de acuerdo con las ideas de Longuet-Higgins y Widom⁽²³⁾, de que a altas densidades la estructura del líquido está determinada principalmente por las fuerzas repulsivas, separaron al potencial de interacción en dos partes: una conteniendo todas las fuerzas repulsivas $u_0(r)$ y la otra todas las atractivas $u_1(r)$:

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r) \quad , \quad (1.1)$$

$u_0(r)$ representa al potencial del sistema de referencia y $u_1(r)$ al potencial perturbativo.

Esta separación, para el caso del potencial de Lennard Jones,

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad , \quad (1.2)$$

quedaría

$$u_0(r) = u(r) + \epsilon \quad r < r_m \quad (1.3.1)$$

$$= 0 \quad r \geq r_m \quad (1.3.2)$$

$$u_1(r) = -\epsilon \quad r < r_m \quad (1.3.3)$$

$$= u(r) \quad r \geq r_m \quad (1.3.4)$$

en donde ϵ representa al mínimo del potencial de Lennard-Jones y $r_m = 2^{1/6} \sigma$ es la distancia a la cual el potencial alcanza su valor mínimo.

Esta división se muestra en la figura 1.

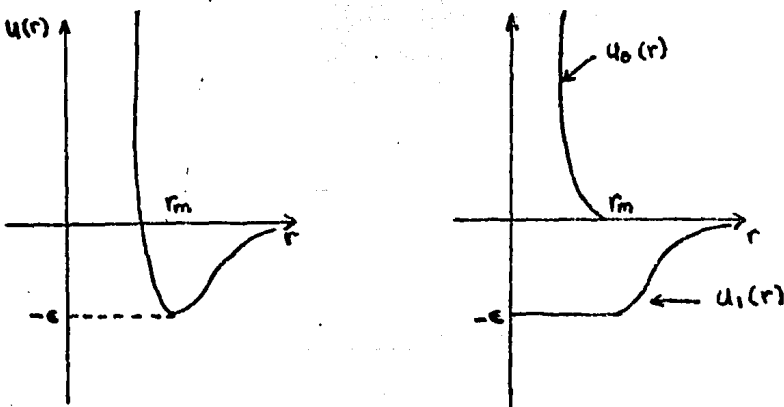


Figura 1. Separación del potencial de Lennard-Jones según la teoría de WCA.

La formulación de esta teoría puede comprenderse si consideramos a un fluido uniforme e isotrópico formado por N moléculas encerradas en un volumen V , que interactúan con un potencial esféricamente simétrico de la forma

$$U(N) = \sum_{i,j} u_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} u_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}), \quad (1.4)$$

en donde r_{ij} es la distancia entre las moléculas i y j . En este caso estamos incluyendo al potencial de tres cuerpos, que según Verlet y Weiss⁽³⁰⁾ puede ser considerado como parte de la perturbación sin que se altere la técnica utilizada. La función de partición en el conjunto canónico es

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta \mathcal{H}} dr^N dp^N, \quad (1.5)$$

en donde

$$\beta = (kT)^{-1}$$

\mathcal{H} : Hamiltoniano del sistema

h : constante de Planck

Si integramos únicamente sobre los momentos obtendremos

$$Z_N = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (1.6)$$

en donde:

$$\Lambda = \left[\frac{h^2}{2\pi m kT} \right]^{1/2}$$

Por otro lado, sabemos que la energía libre de Helmholtz está dada por

$$F = -kT \ln Z_N. \quad (1.7)$$

Sustituyendo (1.6) en (1.7) obtenemos:

$$F = -kT \ln \left[\frac{1}{\lambda^{3N} N!} \right] - kT \ln \left[\int \dots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \right]. \quad (1.8)$$

El potencial U puede expresarse como ya habíamos visto antes, en dos términos: U_0 puramente repulsivo y U_1 puramente atractivo:

$$U = U_0 + \lambda U_1 \quad (1.9)$$

en donde λ es un parámetro que puede tomar los valores 0 y 1 y nos va a servir para el desarrollo en serie de Taylor de la energía libre de Helmholtz alrededor de $\lambda = 0$.

$$F = F_0 + \lambda \left. \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=0} + \frac{\lambda^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \lambda^2} \right|_{\lambda=0} + \dots \quad (1.10)$$

Si evaluamos $\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0}$, tenemos

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} = kT \left[\frac{\int -\beta \left[\sum \sum u_1 + \sum \sum \sum u_3 \right] e^{-\beta \left[\sum \sum u_0 + \lambda \left(\sum \sum u_1 + \sum \sum \sum u_3 \right) \right]} dN}{\int e^{-\beta \left[\sum \sum u_0 + \lambda \left(\sum \sum u_1 + \sum \sum \sum u_3 \right) \right]} dN} \right]_{\lambda=0}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\frac{\int \sum \sum u_1 e^{-\beta \sum u_0} dN}{\int e^{-\beta \sum u_0} dN} \right] + \left[\frac{\int \sum \sum \sum u_3 e^{-\beta \sum u_0} dN}{\int e^{-\beta \sum u_0} dN} \right] \\
&= \frac{N(N-1)}{2} \left[\frac{\int u_1 e^{-\beta u_0} dN}{\int e^{-\beta u_0} dN} \right] + \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} \left[\frac{\int u_3 e^{-\beta u_0} dN}{\int e^{-\beta u_0} dN} \right] \\
&= \frac{n^2 V}{2} \int u_1 g_0^{(1)} d\vec{r} + \frac{n^3 V}{6} \int u_3 g_0^{(3)} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3, \quad (1.11)
\end{aligned}$$

en donde utilizamos

$$g_0^{(2)} = \frac{1}{n^2} \left[\frac{N(N-1) \int e^{-\beta u_0} d\{N-2\}}{\int e^{-\beta u_0} d\{N\}} \right] \quad (1.12)$$

$$g_0^{(3)} = \frac{1}{n^3} \left[\frac{N(N-1)(N-2) \int e^{-\beta u_0} d\{N-3\}}{\int e^{-\beta u_0} d\{N\}} \right] \quad (1.13)$$

Sustituyendo en la ec. (1.10) la ec. (1.11), quedandonos a primer orden en λ y dividiendo entre NkT

$$\frac{F}{NkT} = \frac{F_0}{NkT} + \lambda \left[\frac{\beta n}{2} \int u_1 g_0^{(2)} d\vec{r} + \frac{\beta n^2}{6} \int u_3 g_0^{(3)} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \right], \quad (1.14)$$

haciendo $\lambda = 1$:

$$\frac{F}{NkT} = \frac{F_0}{NkT} + \frac{\beta n}{2} \int u_1 g_0^{(2)} d\vec{r} + \frac{\beta n^2}{6} \int u_3 g_0^{(3)} d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \quad (1.15)$$

expresión que puede reducirse a

$$\frac{F}{NKT} = \frac{F_0}{NKT} + 2\pi n\beta \int_0^{\infty} u_1(r) g_0^{(2)}(r) r^2 dr$$

$$+ \frac{4\pi^2 n^2 \beta}{3} \iiint_{0 \leq r, r', r''}^{\infty} u_3(r, r', r'') g_0^{(3)}(r, r', r'') r r' r'' dr dr' dr'' \quad (1.16)$$

En la expresión anterior los subíndices cero se refieren al sistema de referencia con potencial $u_0(r)$. Las propiedades del sistema de referencia no se conocen tan bien como el caso de un sistema formado por esferas duras. Con el fin de evitar cálculos de computadora costosos para obtener esta información, WCA presentaron un tratamiento apropiado al sistema de referencia. Para discutir este tratamiento ellos se sirven de una función $y_0(r)$ definida como

$$g_0(r) = y_0(r) e^{-\beta u_0(r)} \quad (1.17)$$

Físicamente, $y_0(r)$ representa las correlaciones que existen en el sistema de referencia más allá del alcance de la interacción de referencia.⁽¹⁵⁾ Puesto que esta correlación es fuertemente repulsiva parece probable que $y_0(r)$ puede aproximarse por medio de una función similar a la de esferas duras de diámetro "d", $y_d(r)$. Por esta razón, ellos consideraron un desarrollo "blip" funcional:

$$g_0(r) = y_d^{ED}(r) e^{-\beta u_0(r)} \quad (1.18)$$

en donde el superíndice ED se refiere a esferas duras.

Esta aproximación es equivalente a la siguiente expresión

$$\hat{h}_o(k) = \hat{h}_d(k) + n \int d\vec{r} y_d(r) \left[e^{-\beta u_o} - e^{-\beta u_d} \right] e^{-i\hat{k}\cdot\hat{r}} \quad (1.19)$$

en donde u_d representa una repulsión de esfera dura de diámetro d y $\hat{h}_o(k)$ es una función de respuesta. Esta ecuación es equivalente a proponer que para perturbaciones de longitud de onda intermedias y grandes, la respuesta del sistema de referencia está correctamente dada por la respuesta de un sistema de esferas duras. Entonces, igualando las respuestas de longitud de onda grandes (pequeñas k) de los sistemas de referencia y esferas duras, se tiene un criterio físico adecuado para obtener el diámetro de las esferas correspondiente, dependiendo de la densidad y temperatura. Este criterio generalmente se escribe

$$\int \left[e^{-\beta u_o} - e^{-\beta u_d^{ED}} \right] y_d^{ED}(r) d^3r = 0 \quad (1.20)$$

o bien,

$$\int d\vec{r} \left[y_d e^{-\beta u_o} - 1 \right] = \int d\vec{r} \left[y_d e^{-\beta u_d} - 1 \right] \cdot \quad (1.21)$$

Una vez determinado el diámetro $d(n, T)$, se aproximan las propiedades del fluido de referencia con las del sistema de

esferas duras:

$$g_0(r) \approx e^{-\beta U_d(r)} y_d(r) \quad (1.22)$$

$$F_0(n, T) \approx F_d(n, T) \quad (1.23)$$

El paso final es obtener una aproximación para el sistema completo. Cuando el fluido es muy denso, $g(r)$ es muy cercana a $g_0(r)$, de tal forma que se puede aproximar la energía libre por partícula a estas densidades altas por

$$\begin{aligned} \frac{F}{NKT} = & \frac{F_d(n, T)}{NKT} + 2\pi n \beta \int_0^{\infty} U_1(r) g_d^{(2)}(r) r^2 dr \\ & + \frac{4\pi^2 n^2 \beta}{3} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{r+r'} U_3(r, r', r'') g_d^{(3)}(r, r', r'') r r' r'' dr dr' dr'' \quad (1.24) \end{aligned}$$

Esta expresión será utilizada más adelante para representar la energía libre del fluido homogéneo.

B.- TEORIA DE INTERFASES:

El objetivo principal de una teoría molecular de interfaces es determinar el perfil de densidad en la región interfasica y evaluar la tensión superficial asociada. Existen dos aproximaciones para lograr este objetivo. La primera, de Laplace, involucra un cálculo mecánico estadístico de las fuerzas intermoleculares en las direcciones normal y tangencial a la interfase. Esta idea fue retomada por Kirkwood y Buff y por Buff⁽³⁾. Su expresión para la tensión superficial fué obtenida en términos del perfil de densidad, del potencial intermolecular y de la función de correlación entre pares. La segunda, la teoría de Maxwell-van der Waals^(4,5), utiliza una densidad de energía libre local que consiste de un término uniforme, evaluado a la densidad local, y de un término no uniforme proporcional al cuadrado del gradiente de densidad. Minimizando la energía libre de Helmholtz total, se obtiene una fórmula sencilla para la tensión superficial.

Ambas aproximaciones se han utilizado para el cálculo de anchos de interfase y tensiones en la vecindad del punto crítico. Cahn y Hilliard⁽⁵⁾ extendieron la teoría de van der Waals a mezclas binarias con el propósito de discutir las propiedades de la interfase cerca de la temperatura crítica.

Fisk y Widom⁽³¹⁾, usando teoría de fenómenos críticos y la teoría generalizada de van der Waals, y Lovett et al,⁽³²⁾ usando las dos aproximaciones, discutieron la tensión superficial en la región crítica. Además Triezenberg y Zwanzig⁽³³⁾ consideraron a la teoría de van der Waals desde el punto de vista de la teoría de fluctuaciones.

En 1971, Toxvaerd⁽⁸⁾ generalizó la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson⁽⁷⁾ para aplicarla a un fluido homogéneo y calculó la tensión superficial después de minimizar la energía libre con respecto al perfil de densidad. Más adelante, Abraham et al.⁽³⁴⁾ realizaron cálculos para la tensión superficial utilizando una generalización de la teoría de van der Waals.

A principios de los sesentas, las técnicas funcionales fueron explotadas en varios trabajos entre los que sobresale la teoría molecular para la interfase líquido-vapor de un sistema monocompuesto de Yang, Fleming y Gibbs⁽³⁵⁾ (YFG). Ellos presentan en ese trabajo una formulación microscópica de la teoría de van der Waals para la tensión superficial. La energía libre de Helmholtz es obtenida a partir de un desarrollo riguroso en serie de potencias de la derivada de la densidad y es minimizada utilizando el cálculo de variaciones. Un aspecto importante de la teoría funcional de YFG es el hecho de que no está basada en ninguna suposición particular sobre la naturaleza de las interacciones intermoleculares. De

hecho, en las fórmulas obtenidas por estos autores para las funciones termodinámicas del fluido inhomogéneo, las fuerzas moleculares no aparecen explícitamente, toda la información está contenida en la función de correlación directa del fluido homogéneo.

Otro enfoque para el entendimiento de las propiedades interfásicas han sido algunas soluciones aproximadas a la ecuación de Yvon-Born-Green (YBG) y un cálculo de una ecuación integral aproximada que involucra a la función de correlación directa^(1,2). La mayoría de trabajos recientes, sin embargo, están basados en alguna generalización de la teoría de van der Waals-Cahn-Hilliard (VWCH). Esta teoría supone que la energía libre de Helmholtz de un sistema inhomogéneo es la integral de volumen de una densidad de energía libre local, que a su vez es una funcional de las densidades en el sistema. Es bajo esta suposición que YFG⁽³⁵⁾ expresaron a la densidad de energía libre de Helmholtz local como un desarrollo funcional de Taylor en la densidad. Esta serie, en forma rigurosa, requiere la evaluación de la función de correlación directa a todos los órdenes. En consecuencia, se tienen que introducir aproximaciones que hagan manejable la teoría. Expresando la variación de la densidad por medio de una serie de Taylor, ellos encuentran que el coeficiente de $(\nabla n)^2$ en la expresión para la densidad de energía libre, propuesto por van der Waals, puede escribirse en términos de la correlación directa de un fluido homogéneo. En las distintas versiones de esta teoría se han --

adoptado diferentes formas para la densidad de energía libre local. En general, involucran aproximaciones de la función de correlación directa entre pares por la función de correlación directa de un fluido homogéneo a una determinada densidad local. La teoría de van der Waals presenta ecuaciones -- integrales para los perfiles de densidad. La aproximación de Cahn-Hilliard supone que la densidad de energía libre local depende de las densidades locales y todos los órdenes de gradientes de las densidades locales; en este caso también se requiere hacer suposiciones sobre la función de correlación. Esta aproximación ofrece ecuaciones diferenciales para perfiles de densidad, estando gobernado el orden de las ecuaciones diferenciales por el orden de los gradientes de la densidad requeridos para aproximar la energía libre local adecuadamente. No existe a priori ningún criterio que indique el orden conveniente para la ecuación diferencial y existen dificultades matemáticas con los de orden superior⁽³⁶⁾.

Una teoría molecular rigurosa de la aproximación -- del gradiente a segundo orden fue establecida por Bongiorno, Scriven y Davis^(1,2) en 1976. Esta teoría ofrece una ecuación integral para la energía libre de Helmholtz del fluido inhomogéneo en términos del perfil de densidad, la función de correlación del fluido homogéneo y el potencial intermolecular. Usando las ideas de Cahn-Hilliard⁽⁵⁾, podemos reescribir esta ecuación en forma diferencial, obteniendo una ecuación similar a la de van der Waals, bajo suposiciones

adecuadas. Esta teoría nos ofrece una forma explícita para calcular el parámetro de influencia, que en la teoría de van der Waals aparece como constante y que, sin embargo, en esta teoría aparece como una función de la densidad. Además, como veremos en el capítulo siguiente, nos proporciona una ecuación para la tensión superficial independiente del perfil de densidad.

Otra teoría sobresaliente es la teoría generalizada de van der Waals propuesta por Abraham⁽¹⁶⁾. Esta teoría postula una generalización de la teoría de van der Waals, en donde el término $(\nabla n)^2$ es sustituido por un término que es igual a la energía potencial promedio de interacción (por unidad de volumen) en \vec{r} para un fluido de densidad no uniforme relativa a la de un fluido uniforme de densidad constante $n(\vec{r})$. El término del cuadrado del gradiente de la densidad en la teoría clásica de van der Waals se obtiene directamente de esta teoría si, la variación espacial de la densidad en el fluido no uniforme es pequeña en magnitud y grande en extensión, condición física que se cumple cerca de la región crítica. Además, esta teoría concuerda con la teoría de perturbaciones de Toxvaerd para fluidos no uniformes. Usando técnicas de desarrollo funcional, Abraham obtiene una teoría de perturbaciones de primer orden para un fluido inhomogéneo y una expresión para la tensión superficial.

Las principales ideas de la Teoría del Gradiente y de la Teoría de Abraham serán presentadas a continuación.

1.- Teoría del Gradiente.

Bongiorno y Davis^(1,2) desarrollaron una teoría de campo promedio para la interfase del fluido inhomogéneo, que se reduce al modelo original de van der Waals bajo algunas su posiciones apropiadas, pero que resulta ser más general y cuantitativamente mejor que este último. Ellos se refieren a esta teoría como la teoría modificada de van der Waals.

Consideremos primeramente a un sistema inhomogéneo - formado por N partículas, encerrado en un volumen V y a una temperatura T. Supongamos que las partículas interactúan con fuerzas aditivas por pares, centrales y simétricas. Podemos expresar al potencial intermolecular $U(\mathbf{r})$ como la suma de dos potenciales

$$U(\mathbf{r}) = U_R(\mathbf{r}) + U_A(\mathbf{r}) , \quad (1.25)$$

en donde $U_R(\mathbf{r})$ representa la parte repulsiva de corto alcance del potencial y $U_A(\mathbf{r})$ la parte atractiva de largo alcance. La función de partición de este sistema es de la forma

$$Z = [q(T)]^N \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\beta(U_R^N + U_A^N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (1.26)$$

en donde $q(T)$ representa la contribución de la energía cinética e interna de la función de partición y

$$U_R^N \equiv \sum_{i,j} u_R(r_{ij}) , \quad (1.27)$$

$$U_A^N \equiv \sum_{i,j} u_A(r_{ij}) , \quad (1.28)$$

representan al potencial repulsivo total y atractivo total respectivamente.

La teoría modificada de Van der Waals está fundamentada en las tres suposiciones que a continuación presentamos:

1^a Suposición: De Campo Promedio.

La energía libre de Helmholtz es de la forma

$$F = F_R + U_A \quad (1.29)$$

en donde

$$U_A \equiv \frac{1}{2} \iint n(\vec{r}) n(\vec{r}') g_R(\vec{r}, \vec{r}') u_A(|\vec{r} - \vec{r}'|) d^3r d^3r' . \quad (1.30)$$

F_R representa la energía libre de Helmholtz de un fluido de referencia formado por partículas que interactúan con el potencial u_R y con una distribución de densidad $n(\vec{r})$ igual a la de ese mismo sistema. $g_R(\vec{r}, \vec{r}')$ es la función de correlación. U_A representa la contribución a la energía interna que proviene de las interacciones de largo alcance atractivas u_A .

2ª Suposición: De Equilibrio Local.

Si suponemos la existencia de una función de densidad de energía libre, entonces la energía libre repulsiva total puede expresarse:

$$F_R = \int_V f_R [n(\vec{r})] d^3r \quad (1.31)$$

en donde $f_R [n(\vec{r})]$ es igual a la densidad de energía libre de Helmholtz del fluido de referencia, en equilibrio a temperatura T y con una densidad uniforme $n(\vec{r})$. - En otras palabras, suponemos que la densidad de energía libre local f_R depende solamente de la densidad local $n(\vec{r})$ y la relación es la misma que la que existe entre la densidad de energía libre en equilibrio y la densidad del fluido homogéneo repulsivo. Esta suposición de equilibrio local se espera que sea válida si el perfil de densidad varía poco a distancias del mismo orden de magnitud que el alcance de las fuerzas repulsivas y también lejos de la temperatura crítica.

3^a Suposición: De Correlación Local.

La función de correlación que aparece en la expresión para la U_A , es aproximada por la función de correlación de un fluido homogéneo que esté a una densidad $n[(\vec{r}+\vec{r}')/2]$, es decir a la mitad del camino entre \vec{r} y \vec{r}' .

Por lo tanto, la ecuación básica de la teoría modificada de van der Waals es

$$F = \int_V f_R [n(\vec{r})] d^3r + \frac{1}{2} \int \dots \int n(\vec{r}) n(\vec{r}') U_A(|\vec{r}-\vec{r}'|) \cdot g[|\vec{r}-\vec{r}'|; n[(\vec{r}+\vec{r}')/2]] \quad (1.32)$$

Esta ecuación nos permite encontrar la energía libre de un fluido inhomogéneo, si conocemos las propiedades del fluido homogéneo y el perfil de densidad. A partir de esta expresión se pueden generar otras variables termodinámicas de interés. Sin embargo, con el fin de aminorar la dificultad de lidiar con formas integrales que en general son difíciles de evaluar, vamos a tratar de escribir la expresión para la energía en libre en forma diferencial. Para lograr este propósito, conviene obtener el potencial químico definido como la derivada funcional de F con respecto a $n(\vec{r})$:

$$\mu(\vec{r}) = \int \left\{ n(\vec{r}+\vec{s}) g \left[s; n(\vec{r}+\frac{1}{2}\vec{s}) \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2} n(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{s}) n(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{s}) \cdot \frac{\partial g[s; n(\vec{r})]}{\partial n} \right\} \\
 \cdot u_A(s) d^3s + \frac{df_R[n(\vec{r})]}{dn(\vec{r})} \quad (1.33)$$

en donde

$$\vec{s} = \vec{r} - \vec{r}'$$

En un sistema fluido en equilibrio, el potencial químico es constante y uniforme. Bajo esta condición de potencial químico uniforme la ecuación anterior se convierte en una ecuación integral para el perfil de densidad $n(\vec{r})$

El lado derecho de la ec. (1.33) puede reescribirse en forma diferencial, es decir en la forma de la ecuación de van der Waals. Esto se logra utilizando las ideas de Cahn y Hilliard⁽⁵⁾, haciendo un desarrollo de $n(\vec{r} + \vec{s})$ y $n(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{s})$ alrededor de $\vec{s} = \vec{0}$ y despreciando términos de ∇^4 y de orden superior. Se obtiene:

$$A(n) \nabla^2 n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial A(n)}{\partial n} \right] [\nabla(n(\vec{r}))]^2 = \frac{\partial w(n)}{\partial n} \quad (1.34)$$

en donde se han definido:

$$A(n) \equiv \frac{1}{4n} \left(\frac{\partial}{\partial n} (n^2 w_2) \right), \quad (1.34.1)$$

$$w(n) \equiv f_0(n) - n\mu, \quad (1.34.2)$$

$$f_0(n) \equiv f_R(n) - \frac{n^2}{2} w_0, \quad (1.34.3)$$

$$\omega_0 \equiv \int U_A(s) g(s; \eta) d^3s \quad (1.34.4)$$

$$\omega_2 \equiv -\frac{1}{3} \int s^2 U_A(s) g(s; \eta) d^3s \quad (1.34.5)$$

Esta ecuación diferencial fue obtenida por vez primera por Lord Rayleigh⁽³⁸⁾ y la interpretación completa para explicar la estructura de las interfases fue hecha por van der Waals⁽⁴⁾. Fué más tarde extendida a soluciones regulares binarias, por Cahn y Hilliard⁽⁵⁾ y desde entonces ha sido usada por muchos investigadores. A $A(\eta)$ se le denomina parámetro de influencia molecular. Este parámetro no depende de la densidad si se considera un fluido sin estructura ($g(s; \eta) = 0,1$ para $s < d$, $s > d$),

La función $\omega(\eta)$ es un potencial termodinámico (energía por unidad de volumen). La cantidad $f_0(\eta)$ es idéntica a la aproximación de WCA para la energía libre de un fluido homogéneo.

Los términos que se omitieron al pasar de la ecuación (1.33) a la (1.34) son despreciables si η varía muy poco sobre distancias del orden del alcance del potencial atractivo $U_A(s)$. Brown y Chang⁽³⁹⁾ demostraron que para el modelo original de van der Waals los perfiles de densidad y la tensión superficial, predichos por las ecuaciones (1.33) y (1.34) concuerdan en un 10% en todo el intervalo de temperaturas de coexistencias.

