

7
28



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE ECUACIONES DE ESTADO
TEORICAS.
MODELOS DE MECANICA ESTADISTICA Y
TEORIA DE PERTURBACION

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

MANUEL ALEJANDRO FLORES CASTAÑEDA



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

DESARROLLO DE ECUACIONES

DE ESTADO TEORICAS.

MODELOS DE MECANICA

ESTADISTICA Y TEORIA

DE PERTURBACION.

PROLOGO

Cálculos cuantitativos en el diseño de procesos químicos requieren estimaciones seguras de propiedades termodinámicas.

Además, el diseño de procesos involucrando mezclas líquidas, especialmente los procesos de separación, requiere una información cuantitativa de los fluidos y sus mezclas.

Igualmente, datos experimentales extensos son raramente disponibles excepto para un limitado número de fluidos y sus mezclas, y aún entonces restringidos en un intervalo de presión, temperatura y composición.

Existe la necesidad de interpolar y extender datos fragmentarios para predecir y diseñar procesos.

Una ecuación de estado es una herramienta útil en la obtención de propiedades termodinámicas para una variedad de fluidos.

Como resultado, la literatura es rica en artículos que describen una larga variedad de ecuaciones de estado.

Las ecuaciones de estado pueden ser clasificadas en 2 categorías:

-Empíricas.

-Teóricas.

Aunque varias ecuaciones con al menos una modesta pretensión de bases teóricas son llamadas algunas veces semiempíricas.

Las ecuaciones de tipo empírico dan buenos resultados solo si las constantes numéricas de la ecuación son determinadas de datos experimentales extensos.

Estas son útiles básicamente para presentar datos experimentales en una forma analítica, facilitando la integración y diferenciación de los datos para obtener las propiedades termodinámicas deseadas, es decir, han sido desarrolladas para obtener el mejor ajuste posible de los datos experimentales observados.

Un buen ejemplo es la ecuación de BENEDICT-WEBB-RUBIN (BWR), desarrollada en 1940 que tiene 8 parámetros ajustables; en años recientes varias extensiones de esta ecuación han sido presentadas, aumentando consecuentemente, la complejidad matemática, así como el número de parámetros ajustables.

Por otra parte, un tipo especial de ecuaciones semiempíricas lo constituyen las ecuaciones cúbicas de estado, estas han recibido mucha atención desde que van der Waals en 1873 tuvo éxito describiendo cualitativamente la continuidad de los estados líquido y vapor.

Así, READLICH-KWONG mostró en 1949 que una ecuación cúbica puede ser de interés cuantitativo.

Extensiones de la ecuación de READLICH-KWONG lo constituyen las ecuaciones cúbicas de SOAVE (1972), y de PENG-ROBINSON (1976), ampliamente usadas en varias aplicaciones cuantitativas con resultados magníficos.

Las ecuaciones cúbicas ofrecen la especial ventaja de una solución algebraica y numérica para el volumen a una temperatura y presión dadas, ya que esto simplifica grandemente los procedimientos de cálculo de todas las propiedades termodinámicas deseadas.

Mientras que las ecuaciones empíricas son abundantes, las teóricas son escasas.

Entre estas, la mejor conocida es la ecuación virial de estado, que sin embargo, tiene solo utilidad limitada en ingeniería, ya que puede ser usada solo para bajas o moderadas densidades de vapor, no es aplicable a gases o líquidos densos.

Esencialmente, todas las otras ecuaciones de estado teóricas son extensiones modernas de los conceptos físicos sugeridos primeramente por van der Waals hace más de 100 años.

Estas ecuaciones son llamadas ecuaciones de estado de perturbación.

Las ecuaciones teóricas requieren unicamente datos experimentales limitados, pero la base teórica de estas, está generalmente restringida a moléculas

esféricas o al menos sencillas, o a moléculas ligeramente más complejas, pero dentro de un intervalo limitado de densidad y temperatura.

Las ecuaciones de estado presentadas en este trabajo siguen de una generalización de la teoría de van der Waals, basadas en principios generales de TEORÍA DE PERTURBACIÓN y de MECÁNICA ESTADÍSTICA, y mediante aproximaciones seguras son aplicables a moléculas complejas, en un intervalo amplio de densidad y temperatura.

El objetivo de este trabajo es entonces, dar una introducción a las ecuaciones de estado teóricas que han sido mostradas como útiles para fluidos sobre un intervalo amplio de densidad y temperatura, complejidad molecular y estados tales como: gases supercríticos, líquido y vapor subcrítico y mezclas.

CAPÍTULO 1:

TERMODINÁMICA CLÁSICA Y MECÁNICA ESTADÍSTICA.....	1
1.1:INTRODUCCIÓN.....	2
1.2:TERMODINÁMICA CLÁSICA.....	3
1.2.1:PRINCIPIOS Y POSTULADOS PRINCIPALES.....	3
1.2.2:POTENCIALES TERMODINÁMICOS.....	7
1.2.3:PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE DATOS VOLUMÉTRICOS.....	8
1.3:MECÁNICA ESTADÍSTICA.....	9
1.3.1:INTRODUCCIÓN.....	9
1.3.2:ENSAMBLES Y POSTULADOS BÁSICOS.....	10
1.3.3:EL ENSAMBLE CANÓNICO.....	12
1.3.4:FUNCIÓNES DE PARTICIÓN.....	15

CAPÍTULO 2:

FUERZAS Y POTENCIALES INTERMOLECULARES.....	16
2.1:INTRODUCCIÓN.....	19
2.2:NATURALEZA Y CLASIFICACIÓN DE FUERZAS INTERMOLECULARES.....	21
2.3:ENERGÍA INTERMOLECULAR.....	24
2.4:REPRESENTACIÓN DE LA FUNCIÓN POTENCIAL INTERMOLECULAR PAR.....	27
2.4.1:FUNCIÓNES SIMPLES.....	27
2.4.2:MANIPULACIÓN DE LOS EFECTOS DE ORIENTACIÓN.....	29
2.5:EMPLEO DE LOS PARÁMETROS DE POTENCIALES INTERMOLECULARES COMO CARACTERÍSTICOS DE CADA SUBSTANCIA.....	32
2.5.1:COMO PARÁMETROS EN ECUACIONES DE ESTADO.....	32
2.5.2:REGLAS DE MEZCLADO PARA ESPERAS.....	33

2.6:FUENTES DE INFORMACIÓN ACERCA DE FUERZAS INTERMOLECULARES.....	34
2.6.1:MEDICIÓN DE PROPIEDADES DE BULTO.....	34
2.6.1.1:NO IDEALIDAD DE GASES.....	34
2.6.1.2:PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES DILUIDOS.....	35
2.6.2:RAYOS MOLECULARES.....	37
2.6.3:ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS.....	37
2.6.4:PROPIEDADES DE LOS ESTADOS LÍQUIDO Y SÓLIDO.....	37
2.6.4.1:EL ESTADO SÓLIDO.....	38
2.6.4.2:EL ESTADO LÍQUIDO.....	39

CAPÍTULO 3:

TEORÍAS DE LÍQUIDOS.....	41
3.1:INTRODUCCIÓN: FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN EN LÍQUIDOS.....	42
3.2:IMPORTANCIA DE LOS ESTUDIOS DE SIMULACIÓN Y LAS ECUACIONES INTEGRALES.....	44
3.2.1:ESTUDIOS DE SIMULACIÓN.....	44
3.2.2:ECUACIONES INTEGRALES.....	46
3.3:ECUACIONES DE ESTADO OBTENIDAS DE ECUACIONES INTEGRALES.....	49
3.3.1:LA ECUACIÓN DE ESFERA DURA.....	49
3.3.2:LA ECUACIÓN PARA MOLÉCULAS NO ESPÉRICAS DURAS.....	51
3.4:INTRODUCCIÓN GENERALIZADA A LA TEORÍA DE PERTURBACIÓN.....	53
3.4.1:INTRODUCCIÓN.....	53
3.4.2:POTENCIAL PERTURBATIVO:CAMPOS ISOTRÓPICOS Y ANISOTRÓPICOS.....	54
3.4.3:TEORÍA BÁSICA DE PERTURBACIÓN.....	54
3.4.4:APROXIMACIÓN DE PADÉ.....	57
3.5:APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE PERTURBACIÓN A ALGUNOS SISTEMAS ESFÉRICOS SENCILLOS.....	58
3.5.1:LA TEORÍA ORIGINAL DE VAN DER WAALS.....	58
3.5.2:FLUIDO LATTICE (EN RED).....	60

3.5.3:FLUIDO CON UN HARD-CORE DE INTERACCIÓN O DE POZO CUADRADO.	61
3.5.4:FLUIDO CON UN SOFT-CORE DE INTERACCIÓN O DE LENNARD-JONES.....	63
3.5.4.1:INTRODUCCIÓN.....	63
3.5.4.2:DEPENDENCIA RESPECTO A LA TEMPERATURA DEL DIÁMETRO DE ESFERA DURA.....	63
3.5.4.3:LA TEORÍA DE BARKER Y HENDERSON PARA FLUIDOS DE LENNARD-JONES.....	64
3.6:APLICACIÓN DE LA TEORÍA DE PERTURBACIÓN A SISTEMAS MÁS COMPLEJOS.....	67
3.7:TRABAJO HECHO EN MEXICO RELACIONADO A TEORIA DE PERTURBACIÓN....	67

CAPÍTULO 4:

FUNCIONES DE PARTICIÓN EN EL DESARROLLO DE ECUACIONES DE ESTADO PARA FLUIDOS REALES.....	68
4.1:INTRODUCCIÓN.....	69
4.2:LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN GENERALIZADA DE VAN DER WAALS.....	69
4.3:MOLÉCULAS DE CADENA Y POLÍMEROS: LA TEORÍA DE FLUIDOS DENSOS DE PRIGOGINE.....	73
4.4:OBTENCIÓN DE $q_r, v(\text{ext})$: EL PLANTEAMIENTO DE BERET, DONOHUE Y FRAUSNITZ.....	75

CAPÍTULO 5:

ECUACIONES DE ESTADO CON UN ESTADO DE REFERENCIA DE ESFERA DURA.....	80
5.1:LA TEORÍA DE LA CADENA DURA PERTURBADA (PHCT).....	81
5.1.1:TEORÍA.....	81

5.1.2:CONCLUSIONES PHCT.....	86
5.2:LA TEORÍA DE LA CADENA DURA SIMPLIFICADA (SPHCT).....	88
5.2.1:APLICACIÓN DE TEORÍAS LATTICE (REDES): MODELOS DE NÚMERO DE COORDINACIÓN.....	88
5.2.2:CONCLUSIONES SPHCT.....	93
5.3:LA TEORÍA DE LA CADENA SUAVE PERTURBADA (PSCT).....	93
5.3.1:SEGMENTOS DE CADENA CON UNA INTERACCIÓN SUAVE.....	93
5.3.2:OBTENCIÓN DE PARÁMETROS PARA PSCT.....	100
5.3.3:CONCLUSIONES PSCT.....	103
5.4:LA TEORÍA DE LA CADENA ANISOTRÓPICA PERTURBADA (PACT).....	105
5.4.1:APLICACIÓN A FLUIDOS MULTIPOLARES.....	105
5.4.2:TEORÍA DE FLUIDOS DENSOS POLARES.....	105
5.4.3:CONCLUSIONES PACT.....	112
5.5:EMPLEO DE UNA FUNCIÓN GENERALIZADA DE INTERPOLACIÓN.....	113
5.6:TRABAJO HECHO EN MEXICO CON LAS ECUACIONES.....	116

CAPÍTULO 6:

ECUACIONES DE ESTADO CON UN SISTEMA DE REFERENCIA NO ESPÉRICO.....	117
6.1:LA CADENA DE ROTORES (COR).....	118
6.1.1:INTRODUCCIÓN.....	118
6.1.2:CONCLUSIONES COR.....	124
6.2:LA ECUACIÓN DE LA CADENA DE ROTORES CÚBICA (CCOR).....	125
6.2.1:LA CADENA DE ROTORES EXPRESADA DE UN MODO MÁS APROPIADO Y SENCILLO.....	125
6.2.2:CONCLUSIONES CCOR.....	129

APÉNDICES.....	131
----------------	-----

APÉNDICE A-1: DEFINICIONES USUALES EN TERMODINÁMICA CLÁSICA.....	132
--	-----

APÉNDICE A-2: RELACIONES TERMODINÁMICAS PARA UN SISTEMA HOMOGÉNEO CERRADO.....	135
APÉNDICE A-3: OBTENCIÓN DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE DATOS VOLUMÉTRICOS (T Y V).....	136
APÉNDICE A-4: DEFINICIONES USUALES EN MECÁNICA ESTADÍSTICA, TEORÍA DE FUERZAS INTERMOLECULARES Y TEORÍA DE PERTURBACIÓN.....	138
APÉNDICE A-5: LA SERIE DE TAYLOR.....	144
APÉNDICE A-6: GLOSARIO DE SÍMBOLOS, SUBÍNDICES Y ABREVIATURAS.....	146
APÉNDICE A-7: GRÁFICAS COMPARATIVAS DE LAS ECUACIONES DE ESTADO.....	153
APÉNDICE A-8: BIBLIOGRAFÍA.....	155
APÉNDICE A-9: REFERENCIAS.....	159

Nota:

Dentro de los capítulos, al referirse a algún dato o tema, aparecen números o letras como superíndices, que en el caso de letras se refieren a la bibliografía, y en el caso de números a referencias.

CAPITULO 1:

TERMODINAMICA CLASICA

Y

MECANICA ESTADISTICA.

TERMODINAMICA CLASICA Y MECANICA ESTADISTICA1.1: INTRODUCCION.

El estudio de la naturaleza de la materia y la energía ha sido siempre fascinante para los científicos de todas las épocas, así como la interrelación entre ambas y su extraordinaria complejidad. Debido a esto último ambas pueden ser estudiadas solamente dentro de ciertos puntos de vista o marcos de referencia.

La materia puede estudiarse desde un punto de vista microscópico, es decir, a nivel de sus partículas constituyentes con ayuda de la mecánica, bien clásica o cuántica. Ambas dan respuestas al comportamiento de una partícula aislada y su posible interacción con unas cuantas más, sin poder tratar hasta ahora sistemas con muchas partículas.

La termodinámica, por otra parte, estudia la materia desde un punto de vista macroscópico o fenomenológico. Ignora la estructura microscópica de la materia, y sin preguntarse como está constituida íntimamente, establece relaciones entre variables y magnitudes macroscópicas. Es decir, determinadas experimentalmente sin hacer referencia alguna a la constitución de la materia, como son la presión, el volumen, la energía interna, etc.

Este tratamiento se hizo mucho antes de que se conociera la estructura atómico-molecular y surgió de la necesidad de racionalizar el comportamiento macroscópico de la materia, único que se podía conocer y medir entonces.

Como contrapartida, la termodinámica clásica desemboca en una serie de parámetros cuyos valores numéricos es incapaz de dar. Por ejemplo, dice

de una manera exacta como varía el calor molar con la temperatura, pero no cuanto vale dicho valor para cada substancia, y solo por medida experimental es posible determinarlo.

Por otra parte, parece natural que los valores numéricos de los parámetros termodinámicos, que son característicos de cada substancia, dependan de las propiedades atómicas y moleculares de esta.

Este es precisamente el campo de la termodinámica estadística, el poder calcular las propiedades termodinámicas macroscópicas de un sistema a partir de las propiedades microscópicas de las partículas que lo constituyen, cosa que por otra parte, como se dijo anteriormente, la mecánica no puede hacer por sí sola.

Es decir, la mecánica estadística obtiene promedios de las propiedades termodinámicas de interés para sistemas con un número de partículas muy grande.

1.2: TERMODINAMICA CLASICA.

1.2.1: PRINCIPIOS Y POSTULADOS PRINCIPALES.

Basicamente, la termodinámica estudia los procesos en los cuales existe un intercambio de materia o de tipo energético, cualquiera que estos sean, pero como se dijo anteriormente, solo a nivel macroscópico.

El propósito de la termodinámica es investigar logicamente las relaciones entre las diferentes clases de energía y sus manifestaciones diversas. Las leyes de la termodinámica rigen la transformación de un tipo de energía en otro.

Más propiamente, la termodinámica es el estudio de los cambios de estado o de condiciones de una substancia, cuando los cambios en su energía

interna son importantes.

4

Por energía interna se entiende la energía total de origen microscópico de una sustancia que se asocia con los movimientos, interacciones y enlaces de sus moléculas constituyentes, más que con la energía total macroscópica de la sustancia, que es estudio primordial de la mecánica y no de la termodinámica.

No obstante, la termodinámica es una ciencia (por su metodología macroscópica) que se ocupa de los cambios que se producen entre grandes cantidades de moléculas, más que de los cambios específicos que tienen lugar en una sola molécula.

Sin embargo, la termodinámica clásica no relaciona cuantitativamente la energía interna de una sustancia con sus movimientos moleculares y sus interacciones, sino solo con otras variables macroscópicas como la temperatura, o la presión.

La energía total de cualquier sustancia es la suma de su energía interna, potencial y cinética, la suma de estas dos últimas es la energía total macroscópica estudiada por la mecánica y la primera estudiada por la termodinámica.

En el APÉNDICE A-1 se encuentran algunas de las definiciones principales usadas en termodinámica clásica.

Las leyes fundamentales de la termodinámica clásica son 3 además de la ley cero que rigen todo intercambio energético y/o de materia.

Se enuncian básicamente de la siguiente forma:

PRIMERA LEY: Es el enunciado más general de la ley de la conservación de la energía. La ley de conservación de la energía es la generalización de la experiencia y no es posible obtenerla a partir de otros principios.

La primera ley de la termodinámica no presenta restricción alguna respecto a la conversión de energía de una forma a otra, simplemente

exige que la cantidad total de energía sea la misma antes y después de la conversión.

La transferencia de energía entre un sistema y sus alrededores se manifiesta de 2 formas:

Como CALOR: Debida solo a la diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores.

Como TRABAJO: Causada solo por cualquier mecanismo que conlleve movimiento mecánico a través de la frontera del sistema.

Ambas son propiedades llamadas de trayectoria, ya que solo aparecen durante la transformación energética, y la suma de ambas durante un proceso cíclico es siempre cero, con lo que se asegura que el cambio de energía interna (que a diferencia, es una propiedad de estado) es cero, o mejor dicho, la energía se conserva.

De este modo puede expresarse la primera ley en forma matemática y diferencial:

$$dE = \delta Q + \delta W \quad \delta = \text{Diferencial inexacta} \quad (1.1)$$

SEGUNDA LEY: Las limitaciones en la conversión de la energía de una forma a otra nos conducen a esta ley. Esta fué formulada por Clausius y Sadi Carnot y más tarde por Kelvin-Planck. El enunciado de esta ley postula:

A) Clausius: No existe proceso que pueda extraer energía calorífica de una fuente fría y trasladarla a una fuente más caliente.

B) Kelvin-Planck: Es imposible que exista un proceso que tenga como único resultado final la transformación íntegra de energía interna en trabajo.

Además, la segunda ley en combinación con la primera ley, permite predecir la dirección de cualquier proceso y como resultado

pronosticar el estado termodinámico del sistema.

6

Para un sistema existe una propiedad que cambia siempre en una dirección cuando este sufre una transformación espontánea y cambia en dirección opuesta si el sistema sufre una transformación "No espontánea". Tal propiedad es la ENTROPIA.

La desigualdad de Clausius es un requerimiento fundamental para transformaciones reales (ya que estas son siempre irreversibles), se expresa en la forma diferencial:

$$dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T} \quad (1.2)$$

Esta desigualdad nos permite deducir si una cierta transformación ocurre o no en la naturaleza. Para sistemas aislados:

$$\delta Q_{irr} = 0 \text{ Y } dS > 0 \quad (1.3)$$

Es decir, la exigencia para la realización de cualquier transformación en un sistema aislado es que dS sea positivo.

La entropía de un sistema aislado continua aumentando mientras se realicen cambios en él. Cuando cesan estos cambios, el sistema tiende al equilibrio y la entropía tiende a ser máxima.

LEY CERO: El concepto de temperatura no fué establecido completamente sino cuando otros aspectos de la termodinámica lograron un estado de desarrollo avanzado, y he de aquí, el nombre peculiar de esta ley: CERO. Es enunciada de la siguiente manera:

-Dos o más sistemas interaccionando entre sí se encuentran en equilibrio térmico si tienen la misma temperatura.

-En caso contrario, tienen diferentes temperaturas.

TERCERA LEY: De lo que habla básicamente esta ley, es de la inaccesibilidad del cero absoluto de temperatura, así como la tendencia

de la entropía a cero conforme la temperatura tiende a cero. 7

Se enuncia del siguiente modo:

-Es imposible llegar al cero absoluto de temperatura a través de un número finito de pasos (Nernst).

-La entropía de una sustancia pura, cristalina perfecta es cero en el cero absoluto de temperatura. (Lewis)

Las causas de las excepciones a esta ley se pueden entender mejor luego de estudiar la interpretación estadística de la entropía.

1.2.2: POTENCIALES TERMODINÁMICOS.

Para definirlos, se parte de un sistema cerrado, homogéneo y sin composición variable (sustancias puras).

Teniendo como únicas propiedades intensivas la presión y la temperatura, para tal sistema tomando en cuenta interacciones de este con sus alrededores en la forma de calor y trabajo de desplazamiento volumétrico, combinando la 1a y 2a ley de la termodinámica, se obtiene la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.4)$$

Un importante aspecto de esta ecuación es que si se representa a U como un potencial energético, la variación dU es restringida para ocurrir a S y V constantes:

$$(dU)_{S, V} = 0 \quad (1.5)$$

Otros potenciales termodinámicos extensivos pueden ser obtenidos al usar diferentes pares de las 4 variables P, V, T y S como variables independientes empleando TRANSFORMADAS DE Legendre PARCIALES que permite usar otros 3 pares de combinaciones, y todavía retener la propiedad importante de una ecuación fundamental:

$$\text{Así se define: } H = U - (-PV) = U + PV \quad (1.6)$$

Donde H es la entalpía del sistema. Mediante diferenciación y

substitución por dU :

8

$$dH = TdS + VdP \quad (1.7)$$

De igual manera, H como potencial de un sistema cerrado a S y P constantes:

$$(dH)_{S,P} = 0 \quad (1.8)$$

Se define la energía libre de Helmholtz:

$$A = U - TS \quad (1.9)$$

Que resulta en:

$$dA = -SdT - PdV \quad Y \quad (dA)_{T,V} = 0 \quad (1.10)$$

Finalmente, se define la energía libre de Gibbs:

$$G = U - TS - (-PV) = H - TS \quad (1.11)$$

Que da a lugar a:

$$dG = -SdT + VdP \quad Y \quad (dG)_{T,P} = 0 \quad (1.12)$$

En el APÉNDICE A-2 se da una tabla con varias relaciones termodinámicas importantes para un sistema homogéneo cerrado como son relaciones de Maxwell, identidades obtenidas del teorema de reciprocidad de Euler, etc.

1.2.3: PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE DATOS VOLUMÉTRICOS

Dado que el propósito de este trabajo es exhibir el uso de ciertas ecuaciones de estado, es apropiado mencionar que estas emplean como variables independientes, la temperatura y el volumen, por tanto, si el objetivo es calcular propiedades termodinámicas a partir de datos volumétricos, de este modo es importante tener ecuaciones disponibles para las propiedades termodinámicas en términos de T y V .

En el APÉNDICE A-3 se dan formas de integración para la obtención de propiedades termodinámicas en términos de T, V que emplean básicamente relaciones de Maxwell.

1.3: MECANICA ESTADISTICA.

1.3.1: INTRODUCCION.

Su propósito básicamente, es relacionar alguna variable macroscópica (termodinámica), con otra microscópica que represente las propiedades moleculares. Se trata pues, de un nuevo tipo de relación entre 2 representaciones diferentes.

L. Boltzmann, en 1896, estableció un postulado, al observar que, para un sistema sencillo aislado en evolución espontánea:

-Desde el punto de vista macroscópico, la entropía aumenta, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica.

-Desde el punto de vista mecánico, el desorden aumenta también.

Resulta natural, pues, relacionar ambas magnitudes. Esto lleva a preguntarse como medir desorden y como dicha medida se puede relacionar con la entropía. Matemáticamente, el desorden está relacionado con la probabilidad, o el número de formas de colocar una serie de objetos.

Cuanto mayor es este número, mayor es la probabilidad de que estos objetos estén ordenados al azar, que es lo mismo que decir que están desordenados.

Consideremos 2 eventos que ocurren independientemente. El número de formas en que pueden ocurrir ambos eventos al mismo tiempo, todas igualmente probables, es Ω , que es el producto del número de formas en que puede ocurrir el evento 1: Ω_1 , por el número de formas en que puede ocurrir el evento 2: Ω_2 ; es decir:

$$\Omega = \Omega_1 * \Omega_2 \quad (1.13)$$

Por otra parte, termodinamicamente, la entropía de un sistema que consta de 2 partes independientes, es la suma de las entropías S_1 y S_2 de cada

una de las partes separadamente, es decir:

10

$$S=S_1+S_2 \quad (1.14)$$

Por tanto se ha de relacionar:

- La propiedad creciente de Ω con la creciente de S
- La propiedad multiplicativa de Ω con la aditiva de S .