Procedemos ahora a la obtención de una expresión para la tensión superficial para el caso de una interfase plana en la que la densidad varía en la dirección x . La ec. (1.34) se convierte en este caso particular en:

$$A(n) \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial A(n)}{\partial n} \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 = \frac{\partial w(n)}{\partial n} \quad (1.35)$$

que puede reescribirse y multiplicarse por $-\frac{dn}{dx}$ para obtener la expresión:

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{A(n)}{2} \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 \right] = \frac{dw}{dx} \quad (1.36)$$

integrando la ecuación anterior obtenemos

$$\frac{A(n)}{2} \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 = w(n) + K \quad (1.37)$$

en donde K es una constante de integración. Reescribiendo la ecuación (1.37), encontramos la relación básica entre x y $n(x)$:

$$dx = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{A(n)}{w(n)+K} \right]^{1/2} dn \quad (1.38)$$

Para sistemas en que ∇n desaparece en las fronteras, la aproximación para la ecuación integral (1.32) correspondiente a la ecuación diferencial (1.34) es:

$$F = \int_V \left[f_0(n) + \frac{A(n)}{2} (\nabla n)^2 \right] d^3r \quad (1.39)$$

En el caso especial de un sistema plano de sección transversal constante Q perpendicular a la dirección x y en el que la densidad se haga uniforme conforme x se aproxime a los valores $-L_{x1}$ y L_{x2} en los extremos del sistema, la ecuación (1.39) con la ecuación (1.37) se combinan para obtener

$$F = Q \int_{-L_{x1}}^{L_{x2}} A(n) \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 dx + w(n_{B2})V + N\mu \quad (1.40)$$

en donde

$$n_{B2} \equiv n(x=L_{x2}) \quad (1.41)$$

Puesto que $\frac{dn}{dx}$ y $\frac{d^2n}{dx^2}$ se hacen cero en $x=-L_{x1}$ y $x=L_{x2}$ la constante K en las ecuaciones (1.37) y (1.38) debe ser igual a $w(n_{B1})$ y las dos densidades $n_{B1} \equiv n(x=-L_{x1})$ y $n_{B2} \equiv n(x=L_{x2})$ obedecen las relaciones:

$$w(n_{B1}) = w(n_{B2}) = w(n_B) \quad (1.42)$$

y

$$w'(n_{B1}) = w'(n_{B2}) = 0 \quad (1.43)$$

Puesto que $-w(n_B)$ es igual a la presión de las fases homogéneas, la ecuación (1.42) puede verse como el resultado de equilibrio hidrostático.

Definiendo la tensión γ , asociada con el perfil de densidad $n(x)$ a través de la relación

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial a} \right)_{T, V, N} \quad (1.44)$$

y combinando esta expresión con la ec. (1.40) se obtiene

$$\gamma = \int_{-L_{x1}}^{L_{x2}} A(n) \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 dx \quad (1.45)$$

Para una fase líquida en equilibrio con una fase vapor, la ecuación (1.45) representa la tensión superficial. Si las dimensiones del sistema (L_{x2} y L_{x1}) son grandes comparadas con el ancho de la región interfásica y si el origen $x=0$ se encuentra en algún lado dentro de la interfase, entonces L_{x2} y L_{x1} en la ecuación (1.45) pueden extenderse a infinito sin perder generalidad ya que $\left(\frac{dn}{dx} \right)^2 = 0$ fuera de la interfase:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} A(n) \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 dx \quad (1.46)$$

Las ecuaciones (1.45) y (1.46) pueden expresarse en términos de la densidad local únicamente. Combinando las ecuaciones (1.37) y (1.38), obtenemos

$$A(n) \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 dx = -\sqrt{2} [A(n) (K+w)]^{1/2} dn \quad (1.47)$$

Para una interfase líquido-vapor, en la cual $n_{B1} = n_L$, $n_{B2} = n_g$ y $K = w(n_g) = w(n_L)$ es la presión del bulbo, la ecuación (1.48) nos permite expresar la ec. (1.45) en la forma

$$\gamma = \sqrt{2} \int_{n_L}^{n_g} \{ A(n) [w(n) - w(n_g)]^{1/2} \} dn \quad (1.48)$$

esta expresión resulta ser independiente del perfil de densidad.

$\omega_0 = \omega(n_g) = \omega(n_e)$ es constante y el potencial $\omega(n)$ está determinado a partir de las propiedades del fluido homogéneo a través de la relación

$$\omega(n) = f_0(n) - n\mu \quad (1.49)$$

en donde $f_0(n)$ es la energía libre de Helmholtz

del fluido homogéneo.

El parámetro $A(n)$ lleva consigo la información sobre la estructura molecular de la interfase y μ representa al potencial químico del fluido. Con el fin de encontrar una expresión para parámetro de influencia, nos aprovecharemos de la teoría de Kirkwood y Buff⁽³⁾ para fluidos compuestos por partículas que interactúan con fuerzas aditivas entre pares y simétricas. Ellos dedujeron la siguiente expresión exacta para la tensión superficial a partir del tensor de esfuerzos:

$$\gamma = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int \left(\frac{s^2 - 3s_x^2}{s} \right) u'(s) n_2(\vec{r}, \vec{r} + \vec{s}) d^3s \right\} dx \quad (1.50)$$

en donde:

$$n_2(\vec{r}, \vec{r} + \vec{s}) = n(\vec{r}) n(\vec{r} + \vec{s}) g(\vec{r}, \vec{r} + \vec{s}) \quad (1.51)$$

Usualmente, la función de distribución exacta en la interfase es aproximada por la función de distribución del fluido homogéneo, evaluada en alguna densidad ó densidades locales. Bongiorno et al⁽²⁾ hicieron un desarrollo en serie de Taylor, no únicamente de $n(x+s_x)$ alrededor de $s_x=0$, sino además de la función de correlación entre pares. En este último desarrollo, g (para el caso de una interfase plana) es considerada como una función de la densidad local y de todos sus gradientes, es decir:

$$g(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}) = g(\vec{s}, n, \nabla n, \nabla^2 n \dots) \quad (1.52)$$

de manera que su desarrollo puede expresarse

$$g(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}) = g_0(s; n) + n' \left(\frac{\partial g}{\partial n'} \right)_0 + \frac{(n'^2)}{2} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial n'^2} \right)_0 + n'' \left(\frac{\partial g}{\partial n''} \right)_0 + \dots \quad (1.53)$$

en donde

$$n' = \frac{dn}{dx}, \quad n'' = \frac{d^2n}{dx^2}, \quad \dots \quad \text{etc.} \quad (1.54)$$

y

$$\left(\frac{\partial g}{\partial n'} \right)_0 \equiv \left[\left(\frac{\partial g}{\partial n'} \right)_{n, n'', n''', \dots} \right]_{n'=n''=n''' \dots = 0} \quad (1.55)$$

$g_0(s, n)$ es la función de correlación entre pares de un fluido homogéneo de densidad n . Haciendo el desarrollo de $n(x+s_x)$ alrededor de $s_x=0$:

$$n(x+s_x) = n + s_x \left(\frac{dn}{dx} \right) + \frac{s_x^2}{2} \left(\frac{d^2n}{dx^2} \right) + \dots \quad (1.56)$$

y el $\text{deg}(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s})$ (ec. 1.53)), sustituyendolos en la ec. (1.50), y reorganizando términos en n'' , después de integrar por partes obtenemos

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} A(n) \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 dx \quad (1.57)$$

en donde $A(n)$ está dada por

$$A(n) \equiv \frac{1}{4} \int \left\{ s_x n \left(\frac{\partial g}{\partial n'} \right)_0 - \frac{s_x^2}{2} \frac{\partial (ng_0)}{\partial n} + \right. \quad (1.58)$$

$$\left. + \frac{1}{2} n^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial n'^2} \right) - \frac{\partial}{\partial n} \left[n^2 \left(\frac{\partial g}{\partial n''} \right)_0 \right] \right\} \frac{s^2 - 3s_x^2}{s} U'(s) d^3s$$

esta expresión está basada únicamente en la ec. (1.53) y en la suposición de fuerzas aditivas entre pares. Sin embargo, esta fórmula requiere la dependencia explícita de g en n y sus gradientes, para lo cual debemos buscar alguna aproximación. Se puede usar por ejemplo, la aproximación de - - Toxvaerd

$$g(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}) = g_0(|\vec{s}|; n(\vec{r})) \quad (1.59)$$

en cuyo caso la ec. (1.58) se reduce a

$$A(n) = \frac{1}{8} \int d^3s \left(\frac{3s_x^2 - s^2}{s} \right) U'(s) s_x^2 \frac{d}{dn} (ng_0) \quad (1.60)$$

que en coordenadas bipolares y polares queda expresada

$$A(n) = \frac{4\pi}{30} \int ds s^5 u'(s) \frac{d(nq_0)}{dn} \quad (1.61)$$

Combinando las ecuaciones (1.57) y (1.61) se obtiene una fórmula sencilla para determinar la tensión superficial. Bongiorno y Davis⁽¹⁾ realizaron algunos cálculos con esta formulación para el modelo de van der Waals y para el potencial de Lennard-Jones, obteniendo resultados satisfactorios, los cuales discutiremos en el capítulo tres.

A continuación presentamos las ideas fundamentales de la teoría generalizada de Abraham.

2.- Teoría Generalizada de van der Waals de Abraham.

Basado en las ideas de van der Waals, Abraham⁽¹⁶⁾

propuso una teoría muy exitosa para la energía libre de un fluido no uniforme. El parte de la suposición de van der Waals, de que la densidad de energía libre $f(\vec{r}_i)$ en la posición \vec{r}_i puede escribirse como la suma de dos términos:

$$f(\vec{r}_i) = f^+[n(\vec{r}_i)] + f(\vec{r}_i, \{n\}) \quad (1.62)$$

el primer término representa la densidad de energía libre de una sola fase de un fluido uniforme evaluada en la densidad local $n(\vec{r}_i)$ y el segundo es una funcional del campo de densidad denotado simbólicamente por $\{n\}$, que corrige la suposición de energía libre local expresada por el primero. $f(\vec{r}_i, \{n\})$ puede expresarse a su vez como la suma de dos términos; uno de densidad de energía interna $e(\vec{r}, \{n\})$ y el otro de densidad de entropía $s(\vec{r}, \{n\})$:

$$f(\vec{r}_i, \{n\}) = e(\vec{r}_i, \{n\}) + T s(\vec{r}_i, \{n\}) \quad (1.63)$$

Se puede escribir simbólicamente una expresión para $e(\vec{r}_i, \{n\})$:

$$e(\vec{r}_i, \{n\}) = e_2(\vec{r}_i, \{n\}) + e_3(\vec{r}_i, \{n\}) + \dots \quad (1.64)$$

en donde

$$e_2(\vec{r}_1, \{n\}) = \frac{1}{2} \int_V d\vec{r}_2 [n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \{n\}) - n_2^{\dagger}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, n(\vec{r}_1))] \cdot u_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.65)$$

$$e_3(\vec{r}_1, \{n\}) = \frac{1}{3!} \int_V d\vec{r}_2 \int_V d\vec{r}_3 [n_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \{n\}) - n_3^{\dagger}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, n(\vec{r}_1))] u_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \quad (1.66)$$

y así sucesivamente. El término e_2 es simplemente la diferencia entre la energía interna de un fluido no uniforme: $\{n\}$ y un fluido uniforme, $n = n(\vec{r})$, proveniente del potencial de interacción de dos cuerpos u_2 . Análogamente e_3 representa la diferencia debida al potencial de interacción de tres cuerpos u_3 . Y así sucesivamente.

La funcional $n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \{n\})$ especifica el número promedio de pares atómicos, $n_2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$, en el campo de densidad no uniforme $\{n\}$, estando un átomo situado en el elemento de volumen $d\vec{r}_1$ en el punto \vec{r}_1 y el otro en $d\vec{r}_2$ en el punto \vec{r}_2 en donde en el espacio de configuración del par, su separación es $\vec{r}_2 = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. n_2^{\dagger} es la función de distribución entre pares para un fluido en una sola fase de densidad uniforme $n(\vec{r})$. De una manera análoga pueden deducirse las variables que intervienen en e_3 .

La función de correlación entre pares g_2 está definida por la relación

$$n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \{n\}) = n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \{n\}) \quad (1.67)$$

se puede notar que para el caso de un fluido en una sola fase de densidad uniforme n se tiene

$$n_2^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2, n) = n^2 g_2^+(r_{12}, n) \quad (1.68)$$

en donde g_2^+ depende únicamente de la distancia entre pares r_{12} y es la función de distribución radial en la teoría de fluidos uniformes.

La primera suposición de la teoría generalizada de van de Waals, hecha por Abraham consiste en aproximar la función de correlación entre pares del fluido inhomogéneo por la función de correlación entre pares del fluido homogéneo que depende solo de la distancia entre las partículas y se evalúa a una densidad local $n(\vec{r}_1)$:

$$g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \{n\}) = g_2^+(r_{12}, n(\vec{r}_1)) \quad (1.69)$$

aunque esta aproximación no es la única posible para la dependencia de g_2^+ en la densidad, Abraham considera que es ésta la mejor elección ya que $g_2^+(\vec{r}, \vec{r} + \delta\vec{r})$ es aproximadamente $g_2^+(\delta\vec{r})$ para pequeñas $\delta\vec{r}$ y es ahí donde la teoría resulta ser más sensible a la estructura de la función de correlación entre pares.

Por lo tanto, se puede escribir e_2 como:

$$e_2(\vec{r}_1, \{n\}) = \frac{n(\vec{r}_1)}{2} \int [n(\vec{r}_2) - n(\vec{r}_1)] g_2^+(\vec{r}_2, n(\vec{r}_1)) \cdot u_2(\vec{r}_{12}) d\vec{r}_2 \quad (1.70)$$

La segunda suposición consiste en hacer cero el término de la entropía que aparece en la ec. (1.63)

$$S(\vec{r}_1, \{n\}) = 0, \quad (1.71)$$

lo cual es equivalente a suponer que la entropía es una cantidad local que queda expresada correctamente por $s^+ [n(\vec{r}_1)]$, es decir, por la entropía del fluido en una fase, evaluada en la densidad local $n(\vec{r}_1)$.

Con las suposiciones indicadas en las ecs. (1.69) y (1.71) se tiene que la ec. (1.72) queda

$$f(\vec{r}) = f^+ [n(\vec{r})] + \frac{n(\vec{r})}{2} \int [n(\vec{r}+\vec{r}') - n(\vec{r})] g_2^+(\vec{r}', n(\vec{r})) \cdot u_2(\vec{r}') d\vec{r}' + \dots, \quad (1.72)$$

en donde se hizo el cambio de variable

$$\vec{r} = \vec{r}_1 \quad \text{y} \quad \vec{r}' = \vec{r}_{12}$$

Se puede obtener la forma de la expresión propuesta por van der Waals, haciendo un desarrollo $n(\vec{r}+\vec{r}')$ en una serie de Taylor alrededor del punto \vec{r} ,

$$n(\vec{r}+\vec{r}') = n(\vec{r}) + \vec{r}' \cdot \nabla n(\vec{r}) + \frac{1}{2} (\vec{r}' \cdot \nabla)^2 n(\vec{r}) + \dots \quad (1.73)$$

y truncando el desarrollo hasta segundo orden en los gradientes.

Puesto que u_2 y g_2 son invariantes ante rotaciones, la ecuación (1.72) se convierte en:

$$f(\vec{r}) = f^+ [n(\vec{r})] + n(\vec{r}) B \nabla^2 n(\vec{r}) \quad (1.74)$$

en donde

$$B = \frac{1}{12} \int_V (r')^2 g_2^+(r', n(\vec{r}')) u_2(r') d\vec{r}' \quad (1.75)$$

Integrando la ecuación (1.74) sobre un volumen V se obtiene la energía libre total

$$F = \int_V [f^+ [n(\vec{r}')] + A (\nabla n(\vec{r}'))^2] d\vec{r}' \quad (1.76)$$

en donde

$$A = - \frac{\partial}{\partial n(\vec{r}')} [n(\vec{r}') B] = -B - n(\vec{r}') \frac{\partial B}{\partial n(\vec{r}')} \quad (1.77)$$

que resulta ser justamente la utilizada, en la teoría de van der Waals, excepto que ahora, además, se tiene una forma explícita para A , la que es similar a la obtenida por Cahn y Hilliard⁽⁵⁾ para soluciones binarias regulares si B no depende de la densidad, es decir si $A = -B$. A partir de esta teoría generalizada de Abraham se puede apreciar mejor el hecho de que la teoría de van der Waals es válida únicamente cuando existen variaciones muy pequeñas de la densidad.

Para fluidos simples, la densidad de energía libre $f^+(n)$ puede calcularse usando las teorías de perturbaciones para el estado líquido uniforme. Abraham⁽¹⁶⁾ mostró que cerca del punto triple, esta teoría resulta insensible a la elección de la teoría de perturbaciones de WCA o de la de BH. Cerca del punto crítico la teoría se reduce a la de VWCH con la generalización de Fisk y Widom incorporada. En el siguiente

te capítulo procederemos a encontrar una expresión para la tensión superficial incluyendo fuerzas de tres cuerpos y utilizando las ideas de la Teoría del Gradiente. Así encontraremos una expresión para el parámetro de influencia de tres cuerpos usando tanto la teoría de Abraham para la energía libre, como la expresión de Kirkwood y Buff para la tensión superficial.

CAPITULO II

EFFECTO DE FUERZAS DE TRES CUERPOS

El propósito principal de nuestro trabajo es el introducir el efecto de fuerzas de tres cuerpos en las propiedades de la interfase. Hemos escogido a las dos teorías que -- presentamos en el capítulo anterior para lograr este objetivo. Al mismo tiempo esto nos permitirá compararlas, una vez que incluyamos las contribuciones de tres cuerpos en la expresión para la tensión superficial.

Para la extensión a tres cuerpos de la teoría Kirkwood-Buff+Gradiente, que llamaremos de ahora en adelante teoría DMGB1 (Davis, Martina, Guerrero, Benavides) haremos uso del mismo razonamiento que condujo en la primera sección del capítulo anterior a una expresión para la tensión superficial de dos cuerpos (ecuaciones (1.57) y (1.61)). Es decir, usaremos las teorías Modificada de van der Waals y Kirkwood-Buff, unidas bajo el modelo de correlación local. Para la contribución de tres cuerpos a la tensión superficial usaremos la extensión de la teoría de Kirkwood-Buff a tres cuerpos, hecha por Present et al. ⁽⁹⁾.

Con la extensión de la teoría generalizada de Abraham nuestro razonamiento será ligeramente distinto. Nos referimos a esta extensión como la teoría DMGB2 de ahora

en adelante. Primero extenderemos a tres cuerpos la expresión para la tensión superficial correspondiente a esta teoría partiendo de la definición termodinámica para la tensión superficial (ecuación (1.44)).

Posteriormente, aplicaremos las ideas del modelo de correlación local, que consiste en hacer desarrollos en serie de Taylor de las funciones de distribución, truncando los desarrollos a segundo orden en los gradientes de la densidad. Reagruparemos términos de manera que podamos comparar esta expresión con la ecuación (1.46) de la teoría modificada de van der Waals y obtener así una expresión para el parámetro de influencia. Una vez obtenido éste, se usará (1.48) para la evaluación de la tensión superficial.

Se obtendrán entonces dos parámetros de influencia, -- uno proveniente de considerar al tensor de esfuerzos (DMGB1) y otro de considerar a la energía libre (DMGB2). En el siguiente capítulo se realizarán algunos cálculos numéricos -- con el fin de ver si estas dos teorías son equivalentes.

1.- Extensión de tres cuerpos de la teoría Kirkwood-Buff-Gradiente. (DMGB1)

En el capítulo anterior, vimos que la energía libre según la teoría VWCH podía expresarse como

$$F = \int_V [f_0(n(\vec{r})) + A(n)(\nabla n)^2] d\vec{r}, \quad (2.1)$$

lo que representa la base para la teoría de fluidos inhomogéneos. El primer término se refiere a la energía libre del fluido en una sola fase de densidad $n(\vec{r})$ en la región interfásica y A es una cantidad que depende de la densidad. Para el caso de una interfase plana, la tensión superficial estaba dada por

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} A \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 dx \quad (2.2)$$

fórmula que puede reescribirse como (1.48)

$$\gamma = \sqrt{2} \int_{n_B}^{n_A} (A (\omega(n) - \omega_B))^{1/2} dn \quad (2.3)$$

en donde $\omega_B = \omega(n_B) = \omega(n_A)$ representa al potencial termodinámico de las dos fases en equilibrio y

$$\omega(n(\vec{r})) = \int_0^n (n(\vec{r})) - n \mu \quad (2.4)$$

es el potencial termodinámico de un fluido inhomogéneo y μ es el potencial químico. En estas fórmulas nada se supone de antemano sobre el tipo de interacción entre partículas, son generales para cualquier potencial.

Por otro lado, la fórmula obtenida para la tensión superficial a partir del tensor de esfuerzos implica una forma dada del potencial intermolecular. Si consideramos al potencial U como:

$$U = \sum_{i,j} u_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} u_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) \quad (2.5)$$

en donde el primer término representa las interacciones

entre pares y el segundo las interacciones entre tres -
partículas, y si suponemos que además las partículas po-
seen simetría esférica, la extensión de la fórmula de
Kirkwood y Buff a tres cuerpos para la tensión superfi-
cial resulta ser⁽⁹⁾

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int \left(\frac{S_z^2 - S_x^2}{s} \right) \left(\frac{d}{ds} u_2 \right) n_2(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}) d\vec{s} dx$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int \int \left(\frac{S_z^2 - S_x^2}{s} \right) \left(\frac{d}{ds} u_3 \right) n_3(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}, \vec{r}+\vec{s}') d\vec{s} d\vec{s}' dx \quad (2.6)$$

en donde n_2 y n_3 son las funciones de distribución de
dos y tres cuerpos respectivamente:

$$n_2(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}) = n(\vec{r}) n(\vec{r}+\vec{s}) g_2(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}) \quad (2.7)$$

$$n_3(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}, \vec{r}+\vec{s}') = n(\vec{r}) n(\vec{r}+\vec{s}) n(\vec{r}+\vec{s}') g_3(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}, \vec{r}+\vec{s}') \quad (2.8)$$

Si utilizamos la hipótesis de Toxvaerd para la función
de correlación entre pares:

$$g(\vec{r}, \vec{r}+\vec{s}) = g(|\vec{s}|; n(\vec{r})) \quad (2.9)$$

nos queda la g dependiente únicamente de la distancia
entre las dos partículas, a una densidad local. Esta
hipótesis, aunque viola la condición de simetría,

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = g(\vec{r}', \vec{r}), \quad (2.10)$$

ofrece resultados numéricos que concuerdan con los obte-
nidos usando otras aproximaciones, como son los siguien-
tes casos:

Caso 1.- Densidad en el lugar promedio

$$g_2(\vec{r}, \vec{r}') = g_2[|\vec{r} - \vec{r}'|; n[(\vec{r} + \vec{r}')/2]] \quad (2.11)$$

Caso 2.- Densidad Promedio

$$g_2(\vec{r}, \vec{r}') = g_2[|\vec{r} - \vec{r}'|; ((nc(\vec{r}) + nc(\vec{r}'))/2)] \quad (2.12)$$

Caso 3.- Función Promedio

$$g_2(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2} [g_2(|\vec{r} - \vec{r}'|; nc(\vec{r})) + g_2(|\vec{r} - \vec{r}'|; nc(\vec{r}'))] \quad (2.13)$$

Carey, Scriven y Davis⁽⁴¹⁾, realizaron cálculos utilizando estas aproximaciones para las teorías de Balance de Momento y para la teoría del Gradiente, encontrando que estas teorías resultan insensibles a una elección particular de cualquiera de los tres casos.

La función de correlación de tres cuerpos, en ausencia de otra aproximación mejor, se calculará usando el principio de superposición de Kirkwood

$$g_3(\vec{r}, \vec{r} + \vec{s}, \vec{r} + \vec{s}') = g_2(s; nc(\vec{r})) g_2(s'; nc(\vec{r})) g_2(s''; nc(\vec{r})) \quad (2.14)$$

Si hacemos un desarrollo en serie de Taylor de la g_2 y la g_3 alrededor de los gradientes de la densidad ($n' = \frac{dn}{dx}$, $n'' = \frac{d^2n}{dx^2}$, ..etc.), desarrollamos $n(x + s_x)$, $n(x + s'_x)$ y $n(x + s''_x)$ alrededor de $s_x = 0$, $s'_x = 0$, $s''_x = 0$, y

nos quedamos únicamente con términos hasta segundo orden en el gradiente de la densidad y todo lo sustituimos en

(2.6), rearrreglamos el resultado de tal forma que podamos compararlo con la expresión para la tensión superficial de la ec. (2.2), obtendremos de este modo una expresión para el parámetro de influencia de dos y tres cuerpos

$$A_2^{(DMGBI)} = \frac{1}{2} \int \left(\frac{3s_x^2 - s^2}{s} \right) \left(\frac{d u_2}{ds} \right) s_x^2 \frac{d(n g_2)}{dn} ds^2 \quad (2.15)$$

$$A_3^{(DMGBI)} = \frac{1}{4} \int ds^2 ds'^2 \left(\frac{3s_x^2 - s^2}{s} \right) \left(\frac{\partial u_3}{\partial s} \right) \left[\frac{1}{2} (s_x^2 + s_x'^2) \frac{d(n^2 g_3)}{dn} - n s_x s_x' g_3 \right] \quad (2.16)$$

Estas fórmulas las podemos reescribir usando coordenadas polares y bipolares quedándonos:

$$A_2^{(DMGBI)} = \frac{4\pi}{30} \int ds s^5 \frac{d u_2}{ds} \frac{d(n g_2)}{dn} \quad (2.17)$$

$$A_3^{(DMGBI)} = \frac{4}{30} (2\pi)^2 \int_0^\infty ds s^4 \int_0^\infty ds' s'^4 \int_{|s'-s|}^{s'+s} ds'' s'' P_2(\cos \theta_1) h_0$$

$$- \int_0^\infty ds s^3 \int_0^\infty ds' s'^2 \int_{|s'-s|}^{s'+s} ds'' s'' P_2(\cos \theta_1) h_1 \quad (2.18)$$

$$+ \int_0^\infty ds s^2 \int_0^\infty ds' s'^2 \int_{|s'-s|}^{s'+s} ds'' s'' P_2(\cos \theta_1) h_2$$

en donde

$$P_0(\cos \theta_1) = 1 \quad , \quad (2.18.1)$$

$$P_1(\cos \theta_1) = \cos \theta_1 \quad , \quad (2.18.2)$$

$$P_2(\cos \theta_1) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{2} \quad , \quad (2.18.3)$$

$$\cos \theta_1 = \frac{s'^2 + s^2 - s''^2}{2 s s'} \quad , \quad (2.18.4)$$

$$h_0 = h_2 = \left[\frac{\partial}{\partial s} (\beta u_3(s, s', s'')) \right] \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{2} n^2 g_3(s, s', s'', n) \right) \quad , \quad (2.18.5)$$

$$h_1 = \left[\frac{\partial}{\partial s} (\beta u_3(s, s', s'')) \right] \left[n g_3(s, s', s'', n) \right] \quad . \quad (2.18.6)$$

A partir de estas fórmulas puede verse claramente - que evaluando las ecuaciones (2.7) y (2.8) para algún modelo en particular, se podrá calcular la tensión superficial con la ecuación (2.3), siempre y cuando se conozca $f_0(n(\vec{r}))$. Esto puede obtenerse utilizando teoría de perturbaciones (WVA ó BH), como veremos en el capítulo III.

2.- Extensión a tres cuerpos de la teoría generalizada de Abraham + Gradiente (DMGB2).

La expresión para la densidad de energía libre, fue deducida en el capítulo anterior y es de la forma (ec. 1.72)

$$f = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_2 [n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \{n\}) - n_2^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2, n(\vec{r}_1))] U_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (2.19)$$

$$+ \frac{1}{3} \int d\vec{r}_3 \int d\vec{r}_2 [n_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \{n\}) - n_3^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, n(\vec{r}_1))] U_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3),$$

que para el caso de una interfase plana de área A puede escribirse como

$$f = \frac{1}{2} \int ds^2 [n_2(x, x+s_x) - n_2] U_2 + \quad (2.20)$$

$$+ \frac{1}{6} \int ds^2 \int ds'^2 [n_3(x, x+s_x, x+s_x') - n_3] U_3$$

Si hacemos un desarrollo en serie de Taylor de $n_2(x, x+s_x)$ y de $n_3(x, x+s_x, x+s_x')$ alrededor de $s_x = 0, s_x' = 0$ (tomando las ideas del modelo de correlación local) y sustituimos en la ecuación (2.20), se obtiene, truncando la serie hasta segundo orden en el gradiente de la densidad,

$$f = \frac{1}{2} \int ds^2 U_2 g_2 \left[n s_x \frac{dn}{dx} + n \frac{s_x^2}{2} \frac{d^2 n}{dx^2} \right]$$

$$+ \frac{1}{6} \int ds^2 ds'^2 U_3 g_3 \left[n^2 (s_x' + s_x) \frac{dn}{dx} + \frac{n^2}{2} (s_x'^2 + s_x^2) \frac{d^2 n}{dx^2} \right. \quad (2.21)$$

$$\left. + n s_x s_x' \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 \right].$$

Por lo tanto la energía libre total F

$$F = \int f_2 d\vec{r} + \int f_3 d\vec{r}$$

en donde f_2 representa la densidad de energía libre que resulta de considerar interacciones entre pares de partículas y f_3 representa la densidad de energía libre que resulta de considerar interacciones de tres partículas, que para el caso de una interfase plana de área A puede expresarse:

$$F = -A \int \frac{1}{2} d\vec{s} u_2 \frac{s_x^2}{2} \frac{d(nq_2)}{dn} dx \left(\frac{dn}{dx}\right)^2 + \frac{A}{6} \int d\vec{s} \int d\vec{s}' u_3 dx [nq_3 s_x s_x' \left(\frac{dn}{dx}\right)^2 + - \frac{1}{2} (s_x'^2 + s_x^2) \left(\frac{d(nq_3)}{dn}\right) \left(\frac{dn}{dx}\right)^2] \quad (2.22)$$

Con el propósito de obtener una expresión para el parámetro de influencia utilizaremos la definición termodinámica para la tensión superficial (ecuación (1.44)

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial a}\right)_{V,T,N} \quad (2.23)$$

en donde A representa el área de la interfase. Combinando las ecuaciones (2.22) y (2.23) y comparando con la expresión para la tensión superficial (2.2) obtendremos una expresión para el parámetro de influencia $A^{(DMGB2)}$ que lleva un superíndice (DMGB2) con el fin de distinguirlo del obtenido a partir de la teoría DMGB1 que obtuvimos en la sección anterior

$$A^{(DMGB2)} = A_2^{(DMGB2)} + A_3^{(DMGB2)} \quad (2.24)$$

en donde $A_2^{(DMGB2)}$ representa la contribución de fuerzas entre pares y $A_3^{(DMGB2)}$ la de tres cuerpos,

$$A_2^{(DMGB2)} = -\frac{1}{12} \int d\vec{s} s^2 u_2 \frac{d(n g_2)}{dn} \quad (2.25)$$

$$A_3^{(DMGB2)} = -\frac{1}{6} \int d\vec{s} \int d\vec{s}' \left[\frac{1}{2} (s'^2 + s^2) \frac{d(n^2 g_3)}{dn} - g_3 n s_x s_x' \right] u_3 \quad (2.26)$$

Las expresiones anteriores pueden reescribirse usando coordenadas polares y bipolares de la siguiente manera que resulta más sencilla de evaluar

$$A_2^{(DMGB2)} = -\frac{\pi}{3} \int ds s^4 u_2 \frac{d(n g_2)}{dn} \quad (2.27)$$

$$A_3^{(DMGB2)} = -\frac{(2\pi)^2}{9} \left[\int_0^\infty ds s^3 \int_0^\infty ds' s' \int_{|s'-s|}^{s+s'} ds'' s'' u_3 \frac{d(n^2 g_3)}{dn} P_0(\cos \theta) - \int_0^\infty ds s^2 \int_0^\infty ds' s'^2 \int_{|s'-s|}^{s+s'} ds'' s'' n g_3 u_3 P_1(\cos \theta_1) \right] \quad (2.28)$$

en donde $P_0(\cos \theta_1)$ y $P_1(\cos \theta_1)$ son los polinomios de Legendre.

Se puede ver que las expresiones para los parámetros de influencia ((2.17) con (2.27) y (2.18) con (2.28))

de las teorías DMGB1 y DMGB2 resultan diferentes. De hecho en la teoría DMGB1 aparecen las derivadas de los potenciales moleculares, mientras que en la de DMGB2 sólo aparecen los potenciales moleculares. Esto era de

esperarse pues el parámetro de influencia para el primer caso proviene de haber considerado al tensor de esfuerzos, mientras que el segundo resulta de considerar a la energía libre. Otra diferencia notable es que la expresión para $A_3^{(DMGB1)}$ contiene tres términos, mientras que $A_3^{(DMGB2)}$ sólo contiene dos. Además los factores numéricos que aparecen en sus expresiones son distintos.

Sin embargo, no obstante estas diferencias, se espera que el efecto de estos parámetros en la tensión superficial sea parecido. El análisis de esto es, en parte, el objetivo del siguiente capítulo.

CAPITULO III

METODO DE CALCULO Y RESULTADOS.

1.- METODO DE CALCULO.

Con el propósito de evaluar la tensión superficial utilizando las teorías que acabamos de presentar en el capítulo anterior, hemos escogido al potencial de Lennard-Jones para representar al potencial intermolecular de dos cuerpos y al potencial de Axilrod-Teller-Muto⁽¹²⁾ para el de tres cuerpos.

Queremos hacer hincapié en que no estamos utilizando el potencial de Lennard-Jones como un potencial efectivo, sino como un potencial bona-fide de dos cuerpos al cual le sumamos el potencial de Axilrod-Teller-Muto. De esta manera podemos evitar la confusión conceptual de considerar al potencial de Lennard-Jones como 'el potencial efectivo' para gases nobles.

Las teorías presentadas, nos permiten calcular la tensión superficial a partir de la ecuación (1.48),

$$\gamma = \sqrt{2} \int_{n_g}^{n_e} (A(\omega(n) - \omega_B))^{1/2} dn, \quad (3.1)$$

que requiere una expresión para $f_0(n)$, es decir para la energía libre del fluido homogéneo. Esta energía libre puede obtenerse a partir de la teoría de perturbaciones de BH o de la WCA. También se requiere una forma explícita del parámetro de influencia A. Este puede obtenerse a partir de la teoría DMGB1 o de la DMGB2 (véase en el Capítulo II).

En este trabajo escogimos la expresión para la energía libre que nos ofrece la teoría de perturbaciones de WCA (véase capítulo I)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F} = \frac{F}{NKT} = & 3 \ln \Lambda^* - 1 + \ln n^* + \frac{4\eta^* - 3\eta^{*2}}{(1-\eta^*)^2} \\
 & + 2\pi n^* \int_0^\infty \beta u_1(s) g_d^{(2)}(s, n^*) s^2 ds \\
 & + \frac{4\pi^2}{3} n^{*2} \int_0^\infty \int_0^{s'+s} \int_0^{s'-s_1} \beta u_3(s, s', s'') g_d^{(3)}(s, s', s'') s s' s'' ds ds' ds''
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

donde,

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda}{d} = \left[\frac{h}{(2\pi m kT)^{1/2}} \right] \frac{1}{d} \tag{3.2.1}$$

$$h = 6.62 \times 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{s} \tag{3.2.2}$$

$$m = \frac{39.95}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g} \tag{3.2.3}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K} \tag{3.2.4}$$

$$n^* = n d^3 \tag{3.2.5}$$

$$\eta^* = \frac{\pi}{6} n^* \tag{3.2.6}$$

$$s = \frac{r}{d}, \quad s' = \frac{r'}{d}, \quad s'' = \frac{r''}{d} \tag{3.2.7}$$

En donde hemos utilizado la ecuación de Carnahan-Starling⁽¹⁰⁾ para la energía libre del sistema de esferas duras, y hemos usado las siguientes aproximaciones

$$1) \quad g_d^{(2)}(s, n^*) \approx y_d(s, n^*) e^{-\beta u_d(s)} \quad (3.3)$$

$$2) \quad g_d^{(3)}(s, s', s'') \approx g_d^{(2)}(s) g_d^{(2)}(s') g_d^{(2)}(s'') \quad (3.4)$$

La primera utilizando la aproximación sugerida por WCA (véase primer capítulo) siendo $d(n^*, T)$ el diámetro de esferas duras que resulta de la condición:

$$\int_0^{r_m} r^2 y^{ED}(r) dr = \int_0^{r_m} r^2 e^{-\beta u_d(r)} y_d^{ED}(r) dr \quad (3.5)$$

La segunda consiste en el principio de superposición de Kirkwood, los valores de $y_d(r)$ fueron calculados usando la solución numérica propuesta por Throop y Bearman⁽⁴²⁾ a la ecuación de Percus-Yevick. Los potenciales, como mencionamos, serán

- 1) Lennard-Jones para dos cuerpos.
- 2) Axilrod-Teller-Muto para tres cuerpos.

El primero está dividido al estilo de WCA:

$$\beta u_d(s) = \beta u^L(s) + \beta \epsilon \quad s < (2^{1/6} \sigma/d) \quad (3.6)$$

$$= 0 \quad s > (2^{1/6} \sigma/d)$$

$$\beta u_d(s) = -\beta \epsilon \quad s < (2^{1/6} \sigma/d) \quad (3.7)$$

$$= \beta u^L(s) \quad s > (2^{1/6} \sigma/d)$$

con

$$\beta U^{(2)}(s) = \frac{4\epsilon}{kT} \left[\left(\frac{\sigma}{sd} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{sd} \right)^6 \right], \quad (3.8)$$

en donde se han utilizado los parámetros (40):

$$\epsilon/k = 119.8, \quad \sigma = 3.405 \text{ \AA}.$$

El de tres cuerpos está dado por

$$\beta U_3(s, s', s'') = \frac{\beta V}{d^9} \left[\frac{1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3}{(s, s', s'')^3} \right], \quad (3.9)$$

$$\text{con } (46) \quad V = 73.2 \cdot 10^{-12} \text{ erg \AA}^9, \quad (3.9.1)$$

$$\cos \theta_1 = \left[\frac{s'^2 + s''^2 - s^2}{2s's''} \right], \quad (3.9.2)$$

$$\cos \theta_2 = \left[\frac{s^2 + s''^2 - s'^2}{2s's''} \right], \quad (3.9.3)$$

$$\cos \theta_3 = \left[\frac{s'^2 + s^2 - s''^2}{2s's''} \right]. \quad (3.9.4)$$

El parámetro de influencia según la teoría DMGB1 fue calculado a partir de las ecuaciones:

1) Dos cuerpos: (ecuación (2.17))

$$\frac{\beta A_2}{d^5} \stackrel{(DMGB1)}{=} \frac{4\pi}{30} \int_0^\infty ds s^5 \frac{d[\beta U^{(2)}(s)]}{ds} \frac{2}{\pi^2} (n^* q_d^{(2)}(s, n^*)) \quad (3.10)$$

2) Tres cuerpos: (ecuación (2.18))

$$\frac{\beta A_3}{d^5} \stackrel{(DMGB1)}{=} \frac{4}{30} (2\pi)^2 \left[\int_0^\infty ds s^4 \int_0^\infty ds' s' \int_{|s-s'|}^{s+s'} ds'' s'' \rho_0(\cos \theta_1) h_0 \right] \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned}
 & - \int_0^\infty ds s^3 \int_0^\infty ds' s'^2 \int_{|s'-s|}^{s'+s} ds'' s'' P_1(\cos \theta_1) h_1 \\
 & + \int_0^\infty ds s^2 \int_0^\infty ds' s'^3 \int_{|s'-s|}^{s'+s} ds'' s'' P_2(\cos \theta_1) h_2 ,
 \end{aligned}$$

$$\text{con } P_0(\cos \theta_1) = 1 , \quad (3.11.1)$$

$$P_1(\cos \theta_1) = \cos \theta_1 , \quad (3.11.2)$$

$$P_2(\cos \theta_1) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{2} , \quad (3.11.3)$$

$$\cos \theta_1 = \frac{s'^2 + s^2 - s''^2}{2 s s'} , \quad (3.11.4)$$

$$h_0 = h_2 = \left[\frac{\partial}{\partial s} \beta U_3(s, s', s'') \right] \left[\frac{\partial}{\partial n^*} \left(\frac{1}{2} n^* g_d^{(2)}(s, s', s'', n^*) \right) \right] , \quad (3.11.5)$$

$$h_1 = \left[\frac{\partial}{\partial s} \beta U_3(s, s', s'') \right] \left[n^* g_d^{(3)}(s, s', s'', n^*) \right] , \quad (3.11.6)$$

en donde también se utilizaron las mismas aproximaciones para la función de correlación que en la expresión para la energía libre.

El parámetro de influencia según la teoría DMGB2 está dado por

1) Dos cuerpos: (ecuación (2.27))

$$\frac{\partial A_2}{\partial s} \stackrel{(DMGB2)}{=} - \frac{\pi}{3} \int_0^\infty ds s^4 \beta U^{(2)}(s) \frac{d}{dn^*} (n^* g_d^{(2)}(s, n^*)) \quad (3.12)$$

2) Tres cuerpos: (ecuación (2.28))

$$\frac{\partial A_3}{\partial s} = -\frac{(2\pi)^2}{9} \left[\int_0^{\infty} ds s^3 \int_0^{\infty} ds' s' \int_{|s-s'|}^{s'+s} ds'' s'' P_0(\cos \theta_1) K_0 - \int_0^{\infty} ds s^2 \int_0^{\infty} ds' s'^2 \int_{|s-s'|}^{s'+s} ds'' s'' P_i(\cos \theta_1) K_i \right], \quad (3.13)$$

$P_0(\cos \theta_1)$ y $P_i(\cos \theta_1)$ definidos como en el caso de DMGB1 y

$$K_0 = \beta U_3(s, s', s'') \left[\frac{d}{dn^*} (n^{*2} g_d^{(3)}(s, s', s'', n^*)) \right], \quad (3.13.1)$$

$$K_i = \beta U_3(s, s', s'') \left[n^* g_d^{(3)}(s, s', s'', n^*) \right], \quad (3.13.2)$$

El potencial termodinámico está definido (veáse capítulo II, sección 1) por

$$w = \frac{F}{V} - n\mu, \quad (3.14)$$

en donde

$$\mu = \frac{\partial (F/V)}{\partial n}. \quad (3.15)$$

La expresión final para la tensión superficial escrita en forma adimensional

$$\gamma = \sqrt{2} \int_{n_j^*}^{n_i^*} (A^*(w^*(n) - w_B^*))^{1/2} dn^* \quad (3.16)$$

en donde hemos definido:

$$n^* = n\sigma^3 \quad (3.16.1)$$

$$w^* = \frac{w\sigma^3}{kT} \quad (3.16.2)$$

$$A^* = \frac{\beta A}{d^5} \quad (3.16.3)$$

$$\gamma^* = \frac{\gamma \sigma^2}{kT} \quad (3.16.4)$$

La evaluación de esta tensión superficial requiere obviamente la elaboración de un programa de computación, mismo que se incluye en el Apéndice 3. El cálculo presentó los siguientes problemas importantes:

- Selección del corte adecuado en sustitución del límite que aparece en todas las integrales.
- Cálculo del diámetro de WCA, es decir solución de la ecuación (3.5).
- Evaluación de integrales del tipo:

$$\int_0^{\infty} ds \int_0^{\infty} ds' \int_{|s'-s|}^{s'+s} ds'' H(s, s', s'') \quad (3.17)$$

- Resolver el equilibrio líquido-vapor, con el fin de determinar las densidades de coexistencia que aparecen en los límites de integración en la expresión para la δ^* .
- Minimizar el tiempo de máquina.

Estos problemas se resolvieron de la siguiente forma:

- Se realizaron varios cálculos para el caso de la energía -

libre con diferentes cortes. Se observó que la función se estabilizaba a partir del valor $r^* = 8$ ($r^* = \frac{r}{\lambda}$) es decir para distancias del orden de 24 \AA . Se escogió este valor para el resto de integrales.

- b) Se utilizó el algoritmo propuesto por Verlet y Weiss⁽⁴³⁾, que simplifica enormemente el cálculo.
- c) Para resolver numéricamente las integrales del tipo (3.17) dividimos el dominio de integración en 5 regiones, en la forma que Larsen, Rasaiah y Stell⁽⁴⁴⁾ basados en el método de Sinanoglu⁽⁴⁵⁾ lo hicieron de acuerdo con las posiciones relativas de las tres moléculas que interactúan simultáneamente. Las figuras I y II incluidas en el apéndice 1 muestran las dos posibilidades:

- I) Cuando la tercera molécula no puede estar entre otras dos.
- II) Cuando puede estar entre las otras dos.

Y las regiones de integración correspondientes a estas dos posibilidades se ilustran en las figuras III y IV (también en el mismo apéndice).

El hacer esto nos redujo las integrales con límite de valor absoluto a 5 integrales de la forma:

$$\begin{aligned}
 I = & \int_1^2 ds \int_{s+1}^{s+1} ds' \int_1^{s+s'} ds'' H(s, s', s'') + \int_2^{\infty} ds \int_{s+1}^{\infty} ds' \int_{s+s'}^{s'+s} ds'' H(s, s', s'') \\
 & + \int_1^2 ds \int_{s+1}^{\infty} ds' \int_{s'+s}^{s+s} ds'' H(s, s', s'') + \int_2^{\infty} ds \int_{s+1}^{\infty} ds' \int_{s+s}^{s'+s} ds'' H(s, s', s'') \\
 & + \int_2^{\infty} ds \int_{s-1}^{s+1} ds' \int_1^{s+s'} ds'' H(s, s', s'') .
 \end{aligned}$$

El diseño del programa de computación para resolver estas integrales triples fue realizado por la autora y sus colaboradores.

- d) El equilibrio líquido-vapor necesario para determinar las densidades de coexistencia, presentó problemas debido a la ausencia de un adecuado método de derivación numérico. En la zona del líquido, la energía libre variaba muy lentamente en contraste con la zona del gas en la que la energía libre variaba muy rápidamente de manera que hubo necesidad de tratar a las dos regiones con métodos distintos. Se probaron tres métodos:
- Diferencias centrales.
 - Diferencias hacia adelante.
 - Interpolación de Lagrange.

Escogimos finalmente éste último para las dos regiones pero con diferentes parámetros (veáse tabla I del apéndice 2). Esta tabla permite observar la dificultad para elegir dichos parámetros. Cabe mencionar que la inadecuada resolución del equilibrio líquido-vapor nos traía inconsistencia en el signo

de $\sqrt{A^*(\omega/n) - \omega_g^2}$ pues ya cerca de la densidad del líquido se nos hacía negativa.

- e) El último problema importante fué el de tiempo de máquina. Se optimizó el programa pero aún así el cálculo de la tensión superficial consumía 21 horas para cada temperatura, utilizando únicamente cinco puntos para integrar la expresión (2.3). Este factor trajo como consecuencia, la limitación del número de puntos de integración en los integrales triples y en la integral (2.3) y de realizar cálculos para más de dos temperaturas.

2- RESULTADOS.

A continuación presentamos los resultados obtenidos para la tensión superficial para dos temperaturas distintas. Los superíndices DMGB1 y DMGB2, se refieren a nuestras teorías expuestas en el capítulo anterior. El subíndice 2 y el 2 + 3 se usará para interacciones de 2 y 2 + 3 cuerpos respectivamente.

Tabla 1.- Tensión Superficial para $T^* = 0.75$ (γ en din/cm)

Nº Pts.de Integración	γ_2^{DMGB1}	$\gamma_{2+3}^{\text{DMGB1}}$	γ_2^{DMGB2}	$\gamma_{2+3}^{\text{DMGB2}}$
5	16.41	16.34	12.73	11.97
10	16.61	(\$)	13.08	(\$)

Tabla 2.- Tensión Superficial para $T^* = 1.2$ (γ en din/cm)

Nº Pts.de Integración	γ_2^{DMGB1}	$\gamma_{2+3}^{\text{DMGB1}}$	γ_2^{DMGB2}	$\gamma_{2+3}^{\text{DMGB2}}$
5	3.79	3.79	3.01	2.93
10	3.90	(\$)	3.11	(\$)

(\$) Se refiere a la imposibilidad económica de realizar el cálculo.

Notese en estas tablas como los resultados con la teoría DMGB1 para la tensión superficial son en todos los casos mayores que los obtenidos con la teoría de DMGB2.

Presentamos también los resultados numéricos para los parámetros de influencia a densidades intermedias de las de coexistencia:

Tabla 3.- Parámetros de Influencia para $T^* = 0.75$				
η_0^3	$(\beta A_2/\sigma_s)^{DMGB1}$	$(\beta A_3/\sigma_s)^{DMGB1}$	$(\beta A_2/\sigma_s)^{DMGB2}$	$(\beta A_3/\sigma_s)^{DMGB2}$
.1568	8.2096	-.0079	4.3887	-.0882
.3098	7.5963	-.0180	4.4858	-.1860
.4628	7.2263	-.0330	4.7991	-.3226
.6158	12.2759	-.3578	7.5278	-2.3989

Tabla 4.- Parámetros de Influencia para $T^* = 1.2$				
η_0^3	$(\beta A_2/\sigma_s)^{DMGB1}$	$(\beta A_3/\sigma_s)^{DMGB1}$	$(\beta A_2/\sigma_s)^{DMGB2}$	$(\beta A_3/\sigma_s)^{DMGB2}$
.1781	4.8122	-.0041	2.7140	-.0635
.2814	4.7859	-.0079	2.8619	-.1120
.3846	4.5973	-.0125	2.9739	-.1660
.4878	4.1957	-.0174	3.0357	-.2255

Se puede observar en las Tablas 3 y 4 como el parámetro de influencia que contiene únicamente las interacciones de tres cuerpos: $(\beta_{A_3}/\sigma^5)^{(DMGB1)}$ y $(\beta_{A_3}/\sigma^5)^{(DMGB2)}$ aumenta conforme uno se acerca a la región del líquido, lo cual no sucede necesariamente con $(\beta_{A_2}/\sigma^5)^{(DMGB1)}$ y $(\beta_{A_2}/\sigma^5)^{(DMGB2)}$. Para $T^*=0.75$, por ejemplo, $(\beta_{A_2}/\sigma^5)^{(DMGB1)}$ oscila mientras que $(\beta_{A_2}/\sigma^5)^{(DMGB2)}$ aumenta conforme la densidad aumenta, incluso notablemente para densidades altas. Para $T^*=1.2$ $(\beta_{A_2}/\sigma^5)^{(DMGB1)}$ disminuye conforme aumenta la densidad en contraste con $(\beta_{A_2}/\sigma^5)^{(DMGB2)}$ que aumenta en ese caso. En consecuencia, los parámetros que se obtienen con las dos teorías resultan diferentes, observando ambos cambios bruscos para densidades altas.