Esto sugiere una relación de la forma:

$$S=k_B \ln \Omega \quad (1.15)$$

A Ω se le denomina por lo general como: PROBABILIDAD TERMODINAMICA.

donde k_B = cte. de proporcionalidad (cte. de Boltzmann).

1.3.2: ENSAMBLES Y POSTULADOS BASICOS.

Como se mencionó en la introducción el objeto de la mecánica estadística es calcular promedios como una función de las propiedades moleculares.

Para calcular estos promedios, varios postulados básicos son necesarios para dar una formulación exacta de estos promedios.

Primeramente se define un ENSAMBLE, que es un número muy grande de sistemas imaginados.

En el ensamble, cada subsistema tiene las mismas propiedades macroscópicas como aquellas escogidas para describir el estado termodinámico de varios sistemas reales de interés.

Habiendo brevemente explicado lo que se entiende por un ensamble, es ahora posible formular el primer postulado de la mecánica estadística:

-El valor de una propiedad dinámica (que fluctúa en el tiempo), de un sistema real es igual al valor promedio de la propiedad de los subsistemas en el ensamble.

El segundo postulado es:

-Todos los estados accesibles y distinguibles de un sistema cerrado, de un número de moléculas y energía fijos son igualmente probables.

Expresándolo en forma de ecuaciones:

$$\langle X \rangle = \sum P_i X_i \quad X = \text{Propiedad}; P = \text{Probabilidad asociada.} \quad (1.16)$$

Con el principio de probabilidades a priori iguales, o sea:

$$P_1 = P_2 = \dots = P_i = \dots \quad (1.17)$$

A continuación se da una breve explicación de los ensambles más comunmente empleados. (Para mayores detalles consultar cualquiera de los libros de mecánica estadística en la bibliografía).^{B, C, D, E, F, G}

Antes de dar una breve explicación de c/u de estos, es preciso mencionar, que todo ensamble tiene un potencial termodinámico asociado, debido a las variables dinámicas que maneja el ensamble, ya que todo potencial termodinámico tiene variables dinámicas naturales asociadas.

Ensamblés más comunes:

ENSAMBLE MICROCANONICO: Constituye un sistema aislado con número de partículas (N), volumen (V), y energía interna (U) fijos; potencial termodinámico asociado: S

En forma diferencial:
$$dS = \left[\frac{1}{T} \right] dU + \left[\frac{P}{T} \right] dV \quad (1.18)$$

ENSAMBLE CANONICO: Constituye un sistema cerrado isotérmico (N, V y T fijos). Dados los propósitos de este trabajo (obtención de propiedades termodinámicas a partir de datos volumétricos), este será el ensamble empleado.

Potencial asociado: A

En forma diferencial:
$$dA = -SdT - PdV \quad (1.19)$$

ENSAMBLE ISOBARICO-ISOTERMICO: Es básicamente un sistema cerrado isotérmico-isobárico (N, P, T fijos).

Potencial asociado: G .

En forma diferencial: $dG = -SdT + VdP$ (1.20)

ENSAMBLE GRAN CANONICO: Para algunos problemas resulta útil usar un ensamble donde los sistemas puedan intercambiar materia como energía. Tal es el ensamble gran canónico, que corresponde a un número grande de sistemas abiertos, cada uno teniendo volumen (V) fijo, que están en equilibrio interno y que son capaces de intercambiar materia (partículas) con sus alrededores.

Para describir el estado termodinámico de tal ensamble, es necesario usar como variables independientes T, V y obviamente: μ (Potencial químico).

Para conocer el potencial termodinámico asociado:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

Aplicando una transformada de Legendre:

$$d(U - TS - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu$$

Pero: $G = \mu N = U + PV - TS$

Por tanto: $d(PV) = SdT + PdV + Nd\mu$ (1.21)

1.3.3: EL ENSAMBLE CANONICO.

Como se dijo anteriormente, corresponde a un gran número de sistemas cerrados cada uno de volumen y número de partículas fijo e isotérmico.

Para calcular el ensamble promedio, se debe conocer la probabilidad de que cualquier sistema del ensamble canónico esté en determinado estado; todos los sistemas están en contacto térmico entre sí, pero el ensamble está térmicamente aislado.

El ensamble canónico es un sistema aislado de volumen V con N moléculas y energía total E. Hay k subsistemas o celdas, cada uno de los cuales

está en contacto con los otros $k-1$ subsistemas, permitiendo intercambio de energía; por tanto, las restricciones a que está sujeto el sistema son las siguientes:

$$\begin{aligned} \sum N_i &= N && \text{Celda } \#i && (1.22) \\ \sum N_i E_i &= E_t \end{aligned}$$

Para conocer el número de posibles y diferentes arreglos de un total de k subsistemas o celdas, y sus elementos N_i , se debe recurrir a una distribución multinomial, a la cual se ha llamado apropiadamente PROBABILIDAD TERMODINAMICA: Ω .

Suponer ahora, que j es una distribución particular de n estados diferentes. La probabilidad para una distribución dada, de que un subsistema o celda i este en un estado particular j , está dada por:

$$P_{i(j)} = \frac{N_{i(j)}}{N} \quad (1.23)$$

Si se desea conocer el valor más probable de $P_{i(j)}$, para conocerla, se ha de maximizar $\Omega(j)$ y para hacerlo, se recurre al método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange y no será desarrollado aquí.

El resultado final es:

$$P_{i(j)} = \frac{\text{EXP}(-\beta E_{ij})}{\sum [\text{EXP}(-\beta E_{ij})]} \quad (1.24)$$

DONDE β = Multiplicador indeterminado de Lagrange.

Y donde el término de suma es denominado: FUNCION DE PARTICION:

$$Q = \sum [\text{EXP}(-\beta E_{ij})] \quad (1.25)$$

El producto βE_{ij} debe ser adimensional, por tanto, para encontrar un enlace entre la temperatura y β se usa la simple proporcionalidad:

$$T = \frac{1}{k_B \beta} \quad (1.26)$$

Ahora, ¿Cómo relacionar lo hecho hasta ahora con propiedades termodinámicas?, Para eso se recurre a:

$$U = \text{Energía interna} = \sum (P_i^*) E_i = \frac{\sum E_i \cdot \text{EXP}(-E_i/k_B T)}{\sum \text{EXP}(-E_i/k_B T)}$$

$$= \frac{\sum E_i \text{EXP}(-E_i/k_B T)}{Q} = \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial (1/k_B T)} \right]$$

$$= k_B T^2 \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right] \quad (1.27)$$

Para conocer el potencial termodinámico asociado a la función de partición canónica Q , que es A , se usa la relación de Gibbs-Helmholtz, usada en termodinámica clásica:

$$\frac{U}{k_B T} = -T^2 \left[\frac{\partial (A/k_B T)}{\partial T} \right]_V \quad (1.28)$$

Es decir: $A = -k_B T^2 \ln Q$

Para relacionar todas las demás propiedades termodinámicas, se recurre a relaciones usadas comunmente en termodinámica clásica:

TABLA 1.1

Propiedad	Termodinámica clásica	Mecánica estadística
U(Energía interna)	$-k_B T^2 \left[\frac{\partial (A/k_B T)}{\partial T} \right]_{v,n}$	$k_B T^2 \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right]_{v,n}$
S(Entropía)	$-k_B \left[\frac{A}{N k_B T} - \frac{U}{N k_B T} \right]_{v,n}$	$k_B \left[\ln Q + \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right]_{v,n}$
P(Presión)	$-\left[\frac{\partial A}{\partial V} \right]_{t,n}$	$\frac{k_B T}{V} \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right]_{t,n}$
H(Entalpía)	$H=U+PV$	$k_B T \left[\left[\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T} \right]_{v,n} + \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right]_{t,n} \right]$
G(Energía libre de GIBBS)	$G=A+PV$	$-k_B T \left[\ln Q - \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln V} \right]_{t,n} \right]$

1.3.4: FUNCIONES DE PARTICION.

Cuando se usa una función de partición canónica, es conveniente examinar separadamente las contribuciones a la energía de los varios tipos de grados de libertad moleculares.

La más importante factorización separa la contribución translacional $Q_{tr,trans}$ (debida a las posiciones y movimientos de los centros de masa de las moléculas) de las demás, debidas a otros grados de libertad, tales como de rotación y vibración. Estos últimos son llamados grados internos

de libertad ya que no dependen de las posiciones y movimientos de los centros de masa de las moléculas y por tanto no dependen del volumen. Más adelante, cuando se trate la teoría de Prigogine de fluidos densos se verá que esto solo es cierto para moléculas ESFERICAS PEQUEÑAS.

Esto genera la FUNCION DE PARTICION SEMICLASICA:

$$Q = Q_{\text{int}}(N, T) * Q_{\text{trans}}(N, T, V) \quad (1.29)$$

Las contribuciones a $Q_{\text{int}}(N, T)$ son como ya se dijo $Q_{\text{rot}}(N, T)$ Y $Q_{\text{vib}}(N, T)$ y están dadas por:

$$Q_{\text{rot}}(N, T) = \frac{8(\pi^2) I^2 k_B T}{s^2 h^2} \quad (\text{Moléculas diatómicas}) \quad (1.30)$$

Donde: $s = \text{No. de simetría}$; $I = \text{Momento de inercia}$.

$h = \text{Cte. de Planck}$

$k_B = \text{Cte. de Boltzmann}$

$$Y \quad Q_{\text{vib}}(N, T) = \frac{\text{EXP} \left[\frac{-h\nu}{2k_B T} \right]}{\left[1 - \text{EXP} \left[\frac{-h\nu}{k_B T} \right] \right]} \quad (1.31)$$

Donde: $\nu = \text{Frecuencia característica de vibración}$.

En la aproximación clásica, la función de partición translacional es partida en 2 factores, uno proveniente de la energía cinética y otra de la potencial. Para un sistema unicomponente de N moléculas idénticas, Q_{trans} está dada por:

$$Q_{\text{trans}} = Q_{\text{kin}}(N, T) * Z_N(N, T, V) \quad (1.32)$$

$$\text{Donde: } Q_{\text{kin}} = \frac{1}{N! \lambda^3} \quad m = \text{Masa molecular} \quad (1.33)$$

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} = \text{Longitud de onda de De Broglie}$$

$$y Z_N = \int_V \dots \int_V \left[\frac{\Gamma(r_1, r_2, \dots, r_n)}{k_B T} \right] dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad (1.35)$$

La última es llamada FUNCION DE PARTICION CONFIGURACIONAL, y depende de V y T . $\Gamma(r_1, r_2, \dots, r_n)$ es la energía potencial o potencial intermolecular del sistema total de N moléculas cuyas posiciones están descritas por r_1, r_2, \dots, r_n .

La ecuación contiene $3N$ integrales y para resolverla es necesario conocer la forma del potencial intermolecular. Aquí se presenta uno de los problemas fundamentales de la mecánica estadística, por lo que es necesario hacer aproximaciones.

Este potencial será caso de estudio del siguiente capítulo y será analizado con mayor detalle. De aquí se observa que solo la parte configuracional provee la única contribución que depende de fuerzas intermoleculares.

CAPITULO 2:

FUERZAS Y POTENCIALES

INTERMOLECULARES.

FUERZAS Y POTENCIALES INTERMOLECULARES2.1: INTRODUCCION.

La teoría de las fuerzas intermoleculares tiene una larga historia. La teoría molecular moderna de la materia parte propiamente en 1738 con Bernoulli, quien postulaba la idea particular de movimiento molecular en gases, que no fué aceptada generalmente hasta pasada la mitad del siglo XIX. Las teorías matemáticas trascendentes de Clausius, Maxwell y Boltzmann entre 1850 y 1890 rindieron frutos en la conocida teoría cinética de los gases.

Después de este periodo, fué universalmente reconocido que la temperatura y la presión están ambas relacionadas con el movimiento de las moléculas.

La presión es debida a la fuerza con que las moléculas golpean las paredes del recipiente que las contiene por virtud de sus colisiones, y la temperatura es una medida de la energía cinética promedio de las moléculas.

El trabajo de van der Waals demostró que la existencia de fases condensadas de la materia surge de las fuerzas atractivas de las moléculas y al mismo tiempo, la pequeña compresibilidad de estas fases condensadas se origina en las fuerzas de repulsión que actúan a corta distancia.

En este periodo, los orígenes de las fuerzas intermoleculares no fueron entendidos. Sin embargo, el periodo vió el establecimiento de la conexión fundamental entre las propiedades macroscópicas de la materia y las fuerzas entre las partículas constituyentes que es la meta principal de la teoría molecular moderna de la materia.

Desde finales del siglo XIX una considerable cantidad de trabajo ha sido dirigida a la formulación exacta de la conexión entre las propiedades de la materia en bulto (macroscópicas), y las fuerzas intermoleculares.

Dicha formulación representa la meta final de la teoría molecular de la

materia; sin embargo, el uso de teorías acerca de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares para la determinación de propiedades de bulto, es inhibido por la ignorancia de la forma exacta de estas fuerzas; consecuentemente, una gran atención ha sido concentrada hacia la búsqueda de los orígenes y naturaleza de estas.

La discusión de los orígenes de las fuerzas atractivas y repulsivas entre moléculas han mostrado que dichas fuerzas son electromagnéticas en naturaleza.

Aún cuando, los orígenes de estas se volvieron claros alrededor de 1930, las dificultades de la evaluación de las fuerzas partiendo de mecánica cuántica, dieron lugar a un problema posterior de progreso cuantitativo.

Esto debido a que las propiedades de bulto dependen más de aquellas características que se originan de la interacción entre moléculas que de aquellas que se originan cuando estas están aisladas, como generalmente es supuesto en mecánica cuántica.

El último objetivo de la teoría de fuerzas intermoleculares es la expresión de la energía potencial, que surge de la interacción entre 2 moléculas cualquiera que estas sean, siendo esta energía función de la distancia intermolecular, así como del efecto de orientación o posición relativa de estas (al menos, en moléculas NO ESFERICAS); a esta energía potencial se le denomina función potencial intermolecular par.

La elucidación de estos potenciales aún entre las más simples moléculas ha resultado en un problema difícil de resolver. Aunque a través de los años muchos potenciales supuestamente definitivos han sido propuestos, es solo muy recientemente que funciones de exactitud razonable han sido obtenidas y solo para unos pocos sistemas monoatómicos.

Hasta el presente, la interacción entre moléculas más complejas es todavía pobremente entendida.

De este modo, un método heurístico de obtener información acerca de fuerzas

intermoleculares, fué desarrollado. Esta aproximación involucra:

- A) Una forma algebraica para la dependencia de la fuerza intermolecular respecto de la separación intermolecular.
- B) Cálculo de propiedades físicas macroscópicas para un material determinado a través de una teoría molecular apropiada.
- C) Comparar estos cálculos con datos experimentales para la misma propiedad macroscópica.

Se supone que la semejanza entre los conjuntos de datos indica la validez de la supuesta ley de fuerza intermolecular.

Es sabido por la experiencia, que este procedimiento proporciona una cruda estimación de las fuerzas intermoleculares, sin embargo, el método representa el primer intento para contestar la pregunta:

¿Pueden las medidas de propiedades macroscópicas de los materiales servir para determinar las fuerzas intermoleculares de las cuales dependen?

Una solución única a este problema inverso de la teoría molecular de la materia parece imposible de obtener.

Se debe señalar que el entendimiento presente de fuerzas intermoleculares, está lejos de ser completo, ya que solamente se han obtenido resultados cuantitativos para modelos simples e idealizados.

La física molecular está siempre relacionada con modelos y se debe tener cuidado cuando se intente substituir a la naturaleza por modelos.

2.2: NATURALEZA Y CLASIFICACION DE FUERZAS INTERMOLECULARES

El conocimiento presente permite clasificar las fuerzas que surgen entre moléculas en 3 categorías:

- A) Gravitacionales
- B) Electromagnéticas
- C) Fuerzas nucleares

Las fuerzas nucleares son responsables de la unión de protones y neutrones dentro del núcleo, son de corto alcance y son significantes dentro de un intervalo de $10E-4$ nm.

Por otro lado, las fuerzas gravitacionales, a pesar de ser de largo alcance, un simple cálculo muestra que la energía potencial gravitacional de 2 átomos de argón a una separación de 0.4 nm es solamente $7E-52$ J, que es aproximadamente, del orden de magnitud de 30 veces más pequeño que la energía potencial total intermolecular.

Consecuentemente, las fuerzas intermoleculares deben tener un origen principalmente electromagnético.

Ya que las fuerzas intermoleculares son repulsivas a corto alcance y atractivas a largo alcance, se debe discernir que debe haber al menos 2 contribuciones a la fuerza total y consecuentemente, al correspondiente potencial intermolecular.

Cualitativamente, el origen de las fuerzas de repulsión es más simple de explicar:

Cuando las nubes electrónicas de 2 moléculas se aproximan lo suficientemente cerca para poder traslaparse, el principio de exclusión de Pauli no permite más de 2 electrones ocupantes en una misma región de traslape y eso reduce la densidad electrónica en esa región, por lo que las nubes electrónicas de ambas moléculas quedan parcialmente traslapadas y ambas moléculas experimentan una fuerza repulsiva, una en contra de la otra.

El componente atractivo de largo alcance de la fuerza intermolecular es significativo cuando el traslape de las nubes electrónicas es pequeño y surge de una forma distinta. De hecho, existen 4 posibles contribuciones a la fuerza atractiva dependiendo de la naturaleza de las moléculas interactuantes; una sola de estas contribuciones está presente en todas las interacciones y es conocida como la fuerza de dispersión de London.

Es conveniente introducir los orígenes físicos a estas 4 contribuciones:

1.- FUERZAS DE TIPO ELECTROSTATICO: Estas se dan entre partículas cargadas (iones) y entre dipolos, cuadrupolos y/o multipolos más complejos (octapolos, hexadecapolos, etc) PERMANENTES.

El hecho de que estos momentos multipolares existan en las moléculas es debido a la distribución de carga eléctrica en ellas.

Un componente de la energía de interacción de largo alcance de 2 moléculas con un dipolo permanente surge de la interacción electrostática entre sus momentos dipolares. Tal interacción se realiza sin distorsión de la distribución electrónica en cada molécula y la energía resultante se denomina de primer orden.

Ya que la energía electrostática entre 2 dipolos tiene una fuerte dependencia de su orientación relativa, es llamada también energía de orientación.

Varias moléculas no dipolares tales como el CO_2 poseen un momento cuadrupolar permanente que contribuye a la energía electrostática de una forma similar.

Mientras que la literatura científica basada en momentos dipolares es extensa, considerablemente menos es sabido acerca de momentos cuadrupolares y todavía menos de multipolos más complejos como octapolos y hexadecapolos. El efecto de momentos cuadrupolares en propiedades termodinámicas es mucho menor que el provocado por un momento dipolar y el efecto de multipolos más complejos es usualmente despreciable,

El intervalo de importancia relativa surge debido a que para multipolos más complejos que un dipolo las fuerzas intermoleculares son de alcance corto aproximadamente; para dipolos el promedio de la energía potencial es proporcional al inverso de la sexta potencia de la distancia de separación, mientras que para cuadrupolos es proporcional al inverso de la décima potencia de tal distancia, y para multipolos más complejos, el exponente es todavía mas grande.

2.-CONTRIBUCIONES DE INDUCCION.--Si se considera una interacción entre una molécula con un dipolo permanente, y una molécula no polar, el campo eléctrico de la molécula dipolar distorsiona la distribución de carga eléctrica de la otra molécula, originando en ella un dipolo inducido. Este dipolo inducido interactúa con el permanente originando una fuerza atractiva.

Este tipo de interacción como se dijo antes, surge de la distorsión de nubes electrónicas, y es nombrada energía de segundo orden.

3.-CONTRIBUCIONES POR DISPERSION.--Si consideramos la interacción de 2 moléculas ninguna de las cuales tiene un momento dipolar permanente, el origen de la fuerza atractiva es más difícil de concebir.

Sin embargo, es sabido que aunque una molécula no posea momento dipolar, sus electrones se encuentran en constante movimiento, tal que la densidad electrónica en una molécula oscila constantemente en el tiempo y el espacio.

La energía de dispersión es el resultado de las variaciones entre las fluctuaciones de las densidades electrónicas en ambas moléculas. La energía de dispersión es denominada de segundo orden, ya que como se dijo en el inciso anterior, surge de la distorsión de nubes electrónicas.

En el caso de 2 moléculas neutras no polares, esta es la única contribución a la energía de largo alcance.

4.-FUERZAS ESPECIFICAS (QUIMICAS).--Son aquellas que dan lugar a la asociación y formación de complejos, los puentes de hidrógeno, son quizá el mejor ejemplo.

2.3: ENERGIA INTERMOLECULAR

Considerar el caso más simple: 2 átomos A y B que interactúan cada uno compuesto de un núcleo cargado positivamente rodeado de una nube electrónica esféricamente simétrica.

A distancia infinita no interactúan, por lo que la energía total es la suma de sus energías cinéticas de cada uno:

$$E_{\text{tot}}(\infty) = E_a + E_b \quad (2.1)$$

A una distancia r , la interacción da un término adicional: la energía potencial (la simetría de los átomos da lugar a que esta energía solo depende de la distancia, no de la orientación relativa):

$$E_{\text{tot}}(r) = E_a + E_b + U(r) \quad (2.2)$$

$$U(r) = E_{\text{tot}}(r) - E_a - E_b = E_{\text{tot}}(r) - E_{\text{tot}}(\infty) \quad (2.3)$$

De este modo, la energía potencial o el potencial intermolecular describe la desviación de la energía total del sistema de 2 átomos, de su valor cuando ambos átomos están infinitamente separados.

Esta diferencia de energía es numéricamente igual al trabajo hecho al traer a los 2 átomos de una distancia infinita a una separación r , es decir:

$$U(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr \quad \text{TAL QUE} \quad F(r) = \frac{-dU}{dr} \quad (2.4)$$

Por convención, la fuerza F es positiva cuando es repulsiva y negativa cuando es atractiva.

La figura 2.1 muestra la forma general de la energía potencial intermolecular para átomos esféricamente simétricos.

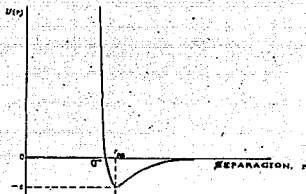


FIGURA 2.1

Se observa una energía repulsiva fuerte a corto alcance y atractiva a largo alcance, y ambas convergen en un mínimo.

Los parámetros empleados en la figura 2.1 son los mas usuales, y son:

La separación intermolecular a la que $U(r)=0$: σ

La separación intermolecular a la que $U(r)$ es mínima: r_m

El valor mínimo de $U(r)$, también conocido como el pozo del potencial: ϵ

Para un problema en el que las moléculas no posean una simetría esférica, $U(r)$ depende de las orientaciones relativas de ambas moléculas. En un sistema formado por un número grande de moléculas la energía potencial intermolecular total se expresa como:

$$U_T(r) = \sum_{i,j} U_{ij}(r) + \sum_{i,j,k} U_{ijk}(r) + \sum_{i,j,k,l} U_{ijkl}(r) + \dots \quad (2.5)$$

Esta ecuación expresa el potencial total como una suma de términos de interacciones moleculares por pares de moléculas, tripletes, y de orden superior.

Generalmente, como una interacción par es más probable que una triple (3

cuerpos), y esta a su vez más probable que una en la que hayan más partículas interactuando (multicuerpos), la serie es truncada por lo general en el primer término, aunque esta no es siempre una buena aproximación, sobre todo cuando se tratan fuerzas intermoleculares de líquidos y sólidos. Cuando la serie es truncada en el primer término, se dice que la energía potencial intermolecular total es ADITIVA A MODO DE PAR.

En la siguiente sección se tratará únicamente, modelos con potencial del par intermolecular.

2.4: REPRESENTACION DE LA FUNCION POTENCIAL DEL PAR INTERMOLECULAR.

Normalmente, estas formas analíticas para la relación de la energía intermolecular con la separación han sido formuladas con la intención de dar una descripción teórica de las fuerzas intermoleculares, estas funciones están escritas con un número de parámetros cuyos valores son determinados imponiendo la condición de que los datos calculados y experimentales de una propiedad física particular deben casi coincidir.

Los parámetros a evaluar son generalmente una separación característica (σ o r_*) y c (Pozo del potencial).

Estos parámetros particulares determinan la escala de la función energía intermolecular más que su forma.

2.4.1: FUNCIONES SIMPLES

Las que a continuación se dan son potenciales esféricamente simétricos:

POTENCIAL DE ESFERA DURA: Este modelo toma en cuenta el tamaño diferente de cero de las moléculas pero desprecia las fuerzas atractivas. Considera a las moléculas como bolas de billar; no existen fuerzas entre las moléculas a una distancia mayor que σ (Diámetro de esfera dura), pero la fuerza repulsiva se

vuelve infinita cuando se tocan a una distancia σ .

28

Está definido:

$$U(r) = \begin{cases} 0 & r > \sigma \\ \infty & r \leq \sigma \end{cases} \quad (2.6)$$

Este modelo es totalmente irreal, no obstante su simplicidad se considera en varios modelos que intentan describir el estado líquido como se verá en el siguiente capítulo.

POTENCIAL DE POZO CUADRADO: Este también es una simplificación irreal, ya que tiene discontinuidades, pero su simplicidad matemática y su flexibilidad lo hacen útil para cálculos prácticos.

Incluye 3 parámetros:

σ = Diámetro de colisión

ϵ = Pozo del potencial

R = Ancho del pozo reducido

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\epsilon & \sigma \leq r \leq R\sigma \\ 0 & r > R\sigma \end{cases} \quad (2.7)$$

POTENCIAL DE LENNARD-JONNES¹: Quizá el modelo de potencial más frecuentemente usado que es referido como el potencial n-6:

$$U(r) = \epsilon \left[\frac{6}{n-6} + \left[\frac{r_*}{r} \right]^n - \frac{n}{n-6} + \left[\frac{r_*}{r} \right]^6 \right] \quad (2.8)$$

Esta función, fué sugerida por Mie en 1903, la función posee las características generales de la función potencial intermolecular verdadera ya que tiene una región repulsiva de corto alcance, unida a una región de largo alcance atractiva y un mínimo único que ocurre a r_* , cuando $U(r) = -\epsilon$.

El componente atractivo de la función está teóricamente basado en la contribución a la energía de dispersión, pero la forma del término repulsivo no tiene justificación teórica.

En esta forma el potencial de LJ tiene un parámetro n en adición a c y r_* . El exponente repulsivo con frecuencia toma el valor de 12 y el potencial es:

$$U(r) = c * \left[\left[\frac{r_m}{r} \right]^{12} - 2 * \left[\frac{r_m}{r} \right]^6 \right] = 4 * c * \left[\left[\frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r} \right]^6 \right] \quad (2.9)$$

$$\text{Con } \sigma = \frac{r_m}{2^{1/6}}$$

Para mayores referencias sobre otros potenciales intermoleculares para esféricamente simétricos más exactos, consultar el APÉNDICE I. Sin embargo, ninguno de ellos ha sido capaz de reproducir satisfactoriamente datos experimentales para todas las propiedades de cualquier material en un intervalo amplio de temperatura, lo que demuestra que no son buenas descripciones del verdadero potencial del par intermolecular.

2.4.2: MANIPULACION DE LOS EFECTOS DE ORIENTACION.

POTENCIAL DE STOCKMAYER²: Este potencial fué propuesto también para moléculas esféricamente simétricas pero polares, es decir, existe una contribución adicional electrostática a la energía de largo alcance; tal función es:

$$U(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = U_{LJ}(r) - \frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} * \xi(\theta_1, \theta_2, \varphi) \quad (2.10)$$

$$\text{CON } \xi(\theta_1, \theta_2, \varphi) = 2\cos\theta_1 * \cos\theta_2 - \sin\theta_1 * \sin\theta_2 * \cos\varphi$$

$\theta_1, \theta_2, \varphi$: Definen la orientación relativa de los dipolos. 30

μ : Momento dipolar; ϵ_0 : Permitividad en el vacío

Para moléculas que no son esféricamente simétricas, en la figura 2.2 muestra la interacción entre 2 moléculas diatómicas :

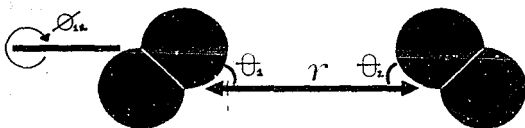


FIGURA 2.2

La representación de la función potencial del par intermolecular para moléculas no esféricas presenta problemas adicionales ya que la energía depende ahora de ambas: separación intermolecular y orientación relativa de los pares de moléculas.

La función energía potencial intermolecular para tales sistemas puede ser representada de varias formas:

Dos aproximaciones que han sido ampliamente usadas:

1.-REPRESENTACION DE LOS ANGULOS DE ORIENTACION A TRAVES DE SERIES DE FUNCIONES APROPIADAS:

La función dependiente de la orientación: $U(r, \omega_1, \omega_2)$ es expandida como una serie:

$$U(r, \omega_1, \omega_2) = U_0(r) + \sum_{n=1}^{\infty} U_n(r) f_n(\omega_1, \omega_2) \quad (2.11)$$

$$f(\omega_1, \omega_2) = f(\theta_1, \theta_2, \varphi)$$

Aquí los términos angulares son conocidos como funciones standard de la

orientación tales como POLINOMIOS DE Legendre o ESFÉRICOS ARMÓNICOS,^{N,H} y los coeficientes $U_n(r)$ funciones solo de la separación.

Su utilidad práctica no recae en su exactitud, sino en la rápida convergencia de las series, que no siempre ocurre.

2.-MODELOS DE SITIOS DE INTERACCION: En un segundo método, se ha intentado descomponer la energía para un par de moléculas, en la suma de interacciones entre "Sitios de interacción", que son generalmente el núcleo del átomo en las diferentes moléculas.

Este método requiere la caracterización de las funciones de potencial de sitio-sitio, que dependen solo de la separación de estos sitios para cada tipo de interacción que pueda ocurrir.

Estas simplificaciones conceptuales son evidentes, pero la descomposición es aproximada y consecuentemente la determinación de la función potencial sitio-sitio es difícil.

Uno de estos modelos es usado para moléculas diatómicas, es el LJ de 2 centros:^{3,4}

$$U(r) = 4\epsilon \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.12)$$

También existen otros propuestos como multicentros.^{5,6,7,8}

2.5: EMPLEO DE PARAMETROS DE POTENCIALES INTERMOLECULARES COMO CARACTERISTICOS DE SUBSTANCIAS.

2.5.1: COMO PARAMETROS CARACTERISTICOS EN ECUACIONES DE ESTADO: Dentro de los más comunes se encuentran:

$$\text{Volumen característico} = V^* = \frac{N^* \sigma^3}{2^{1/2}}$$

$$\text{Presión característica} = P^* = \frac{c}{\sigma^3} \quad (2.13)$$

$$\text{Temperatura característica} = T^* = \frac{c}{k_B}$$

Así mismo se pueden obtener cantidades reducidas a partir de estas, que en general, se definen como la propiedad dividida entre la característica, es decir:

$$\underline{V} = \frac{V}{V^*}; \quad \underline{P} = \frac{P}{P^*}; \quad \underline{T} = \frac{T}{T^*} \quad (2.14)$$

Así mismo, se definen las siguientes densidades reducidas para esferas duras:

$$\text{Densidad reducida } \underline{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*} \quad \text{Con un intervalo de } 0 \text{ a } 6/\pi$$

$$= \frac{\underline{V}}{2^{1/2}} \quad (2.15)$$

$$\text{Densidad reducida empaçada } \underline{n} = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6} \quad \text{Con un intervalo de } 0 \text{ a } 1$$

$$= \frac{\underline{\tau}}{\underline{V}} \quad \text{Con } \underline{\tau} = \frac{\pi^* 2^{1/2}}{6} \quad (2.16)$$

2.5.2: REGLAS DE MEZCLADO PARA ESFERAS : En vista del significado de los parámetros σ_i y c_i , es posible hacer predicciones razonables de lo que estos parámetros son para la interacción entre moléculas diferentes. Como primera aproximación, la teoría de London sugiere que para la interacción de 2 moléculas i y j , aproximadamente del mismo tamaño y potencial de ionización:

$$c_{ij} = (c_i \cdot c_j)^{1/2} \quad (2.17)$$

A esta se le ha hecho la siguiente modificación semiempírica:

$$c_{ij} = (c_i \cdot c_j)^{1/2} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (2.18)$$

Donde k_{ij} = Parámetro de interacción binaria

y en la base de un modelo de esfera dura :

$$\sigma_{ij} = \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2} \quad (2.19)$$

2.6: FUENTES DE INFORMACION ACERCA DE FUERZAS INTERMOLECULARES

Ya se ha tratado de plantear una conexión entre propiedades macroscópicas de la materia y fuerzas intermoleculares. En esta sección se hará una relación explícita para la determinación de aquellas propiedades que han sido de gran utilidad en la determinación de fuerzas intermoleculares entre moléculas simples.

En particular, se enfatizará el tipo de información acerca del potencial intermolecular que cada propiedad contiene en principio, así como el intervalo de separación al que los datos experimentales son relevantes. Todas las propiedades observables dependen de la función potencial del par intermolecular en el intervalo completo de separación, tal que estas conexiones aunque útiles no son exactas.

2.6.1: MEDICION DE PROPIEDADES MACROSCOPICAS:

2.6.1.1: NO IDEALIDAD DE GASES: La ecuación de estado de un gas puede ser escrita en la forma de una expansión virial:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (2.20)$$

En el límite de un gas infinitamente diluido ($V \rightarrow \infty$), se reduce a la ecuación de estado de un gas ideal, que corresponde a un gas cuyas moléculas no interactúan. Los términos que se muestran como función de la temperatura representan el efecto de las interacciones moleculares y se conocen como coeficientes viriales.

El segundo coeficiente virial B representa el efecto de las interacciones de pares de moléculas, C las interacciones de grupos de 3 moléculas, etc.

El segundo coeficiente virial para moléculas que interactúan con un

potencial esfericamente simétrico está dado por:

35

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^{\infty} \left[\exp\left(\frac{-U(r)}{k_B T}\right) - 1 \right] r^2 dr \quad (2.21)$$

N_A = Número de Avogadro

A altas temperaturas, $B(T)$ depende solo de la región repulsiva del potencial ($U(r) > 0$); a bajas temperaturas, $B(T)$ es dominada por la región del ancho del pozo.

Para la interacción de moléculas poliatómicas, que generalmente tienen una función de energía potencial no esfericamente simétrico, $B(T)$ está dado por una expresión que incluye además, integración sobre las orientaciones relativas de las 2 moléculas.

La forma de la variación de $B(T)$ respecto a la temperatura tiene la forma indicada por la figura 2.3:

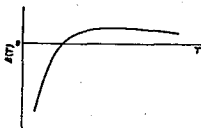


FIGURA 2.3

El segundo coeficiente virial puede ser medido en un intervalo amplio de temperaturas, por determinación de propiedades PVT a baja densidad.^{9,10,11}

2.6.1.2: PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE GASES DILUIDOS: El transporte de momentum, energía y masa a través de un gas diluido bajo la influencia de un gradiente de velocidad, temperatura, y concentración es afectado por el movimiento molecular.

La facilidad con que este movimiento se presenta, es determinada por la dispersión de las moléculas por otras en el gas.

Debido a que el gas está diluido, esta dispersión ocurre como resultado de colisiones entre pares de moléculas y los detalles de estas colisiones son por tanto, determinadas por la función potencial intermolecular par.

Los coeficientes de transporte de un gas puro diluido son: LA VISCOSIDAD, LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA y EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN que están relacionados directamente con LA FUNCIÓN POTENCIAL DEL PAR INTERMOLECULAR.

De los coeficientes de transporte, la viscosidad ha mostrado ser la más sencilla de medir con exactitud, bien por determinación de la resistencia de un gas a fluir a través de un tubo capilar, o bien por otros métodos.

El intervalo de temperaturas cubierto para las medidas es aproximadamente de 70-2000 K y la variación de la viscosidad con la temperatura es mostrada en la figura 2.4:

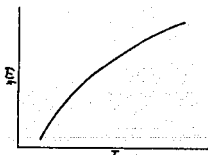


FIGURA 2.4

De aquí, medidas de viscosidad a baja temperatura pueden usarse para probar la función potencial intermolecular de largo alcance (región atractiva), mientras que a altas temperaturas, estas medidas son dominadas por la región repulsiva de esta función.¹²

Los otros 2 coeficientes de transporte dan similares datos de información acerca del potencial intermolecular, pero ellos han probado mayor dificultad

para medirse exactamente.

37

2.6.2: RAYOS MOLECULARES: La consecuencia de una colisión entre 2 moléculas aproximándose es determinada por las fuerzas que actúan en ellas.

En la práctica, no es posible observar la colisión de 2 moléculas aisladas. Sin embargo, técnicas recientes en la producción de rayos de moléculas monoenergéticas supersónicas y su detección han permitido un estudio en la dinámica de colisiones para grupos de moléculas.

En estos experimentos lo que se mide es la dispersión de moléculas en una cierta dirección.

Las funciones de onda asociadas con estas moléculas dispersadas se comportan del mismo modo que las ondas de luz (electromagnéticas), para producir un patrón de difracción.^{13,14}

2.6.3: ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS: Varios gases inertes pueden formar físicamente (sin asociación química) dímeros en las condiciones apropiadas. El sistema físicamente unido de 2 moléculas es frecuentemente llamado un dímero de van der Waals y tiene varias semejanzas a las de una molécula unida químicamente.

El método desarrollado para el análisis de datos para espectro de absorción de vibración y rotación es conocido como la técnica de Rydberg-Klein-Rees.^{15,16,17,18}

Este método presenta algunas ventajas respecto a otros métodos, ya que por ejemplo, el mínimo del pozo de potencial puede ser obtenido mediante la energía de disociación del dímero.

2.6.4: PROPIEDADES DE LOS ESTADOS SOLIDO Y LIQUIDO: Las propiedades de sólidos y líquidos han sido de menor valor en la determinación de

potenciales par, ya que su naturaleza involucra la interacción simultánea de todas las moléculas presentes en el líquido o sólido.

Es propio mencionar que la energía total de interacción de muchas moléculas no es la suma de la energía de interacción de todos los pares posibles; este método conocido como ADITIVIDAD DEL PAR, no da buenos resultados generalmente.

Las correcciones para aditividades del par deben ser incluidas cuando se calculan aquellas propiedades que dependen de la interacción simultánea de más de 2 moléculas.

Actualmente, es reconocido que el término Axilrod-Teller,¹⁹ representa la contribución dominante a la energía de largo alcance en la interacción de 3 moléculas.

2.6.4.1: ESTADO SÓLIDO: Ha jugado un papel importante en el intento de determinación de fuerzas intermoleculares. Debido a su estructura altamente ordenada, representa un estudio de importancia por el que esencialmente cálculos de mecánica estadística pueden ser hechos de manera exacta.

Hay todavía muchas propiedades de sólidos moleculares que pueden ser usadas como fuentes de información acerca de interacciones moleculares.

El modelo más sencillo de un sólido consiste de moléculas fijas en un conjunto infinito de una red (LATTICE) cristalina de sitios regularmente ordenados; provee la base para el cálculo de varias propiedades de estado del sólido en términos del potencial intermolecular.

La energía de la red está relacionada con el ancho del pozo, y el valor de separación donde la energía potencial es mínima (r_*) está relacionado con la distancia entre moléculas más próximas en la red, llamada también DISTANCIA AL VECINO MÁS CERCANO.^N

Un modelo más realista del estado sólido reconoce la existencia de vibraciones moleculares dentro de la red.^{N, 20, 21}

Estudios de las propiedades que dependen de estas vibraciones de las moléculas en la red, pueden ser usados para obtener información acerca de la forma del potencial intermolecular, ya que estas vibraciones dependen también de la fuerza del campo experimentada por las moléculas.

Estas propiedades pueden ser calculadas si son supuestos un modelo de potencial intermolecular y la estructura de la red.

Estos cálculos han permitido discriminar entre varios modelos de de las funciones de los potenciales propuestos.

La determinación de propiedades termodinámicas ha estado basada principalmente en los resultados de calorimetría de baja temperatura para gases inertes en forma sólida.⁰⁰

2.6.4.2: ESTADO LIQUIDO: El estado líquido no se ha considerado en el pasado como una fuente de información acerca de fuerzas intermoleculares, a pesar del papel vital que juegan tales interacciones en la determinación de propiedades y aún en la existencia de los mismos líquidos.

La estructura irregular del estado líquido es la principal razón de porque el desarrollo de la mecánica estadística de líquidos se ha atrasado respecto a aquella de sólidos o gases. A pesar de la alta densidad de ellos, no tienen la estructura periódica de un sólido, y por otro lado, ya que son muy densos como se dijo, los métodos empleados para gases a bajas y moderadas presiones no pueden ser usarse.

Solo en años recientes, la mecánica estadística del estado líquido ha alcanzado un desarrollo en el que información valiosa acerca de interacciones moleculares puede derivarse de propiedades de líquidos.

Aunque tales estudios basados en el estado líquido no se han usado en el desarrollo primario de funciones de energía potencial, sin embargo se han usado para dar buenos resultados en el refinamiento de potenciales

intermoleculares para gases inertes.

40

La conexión entre interacciones moleculares y la estructura y propiedades de líquidos, que está dada por la mecánica estadística, es muy complicada y es inapropiado dar en este capítulo más que una breve introducción de tales teorías. En el siguiente capítulo se dará una breve información acerca de ellas y solo analizaremos una de ellas con más profundidad: la teoría de perturbación.

FUENTES DE INFORMACION EXPERIMENTAL: La importancia de gases inertes licuados como los sistemas líquidos más simples ha sido reconocida desde hace mucho y, existen datos para sus propiedades termodinámicas y estructurales en amplios intervalos de temperatura y densidad.

Todas las medidas de gases licuados inertes involucran el uso de técnicas criogénicas (bajas temperaturas) y una atención considerable debe dirigirse para obtener una medida exacta de la temperatura. De esta forma, es posible obtener datos PVT y otras propiedades termodinámicas.^{22,23}

Las medidas de propiedades de transporte de líquidos han sido concentradas en la viscosidad y otras propiedades con muy pocos resultados exactos obtenidos y reportados.

Se han hecho recopilaciones extensas de fuentes de información acerca de fuerzas intermoleculares, así como de potenciales intermoleculares.
J.K.L

CAPITULO 3:
TEORIAS DE
LIQUIDOS.

TEORIAS DE LIQUIDOS3.1: INTRODUCCION.-FUNCIONES DE DISTRIBUCION DE LIQUIDOS.

El estado líquido se caracteriza por un grado de ordenamiento molecular a separaciones intermoleculares de corto alcance.

La descripción de la estructura se puede hacer para moléculas esféricas usando la función RADIAL DE DISTRIBUCION $g(r)$, que describe la probabilidad de encontrar a una molécula a una distancia r de una molécula central de referencia.^{1, 8, 25}

Imaginar una esfera de radio r cuyo centro coordenado de referencia es una molécula arbitraria fija. El área de la esfera es $4\pi r^2$; $g(r)$ es una función densidad de probabilidad tal que $\rho * g(r)$ es el número probable de centros de masa moleculares en el elemento de volumen entre r y $r+dr$ alrededor de una molécula en el origen.

$$\text{Con: } \rho = \frac{N}{V} = \text{Densidad de partícula.} \quad (3.1)$$

Para un sistema de N moléculas en un volumen V , el número de moléculas $n(r)$, en el elemento de volumen $4\pi r^2 dr$, a una distancia r de una molécula central está dado por:

$$n(r) = \rho g(r) * 4\pi r^2 dr \quad (3.2)$$

El número total de pares de moléculas cuyas separaciones están en el intervalo $r+dr$, está entonces relacionado a $g(r)$ por la expresión:

$$n'(r) = \frac{N^2}{(2V)} * g(r) * 4\pi r^2 dr: \quad n'(r) = \frac{N}{2 * n(r)} \quad (3.3)$$

Para un sistema en que las moléculas interactúan a través de un potencial intermolecular aditivo a modo de par: U_r , la energía intermolecular total puede entonces ser rápidamente calculada:

$$U_r = \frac{2NN^2}{V} * \int_0^{\infty} U(r)g(r)r^2 dr \quad (3.4)$$

$U(r)$ = Pot. par intermolecular

La forma típica de una función de distribución de un líquido es esquematizada en las figuras 3.1:

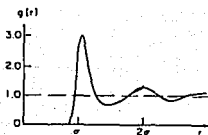


FIGURA 3.1a

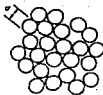


FIGURA 3.1b

La definición de $g(r)$ es tal que para una distribución aleatoria de moléculas no interactuantes, su valor debe ser la unidad a todas las distancias.

También como $r \rightarrow 0$: $g(r) \rightarrow 0$ debido a que $U(r) \rightarrow \infty$, es decir, para un potencial de esfera dura, en el momento en que $r = \sigma$ y por tanto $U(r) \rightarrow \infty$: $g(r) = 0$.

A un valor de r ligeramente mayor del diámetro molecular de colisión (σ), $g(r)$ aumenta rápidamente y alcanza un valor máximo (en $r = r_1$).

A separaciones más grandes, $g(r)$ disminuye monotonamente hasta un mínimo, a

partir del cual empieza a oscilar en un valor limitante de $g(r)=1$, mostrando que a largas distancias la influencia de la molécula central va agonizando hasta morir en el límite ($r \rightarrow \infty$), que es el caso del gas ideal.

A continuación se hará una breve introducción de las teorías de líquidos, cuyo propósito es relacionar a $g(r)$ con propiedades termodinámicas.

Dentro de las más importantes, se puede citar:

- Ecuaciones integrales.
- Estudios de simulación.
- Teorías de perturbación.

De estas, solo se analizará con más detalle la teoría de perturbación, pero propiamente, se discutirá su utilidad en el diseño de ecuaciones de estado.

Se llamará a lo largo de esta sección a $g(r)$ como RDF.

Se han hecho compilaciones extensas de todas las teorías de líquidos. P. 2, 24, 25

3.2: IMPORTANCIA DE LOS ESTUDIOS DE SIMULACION Y LAS ECUACIONES INTEGRALES.

3.2.1: ESTUDIOS DE SIMULACION: Las mayores dificultades severas en las teorías de líquidos surgen debido a que no hay forma obvia de reducir el problema complejo de interacciones multicuerpos (más de 2 partículas) de moléculas, análogo por ejemplo, a la determinación de las series viriales para gases.

La forma directa de solucionar este problema es vía estudios de simulación. La pregunta de partida pudiera ser: ¿Cuántos son muchos cuerpos? Esta pregunta ha sido explorada profundamente en las 2 últimas décadas. La respuesta ha sido planteada dentro de un intervalo de unas cuantas decenas a unos cuantos cientos, considerado suficiente para casi todos los propósitos.

Estos procedimientos han hecho posible calcular esencialmente valores de

propiedades termodinámicas de fluidos densos cuyas moléculas interactúan a través de funciones de energía potencial especificadas por el investigador. Los resultados pueden considerarse como "Quasi-experimentales", ya que estos métodos pueden ser empleados para probar teorías aproximadas de mecánica estadística.

Por estudio de sistemas de algunos cientos de moléculas, uno puede obtener muy buenas estimaciones del comportamiento de sistemas macroscópicos en casi todas las condiciones, siendo la más notable excepción: la vecindad a la región crítica.

Existen 2 importantes métodos a ser considerados: el método Monte carlo (MC), desarrollado por Metropolis,²⁶ que evalúa promedios de propiedades de los ensambles en el sentido de la mecánica estadística, y el método de Dinámica molecular (MD), desarrollado por Alder y Wainwright,^{27,28} en el que las ecuaciones dinámicas de movimiento de las moléculas son solucionadas. El método MD da obviamente la información dinámica de un proceso y puede ser empleada para estudiar propiedades dependientes del tiempo, tales como las de transporte, pero también puede ser empleado para la obtención de propiedades termodinámicas.

Por otro lado, el método MC puede obtener ciertas propiedades termodinámicas, que no pueden ser obtenidas fácilmente por el método MD. La elección del método es determinada por el problema a ser resuelto. Las coordenadas de las moléculas son almacenadas en una computadora, y de este modo la energía potencial total de cualquier configuración puede ser calculada.

La idea principal en ambos métodos es el empleo de condiciones a la frontera periódicas para simular la conducta de sistemas pequeños y por tanto, simular el comportamiento de sistemas grandes.

La técnica es considerar una cierta región básica, usualmente un cubo

conteniendo un cierto número de moléculas N ; la celda o región es considerada rodeada de réplicas idénticas de sí misma en cada lado, a las cuales se les denomina imágenes.

Cuando se calcula la energía de una configuración dada, la convención de "Imagen mínima" o "de imagen a la distancia más cercana" es adoptada.

Frecuentemente, se emplea la convención DE "Imagen a la distancia más cercana"; la determinación de la "Imagen de la distancia más corta", es complicada pero existen tablas en las cuales vienen reportadas estas, basadas en el trabajo de Verlet.²⁹

El número de configuraciones aproximado en los cálculos de simulación van:

-De $10E5$ - $10E6$ para MC

-De $10E3$ - $10E5$ para MD

Por lo que el tiempo de cálculo es muy grande.