Las Tablas 1 y 2 nos permiten apreciar que el efecto de fuerzas de tres cuerpos en la tensión superficial no es importante en contraste con los trabajos de Lee, Barker y Pound (LBP)⁽⁶⁾ y de Present et al (PSU)⁽⁹⁾ que encontraron con diferentes teorías una contribución significativa al incluir fuerzas de tres cuerpos en sus cálculos.

De hecho LBP encuentran para las temperaturas con que trabajamos nosotros los resultados que presentamos en las Tablas 5 y 6.

Incluimos en ésta, los resultados experimentales para el Argón: γ^{EXP} ; los resultados de un Monte Carlo con el potencial de Lennard Jones⁽⁶⁾: γ^{MC} ; los resultados de LBP usando únicamente el potencial de Barker, Fisher y Watts (BFW)⁽¹¹⁾: γ_2^{LBP} ; los resultados de LBP usando el potencial de BFW y el potencial de Axilrod-Teller-Muto γ_3^{LBP} , y nuestros resultados, con el fin de realizar una comparación entre ellos.

No incluimos en estas Tablas los resultados de (PSU) ya que ellos sólo reportan para $T^* = 0.71$: $\gamma_3^* = -4.5 \text{ din/cm}$. Al compararlo con $\gamma_2^{PSU} = 13.7 \text{ din/cm}$ (usando el potencial de BFW), por lo que $\gamma_{2,3}^{PSU} = 9.2 \text{ din/cm}$ lo cual empeora la concordancia con el experimento ($\gamma^{EXP} = 13.4 \text{ din/cm}$). Esta comparación no es -

significativa porque no se toma en cuenta la contribución de la capilaridad a la tensión superficial, que parece elevar nuevamente el valor de la misma.

Tabla 5.- Comparación de nuestras teorías con otras
(γ en din/cm) para $T^* = 0.75$.

γ_2^{LSP}	γ_2^{DNG61}	γ_2^{DNG62}	γ^{EXP}	γ^{MC}
15.38	16.41	12.73	13.45	14.58
γ_{2+3}^{LSP}	γ_{2+3}^{DNG61}	γ_{2+3}^{DNG62}		
11.48	16.34	11.97		

Tabla 6.- Comparación de nuestras teorías con otras
($T^* = 1.2$) (γ en din/cm).

γ_2^{LSP}	γ_2^{DNG61}	γ_2^{DNG62}	γ^{EXP}	γ^{MC}
2.86	3.79	3.01	0.75	2.27
γ_{2+3}^{LSP}	γ_{2+3}^{DNG61}	γ_{2+3}^{DNG62}		
1.41	3.79	2.93		

Tabla 7. Comparación de las teorías para fluidos inhomogéneos: LBP, PSU, DMGB1, DMGB2.

Características	LBP	PSU	DMGB1	DMGB2
Teoría	Toxvaerd	Kirkwood-Buff	Kirkwood-Buff + Gradiente	Abraham+Gra- diente.
Perfil de Densidad	Toxvaerd (Tangente hiperbólica)	Fowler (Perfil escalón)	No necesita	No necesita
Potencial de 2 Cuerpos	Barker, Fisher, Watts	Barker, Fisher, Watts.	Lennard-Jones	Lennard-Jones
Potencial de 3 Cuerpos	Axilrod-Teller-Muto	Axilrod-Teller- Muto	Axilrod-Teller Muto	Axilrod-Teller Muto
Función de distri- bución radial:		Datos experimen- tales de Yarnell et al (14)	Throop y Bearman (42).	Throop y Bearman (42).
Función de correlac ción de tres cuerpos	Inicio de Superpo- sición de Kirkwood.	Principio de Su- perposición de Kirkwood.	Principio de Su- perposición de Kirkwood.	Principios de superposición de Kirkwood.

Las tres teorías son diferentes y en consecuencia es difícil predecir cuál es la mejor. Sin embargo, existen entre ellas algunas diferencias importantes que pueden ayudarnos a comprender mejor el por qué la nuestra difiere de las otras dos (veáse Tabla 7). Por ejemplo, LBP utilizan la teoría de BH y no la de WCA que nosotros usamos. Aunque nosotros mencionamos en el primer capítulo que ambas teorías son buenas y resultan complementarias más que competitivas, existen evidencias de que la teoría de WCA es buena para densidades mayores a $\eta^* = 0.65$. De hecho Davis⁽¹⁾ se cuestiona al encontrar discrepancia entre sus resultados para δ_2 usando teoría MVDW y los de dinámica molecular, si esto se debe a la teoría en sí o al hecho de que la teoría de WCA falla para densidades menores que $\eta^* = 0.65$.

Por otro lado, PSU usaron la aproximación de Fowler para el perfil de densidad y LBP la aproximación de Toxvaerd para éste, mientras que nuestra teoría no requiere de ninguna forma explícita del perfil de densidad. Las tres teorías utilizaron al potencial de Axilrod-Teller-Muto, sin embargo, nosotros truncamos nuestras potenciales en $r^* = 8$ ($r^* = \frac{r}{a}$). Sabemos, que Abraham et al⁽³⁴⁾ al realizar cálculos de perturbaciones para la interfase líquido-vapor para el caso de dos cuerpos, encontraron diferencias importantes dependiendo del corte utilizado. En particular para $T^* = 0.7$, $\delta_2 = 18.35 \text{ din/cm}$ utilizando el potencial completo de LJ y $\delta_2 = 10.9 \text{ din/cm}$

utilizando el potencial truncado (en $r^n = 2.2$), lo cuál nos da una idea de la relevancia de este corte. Desconocemos sin embargo si LBP y PSU usaron potenciales truncados o no.

Las tres teorías utilizan la aproximación de Kirkwood para la función de correlación de tres cuerpos, acarreado los errores propios de esta aproximación. Sin embargo, nosotros utilizamos la superposición de g_3 en el cálculo de χ_3 . Esto puede introducir una diferencia significativa en el cálculo de χ_3 debido a que A_3 es mucho más sensitivo que la energía libre a aproximaciones. Además en el cálculo de A_3 entran derivadas de g_3 (ver ecs. (3.10), (3.11), (3.12) y (3.13). Sería interesante usar una aproximación que a baja densidad sea mucho mejor que la aproximación de superposición para evaluar el efecto de la misma en nuestro cálculo. Creemos que nuestro cálculo plantea la pregunta de si la aproximación de superposición se puede usar en el cálculo de propiedades interfaciales sin introducir un error apreciable. De hecho en las Tablas 3 y 4 se puede ver que la mayor contribución a A_3 proviene de la región líquida. Esto puede significar que la aproximación de Kirkwood está afectando los resultados a bajas densidades de A_3 y por lo tanto de χ_3 .

Además de los resultados anteriores obtuvimos algunos para el caso del modelo de Van der Waals ($g = 0,1$ para $r < d$ y $r > d$, respectivamente). Esto lo realizamos analíticamente y numéricamente. La siguiente tabla presenta algunos resultados para la temperatura $T^* = 0.75$.

Tabla 8.- Tensión superficial para el caso $g = 0,1$ para $r < d$ y $r > d$ respectivamente.

No.de Pts.de Integración.	γ_2^{DH681}	γ_{2+3}^{DH681}	γ_2^{DH682}	γ_{2+3}^{DH682}
10	3.14	3.11	2.38	2.50

en donde al igual que los casos presentados al principio vemos que el efecto de tres cuerpos no es relevante. Esto nos muestra que las derivadas de las g 's no son necesariamente la causa de que el efecto de tres cuerpos sea tan chico, pues para el modelo de van der Waals éstas son cero.

3- CONCLUSIONES.

En este trabajo se calcularon los parámetros de influencia de dos y tres cuerpos para las teorías DMGB1 y DMGB2. Los cálculos para la tensión superficial incluyendo fuerzas de dos y tres cuerpos resultaron ser prácticamente idénticas que los que obtuvieron considerando únicamente interacciones de dos cuerpos. Este resultado está en desacuerdo con los trabajos de LBP y PSU. Sin embargo, es difícil realizar una comparación entre estas dos teorías y nuestro trabajo, en ausencia de una simulación de Monte Carlo que incluya interacciones de dos y tres cuerpos.

El uso de potenciales truncados y el método de derivación numérica utilizado, junto con la aproximación de Kirkwood, pudieran considerarse como posibles fuentes de error en nuestros cálculos.

Queda la posibilidad de que la misma teoría del Gradiente no sea apropiada a nivel de tres cuerpos, pero como ya lo mencionamos antes, esto no podrá esclarecerse hasta tener datos "experimentales" contra los que comparar (p. ej. una simulación con Monte Carlo para tres cuerpos).

Este trabajo se puede extender, puesto que se ha dejado marcado el mecanismo, a el cálculo del efecto de fuerzas de tres cuerpos en el tensor de esfuerzos y el perfil de densidad. La inclusión de efectos de capilaridad podría también ser motivo de una investigación futura.

APENDICE I

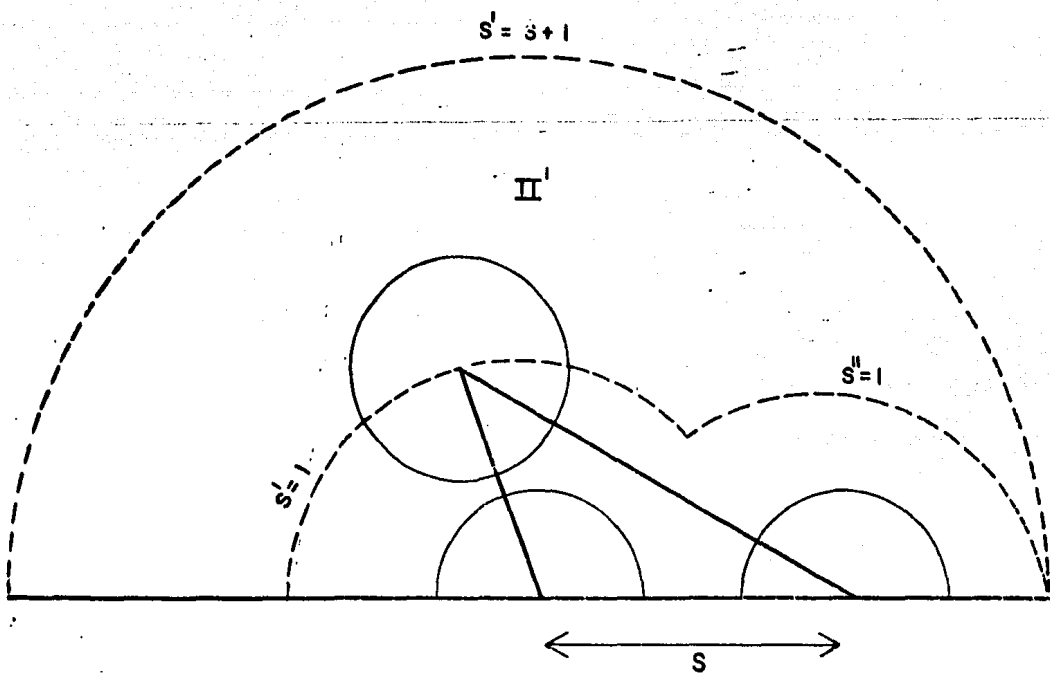
Se incluyen en este Apéndice cuatro Tablas que permiten aclarar la sustitución de una integral triple de la forma

$$\int_0^{\infty} ds \int_0^{\infty} ds' \int_{|s-s'|}^{s+s'} ds'' H(s, s', s'')$$

por cinco integrales con límite ya sin valor absoluto de la forma:

$$\begin{aligned} & \int_1^2 ds \int_1^{s+1} ds' \int_{s'+s}^{s+s'} ds'' H(s, s', s'') & + \\ & \int_1^2 ds \int_{s+1}^{\infty} ds' \int_{s'-s}^{s+s'} ds'' H(s, s', s'') & + \\ & \int_2^{\infty} ds \int_{s-1}^{s+1} ds' \int_1^{s+s'} ds'' H(s, s', s'') & + \\ & \int_2^{\infty} ds \int_{s+1}^{\infty} ds' \int_{s'-s}^{s+s'} ds'' H(s, s', s'') & + \\ & \int_2^{\infty} ds \int_{s+1}^{\infty} ds' \int_{s'-s}^{s'+s} ds'' H(s, s', s'') \end{aligned}$$

III



$$1 \leq s \leq 2$$

FIGURA 1

$s > 2$

III

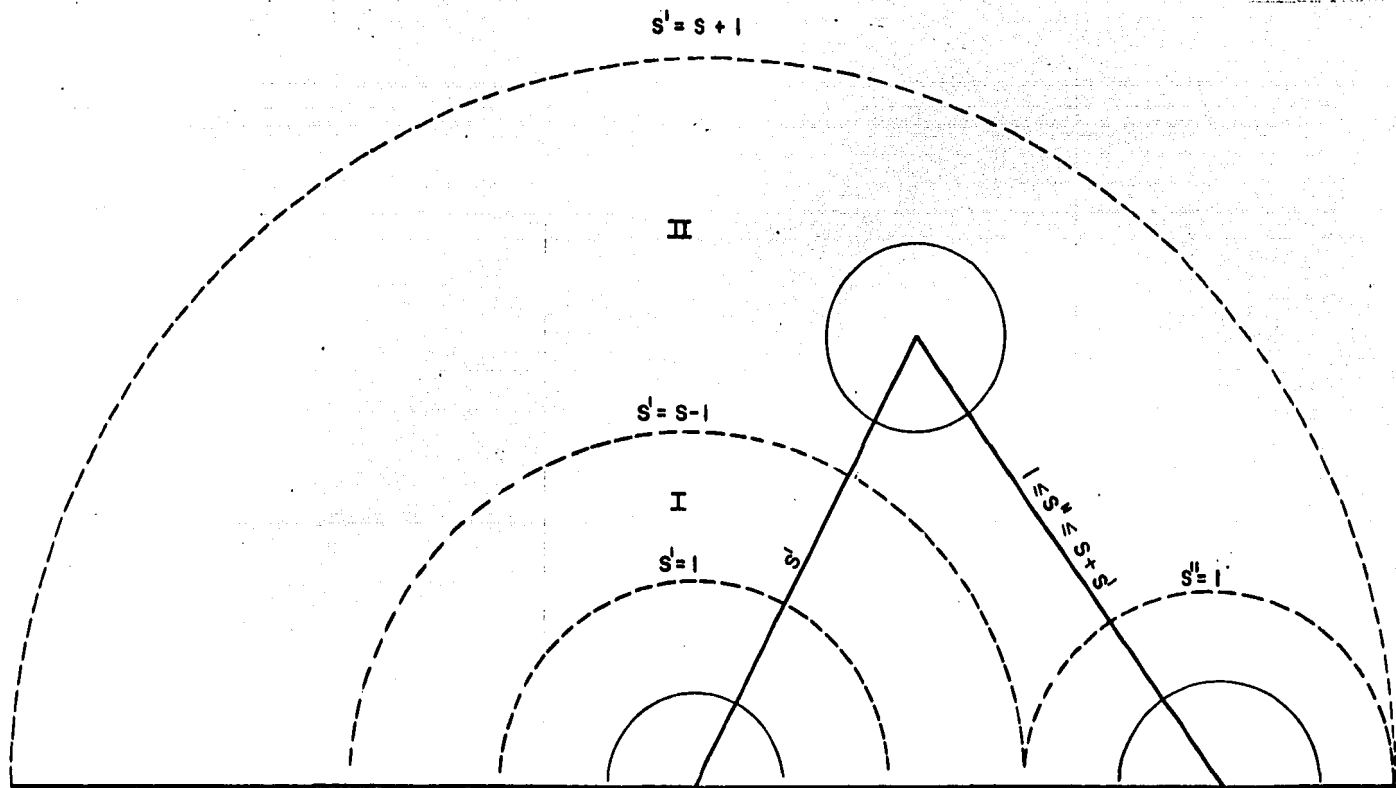
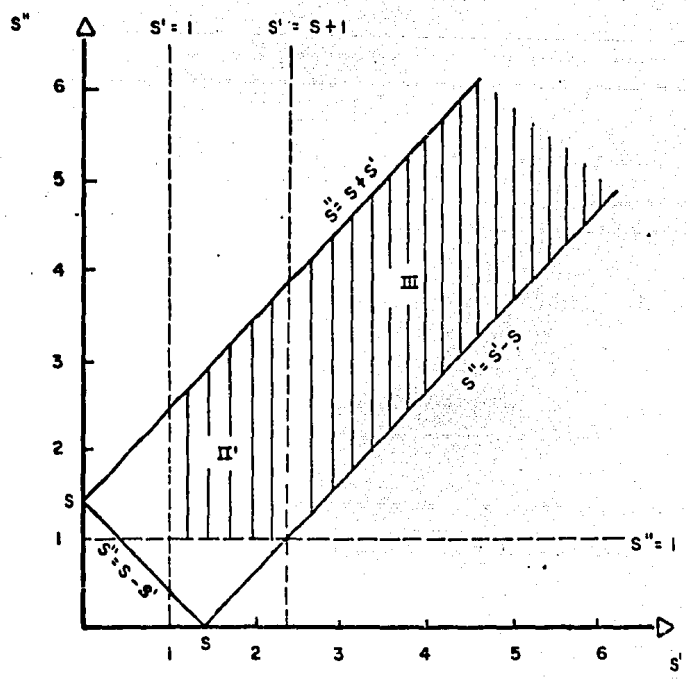
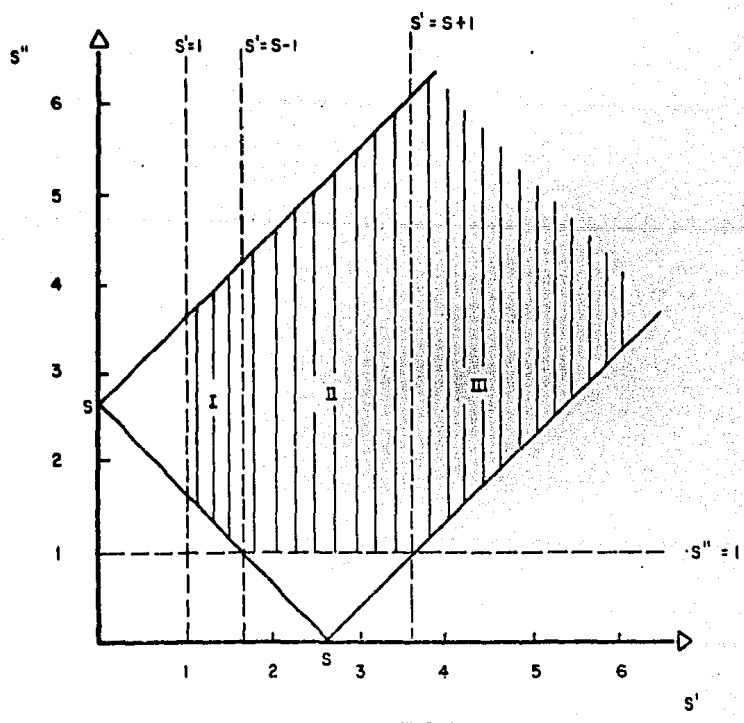


FIGURA 2



$1 \leq S \leq 2$



$S > 2$

FIGURA 3

APENDICE 2.

Para resolver el equilibrio líquido-vapor se requiere que tanto los potenciales químicos como las presiones sean iguales:

$$\mu(n_g) = \mu(n_l)$$

$$p(n_g) = p(n_l)$$

Para determinar $\mu(n)$ y $p(n)$ se requieren derivadas numéricas de la energía libre de Helmholtz. El método de derivación utilizado fué el de interpolación de Lagrange. Este método utiliza un parámetro α que depende de la forma de la función que se va a derivar. En particular, para resolver el equilibrio líquido-vapor en este trabajo se utilizaron parámetros diferentes dependiendo si se trataba de la región gaseosa o la líquida. Esto se debió a que la variación de la energía libre con respecto a la densidad difería dependiendo de la zona (líquido o vapor). (Veáse Fig. A1)

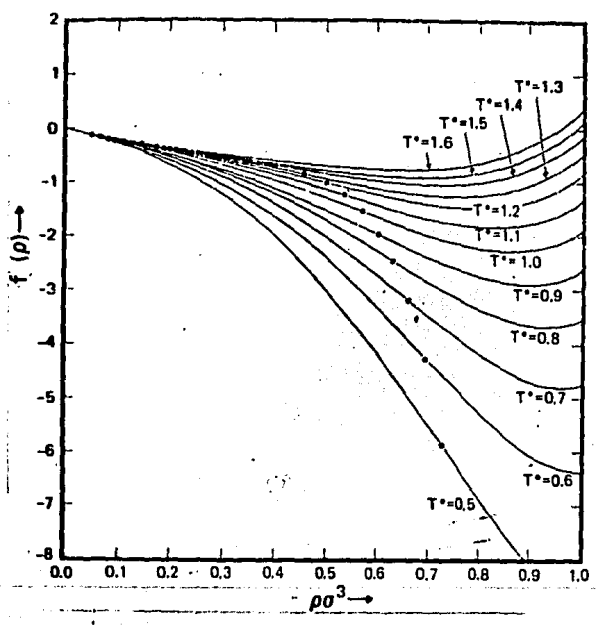


Fig. A1. Variación cualitativa de la energía libre de Helmholtz con respecto a la densidad.

Esta diferencia era menos notable conforme se aumentaba la temperatura.

En la Tabla A1 se muestran algunos de los resultados obtenidos para el equilibrio líquido-vapor a la temperatura $T^* = 0.75$. El parámetro α_g representa al parámetro utilizado en el método de derivación numérica en la zona del gas. Y α_l el de la zona del líquido. μ^* representa al potencial químico ($\mu^* = (\mu/kT\sigma^3)$) y p^* a la presión ($p^* = \frac{p\sigma^3}{kT}$) y el subíndice g o l se refiere al potencial o presión del gas o líquido respectivamente.

α_g	α_l	n_g	n_l	μ_g^*	μ_l^*	P_g^*	P_l^*
2	2	.0038	.7570	-.3290	-.3290	$(.37)10^{-2}$	$(.96)10^{-2}$
2	3	.0050	.7414	-.3223	-.3287	$(.49)10^{-2}$	$(.48)10^{-2}$
2	5	.0042	.7588	-.3265	-.3292	$(.41)10^{-2}$	$(.41)10^{-2}$
2	25	.0038	.7688	-.3290	-.3292	$(.37)10^{-2}$	$(.24)10^{-2}$

Tabla A1. Algunos resultados del equilibrio líquido-vapor para $T^* = 0.75$

La selección del equilibrio líquido-vapor (puesto que como se ve en la Tabla A1, había varias posibilidades) fue hecha en base a su utilidad en la fórmula para la tensión superficial:

$$\gamma = \sqrt{2} \int_{n_g}^{n_l} [A(w(n) - w_B)]^{1/2} dn$$

El parámetro de influencia es positivo dentro de la interfase, luego entonces $(w(n) - w_B)$ debería de ser positiva para que tuviera sentido sacar raíz cuadrada a $A(w(n) - w_B)$. Y como:

$$w(n) = \frac{F}{V} - n\mu \quad w_B = w(n_g) = w(n_l) = -\rho$$

en donde μ , y ρ son el potencial y presión en equilibrio.

La selección inadecuada del equilibrio líquido-vapor trafa como consecuencia una inconsistencia en el signo de $(w(n) - w_B)$.

Finalmente, para las temperaturas con las que trabajamos ($T^* = 0.75$ y $T^* = 1.2$) seleccionamos las densidades de coexistencia que se presentan en las Tablas A2 y A3.

α_g	α_L	n_g	n_L	μ_g^*	μ_L^*	P_g^*	P_L^*
2	25	.0038	.7688	-.3290	-.3292	$(37)10^{-2}$	$(.24)10^{-2}$

Tabla A2. Resultados para el equilibrio líquido-vapor para $T^*=0.75$.

α_g	α_L	n_g	n_L	μ_g^*	μ_L^*	P_g^*	P_L^*
2	15	.0749	.5911	(-.2808)	(-.2808)	$(-.590)10^{-1}$	$(-.593)10$

Tabla A3. Resultados para el equilibrio líquido-vapor para $T^*=1.2$.