Un análisis de la distancia entre moléculas y el número de pares en varios intervalos pueden dar valores para la función de distribución.

Es importante plantear que todo esto carece de significado físico y no está relacionado al verdadero movimiento molecular.

Solo se da un método para la prueba del espacio de configuración sobre el que el promedio de las propiedades del sistema debe ser calculado.

La disponibilidad de resultados de simulación exactos ha sido de gran valor en el desarrollo y prueba de otras teorías del estado líquido: las ecuaciones integrales y la teoría de perturbación.

Existen compilaciones extensas de este tópico.^{AA}

3.2.2: ECUACIONES INTEGRALES: Estas son útiles para el cálculo de funciones de distribución a altas densidades. a bajas, las funciones de distribución pueden ser calculadas por medio de expansiones de la densidad en términos de coeficientes viriales.

Los métodos discutidos en esta sección son aproximados y por tanto, las funciones de distribución son solo aproximadas.

Como resultado, la consistencia termodinámica es perdida y de este modo, diferentes rutas dan en general, diferentes resultados.

Solo la función de distribución necesita ser especificada para determinar las propiedades termodinámicas.

Los recientes desarrollos en esta área han estado generalmente basados en 2 métodos diferentes:

1) EL TROREMA VIRIAL DE CLAUZIUS^L:

La presión puede ser calculada usando el teorema que da lugar a la ecuación de la presión, así como la ecuación de la energía es obtenida de una forma similar.

Otras funciones pueden ser obtenidas de estas por manipulación termodinámica estándar.

2) LA ECUACION ORNSTEIN-ZERNIKE³²: Basada en un método bastante diferente, emplea 2 tipos adicionales de funciones de distribución o correlación:

-La función total de correlación: Definida como: $h(r)=g(r)-1$ (3.5)

Tanto como r aumenta: $h(r)$ tiende a cero.

-LA función directa de correlación $c(r)$.

La ecuación de estado es obtenida de $c(r)$ empleando la ecuación de compresibilidad de Ornstein-Zernike:³²

$$\frac{1}{k_B T} \cdot \left[\frac{\partial P}{\partial \rho} \right] = 1 - 4\pi \rho \int_0^{\infty} c(r) r^2 dr \quad (3.6)$$

Ya que $c(r)$ y $h(r)$ están relacionadas por la ecuación de Ornstein-Zernike,³² existen 2 rutas independientes a la ecuación de estado de las funciones de correlación:

La ecuación virial de Clausius o la ecuación de la compresibilidad de OZ.

Ecuaciones aproximadas para $c(r)$ pueden ser escritas, expresándolas en términos de $h(r)$, $g(r)$ y $U(r)$ que en conjunto con la ecuación de OZ, da un par de ecuaciones simultáneas para c y h que dan lugar a una ecuación integral para $g(r)$.

Las más importantes son:

B1) Quizá la más empleada, es la aproximación de Percus-Yevick (PY):³³

$$c(r) = g(r) * (1 - \exp(\beta U(r))) \quad (3.7)$$

Otras aproximaciones interesantes son:

B2) La aproximación Hypernetted-Chain (HNC):³⁷

$$c(r) = h(r) - \ln(g(r)) - \frac{U(r)}{k_B T} \quad (3.8)$$

B3) La aproximación Media Esférica (MSA):³⁸

$$c(r) = -\beta U(r) \text{ Para } r \text{ grande} \quad (3.9)$$

Más específicamente: $h(r) = -1$ Para $r < \sigma$

$$\text{y } c(r) = -\beta U(r) \text{ Para } r > \sigma$$

B4) La aproximación Optimized Random Phase (ORPA):^{39,40,41}

$$c(r) = c^v(r) - \beta U(r) \quad (3.10)$$

De todas estas, solo se verá la solución de la aproximación PY para esferas

duras.

49

Existen además de la ecuación OZ, otras ecuaciones integrales son las de la teoría Born-Green^{42,43,44} y la de Kirkwood-Salsburg.⁴⁵ Las anteriores ecuaciones son aplicables solo si la energía potencial del par intermolecular es considerada aditiva de pares. Si interacciones multicuerpos (más de 2 partículas), son necesarias de tomar en cuenta, entonces se necesitan funciones de distribución de mayor orden.

Por ejemplo, $g(r_1, r_2, r_3)$ = Función triplete de distribución, relacionada con la probabilidad de encontrar 3 moléculas simultaneamente en una configuración triangular de lados r_1, r_2, r_3 . Sin embargo, una aproximación que surge de aditividad de pares es el principio de superposición de Kirkwood.³¹

Compilaciones extensas de este tópico.^{S, T, U, V, 30}

3.3: ECUACIONES DE ESTADO OBTENIDAS DE ECUACIONES INTEGRALES

3.3.1: LA ECUACION DE ESFERA DURA.

La teoría de PY trabaja casi perfecta para esferas duras; puede aplicarse a otros tipos de fluidos (de pozo cuadrado (SW) o de Lennard-Jones (LJ)), pero sin embargo, como las fuerzas de atracción son más importantes, la teoría de PY es menos exacta, debido a que falla en regiones de baja densidad.

De esta aproximación, Wertheim y Thiele^{34, 35, 36} obtuvieron las ecuaciones de estado para esferas duras, así como las relaciones para la energía libre de Helmholtz:

Para la ecuación de la presión:

50

$$\frac{A}{Nk_B T} = 3 \ln \lambda - 1 + \ln p + 2 \ln(1-n) + \frac{6n}{(1-n)} \quad (3.11)$$

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \frac{(1+2n+3n^2)}{(1-n)^2} \quad (3.12)$$

Para la ec. de la compresibilidad:

$$\frac{A}{Nk_B T} = 3 \ln \lambda - 1 + \ln p - \ln(1-n) + \frac{3}{2} \cdot \frac{n \cdot (2-n)}{(1-n)^2} \quad (3.13)$$

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \frac{(1+n+n^2)}{(1-n)^3} \quad (3.14)$$

Donde λ = Longitud de onda de De Broglie = $\left[\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}$ Introducida en el capítulo 1 (1.34).

Y con:

$$n = \text{densidad empacada reducida} = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6} \quad \text{Está en un intervalo de: } 0-1$$

$$\rho = \text{densidad de partículas} = \frac{N}{V}$$

σ = Diámetro de las Esferas.

De estas 2 ecuaciones para esferas duras, Carnahan y Starling.^{46,47} encontraron mediante un ajuste semiempírico, que los mejores resultados eran obtenidos mediante la relación:

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \frac{1}{3} \cdot \left[\frac{PV}{Nk_B T} \right]_{\text{ec. pre.}} + \frac{2}{3} \cdot \left[\frac{PV}{Nk_B T} \right]_{\text{ec. comp.}}$$

Es decir:

$$\frac{PV}{Nk_B T} = \frac{(1+n^2+n^3)}{(1-n)^3} \quad (3.15)$$

y:

$$\frac{\lambda}{Nk_B T} = 3 \ln \lambda - 1 + \ln \rho + \frac{(4n-3n^2)}{(1-n)^2} \quad (3.16)$$

3.3.2: LA ECUACION PARA MOLECULAS NO ESFERICAS DURAS.

Otro caso interesante lo constituye el trabajo de Gibbons,^{48,49} y de Boublik^{50,51,52} que desarrollaron una ecuación de estado para moléculas no esféricas que interaccionan con un potencial de esfera dura:

Tal ecuación es de la forma:

$$\frac{P}{\rho k_B T} = \frac{1}{(1-V\rho)} + \frac{RS\rho}{(1-V\rho)^2} + \frac{[(1/2)*(RS\rho)^2 - (V\rho)^3]}{(1-V\rho)^3} \quad n=V\rho \quad (3.17)$$

Donde R , S y V son $1/4\pi$ del radio medio de curvatura, el área de superficie y el volumen de una molécula, respectivamente.

Para esferas duras: $R = \frac{\sigma}{2}$; $S = \pi\sigma^2$ y $V = \frac{\pi\sigma^3}{6}$

donde σ es el diámetro de las esferas, y la ecuación de estado se reduce a aquella de Carnahan y Starling.

Ellos obtuvieron la ecuación de estado para moléculas diatómicas conocidas como DIESFERAS DURAS O DUMBBELLS (ESFEROCILINDROS ACHATADOS), dicha molécula es mostrada esquemáticamente en la figura (3.2).

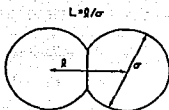


Figura 2. Dumbbell molécula.

Moléculas esféricas achatadas

FIGURA 3.2

Para estas moléculas:

$$R = \frac{l}{2} * \left[\sigma + \frac{l}{2} \right]$$

l = Distancia centro a centro de las esferas.

$$S = \pi \sigma * (l + \sigma) \quad (3.18)$$

$$V = \frac{\pi}{6} * \left[\sigma^3 + \frac{3}{2} * l * \sigma^2 + \frac{l^3}{2} \right]$$

La ecuación de estado toma la forma para esferocilindros achatados (dumbbells) de longitud l y diámetro σ :

$$\frac{P}{\rho k_B T} = \frac{(1 + (3\alpha - 2)n + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)n^2 - \alpha^2 * n^3)}{(1 - n)^3} \quad (3.19)$$

Donde: $\alpha = \frac{RS}{3V} = \frac{(1+L)(2+L)}{(2+3L-L^3)}$ para $L \leq 1$ o $l \leq \sigma$ (3.20)

Que para esferas duras, como $l=0$ y por tanto $\alpha=1$, la ecuación de estado se reduce a la ecuación de esfera dura de Carnahan y Starling.

3.4: INTRODUCCION GENERALIZADA A LA TEORIA DE PERTURBACION.

3.4.1: INTRODUCCION.

Las teorías de perturbación del estado fluido, pueden ser pensadas como versiones modernas de la teoría de van der Waals. El principio esencial es la separación de las fuerzas repulsivas y atractivas intermoleculares.

Sus dos ideas principales son las siguientes:

1) La estructura de un fluido es determinada primeramente por las fuerzas repulsivas de las moléculas, a esta parte la denominaremos: POTENCIAL DE REFERENCIA.

2) La contribución de fuerzas atractivas puede ser evaluada suponiendo que las moléculas están situadas en un campo isotrópico y homogéneo determinado por la parte atractiva de dispersión del potencial intermolecular; esta parte es responsable de mantener la alta densidad del líquido, pero no tiene mucho efecto en su estructura, la denominaremos: POTENCIAL PERTURBATIVO.

El método que se discutirá es general y puede ser aplicado a cualquier sistema de referencia, cuyas propiedades sean CONOCIDAS.

En la práctica, el sistema de referencia es usualmente tomado como el sistema de esfera dura, ya que sus propiedades son bien conocidas, ya sea de estudios de simulación o de la ecuación de Percus-Yevick, es decir, es un buen sistema de referencia para muchos líquidos de interés porque hay una gran cantidad de datos disponibles de estos sistemas.

Así pues, se puede considerar a los fluidos como esferas duras en el fondo de un campo de potencial atractivo uniforme.

Se hará incapié nuevamente en que las propiedades del sistema de referencia deben ser conocidas. En una teoría de fluidos densos, el gas ideal es un

3.4.2: POTENCIAL PERTURBATIVO: CAMPOS ISOTROPICOS Y ANISOTROPICOS.

Para moléculas ESFERICAS:

Las fuerzas atractivas de dispersión responsables de la energía perturbativa, generan un campo isotrópico, lo que significa que es homogéneo y uniforme.

En este contexto, uniforme significa que la fuerza en cualquier punto y dirección es la misma que en otro.

Pero, ¿Como deben ser tomadas en cuenta las fuerzas atractivas de tipo multipolar (dipolares, quadrupolares, o incluso octapolares)?

El campo generado por este tipo de fuerzas no es homogéneo e isotrópico, es decir, las fuerzas en un determinado punto o dirección no son las mismas que en otro, esto es debido a que como se vió en el capítulo 2, estas dependen de las orientaciones relativas, y de la distancia intermolecular de las moléculas, a diferencia de las fuerzas de dispersión isotrópicas que dependen unicamente de la separación intermolecular.

Es por esto, que este tipo de interacciones son denominadas ANISOTROPICAS, y contribuyen de una manera importante a la energía de perturbación, y aún más incluso que las fuerzas de dispersión, en sustancias multipolares.

3.4.3: TEORIA BASICA DE PERTURBACION.

Para sistemas aditivos de pares la función energía potencial intermolecular es escrita como suma de términos, uno de referencia $U_0(r)$ y uno de perturbación $U_1(r)$:

$$U(r) = U_0(r) + U_1(r) \quad (3.21)$$

Ya que el potencial es aditivo de pares:

$$U = \text{Energía intermolecular total} = \sum_{i,j} U(r_{ij}) \quad (3.22)$$

Es decir, $U_0(r)$ es la contribución de referencia, así como $U_1(r)$ es la de perturbación de cualquier molécula a una distancia r .

⁵³ Zuanzig, supuso que el potencial intermolecular puede ser escrito como la suma de un potencial de esfera dura ($U_0(r)$), para esferas de diámetro d y uno de perturbación ($U_1(r)$), multiplicado por un parámetro denominado "Intensidad de perturbación": Γ

$$U(r) = U_0(r) + \Gamma U_1(r) \quad (3.23)$$

Casi sin excepción, la energía libre de Helmholtz es empleada para relacionar RDF con propiedades termodinámicas:

El método consiste en expandirla como una serie de Taylor de potencias respecto al parámetro de intensidad Γ A T Y ρ fijos: (ver Apéndice A-5)

$$A(\Gamma) = A_0 + A_1 + A_2 + \dots \quad (3.24)$$

A_0 = Para el sistema de referencia.

Alrededor de $\Gamma=0$:

$$A_1 = \left[\frac{\partial A}{\partial \Gamma} \right]_{\Gamma=0} \quad (3.25)$$

$$A_2 = \left[\frac{\partial^2 A}{\partial \Gamma^2} \right]_{\Gamma=0} \frac{\Gamma^2}{2}$$

En la serie, el primer término se conoce como término de campo medio, y las

expansiones de perturbación truncadas en el primer término se conocen como teorías de campo medio.

Viene desarrollado que:

$$A_1 = \frac{1}{2} \cdot N \psi \quad \text{CON:} \quad \psi = 4\pi N \rho \int_0^{\infty} U_1(r) g_0(r) r^2 dr \quad (3.26)$$

Con: $g_0(r)$ = RDF del sistema de referencia.

Asumiendo que la estructura del sistema es igual al sistema de referencia.

El factor de 1/2 surge debido a que ψ está repartida en 2 moléculas, y por tanto se contaría doble si este factor no fuera tomado en cuenta. Ya que $g_0(r)$ es la RDF del sistema de referencia, $\rho g_0(r) \cdot 4\pi r^2 dr$ es el número promedio de moléculas en un cascarón esférico de radio r y espesor dr rodeando a una esfera dura en el origen.

De este modo:

$$A_1 = 2\pi N \rho \int_0^{\infty} U_1(r) g_0(r) r^2 dr \quad (3.27)$$

Para los términos de más alto orden, se expresa la serie de la energía libre A de la siguiente forma:

$$A = \sum_n (\beta \epsilon)^n \cdot A_n \quad (3.28) \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\text{CON:} \quad A_n = \frac{1}{(2n)} \cdot \rho \int U_1^n(r) g_{n-1}(r) d\mathbf{r} \quad \text{CON:} \quad U_1^n(r) = \frac{U_1(r)}{c} \quad (3.28)$$

Es decir, en la integral $g(r)$ tiene un orden menor que A_n .

El término de primer orden representa el efecto del campo medio debido a la energía de perturbación $U_1(r)$.

Los términos segundo y más grandes en A son términos de fluctuación que reflejan los cambios en la estructura del fluido debido a la presencia de $U_1(r)$.

Estas son difíciles de resolver, ya que son integrales sobre funciones de distribución de 3, 4, o multi-cuerpos del sistema de referencia.

Por tanto, el efecto de $U_1(r)$ en la estructura debe ser pequeño, como el criterio de convergencia para la serie en A.

De este modo, los términos más grandes de la serie aunque son importantes a bajas densidades, se vuelven menos importantes a altas densidades.

Por una apropiada división de $U(r)$, la magnitud de términos de más alto orden puede ser hecha muy pequeña, logrando la rápida convergencia de la serie aún a bajas temperaturas.

3.4.4: APROXIMANTE DE PADE

Esta aproximación, basada en una forma alternativa de escribir la serie, se plantea del siguiente modo:

$$\frac{(A-A_0)}{Nk_B T} = \frac{\beta c^* \left[\frac{A_1}{Nk_B T} \right]}{\left[1 - \beta c^* \left[\frac{A_2}{A_1} \right] \right]} \quad (3.30)$$

Para los términos de mas alto orden:

$$A_n \approx A_1^* \left[\frac{A_2}{A_1} \right]^{(n-1)} \quad (3.31)$$

Esta forma plantea una convergencia más rápida, ya que como $A_2 \ll A_1$ a altas densidades, igualmente predice que los términos de más alto orden A_n son todavía más pequeños a altas densidades.

Esto es muy atractivo al tratar de que la serie sea convergente. 58
 Sin embargo, debe tomarse en cuenta que esta aproximación es poco válida a
 bajas densidades, por lo que debe incluirse un término correctivo.

3.5: APLICACION DE LA TEORIA DE PERTURBACION A ALGUNOS SISTEMAS ESFERICOS SENCILLOS.

3.5.1: LA TEORIA ORIGINAL DE VAN DER WAALS.

El concepto de perturbación ha sido usado por largo tiempo. Es la base de la
 ecuación de van der Waals (1873) quien asumió lo siguiente:

Las moléculas poseen un Centro duro (*Hard-core*) de interacción:

Se Define un HARD-CORE como la interacción que tienen moléculas con un
 potencial repulsivo de pendiente infinita, también llamado potencial
 repulsivo duro.

La división del potencial debida a van der Waals es:

$$\begin{aligned} U(r) &= U_0(r) = \infty && \text{Para } r < \sigma && (3.32) \\ U(r) &= U_1(r) && \text{Para } r > \sigma \end{aligned}$$

Usando este concepto, la energía libre de Helmholtz A del líquido es la de
 aquellas esferas duras de diámetro σ , (A_0), excepto que la energía es
 disminuida debido al fondo del campo de potencial (A_1), o sea:

$$A = A_0 + A_1 \quad (3.33)$$

Donde: A_0 = Energía libre del gas de esferas duras.

$$A_1 = \text{Energía de campo medio} = \frac{1}{2} * N \psi$$

$$\text{Con: } \psi = 4\pi\rho \int_0^{\infty} U_1(r) g_0(r) r^2 dr \quad (3.34)$$

van der Waals hizo la suposición de que las moléculas estaban distribuidas al azar, lo que implica: $g_0(r)=1$ (válida como vimos solo a muy bajas densidades, ya que este valor constituye el límite a $r \rightarrow \infty$).

De esta forma:

$$\psi = -2pa \quad \text{Donde } a = -2\pi \int_0^{\infty} U_1(r) r^2 dr \quad (3.35)$$

Como solo más tarde las propiedades de esfera dura fueron entonces conocidas, van der Waals tuvo que aproximar A_0 suponiendo la energía libre de un gas perfecto con V sustituido con un "Volumen libre" más pequeño V_f , debido a que las moléculas poseen un tamaño finito y por tanto ocupan un volumen mínimo, al que se le llama volumen excluido.

V_f = Volumen disponible al centro de masa de 1 molécula que se mueve en el sistema considerando fijas las posiciones de las demás moléculas.

a = Volumen total - Volumen excluido.

Por tanto:

$$\frac{A_0}{Nk_B T} = 3 \ln \lambda - 1 - \ln V_f + \ln N \quad (3.36)$$

$$\text{Donde } V_f = V - Nb \quad \text{y con: } b = \frac{2\pi\sigma^3}{3}; \quad \sigma = \text{Diámetro de las esferas}$$

Nb se le denomina el volumen excluido.

Cuando dos moléculas colisionan, el volumen excluido de ambas moléculas es:

$$\frac{4\pi\sigma^3}{3}$$

Este volumen excluido se divide entre 2 porque es la contribución de 2 moléculas.

Diferenciación respecto a V da:

$$\left[P + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] + [V - Nb] = Nk_B T \quad (3.37)$$

Esta ecuación da pobres resultados en comparación a los datos experimentales

3.5.2: FLUIDO RETICULAR (LATICCE)

La aplicación más sencilla es el caso de un fluido reticular donde las N moléculas no tienen energía cinética y sus posiciones están restringidas a L sitios en la red.

Mientras que estas teorías no suministran una descripción exacta de los fluidos, pueden ser útiles en la obtención de cierta comprensión del comportamiento del estado líquido.

El potencial es dividido de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} U_0(r) &= \infty & \text{Para } r=0 & \quad \text{Donde } nn = \text{Distancia al vecino} \\ U_1(r) &= -c & \text{Para } r=nn & \quad (3.38) \quad \text{más cercano.} \\ U(r) &= 0 & \text{De otro modo.} & \end{aligned}$$

Este es un sistema de interés, porque es lo suficientemente simple, para obtener resultados exactos.

Para un sistema en red no perturbado de esferas duras no interactuantes, sujeto a la restricción que solo una esfera puede ocupar un sitio en la

red, la ecuación para la A_0 de referencia obtenida por Kirkwood⁵⁴ es:

$$\frac{A_0}{Nk_B T} = \ln X - \frac{[(1-X) * \ln X]}{X} \quad (3.39) \quad \text{Donde: } X = \frac{N}{L} = \text{Densidad en la red.}$$

Los L sitios en la red pueden ser relacionados con el volumen.

Si ZM es el número de vecinos más cercanos, a este número se le denomina número de coordinación en la red, el término de medio campo y de segundo orden son:⁵⁴

$$\frac{A_1}{Nk_B T} = \frac{1}{2} * X * ZM \quad (3.40)$$

$$\frac{A_2}{Nk_B T} = \frac{1}{4} * X * (1-X)^2 * ZM \quad (3.41)$$

3.5.3: FLUIDO CON UN CENTRO DURO DE INTERACCIÓN (HARD-CORE) O DE POZO CUADRADO.

Para calcular las propiedades termodinámicas de un fluido con un potencial de pozo cuadrado, solo se necesita trabajar en el intervalo del pozo atractivo de potencial, o sea:

$$\sigma \leq r \leq R\sigma$$

La división del potencial es la siguiente:

$$U(r) = U_0(r) + U_1(r)$$

$$U_0(r) = \infty \quad \text{Para } r \leq \sigma$$

$$= 0 \quad \text{Para } r > \sigma$$

(3.42)

$$\text{y } U_1(r) = -c \quad \text{Para } \sigma < r < R\sigma$$

$$= 0 \quad \text{De otro modo.}$$

Un caso interesante lo constituyen datos de simulación MC de Barker y Henderson^{24,x}, para un fluido de pozo cuadrado con una $R=1.5$, ajustados a la función:

$$\frac{A_n}{Nk_B T} = C_n \left[1 - \text{EXP} \left[\frac{-\alpha_n \rho}{(\beta_n - \rho)} \right] - \frac{\alpha_n \rho}{\beta_n} \right] + P_n \rho + Q_n \rho^2 \quad (3.43)$$

$C_n, \beta_n, \alpha_n, P_n = \text{Constantes.}$

Para los ordenes de perturbación $n=1$ y 2 .

Los valores de las constantes vienen reportadas en varias referencias.^{P.O,25}

β_n fue elegida igual a $2^{1/2}$, ya que corresponde al valor de la densidad empacada (no confundir β_n con $\beta=1/k_B T$), P_n fue forzada para dar la correcta contribución del orden de ρ ; los coeficientes restantes fueron elegidos bajo el criterio de mínimos cuadrados.

De aquí, las propiedades termodinámicas se calculan de la serie:

$$A = A_0 + (\beta C) * A_1 + (\beta C)^2 * A_2 \quad (3.44)$$

A_0 se calcula de la expresión de Carnahan-Starling.

Otro caso de datos de simulación ajustados a un fluido de pozo cuadrado, pero de tipo MD lo constituye el trabajo de Alder et al.⁵⁵, que proporciona mejores resultados:

$$\frac{A}{Nk_B T} = \sum_{n=1}^4 \frac{A_{nn}}{\left[\begin{matrix} n \\ T * V \end{matrix} \right]} \quad 1 \leq n \leq 4 \quad (3.45)$$

Esta ecuación incluye hasta un cuarto orden de perturbación, generalmente es suficiente calculando el primer orden A_1 , y si se incluye A_2 , los resultados obtenidos son excelentes.

El término de referencia también se calcula de la expresión de Carnahan y Starling.

Los valores de las constantes vienen reportados también en esta referencia.⁵⁵

3.5.4: FLUJO CON UN CENTRO SUAVE DE INTERACCION (SOFT-CORE) O DE LENNARD-JONES.

3.5.4.1: INTRODUCCION.