APENDICE 3

El programa de computación que fue necesario elaborar para el cálculo de la tensión superficial requiere únicamente como datos de entrada los resultados del equilibrio líquido-vapor para una temperatura dada:

$$n_g^* = n_g \sigma^3$$

$$n_l^* = n_l \sigma^3$$

$$\mu_g^* = \mu_g^* / kT$$

$$\mu_l^* = \mu_l / kT$$

$$p_g^* = p_g^* \sigma^3 / kT$$

$$p_l^* = p_l \sigma^3 / kT$$

Este equilibrio líquido-vapor se puede resolver utilizando el programa de computación que presentamos al final de esta sección.

Por el momento explicaremos el contenido de nuestro programa general para el cálculo de la γ^* .

El programa consta de las siguientes subrutinas:

GMAIN/SURFACE (AGMAIN/SURFACE)

Es el programa principal y es ahí donde se dan los resultados del equilibrio líquido-vapor y la temperatura a -

la cual se desea calcular la tensión superficial para el caso de la teoría DMGB1 (DMGB2)

GGAMMA3/SURFACE (AGAMMA3/SURFACE)

En esta subrutina se arma todo el integrado para la expresión de la tensión superficial para el caso de la teoría DMGB1 (DMGB2)

DWCA/SURFACE

Calcula el diámetro de las esferas duras necesario en la teoría de perturbaciones de Weeks-Chandler-Andersen⁽¹⁵⁾, según el algoritmo de Verlet y Weiss⁽⁴³⁾.

BLOCKDATA/HSYMIX
 CUBIC /HSYMIX
 FLAGR /HSYMIX
 GDCOMP /HSYMIX
 HSCORE/HSYMIX
 HSGMXZ/HSYMIX
 HSYMIX/HSYMIX
 XTABGD/HSYMIX
 XTABDN/HSYMIX
 XGINT/HSYMIX
 XDLTAB/HSYMIX
 SOLVE /HSYMIX

Paquete de subrutinas que calcula la función de correlación entre pares, según la solución propuesta por Throop y Bearman⁽⁴²⁾ a la ecuación de Percus-Yevick. Este programa

Escrito por el Dr. Douglas Henderson (comunicación personal)

DHSY/SURFACE

Calcula la derivada de la función de correlación entre pares con respecto a la densidad

CORRF/SURFACE

Subrutina de interpolación para la función de correlación entre pares.

DCORRF/SURFACE

Subrutina de interpolación de las derivadas de la función de correlación entre pares

POT2/SURFACE
POT3/SURFACE

Potencial de dos y tres cuerpos respectivamente (Lennard-Jones y Axilrod-Teller-Muto)

DPOT2/SURFACE
DPOT3/SURFACE

Derivadas de los potenciales de dos y tres cuerpos respectivamente.

FREE2/SURFACE
FREE3/SURFACE

Integrandos de la energía libre de Helmholtz para el fluido homogéneo (teoría de perturbaciones de WCA⁽¹⁵⁾) para dos y tres cuerpos respectivamente.

CPAR2 / SURFACE

(APAR2/SURFACE)

Integrando del parámetro de influencia de dos cuerpos para la teoría DMGB1 (DMGB2).

CT1/SURFACE
CT2/SURFACE
CT3/SURFACE

(ATI/SURFACE)
(AT2/SURFACE)

Integrandos de los términos que aparecen en la expresión para el parámetro de influencia según la teoría DMGB1 (DMGB2)

SDR / SURFACE
SDR2/SURFACE
SDR3/SURFACE

Subrutinas que realizan integraciones SDR para la integral de la SDR2 para las integrales sencillas que aparecen en las expresiones para la energía libre y parámetro de influencia de dos cuerpos.

SD3. para las integrales triples que aparecen en las expresiones para la energía libre y parámetros de influencia de tres cuerpos.

F1/SURFACE,	F2/SURFACE,	F3/SURFACE,	F4/SURFACE
F5/SURFACE,	G1/SURFACE,	G2/SURFACE,	G3/SURFACE
G4/SURFACE,	G5/SURFACE,	R1/SURFACE,	R2/SURFACE
R3/SURFACE,	R4/SURFACE,	R5/SURFACE,	S1/SURFACE
S2/SURFACE,	S3/SURFACE,	S4/SURFACE,	S5/SURFACE

Representan los límites de integración de las integrales triples.


```

E/L.GGAMMA 3/SURFACE,APAXR/E/L.
/2/82-20 03127, )
FUNCTION GGAMMA(R)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C***** CASO G DIFERENTE DE 1
COMMON/5ADIAL/Y(201,3)
COMMON/5ADIAG/DY(201,3)
COMMON/BALIN/CP,CPL,CPG,PL,F6
COMMON/F/R(201)
COMMON/FROP/F,HL,GHP,OMEGA,OMEGAB,T,RHO
COMMON/DE/R/DCHP,DOM
COMMON/WCA/D,RH,ETA
COMMON/PARAP/RCUT1,RRM,EPS2,SIG,PI,ALAMB
COMMON/RNU/RNU,RRNU
COMMON/NY/NY,NY1,X1,N11,N22,ICORRD
COMMON/IPR/IPR
COMMON/CI2/BUG,BU1,POT,DR,G
COMMON/DX/DX
COMMON/NPTS/NPTS2,NPTS3
DATA X1/1.00/,N11/1/,N22/1/,ICORRD/D/
EXTERNAL FREE2,CPAR2,FU,FC,FRCUT1
AT LINE 19 SPECIFICATION FOLLOWS DEFINE OR DATA STATEMENT
EXTERNAL FREE3,F1,G1,R1,S1,F2,G2,R2,S2,
F3,G3,R3,S3,F4,G4,R4,S4,F5,G5,R5,S5,BB,CT1,CT2,CT3
REAL*8 I2,I12,I3
LOGICAL MU
DATA RCUT1/8.00/,NY/80/,NY1/81/
C
C ***** CALCULO DEL DIAMETRO DE WCA
C
C CALL DWCA(R0,T)
C
C VARIABLES ADIMENSIONALES CREAD
C
C RHO REDUCIDA CREAD, RO REDUCIDA CREA SIGMA
C
C RCUTO=0.00
C RM=RRM/D
C RRNU=RRNU/D*49
C ALAMB=AALAMB/D
C
C ***** CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE DE REFERENCIA
C
C FRE=ETA*(4.00-3.00*ETA)/(1.00-ETA)**2
C FRI=DLOG(RHO)-1.00+3.00*DLOG(ALAMB)
C FR=FR+FRI
C PRINT 1,FRE,FRI,FR
C WRITE(8,1) FRE,FRI,FR
1 FORMAT(/,10X,*** FRE=*,G15.7,* FRI=*,G15.7,* FR=*,G15.7)
1003 IF(IPR.NE.0) PRINT 1003,RCUTO,RCUT1,NY
C FORNAT(1,RCUTO=*,G15.7,* RCUT1=*,G15.7,* NY=*,I4)
C
C GENERA TABLA DE Y(R) PARA UNA DENSIDAD FIJA
C DR=C.ID
C R(1)=1.00
C R(2)=0.00
C N1=NY1+1
C RR=RCUT
C DO 2 I=1,N1

```



```

5 890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
-26 PRINT 26,RHO,F
C** FORMAT(/,10X,'*** RHO= ',G15.7,' F= ',G15.7)
C** GGAMMA=1.00
RETURN
IF (MU) RETURN
C2=SDR2(ICPAR2,0.00,RCUT1,NPTS2)
CC2=C2*4.00*PI/15.00
PRINT 27,RHO,CC2
-27 FORMAT(/,10X,'*** RHO= ',G15.7,' CC2= ',G15.7)
C311=SDR3(CT1,1.00,2.00,F1,G1,R1,S1,NPTS3)
PRINT 88,C311
88 FORMAT (' C311= ',G15.7,/)
C312=SDR3(CT1,1.00,2.00,F2,G2,R2,S2,NPTS3)
PRINT 89,C312
89 FORMAT (' C312= ',G15.7,/)
C313=SDR3(CT1,2.00,RCUT1,F3,G3,R3,S3,NPTS3)
PRINT 90,C313
90 FORMAT (' C313= ',G15.7,/)
C314=SDR3(CT1,2.00,RCUT1,F4,G4,R4,S4,NPTS3)
PRINT 91,C314
91 FORMAT (' C314= ',G15.7,/)
C315=SDR3(CT1,2.00,RCUT1,F5,G5,R5,S5,NPTS3)
PRINT 92,C315
-92 FORMAT (' C315= ',G15.7,/)
PRINT 97,C311,C312,C313,C314,C315
97 FORMAT (' C311 C312 C313 C314 C315= ',5G15.7)
C31=C311+C312+C313+C314+C315
C321=SDR3(CT2,1.00,2.00,F1,G1,R1,S1,NPTS3)
C322=SDR3(CT2,1.00,2.00,F2,G2,R2,S2,NPTS3)
C323=SDR3(CT2,2.00,RCUT1,F3,G3,R3,S3,NPTS3)
C324=SDR3(CT2,2.00,RCUT1,F4,G4,R4,S4,NPTS3)
C325=SDR3(CT2,2.00,RCUT1,F5,G5,R5,S5,NPTS3)
PRINT 98,C321,C322,C323,C324,C325
-98 FORMAT (' C321 C322 C323 C324 C325= ',5G15.7)
C32=C321+C322+C323+C324+C325
C331=SDR3(CT3,1.00,2.00,F1,G1,R1,S1,NPTS3)
C332=SDR3(CT3,1.00,2.00,F2,G2,R2,S2,NPTS3)
C333=SDR3(CT3,2.00,RCUT1,F3,G3,R3,S3,NPTS3)
C334=SDR3(CT3,2.00,RCUT1,F4,G4,R4,S4,NPTS3)
C335=SDR3(CT3,2.00,RCUT1,F5,G5,R5,S5,NPTS3)
PRINT 99,C331,C332,C333,C334,C335
-99 FORMAT (' C331 C332 C333 C334 C335= ',5G15.7)
C33=C331+C332+C333+C334+C335
CC3=C31+C32+C33
PI INT 37,C31,C32,C33,CC3
37 FORMAT (' C31 C32 C33 CC3= ',4G15.7,/)
C3=-4.00*RRNU*(2.00*PI)**2*CC3/15.00
C=(CC2+C3)/2.00
PRINT 47,RHO,C3
47 FORMAT(/,10X,'*** RHO= ',G15.7,' C3= ',G15.7)
PRINT 57,RHO,C
57 FORMAT(/,10X,'*** RHO= ',G15.7,' C= ',G15.7)
OMEGA=(F-(R0/SIG)**3)*CP*(SIG**3)
PRINT 68,F,CP,OMEGA
68 FORMAT(/,10X,'*** F= ',G15.7,' CP= ',G15.7,' (MEGA= ',G15.7)
GAMA=C*(OMEGA-OMEGAB)*(D/SIG)**5
PRINT 33,OMEGA,OMEGAB,GAMA
33 FORMAT(/,10X,'*** OMEGA= ',G15.7,' OMEGAB= ',G15.7,' GAMA= ',G15.7)
GGAMA=DSORT(GAMA)
RETURN
567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

```

```

10 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
/E/L.46MAIN/SURFACE,APAXR/E/L.
/1/82-15 51(47.)
C PPOGRAM SURFACE (INPUT,OUTPUT)
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
  COMMON/PROP/F,MU,CP,OMEGA,OMEGAB,T,RHO
  COMMON/BALIN/CP,CPL,CPG,FL,PG
  COMMON/KRIK/KRIK
  COMMON/IPR/IPR
  COMMON/PARAM/RCLT1,RM,EPS2,SIG,PI,ALAMB
  COMMON/VINF/VINF
  COMMON/NY/NY,NY1,X1,N11,N22,ICORRD
  COMMON/NPTS/NPTS2,NPTS3
  COMMON/RNU/RNU,RRNU
  DATA EPS2/119.800/,PI/3.1415926535077/,HP/6.62620-27/,
    BK/1.38020-16/,AM/39.9500/,AN/6.022170+23/,RNU/77.0000/
  EXTERNAL AGAMMA
A. LINE 14 SPECIFICATION FOLLOWS DEFINE OR DATA STATEMENT
  LOGICAL MU
  PRINT 2
  2 FORMAT(3X,'T',3X,'IPR',3X,'SIGMA',3X,
    'NPTS2',3X,'NPTS3',3X,'KRIK')
  READ 3,T,IPR,SIG,NPTS2,NPTS3,KRIK
  PRINT 3,T,IPR,SIG,NPTS2,NPTS3,KRIK
  3 FORMAT()
  C
  NPTS4=5
  C AM ES LA MASA ATOMICA, RNU LA CONSTANTE DE AXILROD-TELLER.
  C ALAMB LA LONGITUD DE ONDA DE DE BROGLIE Y RM LA POSICION
  C MINIMO DE LENNARD-JONES, TODO EN CGS.
  C
  AM=AM/AN
  RNU=RNU/(BK*T*EPS2)
  ALAMB=HP/DSORT(2.DC*PI*AM*BK*T*EPS2)
  ALAMB=ALAMB*1.D*OB
  RM=2.DC*((1.DD/6.DD)*SIG)
  C
  C POR AHORA EL PROGRAMA SOLAMENTE LLAMA A AGAMMA PARA VER
  C LOS VALORES DE LAS INTEGRALES EN F Y EN C
  C
  PRINT 5
  5 FORMAT(5X,'ROL',9X,'ROG',8X,'DRO (FO=V/V*SIG**3)')
  READ 3,ROL,ROG,DRO
  PRINT 3,ROL,ROG,DRO
  MU=.TRUE.
  C*** OMEGAB(G)=*,G 12.6)
  C** OMEGAB=OMARG
  C*** CP=(-.3289687681556254730D)*SIG**3
  CP=(-.28076302433174094500)*SIG**3
  C*** OMEGAB=(-.372439986384156348D-2)
  OMEGAB=(-.590568584910034595D-1)
  MU=.FALSE.
  C
  C INTEGRACION DE LA TENSION SUPERFICIAL
  C
  GAMA=DSORIAGAMMA,ROG,ROL,NPTS4)
  GAMA=DSORT(2.DC)*GAMA
  GAMA=GAMA*(T*EPS2*BK*1.D16/SIG**2)
  PRES=-OMEGAB
  PRINT 6,T,ROG,ROL,PRES,GAMA
  6 FORMAT(//,5(' '),* PARA T=*,F6.3,* LOS DATOS DE EQUILIBRIO*,

```

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 | 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 | 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 | 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 |
SON , / , ROG = , G 12 . G , POL = , G 12 . 5 , P = , G 1 . . . ,
, / , Y LA TENSION SUPERFICIAL ES , G 12 . 6)

STOP
END

M NGS 86 IRANK 19C DBANK 52 COMMON

/E/L AGAMMA3 / SURFACE, APA XR / E/L.

/14/82-15 51 (27,)

```

FUNCTION AGAMMA (FO)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C**** CASO G DIFERENTE DE 1
COMMON/RADIAL/Y(201,3)
COMMON/RADIAC/DY(2(1,3)
COMMON/RALIN/CP,CPL,CPG,PL,PG
COMMON/R/R(201)
COMMON/PROP/F,MU,CHF,OMEGA,OMEGA B,T,RHO
COMMON/DER/DCHP,DOM
COMMON/WCA/D,RM,ETA
COMMON/PARAM/RCUT1,RRM,EPS2,SIG,PI,ALAMB
COMMON/RNU/RNU,PRNU
COMMON/NY/NY,NY1,X1,N11,N22,ICORRD
COMMON/IPR/IPR
COMMON/FRI2/EUD,BU1,POT,DR,G
COMMON/DX/DX
COMMON/NPTS/NPTS2,NPTS3
DATA X1/1.00/,N11/1/,N22/1/,ICOPRD/0/
EXTERNAL FREE2,APAR2,FU,FC,FRCUT1
EXTERNAL FREE3,F1,G1,R1,S1,F2,G2,P2,S2,
F3,G3,R3,S3,F4,G4,R4,S4,F5,G5,R5,S5,BB,AT1,AT2,AT3
REAL*8 I2,I12,I3
LOGICAL MU
DATA RCUT1/8.00/,NY/80/,NY1/61/

```

AI-LINE 19 SPECIFICATION FOLLOWS DEFINE OR DATA STATEMENT

***** CALCULO DEL DIAMETRO DE WCA

```

CALL DWCA(RO,T)
VARIABLES ADIMENSIONALES CUA D
RHO REDUCIDA CUA D, RO REDUCIDA CUA SIGMA
RCUTO=0.00
RF=RRM/D
RRNU=RNU/D**9
ALAMB=AALAMB/D

```

***** CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE DE REFERENCIA

```

FRE=ETA*(4.00-3.00*ETA)/(1.00-ETA)*2
FRI=DLOG(RHO)-1.00+3.00*DLOG(ALAMB)
FR=FRE+FRI
PRINT 1,FRE,FRI,FR
WRITE(3,1) FRE,FRI,FR
1 FORMAT(1,10X,*** FRE=*,G15.7,* FRI=*,G15.7,* FR=*,G15.7)
IF(IPR.NC.0) PRINT 1003,RCUTO,RCUT1,NY
1003 FORMAT(* RCUT=*,G15.7,* RCUT1=*,G15.7,* NY=*,14)

```

C GENERA TABLA DE Y(R) PARA UNA DENSIDAD FIJA

```

DF=0.100
R(1)=1.00
R(2)=0.00
N1=NY1+1
RF=RCUTO
DO 2 I=3,N1

```

```

0  =90 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
MP=RR+DR
R(I)=PR
1002 IF(IPR.NE.0) PRINT 1002,I,R(I)
2   FORMAT(' R(',I2,')=',G15.7)
CONTINUE
CALL HSYMX(RHO,X1,N11,N22,N1,1CORR)
CALL DHSY(RHO)
DO 3 J=1,NY1
R(I)=R(I+1)
C*** DO 3 J=1,3
C*** Y(I,J)=Y(I+1,J)
C*** DY(I,J)=DY(I+1,J)
3   CONTINUE
IF(IPR.NE.0) CALL PINTA
C*****
C***** CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE DE LOS CUERPOS
C*****
I2=SDR2+FREE2,0.00,RCUT1,NPTS2)
IF(IPR.EQ.0) GO TO 15
IF(IPR.NE.0) PRINT 14
C**** OJO HASTA DONDE ESTAMOS GENERANDO LO SIGUIENTE
DO 13 I=1,NY1
RRR=R(I)
FR0=FREE2(RRR)
RT=RRR*RRR
EPOT=DEXP(-BU0)
IF(IPR.NE.0) PRINT 12,I,RRR,RT,EPOT,BU1,Y(I,1),G,FR0
12  FORMAT(I2,7G15.7)
13  CONTINUE
14  FORMAT(' I R RT E(-BU0) BU1 Y(R) G FR0
15  CONTINUE
II2=2.00*PI*RHO*I2
PRINT 16,D,RO,RHO,ETA,FR
C** WRITE(6,16)D,RO,RHO,ETA,FR
C** 16  FORMAT(/,10X,'*** DE=',G15.7,' RO=',G15.7,' RHO=',G15.7,
C** ' ETA=',G15.7,' FR=',G15.7)
PRINT 36,RO,FR,II2
WRITE(8,36)RO,FR,II2
36  FORMAT(/,10X,'*** RO=',G15.7,' FR=',G15.7,' II2=',G15.7)
C** PRINT 166,RHO,II2
C** 166  FORMAT(/,10X,'*** RHO=',G15.7,' II2=',G15.7)
C*****
C***** CALCULO DE LA ENERGIA LIBRE DE TRES CUERPOS
C*****
C** F31=SDR3(FREE 3,1.00,2.00,F1,G1,R1,S1,NPTS3)
C** F32=SDR3(FREE 3,1.00,2.00,F2,G2,R2,S2,NPTS3)
C** F33=SDR3(FREE 3,2.00,RCUT1,F3,G3,R3,S3,NPTS3)
C** F34=SDR3(FREE 3,2.00,RCUT1,F4,G4,R4,S4,NPTS3)
C** F35=SDR3(FREE 3,2.00,RCUT1,F5,G5,R5,S5,NPTS3)
C** PRINT 17,F31,F32,F33,F34,F35
C** 17  FORMAT(' F31 F32 F33 F34 F35=',G15.7)
C** FF3=F31+F32+F33+F34+F35
C**** I3=4.00*(PI*RHO)**2*(5.00/24.00)*RPMU/(3.00)
I3=0.00
PRINT 25,RHO,I3
C** 25  FORMAT(/,10X,'*** RHO=',G15.7,' I3=',G15.7)
FN=FR+I3
F=FN*(RO/SIG**3)
C*****
PRINT 26,RHO,F

```

```

56 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
26  FORMAT(/,10X,'***      RHC= ',G15.7,'      F= ',G15.7)
C**  AGAMMA=1.00
C**  RETURN
IF(MU) RETURN
A2=SR2(APAR2,L,DC,RCUT1,NPTS2)
AA2=A2*(-PI/3.00)
PFINT 27,RHO,AA2
27  FORMAT(/,10X,'***      RHC=',G15.7,'      AA2=',G15.7)
A311=SDR3(AT1,1.00,2.00,F1,G1,K1,S1,NPTS3)
PRINT 89,A311
89  FORMAT('      A311= ',G15.7,/)
A312=SDR3(AT1,1.00,2.00,F2,G2,K2,S2,NPTS3)
PFINT 88,A312
88  FORMAT('      A312= ',G15.7,/)
A313=SDR3(AT1,2.00,RCUT1,F3,G3,R3,S3,NPTS3)
PRINT 90,A313
90  FORMAT('      A313= ',G15.7,/)
A314=SDR3(AT1,2.00,RCUT1,F4,G4,R4,S4,NPTS3)
PFINT 91,A314
91  FORMAT('      A314= ',G15.7,/)
A315=SDR3(AT1,2.00,RCUT1,F5,G5,R5,S5,NPTS3)
PRINT 92,A315
92  FORMAT('      A315= ',G15.7,/)
PRINT 93,A311,A312,A313,A314,A315
93  FORMAT('      A311 A312 A313 A314 A315=',G15.7)
A31=A311+A312+A313+A314+A315
A321=SDR3(AT2,1.00,2.00,F1,G1,R1,S1,NPTS3)
PRINT 94,A321
94  FORMAT('      A321= ',G15.7,/)
A322=SDR3(AT2,1.00,2.00,F2,G2,R2,S2,NPTS3)
PRINT 95,A322
95  FORMAT('      A322= ',G15.7,/)
A323=SDR3(AT2,2.00,RCUT1,F3,G3,R3,S3,NPTS3)
PRINT 96,A323
96  FORMAT('      A323= ',G15.7,/)
A324=SDR3(AT2,2.00,RCUT1,F4,G4,R4,S4,NPTS3)
PRINT 97,A324
97  FORMAT('      A324= ',G15.7,/)
A325=SDR3(AT2,2.00,RCUT1,F5,G5,R5,S5,NPTS3)
PRINT 98,A325
98  FORMAT('      A325= ',G15.7,/)
A32=A321+A322+A323+A324+A325
AA3=A31+A32
PFINT 37,A31,A32,AA3
37  FORMAT('      A31 A32 AA3=',G15.7,/)
A3=-((PRNU*AA3*(2.00*PI)**2)/9.00)
A=A2+A3
PRINT 47,RHO,A3
47  FORMAT(/,10X,'***      RHO=',G15.7,'      A3=',G15.7)
PFINT 57,RHO,A
57  FORMAT(/,10X,'***      RHO=',G15.7,'      A=',G15.7)
OMEGA=(F-(R/SIG**3))*CP)*(SIG**3)
PRINT 68,F,CP,OMEGA
68  FORMAT(/,10X,'***      F=',G15.7,'      CP=',G15.7,'      OMEGA=',G15.7)
OME=OMEGA-OMEGAR
GAMA=A*(OMEGA-OMEGAR)*(D/SIG)**5
PFINT 33,OMEGA,CME,GAMA
33  FORMAT(/,10X,'***      OMEGA=',G15.7,'      CME=',G15.7,'      GAMA=',G15.7)
AGAMMA=DSQRT(GAMA)
RETURN

```



```

MAIN/HSYMTV *****
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0
ANALYZE/1/1,MAIN/HSYMTV
574010 17/27/82 11 50 02 (15)
11 C
11 C FILE 5 DRIVING PROGRAM FOR GRUNDWE + HENDERSON'S PACKAGE
11 C FOR COMPUTING GJ(J) F(1) HARD SPHERES
11 C
11 C D11 IS THE DIAMETER OF SPECIES 1
11 C D12 IS THE DIAMETER OF SPECIES 2
11 C X1 Y1 IS THE MOLE FRACTION OF SPECIES 1
11 C RHO IS THE NUMBER DENSITY REDUCED WRT D11
11 C NR IS THE NUMBER OF POINTS (MAX) = 2000
11 C DR IS THE INCREMENT OF R (REDUCED WRT D11)
11 C NMR SKIPS INTERMEDIATE POINTS (NO Y=1, NR, NMR)
11 C R0 IS THE STARTING POTAT OF R
11 C
11 C DIMENSION G(201)
11 C COMMON/CS(201)
11 C COMMON/CRATL/G(201,3)
11 C NEWIND =
11 40 FORMAT(15, 'G12:6)
11 C
11 C DEFINE THE SYSTEM
11 C
11 C POINT 1
11 1 FORMAT(15, 'D11', 10X, 'D12', 11X, 'X1', 10X, 'Y1', 10X, 'RHO', 15X, 'NR')
11 READ 2, D11, D12, X1, Y1, RHO, NR
11 POINT 2, D11, D12, X1, RHO, NR
11 -2 FORMAT(1)
11 C POINT 3
11 3 FORMAT(15, 'DR', 10X, 'DC', 15X, 'NR', 10X, 'T')
11 READ 2, DR, DC, NMR, T
11 POINT 2, DR, DC, NMR
11 DRAT=D22/11
11 D22=DRAT
11 D11=1.00
11 D12=0.500*(D11+D22)
11 C
11 C SET UP THE R-ARRAY
11 C
11 14 R(1)=0.00
11 R(2)=011
11 DIMENS
11 DO 9 I=2, NR
11 DR=DRR*DR
11 R(I)=DR0
11 0 CONTINUE
11 C
11 C THE PY CASE
11 C
11 13 POINT 10, RHO, T
11 WRITE(8,10) RHO, T
11 10 FORMAT(10, '1, 25Y, 'THE PY G(J)', //, 15X, 'RHO=', G12(6, 5), 'T=', 6
11 '1, 6X, 'S(1)', 5Y, 'G11(R)', 6Y, 'F12(F)', 6Y, 'G22(R)')
11 CALL USCHY21(RHO, X1, D11, DRAT, NR, 0)
11 DO 8 J=1, NR, NMR
11 POINT 40, R(1), (G(I, J), J=1, 3)
11 WRITE(6,40) 1, R(1), (G(I, J), J=1, 3)
11 48 CONTINUE
11 C
11 CC THE IMPROVED G'S
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

```

 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

```

11 CC
11 C PRINT 30
11 C30 F GCMPI // // 75Y * T E CORRECTED G(R) // // 11Y * R/D 1 * 5X * 61
11 C * X * 12(P) * 5X * 22(P) *
11 C CALL HSG X2 (PHO, Y1, G11, DPAT, * R, 1)
11 C PG 60 MEY * NR, NMR
11 C PRINT NO, K, K(K), G(K, J), J=1, 1)
11 C 69 CONTINUE
11 CC
11 CC CONTACT VALUES
11 CC
11 C CALL GCONP (PHO, Y1, G11, DPAT, GCON)
11 C PRINT 30, GCON, PRAT
11 C30 F GCMPI // 15X * 611 * // 612.6, 5X * 612 * // 612.6, 5X * 622 * //
11 C * 612.6, 5Y * DPAT * // 612.61
11 STOP
11 END
  
```

• ERRORS NO. OF TIME 1.110 SEC. IMAGE COUNT 75

***** /M IN/INTP *****

90 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

FLAG/MATH	*****	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890
ADVE/E/L.FE	CD/MATH						
SZGIC	C7/21/82	2 CD 01 (1)					
00		FUNCTION LACR(Y,V,YARG,IPCR,IN,M)					
03		IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)					
00		DIMENSION X(N),Y(N)					
04		FACTORE=1					
00		MAX=MIN+1					
00		DO 3 J=MIN,MAX					
00		IF (YARG.NE.Y(J)) GO TO 2					
00		FLAG=Y(J)					
00		RETURN					
00	-2-	FACTOR=FACTOR*(YARG-Y(J))					
03		YES=0,PG					
00		DO 5 I=MIN,MAX					
00		TERM=Y(I)*FACTOR/(YARG-Y(I))					
00		DO 4 J=MIN,MAX					
00		IF (Y.NE.Y(J)) TERM=TERM/(X(I)-X(J))					
00		CONTINUE					
00	5	YES=YES+TERM					
00		FLAG=YES					
00		RETURN					
00		END					
• ERRORS	NONE.	TIME	0.925	SEC.	IMAGE	COUNT	20
• ****	FRONT/SURFACE	*****					

```

*****
SUBCOMP/ASYM1
574C10 [7/27/82] 02 CD 26 (7)
C SUBROUTINE GCOMP (PHO, X1, D11, DRAT, GCON)
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
C COMPUTES PSEUDO-CONTACT-VALUES OF PY P'S FOR HS MIXTURES.
C THESE ARE PSEUDO IN THE SENSE THAT THEY WOULD REPRODUCE
C THE PY COMPRESSIBILITY EQN OF STATE IF SUBSTITUTED INTO
C THE VIRIAL EQN. THEY ARE ATTAINABLE BECAUSE OF THE FORTUNATE
C ALIGNMENT OF THE SCALLO PARTICLE THEORY (PT) WITH PY(C).
C THE PROGRAM IS BASED ON THE FORMULAS IN LEBOWITZ, HELFAND, &
C PRESTGAARD, J. CHEM. PHYS. 43, 774 (1965).
C IF CONST=1 CONTACT VALUES ARE EVALUATED WITH CS FORMULA, I.E.
C GC = 2/3 GPYC + 1/3 GPYV (LEBOWITZ)
C THESE VALUES REPRODUCE ACCURATELY MONTE CARLO DATA
C (S.F. LEE + L. VESPIE)
C INPUT VARIABLES SAME MEANING AS IN THE HARD SPHERE ROUTINES
C OUTPUT VARIABLES GCON IN THE ARRAY STOPPING THE THREE *CON
C TO * VALUES.
COMMON/CONST/CONST
DIMENSION GCON(3)
DATA PI/3.14159265359000/
X2 = 1.00 - X1
FACTOR = PHO * PI / 6.00
TEM1 = FACTOR * D11 * D11
TEM2 = X2 * DRAT * DRAT
X12 = TEM * (X1 + TEM2)
TEM1 = TEM1 * D11
TEM2 = TEM2 * DRAT
X13 = TEM * (X1 + TEM2)
COEFF1 = .00 / (1.00 - X13)
IF (CONST.EQ.1) GO TO 10
COEFF2 = .00 * X12 * COEFF1 * COEFF1
COEFF3 = .00 * X12 * COEFF1 * COEFF2
R11 = 0.2 * D11 * D11
GCON(1) = COEFF1 + R11 * (COEFF2 + COEFF3 * R11)
R12 = 0.50 * D11 * DRAT / (1.00 + DRAT)
GCON(2) = COEFF1 * R12 * (COEFF2 + COEFF3 * R12)
R22 = R11 * DRAT
GCON(3) = COEFF1 + R22 * (COEFF2 + COEFF3 * R22)
RETURN
10 CONTINUE
COEFF2 = .00 * X12 * D11 * COEFF1
COEFF3 = X1 * D11 * COEFF1
GCON(1) = COEFF1 + COEFF2 * (1.00 + COEFF3)
COEFF2 = COEFF2 * DRAT
COEFF3 = COEFF3 * DRAT
GCON(3) = COEFF1 + COEFF2 * (1.00 + COEFF3)
DRAT = 1.00 / (1.00 + DRAT)
GCON(2) = DRAT * GCON(1) + GCON(3) * DRAT
RETURN
END

```

• ERRORS NONE. TIME 0.017 SEC. IMAGE COUNT 50

***** COMP/ASURFAC *****

```

HSCOPE/HSYMI Y *****
1 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
AHAXE/F/L HSCOPE/HSYMI X
S74UC1 C7/27/82 12 CC 54 (7)
00 C----- SUBROUTINE HSCOPE (RHO, X1, D11, DRAT, Y)
01 C----- IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
02 C-----
03 C-----
04 C***** COMPLETES THE HSYMI Y+S INSTEAD OF THE SCHE FOR
05 C***** A MIXED MIXTURE AFTER LEHOUILL, PHYS REV 133, 4959(1964)
06 C***** THE NOMENCLATURE OF VBLS FOLLOWS LEHOUITZ WHERE POSSIBLE
07 C***** INPUT
08 C-----
09 C***** R IS THE ARRAY OF ARGUMENTS FOR WHICH Y IS SOUGHT.
10 C***** IT MUST BE MONOTONICALLY INCREASING BUT NEED NOT
11 C***** BE UNIFORMLY SPACED. THE UNIT OF LENGTH IS ARBITRARY
12 C***** RHO IS THE DENSITY REDUCED WR1 THE SAME UNIT OF LENGTH
13 C***** D11 IS THE DIAMETER OF SPECIES 1; SAME UNITS.
14 C***** DRAT = D22 / D11
15 C***** Y1 IS MOLE FRACTION OF SPECIES 1.
16 C***** Y2 IS THE TOTAL NO OF POINTS IN R FOR WHICH Y IS REQUIRED
17 C----- OUTPUT
18 C-----
19 C***** R IS THE ARRAY CONTAINING THE SOLUTION. THE LOCATIONS
20 C***** G FOR WHICH R(I),GE,D(I),J ARE NOT USED. (I AND J ARE
21 C***** SUBSCRIPTS.) THE CONTACT VALUES OF Y (AND HENCE
22 C***** OF R) ARE STORED IN G(I),J, J = 1, 2, 3. THIS FEATURE CAN
23 C***** BE REMOVED BY TAKING OUT THE LAST 3 STATEMENTS.
24 C-----
25 REAL*8 LAMBDA
26 COMMON/FC (201)
27 COMMON/FCIAL/G(201,3)
28 COMMON/FCIAL/ST/QNST
29 DIMENSION DUM(7), DDPDRHO(2)
30 DATA PI/3.14159265359000/
31 DATA TINY/1.0-10/
32 C-----
33 C***** WORK OUT ASSORTED GEOMETRICAL FACTORS
34 X2 = 1.00 - X1
35 DRAT2 = DRAT * DRAT
36 DRAT3 = DRAT * DRAT2
37 R12 = .500 * (1.00 + DRAT)
38 R12SQ = R12 * R12
39 ETA = -PI * RHO * D11 **3 / 6.00
40 ETA1 = ET1 * X1
41 ETA2 = ET1 * X2
42 XT = ETA1 + ETA2 * DRAT3
43 X1M1 = 1.00 / (1.00 - X1)
44 X1M2 = X1M1 * X1M1
45 LAMBDA = .500 * (DRAT - 1.00)
46 ARLAM = ARSL(LAMBDA)
47 C-----
48 C***** THE CONTACT VALUES
49 G11P1 = 1.00 + .500 * X1 - 3.00 * ETA2 * DRAT2 * LAMBDA
50 G11P1 = G11P1 * X1M2
51 G22P2 = 1.00 + .500 * X1 + 3.00 * ETA1 * LAMBDA
52 G22P2 = G22P2 * X1M2
53 G12P12 = (DRAT + G11P1 + G22P2) / 12.00 * R12
54 C-----
55 C***** ASSORTED CONSTANTS NEEDED BELOW
56 B1 = -6.00 * (ETA1 + G11P1 * G11P1 + ETA2 * R12SQ * G12P12)
57 B2 = -6.00 * (ETA2 + G22P2 * G22P2 * DRAT2 +
58 C***** ET1 * R12SQ * G12P12 + G12P12)
59 B = -6.00 * (ETA1 + G11P1 + ETA2 * DRAT1 + G22P2) * R12 * G12
60 EQNST = 0.00
61 CALL HSDP (RHO, X1, D11, DRAT, DUM, D1M, DUM, D1M, DDPDRHO,
62 A1 = DPERHOC(1) + 1.00
63 A2 = DPERHOC(2) + 1.00

```

HS CORE / HSYMTX *****
 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

```

00 A = AMIN1 (A1, A2)
01 D = 1.500 * (ETA1 * A1 + ETA2 * A2)
02 C ***** LOOP TO GENERATE THE GAS THEMSELVES
03 D111 = 1.00 / D11
04 TEST11 = 1.00 + TINY
05 DO 90 Y = 1, N
06 RP = R(Y) * D111
07 IF (RR.C1, TEST11) GO TO 7
08 90 G(I,1) = (D * RP * (R + B1) * RP + A1)
09 2 TEST12 = 1.00 + TINY
10 DO 91 Y = 1, N
11 RP = R(Y) * D111
12 IF (RR.C1, TEST12) GO TO 5
13 IF (RR.LE, ARLAM) GO TO 3
14 X = RP - ARLAM
15 G(I,2) = X * ((Y + 1.00 * ARLAM) * D * Y + B1) * X * X / RP
16 GO TO 91
17 CONTINUE
18 G(I,2) = 0
19 CONTINUE
20 91 TEST22 = (RA1 + TINY)
21 DO 92 Y = 1, N
22 RP = R(Y) * D111
23 IF (RR.C1, TEST22) GO TO 4
24 92 G(I,3) = (D * RP * (R + B2) * RP + A2)
25 C ***** STORE THE GAS AT CONTACT AT THE END OF THE ARRAY
26 CONTINUE
27 G(N+1,1) = G11R1
28 G(N+1,2) = G12R2
29 G(N+1,3) = G22R2
30 RETURN
31 END
  
```

ERRORS NONE TIME 1.199 SEC. IMAGE COUNT 90

***** MSG * X2 / HSYMTX *****

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

```

APR/27/82 12 00 56 17)
06 SUBROUTINE HSGHY2 (PHO, X1, D11, D22, N, ICORR)
07 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
08
09 C GENERATES PY GAS FOR BINARY MIXTURES.
10 C USES GENERALIZATION OF VERLET-WEIS PROCEDURE FOR CORRECTING
11 C THE PY GAS; UNCORRECTED PY GAS CAN ALSO BE GENERATED.
12
13 C INPUT VARIABLES
14 C PHO NUMBER DENSITY REDUCED WRT ARR UNIT OF LENGTH
15 C X1 MOLE FRACTION, SPECIES 1
16 C FOR X1 = 0 OR 1, ONLY THE UNCORRECTED PY SOLNS ARE
17 C MEANINGFUL FOR THE SPECIES WHICH IS ACTUALLY ABSENT.
18 C THE ALGORITHM FOR THE CORRECTIONS GIVES MEANINGFUL
19 C RESULTS ONLY FOR THE SPECIES WHICH IS PRESENT. THIS
20 C DOESN'T MATTER SO LONG AS ONE COMPUTES ONLY THE USUAL
21 C THERMODYNAMIC QUANTITIES, SINCE THE OTHER 2 GAS ARE
22 C MULTIPLIED BY ZERO. AS A PRECAUTIONARY MEASURE, Y W/
23 C STORE = 1.022 IN THE G-ARRAY FOR THE ABSENT SPECIES,
24 C EXCEPT IN THE CASE WHERE D11 = D22, WHERE ALL 3 GAS /
25 C IDENTICAL.
26 C PAXIAL AXIS VALUES, AT LEAST N IN NUMBER; MUST BE MC
27 C INCREASING, BUT NEED NOT BE EVENLY SPACED; R11) SHOU
28 C BE ZERO, OR AT LEAST LIE INSIDE THE CORE.
29 C IN THE UNLIKELY EVENT THAT EVEN (RIN) LIES INSIDE THE
30 C CORE OF ONE OF THE POTENTIALS, THE NEXT LOCATION OF
31 C CORRESPONDING G-ARRAY WILL LIKELY BE CLOBBED.
32 C D11 THE #1* D11 DIAMETER, IN THE SAME UNIT OF LENGTH AS ABO
33 C THIS SHOULD BE THE SMALLER DIAMETER.
34 C D22 / D11
35 C N NO OF PTS DESIRED IN OUTPUT
36 C ICORR = 0 GIVES PY GAS; NON-ZERO GIVES CORRECTED GAS.
37
38 C OUTPUT VARIABLES
39 C THE GAS
40
41 COMMON/PR/PI(20)
42 COMMON/PAL/G(20),31
43 COMMON/FO/ST/CONST
44 DIMENSION CONC(3), DUM(3), RSAVE(4)
45 DIMENSION CP1(2), CP2(2), DCP(3)
46 DATA PI/3.14159265359000/
47 DATA DRHO/1.0-6/
48 C *** PRELIMINARY
49 THR0 = 1.00 / 3.00
50 D22 = D22 * D11
51 D12 = .500 * (D11 + D22)
52 C *** ZERO DENSITY
53 IF (PHO#0) #D11#D11 .LT. 1.0-38) POINT=1
54 I FORMAT(' WARNING FROM HSGHY2 RHO#D11#3 .LT. 1.0-38')
55 C IF (RHO#D11#D11.LT.1.0-38) GO TO 100
56 C *** TEST D'S FOR VALIDITY
57 IF (D11.LT.D22) GO TO 106
58 POINT 42
59 FORMAT(' D11 G1 D22')
60 GO TO 200
61 IN6 CONTINUE
62 C ***** PREPARE FOR INCORRECTED PY CASE
63 IF (ICORR.NE.0) GO TO 200

```



```

9 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
00 D11C = D11
01 GO TO 307
02 CONTINUE
03 C ***** FIND CONTACT LOCATION IN THE R-APRA Y
04 N11 = 1
05 110 N11 = N11 + 1
06 IF (R(N11) - L1.D11 - 1.D-10.AND.N11.LE.N) GO TO 110
07 N12 = N11 - 1
08 111 N12 = N12 + 1
09 IF (R(N12) - L1.D12 - 1.D-10.AND.N12.LE.N) GO TO 111
10 N22 = N12 - 1
11 112 N22 = N22 + 1
12 IF (R(N22) - L1.D22 - 1.D-10.AND.N22.LE.N) GO TO 112
13 C ***** N11, ETC., NOT ARE THE 1ST POINT OUTSIDE CORE OF CORRESPOND
14 C ***** POTENTIAL.
15 C ***** FOR Y = 0 OR 1, SET UP EQUIVALENT PIPE FLUID
16 X15 = X1
17 IF (X1.GT.0.00) GO TO 205
18 D115 = D11
19 D11 = D22
20 GO TO 207
21 205 IF (X1.LT.1.00) GO TO 210
22 D22 = D11
23 207 CONTINUE
24 X1 = 0.50
25 DPAT5 = DPAT
26 DPAT = 1.00
27 D12 = D11
28 CONTINUE
29 C ***** GET NOTIFIED OF DIAMETER AND RED DENSITY FOR CORRECTED GAS
30 C ***** USE VDV FORMULA HERE TO EXTEND VERLET'S TREATMENT
31 X2 = 1.00 - X1
32 D113 = D11 * D11 * D11
33 D123 = D12 * D12 * D12
34 D223 = D22 * D22 * D22
35 ETA = X1 * Y1 * D113 * 2.00 * X1 * Y2 * D123 * X2 * D223
36 ETA = .500 * THRD * PT * PFO * ETA
37 RATIO = 1.00 - .062500 * ETA
38 D11C = D11 * RATIO ** THRD
39 D22C = D11C * DPAT
40 D12C = .500 * (D11C + D22C)
41 C ***** GET THE VALUES OF THE O(RHO)/D(PHI) RATIO WHICH THE CORR
42 C ***** DISTRIBUTION FUNCTION MUST HAVE IN ORDER TO SATISFY PRESS
43 C ***** CONSISTENCY (I.E., AGREE WITH 1/3 * 2/3 EQN OF STATE)
44 EQAST = 1.00
45 DY = ORHO * X2 / PFO
46 CALL HSVD7 (RHO+DPHO, X1+DX, D11, DPAT, DUM, CP1, DUM, DUM,
47 CALL HSVD7 (RHO-DPHO, X1-DX, D11, DPAT, DUM, CP2, DUM, DUM,
48 DFNOH = .500 / ORHO
49 RH11 = X1 * PFO * (CP1(1) - CP2(1)) * DFNOH * 1.00
50 RH12 = RHO * (CP1(2) - CP2(2)) * DFNOH
51 RH21 = X2 * RH11
52 RH12 = X1 * RH12
53 DY = Y1 * DPHO / PFO
54 CALL HSVD7 (RHO+DPHO, Y1+DY, D11, DPAT, DUM, CP1, DUM, DUM,
55 CALL HSVD7 (RHO-DPHO, Y1-DY, X1+DX, D11, DPAT, DUM, CP2, DUM, DUM,
56 RH122 = X2 * RHO * (CP1(2) - CP2(2)) * DFNOH * 1.00
57 DEY = RH11 * RH122 - RH12 * RH121
58 DFTM1 = 1.00 / DEY
59 RH11 = DEY1 * DFTM1

```



```

75641274544
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0
01 305 CALL GUCOMP (PH0, X1, D11, DRAT, C(NC)
02 FACT = 1.000 * FACT
03 CON11 = THRO * (2.00 * CONC(1) + CONP11)
04 ADD11 = CON11 - CON11
05 DECA11 = FACT * ADD11 * D11 * X1 / (D11 * PH11)
06 CON12 = THRO * (2.00 * CONC(2) + CONP12)
07 ADD12 = CON12 - CON12
08 DECA12 = FACT * ADD12 * D12 * Y2 / (D12 * PH12)
09 CON22 = THRO * (2.00 * CONC(3) + CONP22)
10 ADD22 = CON22 - CON22
11 DECA22 = FACT * ADD22 * D22 * Y2 / (D22 * PH22)
12 C *** ** APPLY CORRECTION OUTSIDE CORES
13 DO 51 I = N11, N
14 ARG = (P11 - P(I)) * DECA11
15 G(I,1) = G(I,1) + ARG * D11 / R(I) * D11 * DEXP(ARG) * DCOS(ARG)
16 CONTINUE
17 DO 52 I = N12, N
18 ARG = (P12 - P(I)) * DECA12
19 G(I,2) = G(I,2) + ARG * D12 / R(I) * D12 * DEXP(ARG) * DCOS(ARG)
20 CONTINUE
21 DO 53 I = N22, N
22 ARG = (P22 - P(I)) * DECA22
23 G(I,3) = G(I,3) + ARG * D22 / R(I) * D22 * DEXP(ARG) * DCOS(ARG)
24 CONTINUE
25 93 C *** ** MAKE SURE NO NON-ZERO VALUES CRYPT INTO G JUST INSIDE CORES
26 I = N22
27 I = I - 1
28 IF (G(I,3) .EQ. 0.00) GO TO 381
29 G(I,3) = 0.00
30 GO TO 380
31 I = N12
32 I = I - 1
33 IF (G(I,2) .EQ. 0.00) GO TO 383
34 G(I,2) = 0.00
35 GO TO 352
36 I = N11
37 I = I - 1
38 IF (G(I,1) .EQ. 0.00) GO TO 385
39 G(I,1) = 0.00
40 GO TO 384
41 CONTINUE
42 385 C *** ** FOR Y = 0 OR 1, RESTORE ARGUMENTS AND PUT LARGE NUMBERS IN
43 X1 = X1S
44 IF (DRATS .EQ. 1.00) GO TO 800
45 IF (X1S .GT. 0.00) GO TO 365
46 D11 = D11S
47 J = 1
48 GO TO 370
49 CONTINUE
50 365 IF (X1S .LT. 1.00) GO TO 800
51 J = 3
52 DO 900 I = 1, N
53 G(I,2) = -1.020
54 G(I,J) = -1.020
55 DRAT = DRATS
56 GO TO 800
57 C *** ** THE ZERO-DENSITY CASE
58 CONTINUE
59 DO 901 I = 1, N11
60 G(I,1) = 0.00

```

HSGM12/HSSYMIY *****

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

00 901 CONTINUE
00 902 I = N11, M
03 G(I,1) = 0.00
00 902 CONTINUE
00 903 I = 1, N12
03 G(I,2) = 0.00
00 903 CONTINUE
00 904 I = N12, M
03 G(I,2) = 0.00
00 904 CONTINUE
00 905 I = 1, N22
03 G(I,3) = 0.00
00 905 CONTINUE
00 906 I = N22, M
03 G(I,3) = 0.00
00 906 CONTINUE
00 ***** THE RETURN
00 RETURN
00 END