Basada en una perturbación de tipo Lennard-Jones (LJ), sobre un sistema de esferas duras, este planteamiento es más útil y real que el anterior (Hard-Core), hace un tratamiento adecuado para la pendiente finita del potencial repulsivo, ya el tratamiento anterior de Hard-core la plantea como infinita, lo cual es falso.

Puesto que además un potencial de LJ es más realístico que uno SW.

Antes de analizar este planteamiento, es necesario describir lo que es un SOFT-CORE O Centro suave de interacción.

3.5.4.2: DEPENDENCIA RESPECTO A LA TEMPERATURA DEL DIAMETRO DE ESFERA DURA.⁵⁶

La energía cinética de las moléculas varía con la temperatura. Conforme esta aumenta, la energía cinética de las moléculas aumenta y son capaces de penetrar más la nube electrónica de las otras, que al hacerlo experimentan una fuerza repulsiva unas en contra de otras; es a esto lo que se llama: REPULSIVIDAD SUAVE.

Lo que se requiere para que un potencial sea suave es que la pendiente de la parte repulsiva sea siempre FINITA.

La suavidad es responsable de la dependencia de la temperatura respecto del diámetro de esfera dura equivalente.

Todo esto sugiere que los efectos de las interacciones repulsivas pueden ser modeladas con una exactitud razonable usando un sistema de esfera dura, de un diámetro apropiado.

De este modo, se define un SOFT-CORE como la interacción que tienen moléculas con un potencial repulsivo de pendiente finita, llamado también potencial repulsivo suave.

Aunque se requiere una considerable energía para penetrar la parte repulsiva del potencial de LJ que es suave, la energía no es infinita como en el caso de la parte repulsiva de un potencial SW o HS, que es dura.

Es decir, la falla principal de las teorías de perturbación con un Hard-core es debido a la falta de un tratamiento satisfactorio de la "Suavidad" del potencial repulsivo, y consecuentemente en la elección del diámetro de esfera dura.

Progreso significativo fué logrado solo después del desarrollo de métodos más seguros y firmemente basados en la elección del diámetro d .

Tales metodos fueron primero formulados en los estudios de las propiedades d sistemas de moléculas, interactuando con un potencial repulsivo de la forma:

$$U(r) = \frac{C_n}{r^n} \quad (3.46)$$

En términos de un modelo de esfera dura con un diámetro dependiente de T .⁴⁷

3.5.4.3: LA TEORIA DE BARKER Y HENDERSON:⁵⁶

La teoría pionera exitosa de perturbación para potenciales con un centro suave de interacción es la de Barker y Henderson, quienes asumieron una división del potencial de la siguiente forma:

$$U(r) = U_0(r) + U_1(r)$$

Donde $U_0(r)$ es el potencial de referencia dado por:

$$U_0(r) = U_L(r) \quad \text{Para } r < \sigma \\ = 0 \quad \text{Para } r > \sigma$$

y $U_1(r)$ es el potencial de perturbación dado por: (3.47)

$$U_1(r) = 0 \quad \text{Para } r < \sigma \\ = U_H(r) \quad \text{Para } r > \sigma$$

Por supuesto que para: $r = \sigma + U(r) = 0$

Sin embargo, el sistema de referencia para $U_0(r)$ no es conveniente para calcular, debido a que sus propiedades NO son bien conocidas.

De esta forma, Barker y Henderson tuvieron que aproximar λ_0 y $g_0(r)$ sistemáticamente por los valores de esfera dura, o sea:

$$\lambda_0 = \lambda_{HS} \quad g_0(r) = g_{HS}(r) \quad (3.48)$$

que son los valores de un sistema de esfera dura de diámetro definido por:

$$d = \int_0^{\sigma} (1 - \exp\left[\frac{-U(r)}{k_B T}\right])^{1/3} dr \quad (3.49)$$

notar que para un potencial con un Hard-core: $d = \sigma$

Esta ecuación toma en cuenta la suavidad de $U_0(r)$. Notar que la función es solamente función de la temperatura. Esta ecuación fué probada en los estudios de simulación de Levesque y Verlet,⁵⁷ quienes la encontraron muy exacta.

La expansión para λ es la misma que la planteada anteriormente, una expansión inversa de la temperatura:

$$A = \sum_n (\beta c)^n A_n \quad (3.28)$$

Barker y Henderson fueron capaces de calcular términos de primer y segundo orden perturbativos de atracción empleando resultados de simulación de esferas duras para la RDF del sistema de referencia ($g_0(r)$).

Es decir:
$$A = A_0 + \beta c A_1 + (\beta c)^2 A_2 \quad (3.44)$$

A_0 se calcula de la relación de Carnahan-Starling.

Las aproximaciones al sistema de referencia son más seguras a bajas temperaturas. si esta teoría es aplicada a temperaturas excesivamente grandes, los términos de corrección deben ser obtenidos para A_0 y para $g_0(r)$.

Estos pueden ser obtenidos de una forma sistemática, empleando el procedimiento de Barker y Henderson.⁵⁶

La división del potencial es mostrada en la figura 3.3:

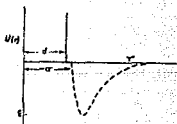


FIGURA 3.3

Otras teorías de perturbación con un centro suave (Soft-core) de interacción interesantes son:

-El método variacional.^{59,60,61,62}

-La teoría de Weeks-Chandler-Andersen (WCA).^{63,64,65}

3.6: TRATAMIENTO DE POTENCIALES NO ESFERICOS.

Solo se da una breve introducción; para mayores detalles consultar otras referencias ^{Y,Z,AC} relacionadas específicamente a líquidos con POTENCIALES NO ESFÉRICOS. El tratamiento de perturbación para una molécula no esférica puede ser planteado como: ⁶⁶

$$U(r) = U_0(r) + \Gamma^* U_2(r, \omega_1, \omega_2) \quad (3.50)$$

Notar que solo $U_1(r, \omega_1, \omega_2)$ es además función de las orientaciones relativas de las moléculas, mientras que $U_0(r)$ que es el potencial de referencia de esfera dura, es función de la separación solamente.

Este tratamiento es parecido al hecho en el capítulo 2; consiste igualmente en expandir U_1 en serie de polinomios de Legendre o esféricos armónicos.

3.7: TRABAJO HECHO EN MEXICO RELACIONADO A LA TEORIA DE PERTURBACION.

Un trabajo interesante es el de L. Ponce y H. Renon, ¹⁰¹ en el desarrollo de una ecuación de estado analítica derivada de la teoría de perturbación de Barker y Henderson para un fluido puro de partículas interactuantes con un potencial de pozo cuadrado, empleando la solución de la ecuación de Percus-Yevick para el primer y segundo orden de perturbación.

Otro trabajo destacable es el de G. Chapela y S. Martínez, ^{103,104,105} basado en el modelo de referencia de interacción de sitios (RISM), ¹⁰² aplicado a un sistema de referencia dumbbell duro vibrante (VHD) para desarrollar un potencial de referencia alternativo para cálculos de perturbación.

Se destaca de su trabajo: una solución numérica para la ecuación integral RISM para partículas VHD homonucleares, un algoritmo para efectuar estudios de simulación tipo dinámica molecular (MD) para sistemas de partículas interactuantes con potenciales discontinuos.

Existen recopilaciones extensas referentes a la teoría de
Q. T. V. M. 30
perturbación.

CAPITULO 4:

FUNCIONES DE PARTICION

EN EL DESARROLLO DE

ECUACIONES DE ESTADO

PARA FLUIDOS REALES.

FUNCIONES DE PARTICION EN EL DESARROLLO DE ECUACIONES
DE ESTADO PARA FLUIDOS REALES

4.1: INTRODUCCION.

El principal problema en el desarrollo de una teoría de fluidos reales es construir una función de partición capaz de representar las propiedades termodinámicas o de equilibrio sobre un intervalo amplio de temperatura (T), densidad (ρ) y composición (X_i).

Para ser útil, la función de partición deberá contener solo unos pocos parámetros moleculares significativos que deben ser determinados de datos experimentales limitados.

4.2: LA FUNCION DE PARTICION GENERALIZADA DE VAN DER WAALS.⁷¹

El punto de partida para una teoría de líquidos es la función de partición canónica que emplea conceptos similares a aquellos empleados por van der Waals. Los tratamientos mecánico-estadísticos que se conocen en la actualidad son aquellos basados en las ideas de van der Waals, que como se vió en el capítulo anterior, es la base de la teoría de perturbación.

En el Capítulo 1, se vió que la función de partición canónica se expresa de la siguiente forma:

$$Q(N, V, T) = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} (q_r^N q_v^N)^N Z_N(N, V, T). \quad (4.1)$$

Donde λ es la Longitud de onda de De Broglie y se expresa como:

$$\lambda = \left[\frac{h^2}{2\pi m k T} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.34)$$

y Z_N es la Integral configuracional, para un gas ideal su valor es:

$$Z_N = \int_V^N$$

q_r y q_v son las contribuciones a la función de partición de rotación y vibración respectivamente.

Las propiedades termodinámicas CONFIGURACIONALES son la diferencia entre las propiedades reales y las ideales de un fluido. Así para la energía libre de Helmholtz configuracional se tiene que:

$$A_{conf} = A(N, V, T) - A_{id}(N, V, T) = -kT \ln \left[\frac{Z_N}{V^N} \right] \quad (4.2)$$

Para obtener las demás propiedades termodinámicas configuracionales, se recurre a las derivaciones mecánico-estadísticas, esto es, para la energía interna configuracional se tiene:

$$E_{conf}(N, V, T) = kT^2 \left[\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right]_{N, V} \quad (4.3)$$

Y para la ecuación de estado:

$$P_{conf}(N, V, T) = kT \left[\frac{\partial \ln Z_N / V^N}{\partial V} \right]_{N, T} \quad (4.4)$$

El problema fundamental en la termodinámica molecular es la evaluación de la integral de configuración Z_N , como una función de sus variables N , V y T

para diferentes tipos de moléculas, esto es, el problema esencial de la mecánica estadística es el cálculo de Z_N . Como se verá más adelante, es necesario hacer aproximaciones para evaluar las $3N$ integrales contenidas en la ecuación de Z_N .

Una aproximación que ha mostrado ser interesante es el planteamiento que da lugar a la función de partición generalizada de van der Waals.^{71,72}

A continuación se expone su fundamento:

La ecuación (4.3) representa la relación entre Z_N Y E , si se integra desde $T=\infty$ a $T=T$, se tiene:

$$\ln Z_N(N, V, T) - \ln Z_N(N, V, T=\infty) = \int_{\infty}^T \frac{E_{conf}(N, V, T)}{(k_B T)^2} dT \quad (4.5)$$

Recordando del Capítulo 3: $\psi/2$ =Potencial de campo medio.

Definida como: la energía potencial intermolecular de 1 molécula debido a la presencia de todas las demás.

^{71,72,73,74,75,x}

Se define:

$$\psi = \frac{-2k_B T}{N} \int_{\infty}^T \frac{E_{conf}}{(k_B T)^2} dT \quad (4.6)$$

A $T=\infty$ solo las fuerzas repulsivas de tipo esfera dura entre las moléculas son las únicas importantes (o sea, $k_B T$ es más grande que cualquier otra energía intermolecular en el límite), y es posible por tanto plantear:

$$Z_N(N, V, T=\infty) = Z_N(\rho)_{HS}. \quad (4.7)$$

Es decir, es la integral configuracional de un sistema de esferas duras.

Si el centro duro (hard-core) de interacción, o mejor dicho el tamaño

molecular fuera igual a cero, entonces: $Z_N = V^N$ que es valor de Z_N para el gas ideal.

La interpretación de este resultado es que el volumen total del sistema es accesible a cada molécula. Para moléculas de tamaño finito, donde existe un volumen excluido, es conveniente escribir:

$$Z_N(\rho)_{HS} = V_f^N \quad (4.8)$$

Recordando del Capítulo 3:

V_f = Volumen disponible a el centro de masa de una única molécula que se mueve en el sistema manteniendo las posiciones de las demás moléculas fijas.

O sea, V_f es el volumen libre en el cual se mueven las moléculas, es decir, el volumen total menos el excluido.

Debe notarse que Z_N , HS o V_f es la contribución de la integral de configuración de esfera dura que persiste a $T = \infty$, y surge solo del centro duro impenetrable.

Substituyendo este valor en la ecuación de ψ se obtiene:

$$Z_N(N, V, T) = Z_N(\rho)_{HS} \cdot \exp\left[\frac{-N\psi}{2k_B T}\right] \cdot V_f^N \cdot \exp\left[\frac{-N\psi}{2k_B T}\right] \quad (4.9)$$

Esto da lugar a la función de partición generalizada de van der Waals:

$$Q(N, V, T) = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} (q_r \cdot q_v)^N \cdot V_f^N \cdot \exp\left[\frac{-N\psi}{2k_B T}\right] \quad (4.10)$$

Otra forma de expresarla es:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N * (q_{rep})^N * (q_{atr})^N * (q_{r,v})^N \quad (4.11)$$

Con: $q_{rep} = \text{Función de partición repulsiva} = \left[\frac{Vf}{V} \right]$ (4.11a)

$q_{atr} = \text{Función de partición atractiva} = \text{EXP} \left[\frac{-N\psi}{2k_B T} \right]$ (4.11b)

4.3: MOLECULAS DE CADENA Y POLIMEROS: LA TEORIA DE FLUIDOS DENSOS DE PRIGOGINE.

Como se ha visto a largo de todo este compendio, se han presentado numerosos artículos de teorías para fluidos densos pero conteniendo moléculas pequeñas y esféricas solamente.

Pocos autores han aplicado estas ideas a fluidos que contienen moléculas grandes y largas. Ya que una descripción de mecánica estadística rigurosa de moléculas de cadena no es disponible, han sido hechas suposiciones de simplificación para obtener una función de partición y consecuentemente, una ecuación de estado aplicable.

Una posible función de partición para moléculas largas que da una ecuación de estado está basada en una teoría reticular (LATTICE) con hoyos; una de estas es la versión de Lacombe-Sanchez ^{60, 69, 70}; sin embargo, no da tan buenos

resultados como aquellas basadas en la teoría de fluidos densos de Prigogine.

El movimiento de moléculas de cadenas largas, incluyendo los movimientos rotacionales y vibracionales es influenciado por la presencia de otras moléculas.

Una molécula pequeña (por ejemplo, metano), puede vibrar y rotar de una forma independiente; pero una larga (por ejemplo, heptano) puede rotar y vibrar sencillamente solo cuando está situada lejos de sus vecinos más cercanos (baja densidad), pero cuando sus vecinos están cerca (alta densidad), ellos necesariamente interfieren con los grados de libertad rotacionales y vibracionales de esta molécula.

Consecuentemente, varios movimientos rotacionales y vibracionales de tales moléculas, y de aquí sus funciones de partición (q_r y q_v), dependen de la densidad así como de la temperatura y tienen efecto en las propiedades termodinámicas relacionadas.

La teoría de Prigogine, está basada fundamentalmente en la consideración de que los grados de libertad rotacionales y vibracionales deben de ser divididos en EXTERNOS e INTERNOS.

Al decir internos, se refiere a aquellos que dependen unicamente de las propiedades intrínsecas de la molécula, y generalmente son unicamente función de la temperatura.

Y al decir externos, se refiere a aquellos que dependen además de la presencia de otras moléculas, o sea que dependen tanto de la temperatura como de la densidad.

A altas densidades predominan los externos, y a bajas los internos.

Esta división entre externos e internos es un tanto arbitraria, pero da buenos resultados.

Fué planteado por Scott y Konyenburg⁷⁶, que la teoría de Prigogine es cualitativamente incorrecta a bajas densidades, a menos que la suposición sea modificada.

Sin embargo, esta aproximación ha resultado de utilidad para mezclas líquidas especialmente de polímeros, cuando se emplea la teoría de Prigogine-Flory-Patterson.^{1,77,78,79}

Teniendo todos estos conceptos en mente, se plantea la aproximación de Prigogine:

$$q_{r,v} = q_{r,v}(INT)^r q_{r,v}(EXT) \quad (4.12)$$

Donde: $q_{r,v}(INT) = F(T)$ y $q_{r,v}(EXT) = F(\rho, T)$

4.4: OBTENCION DE LA FUNCION DE PARTICION $q_{r,v}(EXT)$: EL MODELO DE BERET, DONOHUE Y PRAUSNITZ.

A partir de la teoría de Flory,^{77,80,81,82} se subdividen cada una de las N moléculas en r segmentos. La definición de un segmento es arbitraria; apropiadamente es considerada como una porción isométrica de una molécula de cadena.

El punto de partida para Beret, Prausnitz y Donohue fué el siguiente:

Para fluidos tipo argón (pequeñas y esféricas) ($r=1$): $q_{r,v}=1$.

Para moléculas pequeñas, pero no esféricas ($r=1$): $q_{r,v} = q_{r,v}(INT)$ unicamente.

En ninguno de estos 2 casos $q_{r,v}$ contribuye a la ecuación de estado.

Sin embargo, para moléculas poliatómicas ya que ($r>1$), especialmente las de tipo cadena, por lo que la suposición NO ES VALIDA.

Como ya se mencionó, el grado en que una molécula larga puede vibrar o rotar depende del espacio que disponga para hacerlo, o sea, de que esté

sola o rodeada de otras tantas moléculas, por lo que el grado en que la rotación y la vibración pueden ser ejercitadas depende de la densidad.

El planteamiento básico fué el siguiente:

- 1.-Las moléculas poliatómicas tienen energía cinética proveniente de los grados de libertad traslacionales, rotacionales y vibracionales.
- 2.-Para una molécula poliatómica con n átomos hay un total de $3n$ grados de libertad.
- 3.-Se define un parametro c tal que $3c$ es el número de grados de libertad externos de rotación y vibración efectivos por molécula, dependientes de T y ρ , es decir, dependientes de la presencia de moléculas vecinas.
- 4.-En este contexto, "Efectivo" significa que los grados de libertad externos rotacionales y vibracionales pueden ser considerados como equivalentes a los traslacionales.
- 5.-Para todas las moléculas de cualquier tipo: $c/n \leq 1$.
- 6.- c es una medida del tamaño molecular.

De los $3n$ grados de libertad para una molécula con n átomos, se definen $3c$ como aquellos que afectan los movimientos moleculares provenientes de rotaciones y vibraciones.

Para encontrar una función apropiada para $q_{r,v}(T, \rho)$, Beret⁸³ planteó que existen 4 condiciones a la frontera que deben ser satisfechas:

- A) En el límite del gas ideal, en la medida en que $V \rightarrow \infty$, para cualquier valor de c :

$$\frac{Vf}{\lambda} q_{r,v}(T, \rho) \rightarrow \frac{V}{\lambda} \quad (4.13)$$

Es decir : el volumen libre V_f tiende al total V .

B) En el límite del líquido empaquetado (altas densidades) en la medida en que $V \rightarrow V^*$ (Volumen característico), para cualquier valor de c :

$$\frac{V_f}{\lambda} \rightarrow q_{r,v(EXT)} = 0 \quad (4.14)$$

Es decir, el volumen libre tiende a cero.

C) Para fluidos sencillos, para cualquier densidad:

$$\text{Tanto como } c=1: q_{r,v(EXT)} = 1 \quad (4.15)$$

D) Finalmente, para obtener el resultado de $q_{r,v(EXT)}$, es necesario que:

$$\frac{V_f}{\lambda} \rightarrow q_{r,v(EXT)} = \left[\frac{V_f}{\lambda} \right]^c \quad (4.16)$$

De esta forma, Beret⁸³ sugirió primeramente que:

$$q_{r,v(EXT)} = \left[\frac{V_f}{V} \right]^{(c-1)} \quad (4.17)$$

La teoría de Beret da una buena representación de las propiedades de líquidos, sin embargo, la representación de la función de partición mostró desviaciones sistemáticas de medidas experimentales a muy bajas temperaturas y a muy altas densidades, especialmente, las regiones dentro de las cuales las fuerzas de atracción se vuelven importantes.

Más adelante, Donohue y Prausnitz,⁸⁴ plantearon que el efecto de los

grados de libertad externos no solo influenciaban la parte repulsiva de la función de partición, debido al tamaño de la molécula, sino que también influenciaban la parte de atracción.

De esta manera, Donohue y Prausnitz,⁸⁴ sugirieron que las no idealidades (repulsiones y atracciones) causadas por movimientos moleculares rotacionales y vibracionales son equivalentes a las no idealidades causadas por movimientos traslacionales.

Se considera que cada grado de libertad traslacional contribuye a la función de partición (ya que son un total de 3):

$$\left[\frac{Vf}{V} * \text{EXP} \left[\frac{-\psi}{2ck_B T} \right] \right]^3 \quad (4.18)$$

Tratando los movimientos rotacionales y vibracionales de forma similar (recordar que $3c$ es el total de externos), el total de grados de libertad que contribuyen a la función de partición externa son $3(c-1)$; es decir, la dependencia de p de cada uno de los $3(c-1)$ grados de libertad es entonces:

$$q_{e,v(\text{EXT})} = \left[\frac{Vf}{V} * \text{EXP} \left[\frac{-\psi}{2ck_B T} \right] \right]^{3(c-1)} \quad (4.19)$$

De esta forma, la función de partición para un fluido poliatómico puro es:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} * \left[\frac{V}{\lambda} \right]^3 * q_{e,v(\text{INT})}(T) * \left[\frac{Vf}{V} * \text{EXP} \left[\frac{-\psi}{2ck_B T} \right] \right]^{N * c} \quad (4.20)$$

Que suele escribirse como:

79

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N \left[\frac{VF}{V} \text{EXP} \left[\frac{-\psi}{2cKT} \right] \right]^{N \cdot c} \quad (4.21)$$

Dado que $q_{r,v}(T) = F(T)$, suele ser omitida, ya que no contribuye a la ecuación de estado. Esta función de partición será la base de todas las ecuaciones de estado que a continuación se describirán en el siguiente capítulo.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

CAPITULO 5:
ECUACIONES DE ESTADO
CON UN ESTADO DE
REFERENCIA DE
ESFERA DURA.

ECUACIONES DE ESTADO CON UN ESTADO DE REFERENCIA DE ESFERA DURA5.1: LA TEORÍA DE LA CADENA DURA PERTURBADA (PERTURBED HARD CHAIN THEORY)

Es conocida también como PHCT.^{83,84}

5.1.1: TEORÍA.

Originalmente propuesta por S. Beret y J.M. Prausnitz⁸³, fué diseñada para cumplir las siguientes condiciones a la frontera:

- 1) En el límite del gas infinitamente diluido, las propiedades de todo fluido conteniendo moléculas sencillas o complejas, son descritas por la ecuación del gas ideal.
- 2) A densidades bajas y moderadas, las propiedades de todo fluido conteniendo moléculas sencillas o complejas, son descritas por la ecuación virial.
- 3) Las propiedades de fluidos conteniendo moléculas sencillas (esféricas) únicamente, son descritas por las teorías de perturbación de Alder y de Barker y Henderson^{24,x}, para un fluido de pozo cuadrado, a cualquier densidad.⁵⁵
- 4) Las propiedades de fluidos conteniendo moléculas altamente complejas (polímeros), a densidades altas (líquidas), son descritas por las teorías de Prigogine y Flory.^{1, 77,80,81,82}

La figura 5.1 muestra el intervalo de aplicabilidad del modelo de Beret y Prausnitz, así como las condiciones a la frontera antes expuestas.

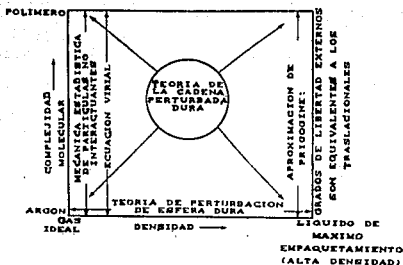


FIGURA 5.1

Con todas estas ideas, Beret diseñó una ecuación basada en una interpolación entre la teoría de perturbación tomando como referencia un fluido de esferas duras con aplicaciones para moléculas esféricas únicamente y, la teoría de Frigogine para moléculas de cadena aplicada a altas densidades únicamente.

En el modelo de Beret y Prausnitz se define una interacción entre segmentos de cadena, en lugar de una entre moléculas, ya que las propiedades calculadas de moléculas de tipo de cadena o largas son más exactas, además de que es más sencillo el cálculo (como se mencionó anteriormente, la definición de segmento es fundamentalmente arbitraria).

Se define una nueva energía característica por molécula:

$$\psi = c^* q_s \quad (5.1)$$

c^* = Energía característica por unidad de área.

q_s = Área externa de superficie de 1 molécula.