ERRORS NONE. TIME 2.103 SEC. IMAGE COUNT 257

***** HSGM12/HSSYMIY *****

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

```

HSYMIY/HSYMIY  *00000
1 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
APAXT/E/L HSYMIY/HSYMIY
574010 C7/2778? 12 51 02 1761
12 SUBROUTINE HSYMIY (PH0, X1, N1, N2?, A, TCORD)
15 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H, O-Z)
12 C GENERATES M/S Y'S FOR BINARY MIXTURES. OUTSIDE THE CORES,
12 C USES GENERALIZATION OF VERLET-WEIS PROCEDURE FOR CORRECTING
12 C THE P/Y'S; INSIDE, CONSTRUCTS A CURIE POLYNOMIAL FOR
12 C LN Y, MATCHING SLOPES AND VALUES AT ENDPOINTS OF POLYNOMIAL
12 C DOMAIN. UNCORRECTED P/Y'S CAN ALSO BE GENERATED.
12 C
12 C INPUT VARIABLES
12 C PH0 NUMBER DENSITY REDUCED WRT ARR UNIT OF LENGTH
12 C X1 MOLE FRACTION, SPECIES 1
12 C FOR X1 = 0 OR 1, ONLY THE UNCORRECTED P/SOLNS ARE
12 C MEANINGFUL FOR THE SPECIES WHICH IS ACTUALLY ABSENT.
17 C THE ALGORITHM FOR THE CORRECTIONS GIVES MEANINGFUL
12 C RESULTS ONLY FOR THE SPECIES WHICH IS PRESENT. THIS
12 C DOES NOT MATTER SO LONG AS ONE COMPUTES ONLY THE USUAL
12 C THERMODYNAMIC QUANTITIES, SINCE THE OTHER 2 G'S ARE
12 C MULTIPLIED BY ZERO. AS A PRECAUTIONARY MEASURE, I N1
12 C STORE -1.020 IN THE G-ARRAY FOR THE ABSENT SPECIES,
12 C EXCEPT IN THE CASE WHERE N11 = N2?, WHERE ALL 3 G'S
12 C IDENTICAL.
12 C R-AXIS VALUES, AT LEAST N TR NUMBER; MUST BE IN
12 C INCREASING, BUT NEED NOT BE EVENLY SPACED; MUST CONTAIN
12 C DIAMETERS.
12 C N11, N2? DEFINE LOCATIONS IN THE R-ARRAY CONTAINING THE VALUES
12 C D11 AND D2?, THE DIAMETERS. THE PROG SCANS R FOR THE
12 C VALUE OF D1?, WHICH MUST BE PRESENT BUT NEED NOT BE
12 C HALF-WAY BETWEEN D11 AND D2?. N11 MUST BE LE N2?.
12 C NOTE THE G'S SHOULD NOT BE ZERO.
12 C NO OF PTS DESIRED IN OUTPUT
12 C TCORD = 0 GIVES P/Y'S; NON-ZERO GIVES CORRECTED Y'S.
12 C OUTPUT VARIABLES
12 C THE Y'S
14 COMMON/FP(201)
14 COMMON/PARAL/G(201,3)
12 COMMON/FONST/FONST
12 DIMENSION CONC(3), CP1(2), DUT(3), PSAV(4)
14 DIMENSION CP1(2), CP2(2), DCP(3)
14 DATA PI/3.141592653589793
14 DATA DRHO 1.0D-6/
12 C **** PRELIM VARIES
12 C **** ZERO DENSITY+
12 C-103 CONTINUE
14 IF (PH0.LT.1.0D-30) PRINT 102
14 FORMAT(1X, 'WARNING FROM HSYMIY PH0 .LT. 1.0D-30')
14 C IF (PH0.EQ.1.0D-30) GO TO 104
12 C DO 90 J = 1, N
12 C DO 90 J = 1, 3
14 C-90 G(I, J) = 1.0D-
12 C GO TO 800
12 C-104 CONTINUE
14 THRO=1.0D/3.0D
12 D11 = RIN(1)
12 D22 = RIN(2)
12 C **** TEST D'S FOR VALIDITY
14 IF (D11.EQ.0.0D) GO TO 105
14 IF (D22.EQ.0.0D) GO TO 103

```

```

9 SYMIX HSYMIX 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
12 PRINT 4
12 40 FORMAT (2, D11 = 0 NOT VALID FOR HSYMIX)
12 GO TO 800
12 105 CONTINUE
12 IF (D11.LT.0.22) GO TO 106
12 PRINT 4
12 42 FORMAT (2, MESSAGE FROM HSYMIX, D11 AT (22, NO G*5 APE COMPUTE
12 GO TO 800
12 106 CONTINUE
12 DPAT = D22 / D11
12 C *** ** PREPARE FOR UNCORRECTED PY CASE
12 IF (ICORP.NE.0) GO TO 200
12 D11C = D11
12 GO TO 300
12 200 CONTINUE
12 C *** ** FOR X = 0 OR 1, SET UP EQUIVALENT PLE FLUID
12 X15 = X1
12 IF (X1.EQ.0) GO TO 205
12 N11 = *11
12 N11 = N22
12 D11 = D22
12 GO TO 207
12 205 IF (X1.EQ.1) GO TO 210
12 N22C = *22
12 N22 = N11
12 D22 = D11
12 207 CONTINUE
12 X1 = 0.500
12 DPAT = 1.00
12 210 CONTINUE
12 C *** ** FIND D12 IN THE P-ARRAY
12 D12 = 0.500 * (D11 + D22)
12 N12 = (N11 + N22) / 2
12 IF (DABS(R(N12) - D12)).LE.1.0-10) GO TO 110
12 INCR = 1
12 IF (N22.LT.N11) INCR = -1
12 N12 = N11
12 110 IF (DABS(R(N12) - D12)).LE.1.0-10) GO TO 120
12 N12 = N12 + INCR
12 IF (N12.NE.N22) GO TO 110
12 PRINT 4
12 40 FORMAT (2, P DOES NOT CONTAIN D12)
12 GO TO 800
12 120 CONTINUE
12 C *** ** GET MODIFIED DIAPETER AND RED DENSITY FOR CORRECTED G*5
12 C *** ** USE VDW FORMULA HERE TO EXTEND VERLET'S TREATMENT
12 X2 = 1.00 - X1
12 D111 = D11 * D11 * D11
12 D121 = D12 * D12 * D12
12 D221 = D22 * D22 * D22
12 ETA = X1 * V1 * D111 + 2.00 * X1 * X2 * D121 + X2 * X2 * D221
12 ETA = 0.500 * THRD * PI * PHO * ETA
12 RATIO = 1.00 - 0.762500 * ETA
12 ETAC = ETA * RATIO
12 D11C = D11 * RATIO ** THRD
12 D22C = D22 * RATIO ** THRD
12 D12C = 0.500 * (D11C + D22C)
12 C *** ** GET THE VALUES OF THE D(PHO)/D(MU) MATRIX WHICH THE CORRE
12 C *** ** DISTRIBUTION FUNCTION MUST HAVE IN ORDER TO SATISFY PRESSI
12 C *** ** CONSISTENCY (I.E., AGREE WITH 1/2 * 2/3 TON OF STATE)
90 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

```


1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

```

AP1YF/E/L.VT FGD/HSYMI
S74CIC L7/27/82 02 C1 41 ( )
SUBROUTINE X1ABGD( Z1, Z2, Z3, Z4 )
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H, O-Z)
COMPLEX DF, D2, DL1, DL2, Z, ZERO, ONE, U, Z1, Z2, D, Z3, Z4, C, C1, GN1,
YCM, S1, YAT, YCM1, YCJ, YPMIJ, S2
COMMON/FEFER/DG(36), DP(512), DL1(64), DL2(64), Z, ZERO, ONE,
U(C1, 6(C1), XI, E1, E2, X, Y, H, F4, M, IRF
A=Z1-Z2
B=Z1-Z3
C=Z1-Z4
G1=ONE / (F+A*B*C)
GN1=ONE
MN=0
DO 3 NN=1, NM
4 GN1=GN1*G1
FM=1.00
M=AA-1
XN=A
XRM=ONE
IM=-1
DO 3 M=1, NM
IM=-IM
SI=ZERO
FI=1.00
XAI=ONE
FMI=FM
XRM=YB*
DO 2 I=1, N
YCJ=ONE
XRMJ=XRM*
FJ=1.00
FMI=FMI*
S2=ZERO
JI=-I+1
DO 1 J=1, I
S2=S2+XCM*(J*XCM+FMI*J+FJ)
XCM=XCM/J
XRMJ=XRM/J+B
IF ( (NM+M-1).EQ.0 ) GOTO 1
FMI=FMI*(1.00-XN/(NM+M-1-J))
1 FJ=FJ*(1.00+XN/J)
SI=SI+S2*XAT#FI
YAI=XAI/A
XRM=YB*1#B
IF ( (NM+M-1).EQ.0 ) GOTO 2
FMI=FMI*(1.00-XN/(NM+M-1))
2 FI=FI*(1.00+XN/I)
XRM=XRM/A
FM=FM*(1.00+XN/M)
MN=M+1
3 O9(*N)=C1*GN1*IM
RETURN
END

```

ERRORS NONE. TIME 1.065 SEC. IMAGE COUNT 52

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

9 ***** YTAGEN/HSYLY ***** 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

NO DZ(JIM)-Y2/GIK)
NO IJK-IJK-IR
NO JTK-JTK-IR
R RETURN
END

• ERRORS NONE. TIME 1.034 SEC. IMAGE COUNT 43

4 ***** YTAGO/HSYLY *****

90 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

```

9  YGINT/HSYM7X *****
1 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
APAXF/E/L YGINT/HSYM7X
574010 L7/27/87 32 01 37 (0)
SUBROUTINE YGINT (NHO, X), DT1, DRAT, *)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H, O-Z)
C ***** THESE SUBROUTINES ARE TAKEN FROM PJL'S PERTN THEORY PACKAGE
C ***** AND MODIFIED BY CWG TO PRODUCE RICH MIXTURE GAS EFFICIENT
C ***** MODIFIED LINES ARE INDENTED; LINES CHANGED TO THE
C ***** JANUARY 1972 REVISION ARE DOUBLY INDENTED.
C ***** NAMES OF SUBROUTINES CONTAINING MODIFICATIONS HAVE BEEN
C ***** PREFIXED BY *X*.
C ***** ABOUT THE COMMON BLOCKS: Q IS INPUT, G IS OUTPUT,
C ***** AND PETER IS A LOCAL WORK SPACE ONLY.
C ***** P AND G LOOK RATHER ODD BECAUSE I CONVENTIONALLY
C ***** INCLUDE THEM IN MY ARRAYS BUT PETER DOESN'T.
C ***** INPUT
C ***** Y IS THE ARRAY OF ARGUMENTS FOR WHICH Y IS SOUGHT.
C ***** IT MUST BE MONOTONICALLY INCREASING BUT NEED NOT
C ***** BE UNIFORMLY SPACED. THE UNIT OF LENGTH IS ARBITRARY
C ***** ORIGIN IS NOT ACTUALLY USED, BUT IS ASSUMED TO CONTAIN
C ***** AN R-VALUE LYING INSIDE THE HARD CORES.
C ***** NHO IS THE DENSITY REDUCED WITH THE SAME UNIT OF LENGTH
C ***** D11 IS THE DIAMETER OF SPECIES 1; SAME UNITS.
C ***** DRAT =  $\rho_0 / \rho_{T0} = \rho_{T2} / \rho_{11}$ , MUST BE 1 OR  $\pm 1$ .
C ***** Y1 IS MOLE FRACTION OF SPECIES 1.
C ***** N IS THE TOTAL NO. OF POINTS IN P, INCLUDING THE ORIGIN
C ***** FOR THE DIMENSIONS SPECIFIED NOW, N100 = 301.
C ***** OUTPUT
C ***** Y IS THE ARRAY CONTAINING THE SOLUTION. 3N LOCATION
C ***** IS USED, WITH ZEROS BEING SUPPLIED INSIDE THE HARD CORES.
COMPLEX DP2, DL1, DL2, Z, ZER0, ONE, U, ZR, F131, P2311, P311,
P0111, P132, P2322, P7322, O1122, P1312, P2312, P312, O512, O51
DP21, DP22, P11, P22, CY, SK11, SK12, SK22
COMPLEX L1, L10, L12, LXP, EX1J
COMMON/PEL/ DG(34), D1(512), D11(64), DL2(64), Z, ZER0, ONE,
U(8), G(8), YTX, E1, F2, X, Y, H, F4, NY, IPR
COMMON/FA/ IAL/G10, G11(200), G120, G12(200), G220, G22(200)
COMMON/4/ ORIGIN, R(200)
DIMENSION Z(40), EXF(200)
C ***** PETER'S COMMENTS ABOUT DIMENSIONS ARE AS FOLLOWS
C ***** U, NUP
C ***** DG NUP
C ***** DL1, DL2 NUP**2
C ***** D2 NUP**3, WHERE NUP IS THE NO. OF SHELLS
C ***** P, EXR, AND THE G'S ARE THE ONLY ARRAYS WHOSE DIMS
C ***** ARE DETERMINED BY THE NO. OF POINTS (EITHER
INTEGER P
DATA NUP/1/
DATA PI/3.14159265359000/
DATA TINY/ -1.0-8/
LMAX = N
P1 = D11 * DRAT
P2 = D11 * DRAT
Y11 = P1 * RHO * X1 * P1 * R1 * P1 / 6.07
Y12 = P1 * RHO * (1.00 - X1) * R2 * P2 * R2 / 6.07
Y1 = X11 * X12
YTX=XI
N4=0(LMAX/R1)
IF (N4.NE.0) NUP=PRINT(100, N4, LMAX, R1/N4), P1, NUP
FORMAT (1, NUMBER OF SHELLS REQUIRED BY DATA IS *, I3, *, P1,
0 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

```


Y5INT/45VMTY *****

	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890
00	Y=R1					
00	Y=R2					
00	CALL XFLIAR(OL1)					
00	L1=FT12					
00	L2=FTA1					
00	X=R?					
00	Y=R!					
00	CALL XFLIAR(OL2)					
00	CALL XTAPGO(ZR(11),ZR(12),ZR(13),ZP(14))					
00	CALL XTARON(MM)					
00	P1311=(G6*Z7+G11)*Z7+G01*Z7					
03	P2311=(G7*G0*G7*Z7+G0*G11)*Z7+G0					
00	P1311=(G2+G2+G2)*Z7+G1					
00	G1112=G0*Z					
00	P1322=(G4*Z7+G11)*Z7+G01*Z7					
03	G2322=(G7*G0*Z7+G11)*Z7+G0					
00	P1322=(G2+G2+G2)*Z7+G1					
00	G1112=G0*Z					
00	P1312=(G2+Z+A1)*Z7+Z					
03	P2312=(G7*G0*Z7+G11+A1)*Z					
00	P3312=(G2+G2+A2)*Z7+G1					
04	DE12=DEFF(G0,500*Z7*(P1-P2))					
03	DECI=DE12*DE12					
00	DO 12 L=1,LMAX					
04	12 EYR(L)=DEFF(Z*P(L))					
00	IJ=1					
04	DE1=DEFF(P1-Z*P1)					
00	DL(1)=DE1					
00	DO 13 I=1,NM1					
00	IJ=IJ+1					
00	13 DL(IJ)=DL(IJ-1)*DE1					
04	DEJ=DEFF(P1-Z*P2)					
00	DO 14 I=2,NM					
00	DO 14 J=1,NM					
00	IJ=IJ+1					
00	IJK=IJ+NM					
00	14 DL(IJK)=DL(IJK)*DEJ					
00	IJ=0					
00	DO 5 I=1,NM					
00	DO 5 J=1,NM					
00	DE11=DEJ					
00	DE22=DE1					
00	IJ=IJ+1					
00	EYIJ=DL(IJK)					
00	KUP=I+J-1					
00	IF (KUP.GT.NM) KUP=NM					
00	DO 6 LLL=1,LMAX					
00	L=N-LLL					
00	X10=EYR(L)-J*P1-(I-1)*R2					
00	E10=EYR(L)*EYIJ					
03	E01=E10*DE01					
00	E12=E10*DE12					
00	X01=X10-R1					
00	X11=X10-R2					
03	X12=X10-0.500*P0					
00	IF (I+J).EQ.2) GO TO 0					
03	IF (X10.LT.0.000) GO TO 5					
03	IF (X11.GT.0.000) GO TO 3					
03	IF (X01.GT.0.000) GO TO 2					
04	IF (X12.GT.0.000) GO TO 1					

1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

GIMI/MSVY *****
 9: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1

```

00      0      GO TO 15
00      0      TF (X10.EE.TINV) GOTO 5
00      0      TF (X11.EE.TINV) GOTO 3
00      0      TF (X01.EE.TINV) GOTO 2
00      0      TF (X12.EE.TINV) GOTO 1
00      15     CONTINUE
00      01     X12=1.00
00      01     F12=ZERO
00      01     X01=1.00
00      01     F01=ZERO
00      03     2 X11=1.00
00      03     D011=ZERO
00      00     D022 = ZERO
00      00     3 P01=X01
00      00     P10=X10
00      00     P11=X11*0511
00      00     P22 = Y11 * D022
00      00     P12=X12
00      00     IJK=I+(J-1)*NM
00      00     DY=D02(IJK)
00      00     SK11=(P1311-D011*01111)*DY
00      00     SK12=P1312*DX
00      00     SK22=(P1322-D022*01122)*DX
00      00     IF (KMP.EQ.1) GOTO 10
00      00     D04K=2,4,6
00      00     IJK=IJK+16R
00      00     DY=D04(I,K)
00      00     SK11=SK11+((P0311*(K-3)/X10+P3311)*(K-2)/Y10+02111)*(K-1)/X
00      00     +P1311)*P10-(02111*(K-1)/Y11+01111)*P11)*DX
00      00     SK12=SK12+((P0312*(K-2)/X12+P3312)*(K-2)/Y12+P2312)*(K-1)/X
00      00     +P1312)*P12)*DY
00      00     SK22=SK22+((P0322*(K-3)/X01+P3322)*(K-2)/Y01+02322)*(K-1)/X
00      00     +P1322)*P01-(02172*(K-1)/X11+01122)*P22)*DX
00      00     P01=P01*Y01
00      00     P10=P10*X10
00      00     P11=P11*X11
00      00     P22 = P22 * Y11
00      00     4 P12=P12*X12
00      00     10 X10=SK11*010
00      00     X12=SK12*012
00      00     X01=SK22*001
00      00     G11(L) = G11(L) + FACTOR * X10
00      00     G12(L) = G12(L) + FACTOR * X12
00      00     G22(L) = G22(L) + FACTOR * X01
00      00     5 CONTINUE
00      00     6 CONTINUE
00      00     DC 7 L = 1, LMAX
00      00     PRL = 1.00 / R(L)
00      00     G11(L) = G11(L) * PRL
00      00     G12(L) = G12(L) * PRL
00      00     G22(L) = G22(L) * PRL
00      00     7 CONTINUE
00      00     RETURN
00      00     END
  
```

ERPPS NONE. TIME 2.087 SEC. IMAGE COUNT 232

***** XIA/DW/HSYHX *****

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1

MULTIPL/HSYMTY *****

	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890
01	SPAXF/E/L,YILIAHYSYMTY						
02	574010	07/27/82	12.01	34	(1)		
03							
04							
05							
06							
07							
08							
09							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
21							
22							
23							
24							
25							
26							
27							
28							
29							
30							
31							
32							
33							
34							
35							
36							
37							
38							
39							
40							
41							
42							
43							
44							
45							
46							
47							
48							
49							
50							
51							
52							
53							
54							
55							
56							
57							
58							
59							
60							
61							
62							
63							
64							
65							
66							
67							
68							
69							
70							
71							
72							
73							
74							
75							
76							
77							
78							
79							
80							
81							
82							
83							
84							
85							
86							
87							
88							
89							
90							
91							
92							
93							
94							
95							
96							
97							
98							
99							
00							

01234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1

SOLVE/HSYM X *****
 9 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

```

AF XE/FXL,SOLV/HSYM X
S70CIC (7/27/82)
02 C1=75 (7)
SIMPQUINSE SOLVE (F1,F2,F3,F4,Z1,Z2,Z3,Z4)
IMPLICIT COMPLEX PRECISION(A-H,0-Z)
COMPLEX 71,Z2,Z3,Z4
F1=F0/F#
F2=F1/F#
F3=F2/F#
F4=F3/F#
ALP=F3*0.500
F4=1.000
A=F2-ALP*ALP
Z=C.00
B=F1-A*ALP
IF (B.EQ.0.00) GOTO 1
C2=A+A-ALP*ALP
C1=A+A+(B+H)*ALP-4.00*F0
C2=-B*B
Z=CLB(C1C0,C1,C2,1.00)
GOTO 7
1 DEL=A*A-4.00*F1
IF (DEL.LT.0.00) GOTO R
B1=0.500*A
A=0.00
B=C.500*SQRT(DEL)
GOTO 9
8 C2=C2*0.500
DEL=DSQRT(C2*C2-C1)
Z=-C2+DEL
7 B1=0.500*(Z+A)
A=DSQRT(Z)
B=0.500*A*(ALP-B/Z)
B1=(A+ALP)*0.500
C1=B+REY
DEL=B1+C1-C1
IF (DEL.GT.0.00) GOTO 10
DEL=DSQRT(-DEL)
Z1=DCMPLY(-B1+DEL,0.00)
Z2=DCMPLY(-B1-DEL,0.00)
11 B1=(ALP-A)*0.500
C1=REY-B
DEL=B1+C1-C1
IF (DEL.GT.0.00) GOTO 12
DEL=DSQRT(-DEL)
Z1=DCMPLY(-B1+DEL,0.00)
Z2=DCMPLY(-B1-DEL,0.00)
12 DEL=DSQRT(DEL)
Z1=DCMPLY(-B1+DEL,0.00)
Z2=DCMPLY(-B1-DEL,0.00)
13 RETURN
END
  
```

ERRORS NONE. TIME 1.106 SEC. IMAGE COUNT 54

1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

PRINT/SURFAC *****
1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

APAYE/E/L PRINTA/SURFAC
570010 L7/27/82 02 CI OR (11)
SUBROUTINE PRINTA
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H, O-Z)
COMMON/SPAL/Y(201, 3)
COMMON/SP/PCU
COMMON/XY/NY,NY1,NY11,N22,ICORRN
PRINT 1
WRITE(8,1)
FORMAT(//,' I R Y(1,1) Y(1,2) Y(1,3)')
DO 3 I=1, NY
PRINT 3, I, R(I), (Y(I, J), J=1, 3)
WRITE(8,3) I, R(I), (Y(I, J), J=1, 3)
CONTINUE
10 3
FORMAT(15, '4612.6')
RETURN
END

ERRORS NONE. TIME 0.787 SEC. IMAGE COUNT 15

***** PHOTO/NEWTON *****

0 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890


```

CORRE/SURFACE *****
9 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
AF, XF, Y/L, CO, KE/SURFACE *****
57000 17727800 01 00 17 (16)
12 FUNCTION CORRE (DIMIN
13 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
14 COMMON/CATIAL/Y (201,3)
15 COMMON/F/F (701)
16 COMMON/XY/XY,NY1,Y1,N11,N22,100RD
17 DATA TDFG/4
18 DO 1 T=1,50
19 IF (RYN,NT.P(I)) GO TO 2
20 NT=1
21 CONTINUE
22 2 CONTINUE
23 MINT=MINT+1
24 DELT=DAFS (RYN-P(MIN))
25 DELT=DAFS (MINT-P(MIN))
26 IF (DEL1.LE..00100.GO.DEL2.LE..00100) GO TO 7
27 IF (MIN.LE.3) MINE=3
28 IF (MIN.GE.70) MINE=70
29 YINT=FL*GS (C, Y(I), 1), RYNT, TDFG, YIN, NY)
30 GO TO 4
31 3 CONTINUE
32 IF (DEL1.LE..00100) YINT=Y(MIN, 1)
33 IF (DEL2.LE..00100) YINT=Y(MINT, 1)
34 4 CONTINUE
35 CORRETY=INT
36 RETURN
37 END

```

```

ERRORS NONE. TIME 0.027 SEC. IMAGE COUNT 26

```

```

***** CORRE/SURFACE *****

```


POT3/SURFACE *****
9 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1

```
AF X F / F / L . POT 3 / SURFACE  
S74010 L7/27/82 12 01 10 1701  
16 FUNCTION POT3(X,Y,Z)  
17 IMPLICIT COMPLEX PRECISION (A-H,O-Z)  
20 ***** COMMON/PN1/PN1,DPNU  
19 COS(U,V,W)=(U**2+V**2-W**2)/(2.00*U**3)  
16 COS1=COS(X,Y,Z)  
16 COS2=COS(Y,Z,X)  
16 COS3=COS(Z,X,Y)  
20 ***** POT=DPNU*(1.00+3.00*COS1*COS2*COS3)/(X**Y**Z)**3  
20 POT3=(1.00+3.00*COS1*COS2*COS3)/(X**Y**Z)**3  
16 RETURN  
16 END
```

• ERRORS NONE. TIME 0.957 SEC. IMAGE COUNT 11

***** PDE/NEWTON *****

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1


```

*****
9 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
A:AXE/F/L DP013/SURFAC
170010 L7/27782 11 ES H3 (1,1)
10 FUNCTION DP013(Y,Z)
11 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
13 C*** COMMON /DP013/ R0,N1
12 CS(0,N,N,N) = ((**2+V**2 -W**2)/(2.0N**14))
10 COS1=COS(Y,Z)
10 COS2=COS(Y,Z,X)
10 COS3=COS(Z,X,Y)
12 BUL=(15.0D+2**5) + (-5.0D**Y**2-3.0D**Y**2) **4
12 BULA=(-5.0D**Y**4-2.0D**X**2**Y**2 -X**4) **2**2
10 BULF=15.0D**Y**6-3.0D**Y**4**X**4 -Y**2**X**4 (-Y**6)
12 BULI=BUL+90.0D**BULF
13 C*** DP013 = (3.0D**BULI + BUL I) / (1.0D**X**1**Y**2) **5
13 DP013 = (3.0D**BULI + BUL I) / (1.0D**X**1**Y**2) **5
10 RETURN
10 END

```

• ERRORS NONE. TIME 0.767 SEC. IMAGE COUNT 15

***** UNCA/FREE *****

5 1 90 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567
E/L,CT1/SURFACE,APAXR/E/L,
(ZD/82-ZD 03(6,))

```
FUNCTION CT1(X,Y,Z)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
COMMON/PROP/F,HL,CHP,OMEGA,OMEGAB,T,RHO
COMMON/KRIK/KRIK
COMMON/PARAM/RCLT1,RRH,EPS2,SIG,PI,AALAMB
COMMON/ACA/D,RM,ETA
DPOT=DPCT3(X,Y,Z)
G=1.00
IF(X.LT.1.00.OR.Y.LT.1.00.OR.Z.LT.1.00)IG=0.00
DG=C.00
IF(KRIK.EQ.0) GO TO 1
PUT1=POT2(X,T)+1.00/T
PUT2=POT2(Y,T)+1.00/T
PUT3=POT2(Z,T)+1.00/T
FACX=1.00
FACY=1.00
FACZ=1.00
IF(X.GE.RM)FACX=0.00
IF(Y.GE.RM)FACY=0.00
IF(Z.GE.RM)FACZ=0.00
POT=FACX*PUT1+FACY*PUT2+FACZ*PUT3
IF(POT.GT.85.00)POT=85.00
IF(X.LE.8.00) YX=CORRF(X)
IF(X.LE.8.00) DYX=DCORRF(X)
IF(Y.LE.8.00) YY=CORRF(Y)
IF(Y.LE.8.00) DYY=DCORRF(Y)
IF(Z.LE.8.00) YZ=CORRF(Z)
IF(Z.LE.8.00) DYZ=DCORRF(Z)
IF(X.GT.8.00) YX=1.00
IF(X.GT.8.00) DYX=0.00
IF(Y.GT.8.00) YY=1.00
IF(Y.GT.8.00) DYY=0.00
IF(Z.GT.8.00) YZ=1.00
IF(Z.GT.8.00) DYZ=0.00
G=YX*YY*YZ*DEXP(-POT)
DG=(DYX*YY*YZ+DYY*YX*YZ+DYZ*YX*YY)*DEXP(-PCT)
CONTINUE
CT1=- (1.00/Z.00)*((Z.00*RHO*G)*((RHO**2)*DG))* (POT*X**4*Y*Z)
PRINT 5,RHO,X,Y,Z,YX,YY,YZ,DYX,DYY,DYZ
FORMAT(I)
RETURN
END
```

A K 104 DBANK 32 COMMON

XF/E/L,AT1/SURFACE,APAXR/E/L.