Así mismo, se redefine la temperatura característica como:

83

$$T^* = \frac{C^* q_s}{C^* k_B} \quad (5.2)$$

Para un monómero (1 segmento), o una molécula esférica: $q_s=1$

En la teoría de Flory se divide cada una de las N moléculas en r segmentos, esto permite definir un nuevo volumen característico por molécula, así como una nueva densidad reducida de máximo empaquetamiento:

$$V^* = \frac{N_A r^3 \sigma^3}{2^{1/2}} \quad (5.3)$$

$$\eta = \frac{r^3 \rho \sigma^3}{6} = \frac{\tau}{V} \quad (5.4)$$

$$\underline{\rho} = \frac{r^3 \rho \sigma^3}{2^{1/2} V} \quad (5.5)$$

N_A = Número de Avogadro

σ = Diámetro duro del segmento

r = Número de segmentos

Igual para un monómero o segmento: $r=1$

El volumen característico es denominado también volumen de "Centro duro" (Hard core volume).

De esta forma, la energía libre configuracional obtenida de la función de partición generalizada de van der Waals está dada por:

$$\frac{A_{conf}}{Nk_B T} = \frac{(A - A_{id})}{Nk_B T} = \frac{C^*(A_{rep} + A_{atr})}{Nk_B T} \quad (5.6)$$

Con:

84

$$\frac{A_{rep}}{Nk_B T} = -\ln \left[\frac{Vf}{V} \right] \quad (5.7)$$

$$\ln \left[\frac{Vf}{V} \right] = \frac{[3n - 4n]^2}{(1-n)^2} \quad (5.8)$$

que surge de la ecuación de estado de Carnahan-Starling para esferas duras.
y con:

$$\frac{A_{str}}{Nk_B T} = \frac{\psi}{2ck_B T} \quad (5.9)$$

$$\frac{\psi}{2ck_B T} = \sum_{n_s, n} \frac{A_{ns}}{\left[\begin{smallmatrix} n \\ T \quad *Y \end{smallmatrix} \right]} \quad (5.10)$$

Que es la ecuación de datos de simulación de dinámica molecular (MD), para un fluido de pozo cuadrado de Alder.⁵⁵

$$\frac{A_{conf}}{Nk_B T} = c^* \left[\frac{[4n - 3n]^2}{(1-n)^2} + \sum_{n_s, n} \frac{A_{ns}}{\left[\begin{smallmatrix} n \\ T \quad *Y \end{smallmatrix} \right]} \right] \quad (5.11)$$

El valor de las constantes A_{ns} está reportado en varias referencias.^{55,83}
La ecuación de estado se obtiene por procedimientos de termodinámica clásica a partir de la energía libre de Helmholtz, o bien de mecánica estadística a partir de la función de partición:

$$Z = 1 + c * \left[\frac{[4n - 2n^2]}{(1-n)^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n * A_n}{\left[\frac{T^n * V^n}{T^n * V^n} \right]} \right] \quad (5.12)$$

Esto permite hacer la siguiente generalización:

$$Z = 1 + c * (Z_{rep} + Z_{atr}) \quad (5.13)$$

El valor de los parámetros característicos para cada substancia se calculan mediante las siguientes correlaciones:

$$V^* = P.M. * V_{ep}$$

$$\text{DONDE: } P.M. = \text{Peso molecular.} \quad (5.14)$$

$$T^* = \frac{(c q_s / k_s)}{c}$$

Los valores de V_{ep} , $(c q_s / k_s)$, y c vienen dados por Beret en la tabla 2 para varias substancias.

Así como en la tabla 1⁸³ se ilustran las ecuaciones para calcular segundos coeficientes viriales, así como otras propiedades termodinámicas tales como: entropías, entalpías, coeficientes de fugacidad y presión de vapor.

Más adelante, Prausnitz y Donohue⁸⁴, hicieron 2 modificaciones menores, además de la anteriormente expuesta para $q_r \cdot (c x r)$, que son:

1) Para obtener una buena representación del segundo coeficiente virial se agrega un término empírico (A_{sv}) a A_{conf} , es decir:

$$A_{TOT} = A_{conf} + A_{sv} \quad (5.15)$$

Ajustándolo a los valores experimentales.

La ecuación para calcular el valor de A_{sv} se ilustra en el APÉNDICE A.⁸⁴

2) Se modificó el valor de las constantes A_m de la ecuación de Alder:

La matriz original de Alder contiene 36 elementos (4*9), doce de los cuales tienen un valor de cero. Este número de elementos fué reducido a

24 (4*6), tres de los cuales tienen un valor de cero.

86

En el ajuste de las constantes A_n de la serie de Alder, la base fueron los resultados MD de Alder, pero se hizo modificación sobre aquellos valores que tenían una gran incertidumbre.

Para el cálculo de A_{conf} se planteó la siguiente serie:

$$A_{conf} = A_0 + \frac{A(1)}{(T)} + \frac{A(2)}{(T^2)} + \dots \quad (5.16)$$

A_0 = Término de referencia (esfera dura).

Con una serie similar para Z.

El valor de las $A(n)$ se calcula:

$$\frac{A(n)}{Nk_B T} = \sum_n \frac{A_{nn} (T^*)^n}{(Y^n)} \quad (5.17)$$

Con $n=1,2,3,4$, es decir, los primeros 4 términos de perturbación como es planteado por Alder.

Las constantes A_n de la serie fueron ajustadas a datos de presión de vapor y densidades líquidas del metano, conservando constantes los términos de primer orden de perturbación y aquellos empleados para ajustar la ecuación para el segundo coeficiente virial dado por Boret.

La tabla 4⁸⁴ da las nuevas constantes A_n y dan buenos resultados para la mayoría de los sistemas de hidrocarburos.

Esto sugiere que las constantes A_n no son de ninguna forma únicas.

Aunque las constantes representan exactamente las propiedades de la mayoría de los sistemas de hidrocarburos, puede ser posible la representación de otras clases de moléculas más complejas, ajustando ligeramente las constantes.

5.1.2: CONCLUSIONES OBTENIDAS DE PHCT: La ecuación es de las primeras

teóricas aplicable a fluidos de moléculas complejas desde hidrógeno y metano, a largas cadenas de hidrocarburos e incluso polímeros, y para un intervalo también aceptable de temperatura y densidad. Sin embargo, como la mayoría de las ecuaciones teóricas, la ecuación no es buena en la vecindad a la región crítica.

Su utilidad está basada en el hecho de emplear solo 3 parámetros característicos de cada sustancia, ya que estos son correlacionados con el número de átomos de carbono de los hidrocarburos, por lo que no son meramente parámetros ajustables.

Estas correlaciones permiten una buena predicción de parámetros característicos moleculares para fluidos del mismo tipo (ejemplo: isómeros) para los que no hay datos experimentales disponibles.

La ecuación es útil para calcular y estimar propiedades termodinámicas de fluidos de moléculas largas, para las que generalmente, dichas propiedades obtenidas experimentalmente, vienen escasamente reportadas en la literatura.

Además, Donohue y Prausnitz⁸⁴ la aplicaron con gran éxito a mezclas, demostrando que la ecuación era aplicable a la mayoría de los fluidos encontrados en la refinación del petróleo, así como en el proceso de gas natural.

La aplicaron al cálculo de propiedades termodinámicas de mezclas binarias empleando para las reglas de mezclado, parámetros de componentes puros y un parámetro de interacción binaria (k_{12}).

Para mezclas ternarias y más complejas no se requerirían más parámetros adicionales.

De esta forma es posible calcular propiedades de mezcla, así como para el equilibrio líquido-vapor: coeficientes K, constantes de Henry, etc.

Además, sin importar si el sistema es una mezcla sencilla, o de moléculas altamente asimétricas.

5.2: LA TEORÍA DE LA CADENA DURA SIMPLIFICADA (SIMPLIFIED VERSION OF THE PERTURBED HARD CHAIN THEORY)

5.2.1: APLICACION DE TEORIAS LATTICE (RETICULAR): MODELOS DE NUMERO DE COORDINACION

Es denominada también como SPHCT.⁸⁵

En esta teoría, fué sustituida la parte atractiva de la teoría PHCT (ecuación de Alder) por el modelo de Lee, Lombardo y Sandler (LLS).⁷³

La expresión sencilla para la función de partición de atracción del modelo LLS satisface la condición de alta densidad para fluidos de pozo cuadrado. También muestra buena concordancia con los resultados de factor de compresibilidad reportados por Alder para un fluido de pozo cuadrado obtenidos de cálculos de simulación MD.

Como en PHCT, el término repulsivo es obtenido de la ecuación de Carnahan-Starling para esferas duras.

A diferencia de la teoría LLS original, que es aplicable solo a moléculas pequeñas, la teoría SPHCT, igual que PHCT, está basada en la función de partición generalizada de van der Waals (con las modificaciones de Prausnitz y Donohue); toma en cuenta además, la dependencia de los grados de libertad rotacionales y vibracionales respecto de la densidad y la temperatura.

Como resultado, SPHCT es válida a toda densidad, igual para moléculas esféricas como metano, como para largas cadenas de hidrocarburos como el eicosano e igual para polímeros.

Aún cuando el término atractivo en SPHCT no es rigurosamente válido a altas densidades, es una buena aproximación a toda densidad.

Las expresiones de SPHCT para propiedades termodinámicas son más sencillas que PHCT, y cuando es extendido a mezclas, requiere de reglas de mezclado relativamente sencillas.

Se define EL NUMERO DE COORDINACION N_c , para moléculas de tipo cadena, como el número de segmentos en el intervalo de interacción (σ A R₀ para un fluido de pozo cuadrado), de un segmento de molécula central.

Para obtener una forma apropiada de la ecuación de estado para un fluido de pozo cuadrado, se requiere una expresión para el número de coordinación como función de la temperatura y la densidad.

Cada segmento de una molécula ocupa un sitio en una red "Quasi-cristalina" y segmentos vecinos ocupan sitios adyacentes en la misma red.

Siguiendo el planteamiento LLS, una mezcla binaria de moléculas estará distribuida en la red, una de las 2 especies será reemplazada por sitios vacíos, tal que la dependencia en la composición de la mezcla binaria se transformará en la dependencia de la densidad del fluido puro.

La única diferencia con respecto al planteamiento original LLS, es que en la teoría SPHCT las interacciones son entre segmentos, en lugar de entre moléculas.

Ahora, se supone que debido a las fuerzas de atracción, ambas especies 1 y 2, no están distribuidas al azar alrededor de las especies centrales de la molécula 1, sino más bien siguiendo el Modelo de composición local:

Para el caso de interacciones entre moléculas:

$$\frac{N_{21}}{N_{11}} = \frac{N_2}{N_1} \#EXP \left[\frac{(C_{21} - C_{11})}{2k_B T} \right] = \frac{N_2}{N_1} \#EXP \left[\frac{-C}{2k_B T} \right] \quad (5.18)$$

Donde: N_{j1} = Número de las moléculas j en sitios de la red, dentro de la esfera de coordinación de una molécula central 1. (moléculas vecinas adyacentes).

c_{1j} =Ancho del pozo para una interacción 1-j

90

Anticipando que las especies 2 son los sitios vacíos: $c_{21}=0$ Y $c_{11}=c$.

Se transforma para el caso de interacciones entre segmentos:

$$\frac{N_{21}}{N_{11}} = \frac{(r_2 N_2)}{(r_1 N_1)} * \text{EXP} \left[\frac{-c_{11} q_1}{2c_1 k_B T} \right] = \frac{(r_2 N_2)}{(r_1 N_1)} * \text{EXP} \left[\frac{-c q_0}{2c k_B T} \right] \quad (5.19)$$

Donde:

N_{11} =Número de segmentos de molécula 1, alrededor de la esfera de coordinación del segmento de molécula 1. (segmentos vecinos adyacentes).

r_1 =Número de segmentos de la molécula 1.

N_1 =Número de moléculas 1.

c_{1j} = Energía característica de una interacción 1-j por unidad de área.

q_1 =Área externa de superficie de una molécula 1.

Empleando el requerimiento de que:

$$N_{11} + N_{21} = ZN \quad (5.20)$$

Donde: ZN =Número de coordinación total o máximo en la red, para las especies de molécula 1.

Obteniendo para moléculas esféricas:

$$N_{11} = \frac{ZN * N_1}{\left[N_1 + N_2 * \text{EXP} \left[\frac{-c}{2k_B T} \right] \right]} \quad (5.21)$$

y para segmentos de cadena de moléculas:

91

$$N_{11} = \frac{r_1 N_1 ZH}{\left[r_1 N_1 + r_2 N_2 \exp \left[\frac{-Cq_0}{2k_B T} \right] \right]} \quad (5.22)$$

Como las especies 2 representan sitios vacíos, N_2 está relacionada al volumen total del fluido a través de:

$$N_2 = N_1^* \left[\frac{V}{V^*} - 1 \right] = N_1^* (Y - 1) \quad (5.23)$$

(Moléculas esféricas)

y para segmentos de cadena:

$$r_1 N_1 = V N^* = \frac{N_A^* r^* M_0}{2} \quad (5.24)$$

$r_2 N_2 = V_f = V - V^*$ (Volumen libre)

$$\frac{(r_2 N_2)}{(r_1 N_1)} = \frac{(V - V^*)}{V^*} \quad (5.24)$$

Combinando estas ecuaciones:

Para moléculas esféricas:

$$N_{11} = N_C = \frac{ZH(V^*) \exp \left[\frac{-C}{2k_B T} \right]}{\left[V + (V^*) \left(\exp \left[\frac{-C}{2k_B T} \right] - 1 \right) \right]}$$

$$N_{11} = N_C = \frac{ZH(V^*)(Y+1)}{\{V + (V^*)Y\}} \quad (5.25)$$

$$\text{CON: } Y = \exp \left[\frac{-C}{2k_B T} \right] - 1 \quad (5.26)$$

Para segmentos de cadena:

$$N_c = N_{i1} = \frac{ZH(V^*) (Y+1)}{(V+(V^*)Y)} \quad (5.27)$$

Donde: $Y = \text{EXP} \left[\frac{-c q^*}{2ck_B T} \right] - 1 \quad (5.28)$

Para el caso del fluido de pozo cuadrado con un alcance de $R=1.5$, el número de coordinación total en la red es 18.

Para SPHCT se hizo $ZH=36$ que da el valor justo de $c=1$ para metano en la reducción de datos.

Es posible observar de la última ecuación que:

A) Condición a la frontera de alta densidad:

En la medida en que: $V \rightarrow V^* \quad ; \quad N_c \rightarrow ZH \quad (5.29)$

B) Condición de baja densidad:

$$N_c \propto \text{EXP} \left[\frac{-c}{2k_B T} \right] \quad (5.30)$$

Para segmentos de cadena, substituyendo N_c en la contribución atractiva: ⁸⁵

$$\frac{-\psi}{2ck_B T} = 1/2^* \int_0^{1/T} N_c(\rho, T) d(1/T) \quad (5.31)$$

De aquí:

$$\frac{A_{conf}}{Nk_B T} = \frac{C^*(A_{rep} + A_{str})}{Nk_B T} \quad (5.6)$$

$$\frac{A_{str}}{Nk_B T} = ZH^* \ln \left[\frac{V}{(V+(V^*)Y)} \right] \quad (5.32)$$

Así se obtiene la ecuación de estado:

$$Z = 1 + c^*(Z_{rep} + Z_{str}) \quad (5.13)$$

Con: $Z_{str} = \frac{-ZH(V^*)Y}{(V+(V^*)Y)} \quad (5.33)$

Como se mencionó anteriormente A_{rep} y Z_{rep} son calculadas de la ecuación

de Carnahan y Starling para esferas duras.

93

Para moléculas esféricas o monómeros, la ecuación SPHCT se reduce a LLS.

La tabla de parámetros de sustancias está en la TABLA 1.⁸⁵

5.2.2: CONCLUSIONES SPHCT: La ecuación de estado resultante reproduce datos de presión de vapor y densidad líquida para un número grande de fluidos sobre un intervalo amplio de presión y temperatura con una exactitud deseable. Los errores promedio de presión de vapor y densidad líquida sobre un intervalo amplio de temperatura y presión son del 3 al 4%.

El cálculo de propiedades de mezcla preliminares muestran que SPHCT predice coeficientes K y la constante de Henry con buena exactitud sin el uso de algún parámetro de interacción binaria, y si este es empleado, la exactitud obtenida es excelente.

Tiene las mismas propiedades que PHCT, además de mucha mayor simplicidad, lo que la hace muy interesante, y hasta más preferible que muchas ecuaciones cúbicas comúnmente empleadas.

5.3: LA TEORIA DE LA CADENA SUAVE PERTURBADA (PERTURBED SOFT CHAIN THEORY)

5.3.1: SEGMENTOS DE CADENA CON UNA INTERACCION SUAVE.

Esta es denominada como PSCT.^{86,87,88}

La teoría PHCT para moléculas interactuando con fuerzas esféricamente simétricas es modificada en este contexto.

La perturbación original de cuarto orden de un potencial de interacción de pozo cuadrado (debida a Alder) en PHCT, es sustituido por una de segundo orden de un potencial de interacción de Lennard-Jones (debida a Barker y Henderson⁸⁶) en PSCT.

La teoría de perturbación de Barker y Henderson para moléculas que

interaccionan con un centro suave (potencial de L-J), describe exactamente las propiedades para fluidos de moléculas esféricas y sencillas.

Sin embargo, la teoría no es lo suficientemente útil para moléculas de tipo cadena o más complejo todavía (ej.-benceno), ya que la teoría no toma en cuenta la naturaleza no esférica de estas.

Por otra parte, ya se ha mencionado que la teoría de Prigogine, útil para describir la naturaleza de moléculas largas a densidades altas, falla a densidades bajas.

Combinando ambas ideas, se desarrolla una ecuación de estado de 3 parámetros al igual que PHCT.

Dado que la teoría original de Barker y Henderson⁵⁶ plantea para el sistema de referencia un diámetro de esfera dura dependiente de la temperatura para tomar en cuenta la "Penetrabilidad de las esferas" o "Suavidad" de la parte repulsiva (Ver cap.3), se plantea la siguiente modificación de la función de partición original de Donohue y Prausnitz:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} * \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N * \left[\frac{Vf}{V} \right]_d^{N*c} * \text{EXP} \left[\frac{-\psi}{2ckmT} \right]^{N*c} \quad (5.34)$$

Es decir, la expresión del volumen libre de Carnahan-Starling es hecha función de la temperatura, o sea:

$$Vf = Vf(d) \quad (5.35)$$

Para atracciones moleculares, las moléculas isotrópicas se supone que interactúan a través de un potencial L-J.

Al igual que PHCT y SPHCT, existen 3 parámetros moleculares para cada fluido puro: V^* , T^* , y c .

El volumen característico es denominado de Centro suave (Soft-core volume), y está dado por mol de moléculas como:

$$V^* = \frac{N_A n^2 r^3 \sigma}{2} \quad (5.36)$$

σ = Diámetro del segmento suave.

r = Número de segmentos.

La energía característica por molécula esta dada por $c^* q_e$, al igual que PHCT, las temperaturas característica y reducida vienen dadas por:

$$T = \frac{T}{T^*}; \quad T^* = \frac{c^* q_e}{c k_B} \quad (5.2)$$

Para definir el volumen reducido, se recurre a la "Penetrabilidad" de el volumen característico de centro suave.

Siguiendo la teoría de Barker y Henderson, para esferas suaves se emplea un diámetro de esfera dura dependiente de la temperatura, que para la interacción entre segmentos suaves de cadena, es un diámetro de segmento duro dependiente de la temperatura. Escrito de una forma diferente de la vista en el capítulo 3, está dado por:

$$\frac{d}{\sigma} = \int_0^1 \left[1 - \exp \left(\frac{-U(r')}{k_B T} \right) \right] dr' \quad (5.37)$$

r' = Distancia intermolecular (No confundir con el número de segmentos por molécula).

$U(r')$ = Energía intermolecular de moléculas $i-j$ que surge de la interacción entre segmentos de moléculas.

d = Diámetro de segmento duro.

σ = Diámetro de segmento suave.

El cociente (d/σ) se ajusta a una ecuación como función de la temperatura: La siguiente ecuación así como el valor de las constantes vienen dados en

$$\frac{d}{\sigma} = a_{10} + a_{11}T + a_{12}T^2 + a_{13}T^3 + a_{14}T^4 \quad (5.38)$$

Intervalo de aplicabilidad: $0 \leq T \leq 10$

O también dada:

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{(1+AT)}{(1+BT+CT)^2} \quad (5.39)$$

Intervalo: $0 \leq T \leq 15$

Igual las constantes vienen reportadas.

Ambas ecuaciones representan exactamente los valores de la integral de d/σ , así como los siguientes límites teóricos:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} d/\sigma = 1 \quad \lim_{T \rightarrow 0} d/\sigma = 0 \quad (5.40)$$

De esta forma, se define un volumen de centro duro característico como:

$$V_{dN} = (V^*) \left[\frac{d}{\sigma} \right]^3 \quad (5.41)$$

y por tanto, los 2 volúmenes reducidos son:

$$V_d = \frac{V}{V_{dN}} ; \quad V^* = \frac{V}{V^*} \quad (5.42)$$

y la densidad reducida empacada en la expresión de Carnahan-Starling viene dada por:

$$\eta = \frac{\tau}{V_d} \quad (5.43)$$

Por tanto, para cambios significativos de temperatura, la dependencia de V_d y por tanto de n puede ser significativa. ($0.5 \leq T \leq 5$)

Para la atracción isotrópica (L-J), la energía de atracción es calculada modificando la teoría de Barker y Henderson para tomar en cuenta la interacción entre segmentos en lugar de entre moléculas.

Empleando sus estudios de simulación MC para esferas duras, las contribuciones de perturbación de primero y segundo orden se ajustan a polinomios en γ_d .

Vienen reportadas 2 formas de calcular la energía libre configuracional:

La energía configuracional de Helmholtz viene dada con una ligera modificación:⁸⁶

$$A_{conf} = C^N A_{rep} + A_{LJ} \quad (5.44)$$

El término atractivo (A_{LJ}), es calculado empleando la siguiente aproximación de Padé:

$$A_{LJ} = \frac{A^{(1)LJ}}{\left[1 - \frac{A^{(2)LJ}}{A^{(1)LJ}} \right]} \quad (5.45)$$

Los suscritos 1 y 2 representan las contribuciones de primero y segundo ordenes perturbativos respectivamente.

Los valores de la integral para el término de primer orden fueron calculados a varias densidades por Henderson,⁹⁰ con resultados de simulación MC para calcular la RDF de esferas duras (sistema de referencia), y los valores de la integral del término de primer orden fueron ajustados al polinomio:

$$\frac{A^{(1)LJ}}{Nk_B T} = \frac{C}{T} * \sum_{n=1}^6 \frac{A_{1n}}{\gamma_d^n} \quad (5.46)$$

La contribución del término perturbativo de segundo orden es similarmente ajustada a polinomios con los datos de Smith et.al.⁹¹

Ellos evaluaron las integrales perturbativas con valores de RDF de la aproximación PY para esferas duras.

El ajuste fué hecho a un polinomio de la forma:

$$\frac{A(2)LJ}{Nk_B T} = \frac{c}{\left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2} \sum_n^4 \left[\frac{C_{1n}}{\left(2^N \gamma d^n\right)} + \frac{C_{2n}}{\left(\gamma d^{(n+1)}\right)} + \frac{C_{3n}}{\left(2^N \gamma d^{(n+2)}\right)} \right] \quad (5.47)$$

Las constantes para los polinomios de $A(1)LJ$ y $A(2)LJ$ vienen reportadas en el APÉNDICE A.⁹⁶

Similarmente, la ecuación de estado resultante es:

$$Z=1+ c^* Z_{rep} + Z_LJ \quad (5.48)$$

Con el término de atracción dado por:

$$Z_LJ = \frac{Z(1)LJ + Z(2)LJ + 2^* Z(1)LJ^2 \left[\frac{A(2)LJ}{A(1)LJ} \right]}{\left[1 - \frac{A(2)LJ}{A(1)LJ} \right]^2} \quad (5.49)$$

con:

$$Z(1)LJ = \frac{c}{T} + \sum_n^6 \frac{n^* A_{1n}}{\left(\gamma d^n\right)} \quad (5.50)$$

$$Z(2)LJ = \frac{c}{T^2} * \sum_n^4 \left[\frac{n^N C_{1n}}{(2^N V_d^n)} + \frac{(n+1)^N C_{2n}}{(V_d^{n+1})} + \frac{(n+2)^N C_{3n}}{(2^N V_d^{n+2})} \right] \quad (5.51)$$

En otra referencia, en cambio, el valor de la energía libre configuracional y la ecuación de estado resultante vienen igualmente planteadas que para PHCT y SPHCT:

$$Z=1+ c^N(Z_{rep} + Z_{LJ}) \quad (5.13)$$

$$A_{conf}=c^N(A_{rep}+ A_{LJ}) \quad (5.6)$$

Con las siguientes expansiones en T para A_{LJ} y Z_{LJ} :

$$A_{LJ} = \frac{A(1)}{T} + \frac{A(2)}{T^2} \quad (5.52)$$

$$Z_{LJ} = \frac{Z(1)}{T} + \frac{Z(2)}{T^2} \quad (5.53)$$

Igual que para el caso anterior, los suscritos 1 y 2 representan las contribuciones de primero y segundo orden de perturbación, calculadas con datos de simulación MC para esferas duras.