67890 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567890 1 234567890

15 7 90 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
/E/L CT2/SURFACE,APAXR/E/L.
/20/82-20 03(39,7)

FUNCTION CT2(X,Y,Z)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
COMMON/KRIK/KRIK
COMMON/WCA/D,RM,ETA
COMMON/FARAM/RCLT1,RRM,EPS2,SIG,PI,AALAMB
COMMON/PROP/F,MU,CHP,OMEGA,OMEGAB,T,RHO
DPOT=DPCT3(X,Y,Z)
G=1.00
IF (X.LT.1.00.OR.Y.LT.1.00.OR.Z.LT.1.00)G=0.00
IF (KRIK.EQ.0) G TO 1
PUT1=PO T2(X,T)+1.00/T
PUT2=PO T2(Y,T)+1.00/T
PUT3=PO T2(Z,T)+1.00/T
FACX=1.00
FACY=1.00
FACZ=1.00
IF (X.GE.80)FACX=0.00
IF (Y.GE.80)FACY=0.00
IF (Z.GE.80)FACZ=0.00
POT=FACX*PUT1+FACY*PUT2+FACZ*PUT3
IF (POT.GT.85.00)POT=85.00
IF (X.LE.8.00)YX=CORRF(X)
IF (Y.LE.8.00)YY=CORRF(Y)
IF (Z.LE.8.00)YZ=CORRF(Z)
IF (X.GT.8.00)YX=1.00
IF (Y.GT.8.00)YY=1.00
IF (Z.GT.8.00)YZ=1.00
G=YX*YY*YZ*DEXP(1-POT)
CONTINUE
COS1=(X**2+Y**2-Z**2)/(2.00*X*Y)
CT2=(IRH(*G))*(DPCT*COS1*(X**3)*(Y**2)*Z)
RETURN
END

A K 90 DBANK 32 COMMON

X /E/L .AT2/SURFACE,APAXR/E/L.

AT1 / SURFACE *****
 9 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

```

APPROX / F / L / AT / SURFACE
570010 C7/27/82 11 50 02 (4)
01 FUNCTION T1(X,Y,Z)
02 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
02 COMMON/PROP/ RHO, EPS, DMEGA, DMEGAB, T, RHO
02 COMMON/PROP/ K, KKP1
02 COMMON/PROP/ PCH1, PCH2, EPS2, ST, P1, AL, MB
02 COMMON/PROP/ D, DM, ETA
02 U3=ROT3(X,Y,Z)
02 G=1.00
02 IF (Y.LT.1.00.OR.Y.LT.-1.00.OR.X.LT.1.00) G=0.00
02 DG=0.00
02 T=K/RK, E=1.0 GO TO 1
02 PHT1=P072(X,T)*1.00/T
02 PHT2=P072(Y,T)*1.00/T
02 PHT3=P072(Z,T)*1.00/T
02 FACX=1.00
02 FACZ=1.00
02 IF (Y.GE.8.00) FACX=0.00
02 IF (Y.GE.9.00) FACZ=0.00
02 IF (Z.GE.8.00) FACZ=0.00
02 U01=FACX*U1+FACZ*U2+FACZ*U3
02 IF (P01.GT.25.00) P01=25.00
02 IF (Y.LE.8.00) Y=CORRF(X)
02 IF (Y.LE.8.00) Y=CORRF(Y)
02 IF (Y.LE.8.00) DYY=(CORRF(Y))
02 IF (Z.LE.8.00) Z=CORRF(Z)
02 IF (Z.LE.8.00) DYZ=CORRF(Z)
02 IF (Y.GT.8.00) YY=1.00
02 IF (Y.GT.8.00) DYY=0.00
02 IF (Y.GT.8.00) YY=1.00
02 IF (Z.GT.8.00) DYZ=0.00
02 IF (Z.GT.8.00) DYZ=0.00
02 G=YY*YY+YZ*OEYP(-P01)
02 DG=(DYZ*YY**2+DYY*YY*YZ+DYZ*YY*YY)*OEYP(-P01)
02 CONTINUE
04 AT1=((2.00*RH0**6)+(RHO**7)*DG)**((1+Y**3*Y**Z)
02 C** PRINT 5, EHO, X, Y, Z, YX, YY, YZ, DYY, DYZ
02 C**5 FORMAT(
02 RETURN
02 END
  
```

ERRORS NONE. TIME 0.049 SECS. SHARE COUNT 42

***** AT2 *****

90 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

10/SURFACE *****
1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

APR 27 1962 17:41:07
12 01 22 (F)
FUNCTION (COEF, A, B, *)
IMPLICIT ONELE POSITION (A-H, 0-2)
C** F1=F(A)
C** F2=F(B)
C** IF(IPC, E, F) PRINT 100, A, F1, B, F2
C**10 FORMAT(' F1, G5.7, ') =', G12.6, ' F2, (5.7, *) =', G12.6)
DELPO=(A-1)/DELPO(M)
FF=C.00
N1=A-1
DO I=1, N1
KO=A+I*PELRO
GAMB=F(KO)
FF=FF+(GAMB)*DELPO
CONTINUE
SOR=FF
RETURN
END

ERRORS NONE. TIME 0.960 SEC. IMAGE COUNT 17

***** SUR7/SURFACE *****

90 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

SDR2/SURFACE ****

901234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

AI XF/L.SUR2/SURFACE

```

S74C1C 07/27/82 12 01 23 192)
30  FUNCTION SDR2(FINT, P, M)
31  IMPLICIT COMPLEX PRECISION(A-H, O-Z)
32  COMMON/TPR/TPR
33  DIMENSION R(201)
34  F1=FINT(A)
35  F2=FINT(B)
36  IF (TPR.NE.0) PRINT 100, A, F1, B, F2
37  100  FORMAT(' F(°,G12.6,°)=°,G12.6,° F(°,G12.6,°)=°,G12.6)
38  DY=IS-AI/FLOAT(IN)
39  GENERATION OF LAS P'S
40  NN=N+1
41  DO 2 N=1, NN
42  R(K)=(A*(N-K+1)+B*(K-1))/N
43  F=0.00
44  DO 1 I=1, N
45  FF=FINT(R(I))
46  F=F+FF
47  IF (TPR.NE.0) PRINT 101, P(I), FF, F
48  101  FORMAT(' F(°,G10.5,°)=°,G12.6,° SUPA=°,G12.6)
49  CONTINUE
50  SDR2=OY*(F+0.500*(F1+FN))
51  RETURN
52  END

```

• ERRORS NONE. TIME 0.964 SEC. IMAGE COUNT 23

*** SDR2/SURFACE ****

901234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

```

SURFACE ****
234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
APX/E/L.SURFACE
574C10 E7/2782
2 C1 24 (1) G1
FUNCTION F(S,H,C,D,E,G,R,S,N)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
DIMENSION X(61),Y(61),Z(61)
N1=+1
DY=(D-C1)/FLOAT(N)
DO 20 K=1,N1
X(K)=(C+DY*(K+1)+C*(K-1))/FLOAT(N)
CONTINUE
SUM1=0.00
N1=+1
DO 1 I=1,61
GX=G(X(I))
FY=F(Y(I))
DY=(GY-FY)/FLOAT(N)
DO 11 L=1,N1
Y(L)=(FY*(N-L+1)+GX*(L-1))/FLOAT(N)
PRINT 8, GX,FY,DY,Y(L)
FORMAT(2X,'GX,FY,DY,Y(L) ',4G15.7,' DE SDR')
CONTINUE
SUM2=0.00
DO 7 J=1,61
SY=S(X(I)),Y(J)
RY=R(Y(I)),Y(J)
U7=(SY-FY)/FLOAT(N)
DO 12 L=1,N1
Z(L)=(RY*(N-L+1)+SY*(L-1))/FLOAT(N)
CONTINUE
SUM3=0.000
DO 3 K=1,61
SSUM3=H(Y(I),Y(J),Z(K))
IF (K.EQ.1 .OR. K.EQ.N1) SSUM3=0.500*SSUM3
PRINT 5, X(I),Y(J),Z(K),SSUM3
FORMAT(2X,'X(I),Y(J),Z(K),SSUM3 ',4G15.7,' DE SDR')
SUM1=SUM1+SSUM3
SUM2=02*SUM1
PRINT 4, SUM2
FORMAT(2X,'SUM2 ',G15.7,' DE SDR')
IF (J.EQ.1 .OR. J.EQ.N1) SUM3=0.500*SUM3
SUM2=SUM2+SUM3
CONTINUE
SUM2=0Y*SUM2
IF (I.EQ.1 .OR. I.EQ.N1) SUM2=0.500*SUM2
SUM1=SUM1+SUM2
CONTINUE
SUM1=0X*SUM1
PRINT 6, SUM1
FORMAT(2X,'SUM1 ',G15.7,' DE SDR')
SDR1=SUM1
RETURN
END

```

ELPRCS NONE TIME 0.075 SEC. IMAGE COUNT 51

***** SOLVEHSYMY *****

9 F1/SURFACE ***** 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

KEY/E/L A1 SURFACE
S74C10 L7/27/82 12 00 12 (1)
00 FUNCTION F1(X)
01 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
02 F1=1.00
03 RETURN
04 END

ERRORS NONE. TIME 0.019 SEC. IMAGE COUNT 5

***** F11/SURFACE *****

1 34567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 123

9 F2/SURFACE *****
1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

AF / FZL FZ SURFACE
S74010 07/27/87 12 CC 15 (S)
L6 FUNCTION (2(X)
07 IMPLICIT (DOUBLE PRECISION(A-H, O-Z))
08 FZ=1.00
05 RETURN
04 END

• ERRORS NONE. TIME 0.955 SEC. IMAGE COUNT 5

***** FZ/SURFACE *****

0 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1

9 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

AP 17/1/81 SURFACE
574010 (17/27/81) 12 CR 16 (1)
FUNCTION 5 (1 X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
F=1.00
RETURN
END

ERRORS NONE. TIME 0.019 SEC. IMAGE COUNT 5

***** 17/1 SURFACE *****

0 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890


```

***** F1/SURFACE *****
234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
SP.XF/FL/R1/SURFACE
570010 07/27/82 02 00 46 (1)
06          FUNCTION F1(X)
07          IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
08          DIMENSION I(1,10)
09          RETURN
10          END

```

```

***** ERRORS NONE. TIME 0.782 SEC. IMAGE COUNT 5

```

```

***** F2/SURFACE *****

```

```

01234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

```


7/SURFACE *****

PAVE/E/L. (4) SURFACE

570CIC (7/27/82

0.4
0.7
0.6
0.0
0.4

02 OF 51 (F)
FUNCTION F(X)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H, O-Z)
GX=1.00
RETURN
END

PROCS NONE. TIME 0.119 SEC. IMAGE COUNT 5

***** BS/SURFACE *****

05/SURFACE	*****	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890
APR 17/1965	SURFACE	12 00 53 (11)					
574010	L7/27/82	FUNCTION 65(X)					
07		IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z)					
09		COMMON/PA					
10		AM/RCUT1, RM, EPS2, STG, PI, AAL, AM					
07		65=RCUT1					
07		RETURN					
07		END					
ERRORS	NONE.	TIME	0.010 SEC.	IMAGE COUNT	5		
* ****	HSCORE/HSMYTX	*****					

R1/SURFACE *****
1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

APX/E/L.U1/SURFACE
STOUC 07/27/82 02 01 17 09
16 FUNCTION P(X,Y)
17 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
18 R1=1.00
19 RETURN
20 END

• EPKCRS NAME. TIME 0.792 SEC. IMAGE COUNT 5

***** R2/SURFACE *****

90 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

02/SURFACE *****
1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

APX/F/L 02 SURFACE
570CIC 07/27/82 02 C1 IS 1P1
04 FUNCTION F2(X,Y)
07 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
06 R2=-(Y-V)
08 RETURN
04 END

ERRORS NONE. TIME 0.781 SEC. IMAGE COUNT 5

***** 03/SURFACE *****

1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

9 R3/SURFACE *****
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

AP, KF/FL, P3 SURFACE
574010 L7/27/80 2 C1 19 19
F8 FUNCTION 93(X,Y)
110 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
116 R3=Y-Y
115 RETURN
115 END

ERRORS NAME, TIME 0.781 SEC. IMAGE COUNT 5

***** R3/SURFACE *****

3 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

04/SURFACE	*****	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890	1234567890
APAXE/F/L/RH	SURFACE						
574010	L7/2//R2	02 C1:20 (F)					
06		FUNCTION C(X,Y)					
07		IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)					
08		R0=1.00					
04		RETURN					
04		END					

• ERRORS NONE. TIME 0.781 SEC. IMAGE COUNT 5

***** R5/SURFACE *****

05/SURFACE *****
1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

AXE/F/L/05 SURFACE
574010 (7/27/R? 72 01 21 (7)
1.6 FUNCTION 95(X,Y)
1.7 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H, O-Z)
1.6 R5=(Y-V)
03 RETURN
03 END

ERRORS NONE. TIME 0.781 SEC. IMAGE COUNT 5

***** SUR SURFACE *****

90 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

1/SURFACE *****
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1

APAXE/E/L.S.1 SURFACE
S74CIC 07/27/82 2 01 27 17
L5 FUNCTION S(X,Y)
L7 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
L6 S1=Y+V
L3 RETURN
L13 END

ERRORS NONE. TIME 0.954 SEC. IMAGE COUNT 5

*****S2/SURFACE*****

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1

52/SURFACE *****
9 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

OPAXE/F/L.S2/SURFACE
574010 C7/27/82 12 01 29 (P)
04 FUNCTION (2(X,Y))
07 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
08 S2=Y+Y
03 RETURN
03 END

• ERRORS NONE. TIME 0.019 SEC. IMAGE COUNT 5

***** S3/SURFACE *****

0 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

9 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

APAXF/5/L.5.2/SURFACE
S74010 C7/27/82 12 C1 3C (1)
FUNCTION S(X,Y)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
S=Y+Y
RETURN
END

ERRORS NONE, TIME 0.781 SEC, IMAGE COUNT 5

***** S1/SURFACE *****

90 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

54/SURFACE *****
1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

APPROXIMATE SURFACE
574010 07/27/82 22 01 31 (7)
FUNCTION 4(X,Y)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
SAVE
RETURN
END

• ERRORS NONE. TIME 0.781 SEC. IMAGE COUNT 5

***** SF/SURFACE *****

90 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0

SS/SURFACE *****
1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

HP AXE/T/L SS SURFACE
SYNCHRO (7/27/82) 2 01 33 11
06 FUNCTION (S(X,Y))
08 IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
06 SS=Y+V
04 RETURN
04 END

• ERRORS NONE. TIME 0.78) SEC. IMAGE COUNT 5

***** VOLTAGE/HSEMTX *****

01234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

Programa para Resolver el equilibrio líquido-vapor.

Este programa requiere únicamente la forma explícita de la energía libre de Helmholtz. En el se calculan los potenciales químicos y las presiones, que deberán satisfacer las condiciones de equilibrio:


```

GPDIKHA 17/10/FA 00000
1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890
53 MU=TRUE
53 C*** CASC G DIFERENTE DE 1
53 GAM=GGAM*(KOL)
53 JJ=JJ+1
53 FF2(JJ)=F
53 CONTINUE
53 CALL LAF(FE1,75,2,*,*COINCO,DFE1)
57 CALL LAF(FE2,500,25,*,*COINCO,DFE2)
57 EPS=0.010
53 DO 1 I=1,5
53 AA=I?
53 EPS=EPS*0.100
53 DO 1002 I=1,75
56 DO 1003 J=1,500
53 PRES1=(FE1(I)-POL1(I))*DFE1(I)*SIG**3
53 PRES2=(FE2(J)-POL2(J))*DFE2(J)*SIG**3
53 Y1=DFE1(I)-DFE2(J)
53 X2=PRES2-PRES1
53 IF (DABS(X1)).LE. EPS)PRINT *,I,J,DFE1(I),DFE2(J),PRES1,PRES2,EP
53 *,*PRECISION
53 IF (DABS(X2)).LE. EPS)PRINT *,I,J,DFE1(I),DFE2(J),PRES1,PRES2,EP
53 *,*DERIVAD*
53 1004 CONTINUE
53 100? CONTINUE
53 3 CONTINUE
53 DO 555 I=1,75
53 PRINT *,I,FE1(I),DFE1(I)
56 DO 550 I=1,500
53 PRINT *,I,FE2(I),DFE2(I)
53 C*** CHL=CH*(SIG**3)
53 C*** CHAL=FR1-(POL*CHP1)*(SIG**3)
53 C*** PC=0*AL
53 C*** GFRT=0
53 C*** PRINT *,POL,FE1,FE2,DFE1,DFE2
53 C*** WRITE(9,7)POL,FE1,FE2,DFE1,DFE2
53 C***7 FOR*1 POL=*,615.7,*, FE1=*,615.7,*, FE2=*,615.7,*,
53 C*** DFE1=*,615.7,*, DFE2=*,615.7)
53 C** GO TO 9
53 END
53 SUBROUTINE LAG(*,M,*,*,*,DA)
53 IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,0-2)
53 DIMENSION A(A),DA(N)
53 C*** READ(1,*) (A(I), I=1,N)
53 DEL=12.00/CH*
53 DO 0 J=1,M
53 J1=J+M
53 J2=J1+M
53 J3=J2+M
53 J4=J3+M
53 J5=J4+M
53 J6=J5+M
53 J7=J6+M
53 J8=J7+M
53 J9=J8+M
53 IF (J.GT.M) GO TO 1
53 D1=-25.00*(A(J)+48.00*(A(J1)-36.00*(A(J2)+16.00*(A(J3)-3.00*(A(J4)
53 DA(J)=D1/DEL
53 GO TO 9
53 M1=2.00/M
53 IF (J.GT.M) GO TO 2
53 D2=-3.00*(A(J14)-10.00*(A(J)+18.00*(A(J1)-6.00*(A(J2)+A(J3)

```


GAMMA/SURFACE *****

33
33
33

GAMMA=1.00
RETURN
END

ERRORS NONE. TIME 1.094 SEC. IMAGE COUNT 121

***** GAMMA2/SURFACE *****

1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890 1234567890

BIBLIOGRAFIA.

1. V Bongiorno and HT Davis, Phys Rev A 12, 2213 (1976).
2. V Bongiorno, LE Scriven, and HT Davis, J Colloid Interface Sci 57, 462 (1976).
3. JG Kirkwood and FP Buff, J Chem Phys 17, 338 (1949); FP Buff, Z Electrochem 56, 311 (1952).
4. JD Van der Waals, Z Phys Chem 13, 657 (1894); Arch Neerl Sci Exactes Nat 28, 121 (1895); Jd Van der Waals and PH Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik I (Mass and van Suchtelen, Leipzig, 1908).
5. JW Cahn and JE Hilliard, J Chem Phys 28, 258 (1958).
6. JK Lee, JA Barker and GM Pound, J Chem Phys 60, 1976 (1974).
7. JA Barker and D Henderson, J Chem Phys 47, 4714 (1967); Ann Rev Phys Chem 23, 439 (1972).
8. S Toxvaerd, J Chem Phys 55, 3116 (1971).
9. RD Present, CC Shih and YH Uang, Phys Rev A 14, 863 (1976).
10. NF Carnahan and KE Starling, J Chem Phys 51, 635 (1969).
11. JA Barker, RA Fisher and RO Watts, Mol Phys 21, 657 (1971).
12. BM Axilrod and E Teller, J Chem Phys 11, 299 (1943).
13. RH Fowler, Proc R Soc Lond A 159, 229 (1937).
14. JL Yarnell, MJ Katz, RG Wentzel and SH Koenig, Phys Rev A 7, 2130 (1973).
15. D Chandler and JD Weeks, Phys Rev Lett 25, 149 (1970); JD Weeks, D Chandler and HC Andersen, J Chem Phys 54, 5237 (1971); 55, 5422 (1971).

16. FF Abraham, Physics Reports 53, 94 (1979).
17. JK Percus and GJ Yevick, Phys Rev 110, 1 (1958).
18. MS Wetheim, Phys Rev Lett 10, 321 (1963).
19. E Thiele, J Chem Phys 39, 474 (1963).
20. H Reiss, HL Frisch and JL Lebowitz, J Chem Phys 31, 369 (1959).
21. BJ Alder and TE Wainwright, J Chem Phys 31, 459 (1959); 33, 1439 (1960).
22. BJ Alder and CE Hecht, J Chem Phys 50, 2032 (1969).
23. HC Longuet-Higgins and B Widom, Mol Phys 8, 549 (1964); B Widom, Science 157, 375 (1967).
24. D Levesque and L Verlet, Phys Rev 182, 307 (1969).
25. RW Zwanzig, J Chem Phys 22 1420 (1954).
26. JG Kirkwood, J Chem Phys 3, 300 (1935).
27. EB Smith and BJ Alder, J Chem Phys 30, 1190 (1959).
28. HL Frisch, JL Katz, E Praestgaard and JL Lebowitz, J Phys Chem 70, 2016 (1966).
29. DA McQuarrie and JL Katz, J Chem Phys 44, 2393 (1966).
30. L Verlet and JJ Weiss, Mol Phys 24, 1013 (1972).
31. S Fisk and B Widom, J Chem Phys 50, 3219 (1969).
32. FP Buff, RA Lovett and FH Stillinger, Phys Rev Lett 15, 621 (1965); RA Lovett, Ph D Thesis, University of Rochester (1965); RA Lovett, PW De Haven, JJ Viecelli and FP Buff, J Chem Phys 58, 1880 (1973).
33. DG Triezenberg and RW Zwanzig, Phys Rev Lett 28, 1183 (1972).

34. Y Singh and F Abraham, J Chem Phys 67, 537 (1977).
35. JM Yang, PD Fleming III and JH Gibbs, J Chem Phys 64, 3732 (1976).
36. RW Hopper and DR Uhlmann, J Chem Phys 56, 4043 (1972); Acta Metall 21, 35 (1973).
37. BS Carey, Ph D Thesis, U Minn (1979).
38. Lord Rayleigh, Philos Mag 33, 208 (1892).
39. RG Brown and A Chang, en comunicaci3n privada a HT Davis (1976).
40. A Michels, Hub Wijker and Hk Wijker, Physica 15, 627 (1949).
41. BS Carey, LE Scriven and HT Davis, J Chem Phys 69, 5040 (1978).
42. GJ Throop and RJ Bearman, J Chem Phys 42, 2408 (1965).
43. E Verlet and JJ Weiss, Phys Rev. A 5, 939, (1972).
44. B Larsen, JC Rasaiah and G Stell, Mol Phys 33, 987 (1977).
45. O Sinanoglu, Adv. Chem. Phys. 12, 283 (1967).
46. RJ Bell and AE Kingston, Proc Phys Soc London 88, 901 (1966).