Con:

$$\frac{A(1)}{Nk_B T} = \frac{1}{V_d} * \left[A_1 + \frac{B_1}{(V_d)} + \frac{C_1}{(V_d^2)} + \frac{D_1}{(V_d^3)} \right] \quad (5.54)$$

$$\frac{A(2)}{Nk\alpha T} = \frac{1}{Y_d} * \left[A_2 + \frac{B_2}{(Y_d)} + \frac{C_2}{(Y_d^2)} + \frac{D_2}{(Y_d^3)} \right] \quad (5.55)$$

$$Z(1) = \frac{1}{Y_d} * \left[A_1 + \frac{2*B_1}{(Y_d)} + \frac{3*C_1}{(Y_d^2)} + \frac{4*D_1}{(Y_d^3)} \right] \quad (5.56)$$

$$Z(2) = \frac{1}{Y_d} * \left[A_2 + \frac{2*B_2}{(Y_d)} + \frac{3*C_2}{(Y_d^2)} + \frac{4*D_2}{(Y_d^3)} \right] \quad (5.57)$$

Las constantes vienen reportadas en el APÉNDICE A. ⁸⁸

5.3.2: OBTENCION DE PARAMETROS PARA PSCT.

Los valores característicos se ilustran en la TABLA 1, y en la TABLA 3. ⁸⁶

Dos casos interesantes adicionales lo constituyen:

1) CORRELACIONES PARA GRUPOS DE HIDROCARBUROS: ⁸⁸ Es posible obtener parámetros para varias clases de hidrocarburos mediante las siguientes correlaciones, necesitando unicamente como parámetro adicional el Peso molecular (MW):

$$\begin{aligned} V^* &= a(1) + a(2) * MW \\ CT^* &= b(1) + b(2) * MW \\ T^* &= c(1) - c(2) * \exp(-c(3) * MW^{1/2}) \end{aligned} \quad (5.58)$$

Las constantes de la correlación se especifican para cada grupo específico de hidrocarburos.

En la Tabla C2 del APÉNDICE C ⁸⁸ se dan las constantes para hidrocarburos

tales como: parafinas (n-alkanos), naftenos (n-alkilciclohexanos), alquilaromáticos (n-alkilbencenos), y aromáticos policíclicos.

De preferencia las sustancias de interés deben tener un peso molecular mayor a 84 g/mol ya que la correlación está hecha para compuestos de peso molecular relativamente alto.

2) CORRELACIONES LLAMADAS DE GRUPO FUNCIONAL:⁸⁷ Es posible obtener los parámetros también para varias clases de hidrocarburos, por medio de una correlación denominada contribución de grupo, esta se denomina como GPSCT.⁸⁷

Está basada en los siguientes puntos:

- Cada sustancia pura es dividida en los grupos funcionales que la constituyen.
- Las propiedades características (V^* , T^* , c) empleadas en la teoría original PSCT son calculadas usando reglas de combinación para cinco parámetros de grupo independientes, los cuales vienen reportados en la TABLA 1 y son los siguientes:

$r_o(1)$ = Número de segmentos del grupo funcional O en la molécula 1.

$q_o(1)$ = Área superficial normalizada externa del grupo funcional O en la molécula 1.

$e_{op}(1)$ = Energía potencial entre segmentos del grupo O en la molécula 1, y segmentos del grupo P en la molécula 1.

$\sigma_o(1)$ = Diámetro de segmento suave de un segmento de grupo O en la molécula 1.

$f_o(1)$ = La dependencia de la densidad de los grados de libertad rotacionales y vibracionales, del

grupo O en la molécula i.

102

Para un grupo funcional aislado: $f=c-1$

Además están los siguientes:

$n_o(i)$ = Número de grupos funcionales o en la molécula i.

L = Número de grupos funcionales diferentes en la molécula i.

o, p = Grupos funcionales O Y P.

i, j = Moléculas i y j.

Las reglas de combinación para un componente puro son:

$$\langle V^* \rangle = \frac{N_A^3 \langle c\sigma \rangle^3}{2^{1/2}}$$
$$\langle T^* \rangle = \frac{\langle c q_a^* r \sigma \rangle^3}{\left(\langle c \rangle^3 \langle c \sigma \rangle^3 \right)} \quad (5.59)$$

$$\langle c^* \rangle = 1 + \sum_0^L n_o(i) * f o(i)$$

Las correlaciones para calcular $\langle c q_a^* r \sigma \rangle^3$ y $\langle c \sigma \rangle^3$ están reportadas.⁸⁷

Solo 4 de los 5 parámetros empleados en las reglas de combinación vienen reportadas en la TABLA 1 y son:

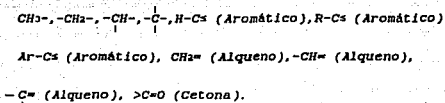
$$r_o(i), q_o(i), c_{oo}(i), f_o(i)$$

El quinto parámetro que es $\sigma_o(i)$ (Diámetro segmental del grupo O), es constante para todos los grupos, y el valor por mol que es:

$$\frac{N_A^3 \sigma_o(i)^3}{2^{1/2}}$$

Tiene un valor de 0.010699 lt/mol para todos los grupos funcionales.

Vienen valores reportados de los 4 parámetros para los siguientes grupos funcionales de hidrocarburos:



R=Carbón alifático.

Ar=Carbón aromático.

5.3.3: CONCLUSIONES PSCT: La ecuación de estado da magníficos resultados dentro de un amplio intervalo de densidad y temperatura, con mejores resultados todavía que PHCT y SPHCT, ya que considera un diámetro de segmento duro dependiente de la temperatura, es decir, en el contexto de la teoría de Barker y Henderson aplicada a moléculas de cadena.

Con estos parámetros, los errores encontrados en presión de vapor y densidad líquida calculadas están dentro de cierta incertidumbre experimental, y el error promedio de ambas es del 2% aproximadamente.

Las densidades del líquido y vapor saturadas (a la presión de vapor) se predicen con cierta incertidumbre aceptable hasta llegar a la vecindad de la región crítica, donde la incertidumbre es mayor.

Es decir, sigue mostrando las mismas carencias que las otras ecuaciones en la vecindad a la región crítica.

Por otra parte, los parámetros característicos son reportados para una variedad grande de fluidos puros por medio de correlaciones. Para series homólogas, estos parámetros son funciones simples del peso molecular.

Igualmente, las propiedades de mezcla pueden ser predecidas exactamente dentro de cierta incertidumbre a partir de los parámetros característicos

de compuestos puros, y si se emplea un parámetro de interacción binaria (k_{12}), los resultados obtenidos son excelentes.

CONCLUSIONES GPSCT: Ni que decir de esta, la cual permite predecir los parámetros característicos así como propiedades termodinámicas de moléculas para las cuales hay datos experimentales limitados, ya que trata cada molécula como la suma de los grupos funcionales que la constituyen, y la interacción es considerada entre estos.

Los errores absolutos encontrados para densidad líquida y presión de vapor son del orden de 3.5 y 7% respectivamente; son más grandes que para PSCT, pero están todavía dentro de un margen aceptable.

Igual, puede ser aplicada a mezclas con éxito necesitando únicamente los parámetros de los componentes puros y si se desea un parámetro de interacción binaria.

5.4: LA TEORIA DE LA CADENA ANISOTROPICA PERTURBADA (PERTURBED ANISOTROPIC CHAIN THEORY).

5.4.1: APLICACION A FLUIDOS MULTIPOLARES.

Es referida como PACT.^{86,88}

Esta es una extensión de la teoría PSCT para incluir además moléculas con interacciones MULTIPOLARES, también llamadas ANISOTRÓPICAS como se vió en el Capítulo 3.

Esta teoría está basada en la serie anisotrópica de perturbación en Esféricos armónicos de Gubbins y Twu,⁸⁹ basada en la suposición de que las moléculas son efectivamente lineales.

Combinando la teoría PSCT a la de Gubbins y Twu se obtiene una ecuación de estado que puede ser empleada para calcular las propiedades termodinámicas de fluidos y sus mezclas, aún cuando los componentes difieren en forma, tamaño, o incluso en la naturaleza de sus fuerzas atractivas.

La ecuación de estado resultante de PACT, es aplicable a moléculas simples, de cadena, o más complejas, con o sin interacciones anisotrópicas, que si no tienen, se recupera la teoría original PSCT.

5.4.2: TEORIA DE FLUIDOS DENSOS POLARES.

Se plantea la siguiente extensión a la energía potencial atractiva de 1 molécula:

$$\frac{\psi_T}{2} \cdot \frac{(\psi_{iso} + \psi_{ani})}{2} \quad (5.60)$$

ψ_{iso} = Contribución isotrópica de las fuerzas de dispersión, también llamada como se vió en el capítulo 2 de segundo orden.

ψ_{ani} = Contribución multipolar o anisotrópica, también llamada de prime orden.

Se ha de recordar que para moléculas poliatómicas:

$$\psi \propto c^{Nq_s} \quad (5.1)$$

Se hace una extensión del tipo:

$$\psi_{iso} \propto c_{iso}^{Nq_s} \quad (5.61)$$

$$\psi_{ani} \propto c_{ani}^{Nq_s}$$

con: c_{iso} = Energía característica por unidad de área debida a la parte isotrópica.

c_{ani} = Energía característica por unidad de área debida a la parte anisotrópica.

q_s = Área externa de superficie de la molécula.

La función de partición de Donohue y Prausnitz es de este modo extendida para fluidos multipolares:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} \right]^N \left[\frac{Vf}{V} \right]_d^{N^*C} \text{EXP} \left[\frac{-\psi_{iso}}{2ck_B T} \right]^{N^*C} \text{EXP} \left[\frac{-\psi_{ani}}{2ck_B T} \right]^{N^*C}$$

Para moléculas con fuerzas centrales isotrópicas únicamente: $\psi_{ani}=0$, y se recupera de este modo la función de partición original de Donohue y Prausnitz.

Si siguiendo el trabajo de Gubbins y Twu⁸⁹, ellos definieron los momentos multipolares reducidos como sigue para moléculas esféricas:

$$\underline{\mu} = \frac{\mu}{(c^* \sigma^3)^{1/2}} = \text{Momento dipolar reducido; } \mu = \text{Momento dipolar (Debyes).} \quad (5.63a)$$

$$\underline{Q} = \frac{Q}{(c^* \sigma^5)^{1/2}} = \text{Momento cuadrupolar reducido; } Q = \text{Momento cuadrupolar (Buckingham)} \quad (5.63b)$$

$$\underline{\Omega} = \frac{\Omega}{(c^* \sigma^7)^{1/2}} = \text{MOMENTO OCTAPOLAR REDUCIDO; } \Omega = \text{Momento octapolar (esu*cm}^3) \quad (5.63c)$$

Nota:

$$1 \text{ esu} = 1 (\text{erg*cm})^{1/2}$$

$$1 \text{ Debye} = 1 \text{ esu*cm}$$

$$1 \text{ Buckingham} = 1 \text{ esu*cm}^2$$

Los criterios para modificar estas cantidades reducidas son los siguientes, provenientes de PHCT:

-Se define una energía característica por unidad de superficie: $cq = c_1$

-Y un diámetro por segmento s en lugar de por esfera: $r \sigma^3$

Las nuevas cantidades reducidas empleadas en PACT son:

$$\underline{\mu} = \frac{\mu}{\left[(cq) * (r \sigma^3) \right]^{1/2}}$$

$$\underline{Q} = \frac{Q}{\left[(cq) * (r^{5/3} * \sigma^5) \right]^{1/2}} \quad (5.64)$$

$$\underline{\Omega} = \frac{\Omega}{\left[(cq) * (r^{7/3} * \sigma^7) \right]^{1/2}}$$

Que tras manipulaciones algebraicas dan lugar a:

$$\begin{aligned} \underline{\mu} &= \frac{\mu}{\left[(CT^N)(VN) \right]^{1/2}} N \left[\frac{CONST}{k_B} \right]^{1/2} \\ \underline{Q} &= \frac{Q}{\left[(CT^N)^{1/2} (VN)^{5/6} \right]} N \left[\frac{CONST^{5/6}}{k_B^{1/2}} \right] \quad (5.65) \\ \underline{\Omega} &= \frac{\Omega}{\left[(CT^N)^{1/2} (VN)^{7/6} \right]} N \left[\frac{CONST^{7/6}}{k_B^{1/2}} \right] \end{aligned}$$

$$\text{Donde: } CONST = \left[\frac{N_A}{2^{1/2}} \right] \quad (5.66)$$

Que son aplicables a moléculas esféricas, de cadena e incluso no lineales. De este modo, se plantea que la energía libre de Helmholtz con interacciones anisotrópicas está dada por:

$$A_{conf} = A - A_{id} = A_{rep} + A_{LJ} + A_{ani} \quad (5.67)$$

Como ya se ha mencionado exhaustivamente, A_{rep} es obtenida de la ecuación de Carnahan-Starling, y A_{LJ} es obtenida de la teoría PSCT.

para calcular A_{ani} , se plantea el siguiente aproximante de Padé:

$$A_{ani} = \frac{\lambda(2)_{ani}}{\left[1 - \frac{\lambda(3)_{ani}}{\lambda(2)_{ani}} \right]} \quad (5.68)$$

De tal forma que la ecuación de estado final es:

$$Z=1+Z_{rep}+Z_{LJ}+Z_{ani} \quad (5.69)$$

Como se ha dicho, Z_{rep} es la expresión de Carnahan-Starling para esferas duras, y Z_{LJ} es obtenida de PSCT.

Con:

$$Z_{ani} = \frac{Z(2)_{ani} + Z(3)_{ani} - 2^M Z(2)_{ani}^M \left[\frac{\lambda(3)_{ani}}{\lambda(2)_{ani}} \right]}{\left[1 - \frac{\lambda(3)_{ani}}{\lambda(2)_{ani}} \right]^2} \quad (5.70)$$

La razón de hacerlo así, es que los efectos multipolares al ser introducidos como expresiones de perturbación en serie en la energía libre de Helmholtz, convergen muy lentamente para momentos multipolo fuertes en la expansión común.

Este aproximante de Padé es debido a Stell et al.

Ya que la expansión multipolar es una perturbación a un sistema de moléculas de Lennard-Jones (Es ahora en este caso EL SISTEMA DE REFERENCIA), el término de primer orden de perturbación no aparece.

Los términos de segundo y tercer orden perturbativos anisotrópicos representan interacciones de 2 y 3 cuerpos respectivamente, y son expresiones dadas por Gubbins y Twu,⁸⁹ como funciones de:

$$T, \quad \underline{V}(\text{NO ES } \underline{V}_d)$$

Y M =Momento multipolar reducido

Según el tipo de interacción:

Para dipolos es considerado que poseen momentos dipolares y cuadrupolares, pero mucho menos significativos que los primeros, por lo que los términos de segundo y tercer orden para dipolos están dados por:

$$A(2)_{\mu\mu 1} = A(2)_{\mu\mu} + A(2)_{\mu 0} + A(2)_{00} = f(T, Y, \underline{\mu}, Q) * J(n) \quad (5.71)$$

$$A(2)_{\mu\mu 1} = A(2)_{\mu\mu\mu} + A(2)_{000} = f(T, Y, \underline{\mu}, Q) * K(\text{xxxx,yyyy}) \quad (5.72)$$

Para cuadrupolos:

$$A(2)_{\mu\mu 1} = A(2)_{00} = f(T, Y, Q) * J(n) \quad (5.73)$$

$$A(2)_{\mu\mu 1} = A(2)_{000} = f(T, Y, Q) * J(n) + f'(T, Y, Q) * K(\text{xxxx,yyyy}) \quad (5.74)$$

Y para octapolos:

$$A(2)_{\mu\mu 1} = A(2)_{\Omega\Omega} = f(T, Y, \underline{\Omega}) * J(n) \quad (5.75)$$

$$A(2)_{\mu\mu 1} = A(2)_{\Omega\Omega\Omega} = f(T, Y, \underline{\Omega}) * K(\text{xxxx,yyyy}) \quad (5.76)$$

Los subíndices en $A(2)$ y $A(3)$ representan el tipo de interacción:

$\mu\mu$ = Interacción dipolo-dipolo

$\mu 0$ = Interacción dipolo-quadrupolo

00 = Interacción cuadrupolo-quadrupolo

$\Omega\Omega$ = Interacción octapolo-octapolo

$\mu\mu\mu$ = Interacción 3-dipolos

000 = Interacción 3-quadrupolos

$\Omega\Omega\Omega$ = Interacción 3 octapolos

No se toman en cuenta contribuciones de dispersión por ser consideradas como despreciables.

Además es de notar que las funciones sobre Y , T , y M , están multiplicadas por unos coeficientes J y K , pero, ¿que representan estos?

J y K son integrales basadas en RDF de 2 y 3 cuerpos respectivamente; las

expresiones de dichas integrales son ajustadas a una ecuación empírica de la forma:

$$\ln[J(n)] = A n \rho^2 \ln T + B n \rho^2 + C n \rho \ln T + D n \rho + E n \ln T + F n$$

$$\ln[J(n)] = \rho^2 (A n \ln T + B n) + \rho (C n \ln T + D n) + E n \ln T + F n \quad (5.77)$$

$$\text{CON: } \rho = \frac{2^{1/2}}{V}$$

con una correspondiente idem para K.

Los términos de segundo y tercer orden para Z son obtenidos de una manera similar que para A:

Dipolos:

$$Z(2)_{\text{ani}} = Z(2)_{\mu\mu} + Z(2)_{\mu\theta} + Z(2)_{\theta\theta} \quad (5.78)$$

$$Z(3)_{\text{ani}} = Z(3)_{\mu\mu\mu} + Z(3)_{\theta\theta\theta} \quad (5.79)$$

Quadrupolos:

$$Z(2)_{\text{ani}} = Z(2)_{\theta\theta} \quad (5.80)$$

$$Z(3)_{\text{ani}} = Z(3)_{\theta\theta\theta} \quad (5.81)$$

Octapolos:

$$Z(2)_{\text{ani}} = Z(2)_{\theta\theta} \quad (5.82)$$

$$Z(3)_{\text{ani}} = Z(3)_{\theta\theta\theta} \quad (5.83)$$

Con la siguientes relaciones generalizadas:

$$Z(2)_{\text{tipo}} = \frac{\Lambda(2)_{\text{tipo}}}{Nk_B T} * \left[1 + \frac{\rho^N}{\delta \rho} \frac{\partial \ln J(n)}{\partial \rho} \right] \quad (5.84)$$

tipo = $\mu\mu, \mu\theta, \theta\theta, \theta\Omega$

$$y: \quad Z(3)_{\text{tipo}} = \frac{\Lambda(3)_{\text{tipo}}}{Nk_B T} * \left[1 + \frac{\rho^N}{\delta \rho} \frac{\partial \ln K(\text{xxxxxyyy})}{\delta \rho} \right] \quad (5.85)$$

tipo = $\mu\mu\mu, \theta\theta\theta, \Omega\Omega\Omega$

$A_n, B_n, C_n, D_n, E_n,$ y F_n , son constantes a un valor dado de n ; los valores de estas constantes vienen reportadas en las TABLAS C-1 para J y C-2 para K del APÉNDICE C dadas por Gubbins y Twu.⁸⁹

Las constantes dadas en las ecuaciones de $\Lambda(2)$ y $\Lambda(3)$ fueron modificadas ligeramente del contexto original de Gubbins y Twu, ya que ellos emplearon: $\underline{\rho}$ en lugar de $\bar{\rho}$, por lo que las constantes fueron multiplicadas por $2^{1/2}$.

Las expresiones para $\Lambda(2)$ y $\Lambda(3)$ dadas arriba según el tipo de interacción vienen reportadas.^{86, 88, 89}

Igual, tablas de momentos dipolares cuadrupolares y octapolares, se encuentran en: la TABLA 4,⁸⁸ y en otras referencias.^{89, AC}

5.4.3: CONCLUSIONES PACT: En adición a PSCT es muy útil cuando se requiere calcular las propiedades termodinámicas de moléculas multipolares.

Sin embargo, existe cierta incertidumbre, ya que se requieren valores conocidos y seguros de los momentos multipolares.

Mientras que los valores reportados para momentos dipolares son abundantes en la literatura y seguros, existe cierta incertidumbre en momentos cuadrupolares reportados, además de ser muy escasos, y ni que decir de momentos octapolares, que son todavía más inciertos y escasos.

5.5: EMPLEO DE UNA FUNCIÓN GENERALIZADA DE INTERPOLACIÓN.

La teoría de perturbación a pesar de ser muy precisa a altas densidades, en general, presenta algunas deficiencias a muy bajas densidades, sobre todo aquellas en las que las fuerzas de atracción son importantes.

Para solucionar en parte este problema, se plantea la energía libre configuracional como la suma de la parte de repulsión o de referencia y la de atracción o perturbación, como ya se ha visto:⁸⁸

$$A_{conf} = A_{rep} + A_{pert} \quad (5.6)$$

A su vez el término de perturbación es separado en contribuciones de alta y baja densidad, multiplicadas por una función generalizada de interpolación que es F :

$$A_{pert} = A_{ld}^N (1-F) + A_{hd}^N F \quad (5.86)$$

Donde: ld = Contribución de baja densidad

hd = Contribución de alta densidad

Para dar una buena interpolación entre ambos límites, es necesaria una función que dependa de la densidad y la temperatura, o sea:

$$F = F(T, \rho)$$

La contribución de alta densidad es dada por la teoría PACT, es decir:

$$A_{hd} = A_{LJ} + A_{ent}$$

(5.87)

114

La contribución de baja densidad es dada por un desarrollo virial de la forma:

$$\frac{A_{hd}}{Nk_B T} = \frac{(B_{LJ} + B_{ent})}{V} \quad (5.88)$$

Las expresiones de B_{LJ} y B_{ent} son expresadas como funciones de T , ya que son segundos coeficientes viriales y vienen reportadas en el APÉNDICE A.⁸⁸

B_{LJ} Es ajustado con datos del segundo coeficiente virial para alcanos normales.

B_{ent} Es ajustado con datos del segundo coeficiente virial para moléculas L-J dipolares⁹³ o cuadrupolares.⁹⁴

La función de interpolación no es única, pero debe cumplir varias condiciones a la frontera:

- Debe aproximarse a la unidad a altas densidades, y a cero a altas temperaturas.
- No contribuye al segundo coeficiente virial.

En (88) es elegida una función de la forma exponencial:

$$F = 1 - \exp \left[\frac{-6}{T} * \frac{(c q / k_B) t}{(T^* V d)} \right] \quad (5.89)$$

Donde $(c q / k_B) t$ es la suma total de las contribuciones de energía característica de dispersión y polares:

$$(cq/kb) = C(T^*)^2(1+ANISOTROPIA) \quad (5.90)$$

$$F = 1 - \text{EXP} \left[\frac{-6^*C^*(1+ANISOTROPIA)}{(T^*2^*Vd)} \right] \quad (5.91)$$

Donde: ANISOTROPIA viene dada por:

$$\begin{aligned} \text{Dipolos: } ANISOTROPIA &= (\underline{\mu}^2 + 2^*\underline{\mu}^*Q + Q^2) = (\underline{\mu} + Q)^2 \\ \text{Quadrupolos:} &= -Q^2 \\ \text{Octapolos:} &= -\underline{\Omega}^2 \end{aligned} \quad (5.92)$$

La separación en contribuciones en alta y baja densidad permite separar reglas de mezclado para cada región de densidad; esta flexibilidad para reglas de mezclado improvisa la representación de propiedades de mezcla que hace muy útil e interesante a la función de interpolación, lo cual puede dar lugar a obtener magníficos resultados.

5.6: TRABAJO HECHO EN MEXICO CON LAS ECUACIONES.

L. Ponce y C. Lira ^{106,107,108} demostraron que el modelo SPHCT es adecuado para representar la termodinámica de mezclas de moléculas que difieren en tamaño, forma, y energía potencial intermolecular.

Este modelo es una opción viable en la descripción termodinámica del equilibrio de fases de mezclas asimétricas, características de los fluidos de yacimiento y de residuos del petróleo, así como en los procesos de separación de aceites pesados por extracción supercrítica.

También el modelo SPHCT es útil para calcular el equilibrio de fases y constantes de Henry para mezclas altamente asimétricas, tales como son los sistemas binarios CO₂-hidrocarburo (parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos) o hidrocarburo-hidrocarburo que son de interés particular en la industria del petróleo.

CAPITULO 6:
ECUACIONES DE ESTADO
CON UN ESTADO DE
REFERENCIA NO
ESFERICO.

ECUACIONES DE ESTADO CON UN SISTEMA DE REFERENCIA NO ESFERICO.6.1: LA CADENA DE ROTORES (CHAIN OF ROTATORS EQUATION OF STATE).6.1.1: TEORIA.

Esta es llamada como COR.⁹⁵

Como se ha analizado, la función de partición configuracional de un fluido es descompuesta en una parte repulsiva o de referencia, y otra atractiva o de perturbación:

$$Z_N = Q_{rep} \cdot Q_{atr} \quad (4.9)$$

La estructura de un fluido es básicamente determinada por las fuerzas de repulsión de corto alcance. Las fuerzas atractivas juegan un papel menos importante, y se consideran como una perturbación.

También como se ha visto para fluidos simples:

-Los centros duros de interacción son esferas duras.

Para fluidos de cadenas moleculares:

-Los centros duros son segmentos duros de cadena.

Como se vió en la teoría de Prigogine:

Para una molécula de tipo cadena, grados de libertad adicionales de rotación y vibración contribuyen a la función de partición al ser considerados como equivalentes a los traslacionales.

La figura 6.1 muestra una molécula de cadena de 5 segmentos.

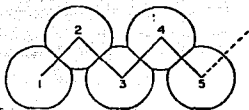


FIGURA 6.1

La base de la cadena de rotadores es la siguiente:

Se sugiere tratar el primer segmento como una molécula libre. El segundo segmento rota en una superficie esférica alrededor del primer segmento.

El segmento 3 se mueve con un nuevo grado de libertad (en un círculo), si el ángulo entre los segmentos 1, 2, 3 es fijo, y si por el contrario es variable, este segmento rota muy parecidamente a 2.

El procedimiento es continuado para todos los segmentos de la cadena.

Los grados de libertad rotacionales de todos los segmentos y el movimiento de traslación de la molécula entera son combinados para reexpresar Q_{rep} :

$$Q_{rep} = Q_{rep}' N^{C_R} Q_{rot} \quad (6.1)$$

N = Número de moléculas.

C_R = Número de grados de libertad rotacionales.

Q_{rep}' Representa el movimiento de esferas duras (cada segmento considerado como independiente).

Q_{rot} Describe la función de partición de un rotor elemental.

De esta manera Q_{rep} describe el movimiento de cadenas moleculares.

Mientras más flexible sea la cadena, es decir, mientras más pueda rotar, C_n tiene un valor más grande.

De tal forma que la función de partición configuracional es:

$$Z_n = Q_{rep}^N (Q_{rot})^{N^{*CR}} (Q_{atr})^{N^{*CR}} \quad (6.2)$$

Para moléculas que no tienen forma de cadena, pero tampoco esférica, el valor de los grados de libertad rotacionales de un segmento individual no es obvio, la expresión de Q_{rot} es una expresión completa de los modos rotacionales de la molécula entera (más complejo).

Para obtener una ecuación de estado de la función de partición de arriba, se expresa cada una de las funciones de partición individuales como funciones de N , V , y T .

A partir de la ecuación de esferas duras de Carnahan y Starling, se encuentra Q_{rep} :

$$Q_{rep} = \frac{V^N}{N!} \text{EXP} \left[\frac{-N^2(4N\eta - 3)}{(\eta - 1)^2} \right] ; \quad \left[\frac{V}{v} \right] = \frac{1}{\eta} = \eta \quad (6.3)$$

$$\text{Con: } \quad v = \frac{V}{N}$$

Para la función de partición rotacional se obtiene una expresión para un rotor elemental combinando Z_n con la ecuación de estado de esferas duras (Hard dumbbells) de Boublik y Nezbeda:

$$P_{db} = \frac{Nk_B T}{V} * \left[\frac{\eta + (3\alpha - 2)^2 \eta^2 + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)^2 \eta^3 - \alpha^2}{(\eta - 1)^3} \right] \quad (3.19)$$

$$L = \frac{1}{\sigma}$$

$$\alpha = \frac{(1+L)(2+L)}{(2+3L-L^3)} \quad \text{Para } L \leq 1 \quad (3.20)$$

Como se vió en el capítulo 3 α es una constante Dumbbell dada en términos de L (El cociente de la distancia de las esferas centro a centro l entre el diámetro de las esferas σ).

Recordando que: (de la tabla 1.1 del capítulo 1)

$$\left[\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right] = \frac{P}{k_B T}$$

Obtenemos la función de partición de N Dumbbells:

$$Q_{db} = \frac{V^N}{N!} * Q_{db}' \quad (6.4)$$

Con:

$$Q_{db}' = \left[\left[\frac{\eta}{(\eta - 1)} \right]^{(\alpha - 1)} * \text{EXP} \left[\frac{-[(\alpha + 3\alpha)^2 \eta - 3\alpha]}{(\eta - 1)^2} \right] \right]^N \quad (6.5)$$

Como un Dumbbell es una molécula de 2 segmentos, teniendo 3 grados de libertad traslacionales y 2 rotacionales, sin fuerzas de atracción:

$$Q_{ob} = Q_{rep} \cdot N (Q_{rot})^{2N} \quad (6.5)$$

Teniendo todo esto en mente:

$$Q_{rot} = \left[\frac{\eta}{[\eta-1]} \right]^{(\alpha-1)/2} \cdot \text{EXP} \left[\frac{-[(\alpha^2 + 3\alpha - 4)\eta - 3(\alpha-1)]}{2[\eta-1]^2} \right] \quad (6.6)$$

El término de atracción Q_{atr} es dado por la serie de perturbación de Alder, para un fluido de pozo cuadrado, que se ha visto es usada en la teoría PHCT.

Expresada en términos de la función de partición:

$$Q_{atr} = \text{EXP} \left[\frac{-Nc}{k_B T} \sum_{n,m} \frac{A_{nm}}{\left(\frac{T}{T^*} \right)^{n+m}} \right] \quad ; \quad T^* = \frac{T}{T^*} \quad (6.7)$$

$\frac{c}{k_B}$ = Energía característica.

Chen y Kreglewsky⁹⁶ ajustaron c/k_B a la energía interna residual y datos volumétricos del argón. Para moléculas no esféricas, Chen y Kreglewsky encontraron c/k_B como dependiente de la temperatura. La reducción de datos en COR da lugar a un resultado similar que es mejor expresado mediante la ecuación:

$$c/k_B = (T^*) \left[1 + \frac{C_1}{2} \cdot \left[B_0 + \frac{B_1}{T} + B_2 \cdot T \right] \right] \quad (6.8)$$

De este modo, así se obtiene la expresión para la función de partición configuracional, al haber obtenido el valor de cada una de las contribuciones a esta. Mediante procedimientos de mecánica estadística estándar se obtiene la ecuación de estado que es:

$$Z=1+Z_{rep}+Z_{rot}+Z_{atr} \quad (6.9)$$

$$Z_{rep} = \left[\frac{4*\eta^2 - 2*\eta}{[\eta - 1]^3} \right] \quad (6.10)$$

$$Z_{rot} = \frac{C_n}{2} * (\alpha - 1)^n * \left[\frac{3*\eta^2 + 3*\alpha*\eta - (\alpha + 1)}{[\eta - 1]^3} \right] \quad (6.11)$$

$$Z_{atr} = \left[1 + \frac{C_n}{2} * \left[B_0 + \frac{B_1}{T} + B_2 * T \right] \right]^n * \sum_{n_i} \frac{a^n \lambda_{n_i}}{(T^n * V^n)} \quad (6.12)$$

Los coeficientes λ_{n_i} de la parte de atracción fueron determinados ajustando las ecuaciones de trabajo a datos PVT, energía interna residual, y de presión de vapor del metano, para el que el grado rotacional es considerado como ausente ($C_n=0$). El ajuste fué hecho en base a las constantes características del metano, (V^* y T^*) dadas por Chen y Kreglewsky.⁹⁶

Las constantes λ_{n_i} reajustadas fueron acomodadas en una matriz de 4 por 6, en lugar de 4 por 9 como es en el trabajo original de Alder.

4 de las constantes ($\lambda_{11}, \lambda_{21}, \lambda_{31}, \lambda_{41}$), fueron ajustadas a datos de segundo coeficiente virial para metano dados por Dymond y Smith.^{AB}

El resto de las constantes fueron determinadas ajustándolas a datos PVT, energía interna residual y presión de vapor.

Las constantes B_0 , B_1 , B_2 y α que se aplican a contribuciones rotacionales fueron determinadas por datos del etano.

Las moléculas de etano poseen 2 grados de libertad rotacionales, por lo que $C_R=2$. La longitud del enlace l para el etano es 0.1536 nm y el diámetro σ del grupo metilo es de 0.3679 nm. A partir de estos valores: $L=0.4175$ Y $\alpha=1.078$. Con C_R y α conocidos se determinaron V^* Y T^* así como B_0 , B_1 , y B_2 ajustando los datos a presión de vapor del etano.

Las constantes A_m y B_n vienen reportadas en la TABLA 1,⁹⁵ así como en la TABLA 2⁹⁵ están reportados los parámetros característicos para cada sustancia; así mismo, vienen reportadas las ecuaciones para calcular otras propiedades termodinámicas tales como:

U-U₀, ln(f/p), S-S₀ Y Segundo coeficiente virial.

6.1.2: CONCLUSIONES COR: Igual que PHCT es una ecuación que solamente requiere de 3 parámetros; la ecuación COR da una buena descripción de las propiedades de los fluidos.

Se encontraron que los cálculos en comparación con los datos experimentales eran de una exactitud aceptable para propiedades termodinámicas tales como: datos PVT, presión de vapor, entalpías y entropías.

Incluso la ecuación describe el equilibrio de fases líquido-vapor para varias mezclas, incluyendo sistemas que forman azeótropos, así como también es útil para predecir propiedades de mezclas altamente asimétricas.

También se hicieron correlaciones para constantes de interacción binaria para varios sistemas de mezcla comunes.

Es muy apropiada para predecir el equilibrio de fases y el cálculo de propiedades termodinámicas en el diseño de procesos químicos en ingeniería química.

6.2: VERSION DE LA ECUACION DE LA CADENA DE ROTORES CUBICA.

6.2.1: LA ECUACION DE LA CADENA DE ROTORES EXPRESADA DE UN MODO
APROPIADO Y SENCILLO.

Es referida esta como CCOR.^{97,98,99,100}

La ecuación de estado cúbica de la cadena de rotores es:⁹⁷

$$P=RT^* \left[\frac{(1+0.77b/V)}{(V-0.42b)} + C_n^* \frac{(0.055RTb/V)}{(V-0.42b)} \right] - \frac{a}{[V(V+c)]} - \frac{bd}{[V(V+c)(V-0.42b)]}$$

(6.13)

R =Constante universal de los gases.

Esta ecuación expresa la presión en términos de contribuciones repulsivas, rotacionales y atractivas. El término repulsivo es:

$$\frac{RT(1+0.77b/V)}{(V-0.42b)}$$

Es aproximada respecto a estudios de simulación tipo MD para esferas duras representados por la ecuación de Carnahan-Starling:

$$(Zhs)_{CS} = \frac{(1+n+n^2-n^3)}{(1-n)^2} = \frac{(1+3.08*n)}{(1-1.68*n)} \quad (6.14)$$

$$\frac{RT(1+0.77b/V)}{(V-0.42b)} = \frac{Zhs*RT}{V} \quad (6.14)$$

CON: $n = \frac{b}{4*V}$ $\frac{b}{4}$ =Volumen de centro duro (por mol de esferas duras).

El término repulsivo de van der Waals en comparación que es:

126

$$(Z_{hs})_{vw} = \frac{V}{(V-b)} = \frac{1}{(1-4^*n)} \quad (6.15)$$

Solo da buenos resultados a bajas densidades, a altas da pobres resultados.

El segundo término del lado derecho de la ecuación expresa la contribución rotacional a la presión de moléculas poliatómicas. Es una simplificación de la expresión original de Chien et al.,⁹⁵ obtenida a partir de la ecuación de estado para Dumbbells de Boublík y Nezbeda:

$$Z_{rot} = \frac{C_n^*(\alpha-1)}{2} * \left[\frac{3n+3\alpha n^2 - (\alpha+1)^*n^3}{(1-n)^3} \right] \quad (6.11)$$

$$\text{ES DECIR:} \quad \frac{C_n^*(0.055*RT*b/V)}{(V-0.42b)} = \frac{Z_{rot}*RT}{V} \quad (6.16)$$

Recordando que C_n es el número de grados de libertad rotacionales, y $\alpha=1.078$ obtenida a partir de la longitud de enlace de 2 átomos de carbono: C-C del etano.

Los 2 últimos términos de la ecuación representan el valor de la contribución atractiva.

La presión atractiva fué calculada empíricamente de datos experimentales PVT y presión de vapor, usando la ecuación de estado de tal forma que las presiones repulsivas y rotacionales fueran las descritas anteriormente, en lugar de usar el término atractivo de la ecuación de Alder como es sugerido en la cadena de rotores original.⁹⁵

Los valores de a y c fueron entonces calculadas y correlacionadas como función de la temperatura reducida:

$$\begin{aligned}
 a &= f(T_r) \\
 c &= f(T_r)
 \end{aligned}
 \quad (6.17) \quad T_r = \frac{T}{T_c} = \text{Temperatura reducida.}$$

La ecuación de estado es cúbica en V y contiene 5 parámetros:

$$a, b, c, d, C_n$$

Los cinco son expresados en términos de constantes críticas y factor acéntrico:

$$\begin{aligned}
 C_n &= C_n(\omega) \\
 a &= a(T_c, P_c, \omega, T_r) & T_c &= \text{Temperatura crítica} \\
 b &= b(T_c, P_c, \omega) & (6.18) & P_c = \text{Presión crítica} \\
 c &= c(T_c, P_c, \omega, T_r) & \omega &= \text{Factor acéntrico.} \\
 d &= d(T_c, P_c, \omega)
 \end{aligned}$$

La ecuación CCOR es de este modo, una ecuación de 3 parámetros, requiriendo únicamente de constantes críticas y factor acéntrico para describir el estado termodinámico de las sustancias de interés.

Así mismo, en la TABLA 1⁹⁷ vienen valores reportados de T_c , P_c y ω para varias sustancias no parafínicas como: compuestos aromáticos y heterocíclicos.

También vienen reportadas ecuaciones para calcular $\ln(f/p)$, Y $H-H_0$.

También se dan las correlaciones para calcular C_n , a , b , c , y d , parecidas a aquellas empleadas en las ecuaciones de Readlich-Kwong-Soave y de Peng-Robinson.⁹⁸

Para sustancias polares:

$$a = a(T_c, P_c, \omega, T_r, A_1, A_2)$$

Donde:

128

$$A_1 = A_1(\omega, \mu) \quad \mu = \text{Momento dipolar.} \quad (6.19)$$

$$A_2 = A_2(\omega, \mu)$$

En la TABLA 1⁹⁸ vienen reportados valores de A_1 y A_2 para diferentes sustancias polares, o también, correlaciones para calcular A_1 y A_2 disponiendo de valores de momento dipolar.

Finalmente, se dan varias reglas de mezclado para mezclas de sustancias polares empleando parámetros de sustancias puras y 1 parámetro de interacción binaria k_{12} .⁹⁹

Además, se plantea la Ecuación CCOR II idéntica a la CCOR con una variación en los parámetros empleados:¹⁰⁰

Se emplea como tercer parámetro Z_c (Factor de compresibilidad crítico), en lugar del factor acéntrico para mejorar el comportamiento de la ecuación cerca de la región crítica.

Por tanto, las correlaciones vienen dadas de la siguiente forma:

$$C_n = C_n(Z_c)$$

$$a = a(T_c, P_c, Z_c, T_r)$$

$$b = b(T_c, P_c, Z_c) \quad (6.20)$$

$$c = c(T_c, P_c, Z_c, T_r)$$

$$d = d(T_c, P_c, Z_c)$$

Y para sustancias polares:

$$a = a(T_c, P_c, Z_c, T_r, A_1, A_2) \quad (6.21)$$

La tabla 1¹⁰⁰ tiene reportados los nuevos valores de A_1 y A_2 para sustancias polares.

6.2.2: CONCLUSIONES CCOR: Es una ecuación cúbica de tipo de perturbación que expresa las contribuciones repulsivas, atractivas y rotacionales. Solo requiere 3 parámetros que son extensos en la literatura para muchas sustancias: constantes críticas y factor acéntrico, y momento dipolar si es necesario determinar propiedades termodinámicas de sustancias polares.

El objetivo de crear CCOR fué además el de simplificar COR para facilitar los cálculos repetitivos e iterativos.

La ecuación CCOR representa cuantitativamente los valores de presión de vapor y densidad líquidas desde el punto triple hasta el punto crítico.

Los valores calculados para PVT, presión de vapor, y entalpías comparados con la ecuación de Scave y Peng-Robinson para una variedad de sustancias sobre intervalos amplios de presión y temperatura dan aún mucho mejores resultados.

El equilibrio líquido-vapor de mezclas fluidas es calculado igual para mezclas simétricas a baja presión, como para mezclas asimétricas a alta presión, con excelentes resultados.

Es capaz de describir las propiedades de mezcla, así como el equilibrio de fases de sustancias no polares y ligeramente polares en buena concordancia con resultados experimentales.

Sin embargo, para mezclas de sistemas polares falla un poco.

Para mezclas a baja presión la ecuación CCOR ha sido comparable con modelos usuales de coeficientes de actividad. Para mezclas a alta presión, para las que estos modelos se vuelven imprácticos, la ecuación CCOR da buenos resultados con el uso de parámetros de interacción binaria k_{12} , dependientes de la temperatura.

La mayor diferencia entre mezclas polares y no polares está en los parámetros de interacción binaria.

Mientras que los valores constantes trabajan bien para mezclas no polares,

k_{12} es generalmente dependiente de la temperatura para mezclas polares, aunque varias mezclas polares son bien descritas por un sencillo conjunto de parámetros k_{12} sobre un intervalo substancial de temperatura.

Sin embargo, para este tipo de mezclas cuando los parámetros de interacción son hechos independientes de la temperatura, las presiones se deterioran substancialmente ,mientras que las composiciones de fase x_1 y y_1 no varían grandemente.

También fueron hechos cálculos de coeficientes K y constantes de Henry obteniendo magníficos resultados.

APENDICES.

APÉNDICE A-1

De las definiciones principales en termodinámica podemos citar como las principales:

SISTEMA: Parte del universo físico cuyas propiedades son objeto de estudio.

ALREDEDORES: Frontera que delimita el sistema del universo.

SISTEMA ABIERTO: Puede intercambiar materia con los alrededores (paso de materia a través de la frontera).

SISTEMA CERRADO: Aquel que no intercambia materia con sus alrededores o frontera, pero puede intercambiar energía.

SISTEMA AISLADO: Es un sistema cerrado que además, no puede intercambiar energía.

SISTEMA HOMOGÉNEO: Está formado por una sola fase (edo.de agregación).

SISTEMA HETEROGÉNEO: Está formado por más de una fase.

PROPIEDADES DEL SISTEMA: Son aquellos atributos físicos que se perciben por los sentidos o pueden hacerse perceptibles por ciertos métodos experimentales de investigación.

Se dividen en 2 clases:

NO MEDIBLES: Como la clase de substancias que componen un sistema y los estados de agregación de sus partes.

MEDIBLES: Como la presión y el volumen a las cuales se les puede asignar, por comparación directa o indirecta de un patrón, un valor numérico.

ESTADO DE UN SISTEMA: Un sistema se encuentra en un estado definido cuando cada una de sus propiedades tienen un valor determinado.

CAMBIO DE ESTADO: Está completamente definido cuando se especifican los estados inicial y final.

TRAYECTORIA DEL CAMBIO: Se define especificando el estado inicial, la secuencia de estados intermedios que va tomando el sistema y el estado final.

PROCESO: Método de operación mediante el cual se realiza un cambio de estado.

PROCESO ESPONTÁNEO: Proceso natural que conduce al equilibrio a un sistema en particular.

Características de un sistema en equilibrio:

- Las propiedades del sistema no varían con respecto al tiempo.
- Todos los intercambios (masa, calor o trabajo) son cero tanto dentro del sistema como entre este y sus alrededores.
- Una vez en equilibrio, un sistema nunca pasará espontáneamente a un estado de desequilibrio.

PROCESO REVERSIBLE: Constituye un proceso cíclico en el cual, el sistema se desvía de las condiciones originales una cantidad infinitesimal, es decir, el sistema restablece sus condiciones originales.

PROCESO IRREVERSIBLE: Constituye un proceso cíclico, en el cual el sistema no restablece sus condiciones originales. Estos constituyen procesos reales.

APÉNDICE A-2

VARIAS RELACIONES TERMODINÁMICAS IMPORTANTES PARA UN SISTEMA HOMOGÉNEO

CERRADO:

$$H=U+PV$$

$$A=U-TS$$

$$G=U+PV-TS=H-TS=A+PV$$

Ecuaciones fundamentales:

$$dU=TdS-PdV$$

$$dA=-SdT-PdV$$

$$dH=TdS+VdP$$

$$dG=-SdT+VdP$$

Funciones extensivas como potenciales termodinámicos:

$$(dU)_S, V \neq 0 \quad (dA)_T, V \neq 0$$

$$(dH)_S, P \neq 0 \quad (dG)_T, P \neq 0$$

Relaciones de Maxwell resultantes de las ecuaciones fundamentales:

$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_S = - \left[\frac{\partial P}{\partial S} \right]_V \quad \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T = \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial P} \right]_S = \left[\frac{\partial V}{\partial S} \right]_P \quad \left[\frac{\partial S}{\partial P} \right]_T = - \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P$$

Identidades resultantes de las ecuaciones fundamentales:

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_T = T^2 \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - P \quad \left[\frac{\partial H}{\partial P} \right]_T = V - T^2 \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P$$

$$\left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V = T = \left[\frac{\partial H}{\partial S} \right]_P \quad \left[\frac{\partial H}{\partial P} \right]_S = V = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T$$

$$\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S = -P = \left[\frac{\partial A}{\partial V} \right]_T \quad \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_V = -S = \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P$$

Capacidades caloríficas:

$$\left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_V = C_V \quad \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_P$$

APÉNDICE A-3

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS A PARTIR DE DATOS VOLUMÉTRICOS

$$U - U_0 = \int [P - T \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V] dv \quad (\text{Límites: } V \rightarrow \text{Infinito}); \quad H - H_0 = U - U_0 + PV - RT$$

$$S - S_0 = \int \left[\frac{R}{V} - \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V \right] dv + R \ln(Z) \quad R = \text{Cte. universal de los gases}$$

$$Z = \text{Factor de compresibilidad} = \frac{PV}{RT}$$

$$A - A_0 = \int \left[P - \frac{RT}{V} \right] dv - RT \ln(Z) \quad ; \quad G - G_0 = \int \left[P - \frac{RT}{V} \right] dv - RT \ln(Z) + PV - RT$$

Fugacidades: $RT \ln \left[\frac{f}{P} \right] = G - G_0$

Para calcular los estados de referencia:

$H_0 = \Delta H_f + \int_{T_0}^{T_f} C_p dT$ (ΔH_f = Calor de formación a T_0)

$S_0 = \frac{-(\Delta G_f - \Delta H_f)}{T} + \int_{T_0}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT$ (ΔG_f = Energía libre de formación a T_0)

$G_0 = \Delta G_f + RT \ln \left[\frac{P}{P_0} \right]$

APÉNDICE A-4

DEFINICIONES USUALES EN MECÁNICA ESTADÍSTICA. TEORÍA DE FUERZASINTERMOLECULARES Y TEORÍA DE PERTURBACION.

- ENSAMBLE: Es el conjunto de un número muy grande de sistemas imaginados.
- SUBSISTEMA O CELDA: Porción del ensamble cuyas propiedades macroscópicas son las mismas que este.
- PROPIEDAD DINÁMICA: Que fluctúa en el tiempo.
- PROPIEDAD ESTÁTICA: Que es constante en el tiempo.
- PROBABILIDAD TERMODINÁMICA: Número total de posibles y diferentes arreglos de un total de k subsistemas o celdas y sus elementos N_i en el ensamble.
- DISTANCIA INTERMOLECULAR: Posición descrita por el vector r .
- ORIENTACIÓN RELATIVA: Posición descrita por los ángulos $(\theta_1, \theta_2, \phi)$, o los vectores (ω_1, ω_2) .
- FUNCIÓN POTENCIAL DEL PAR INTERMOLECULAR : Función energía potencial resultante de la interacción entre 2 partículas.
- INTERACCIÓN ENTRE PARES: Interacción de 2 partículas.
- INTERACCIÓN ENTRE TRIPLETES: Interacción de 3 partículas.

-INTERACCIÓN ENTRE MULTICUERPOS: Interacción de n partículas.

-ADITIVIDAD DE PARES: El cálculo de la energía potencial intermolecular total U_r en serie es truncado en el primer término, o sea:

$$U_r = \sum_{i,j} U(r_{ij})$$

Es decir, es la suma de todos los pares posibles únicamente.

-INTERACCIONES DE CORTO ALCANCE: Interacciones en un intervalo de separación intermolecular pequeño.

-INTERACCIONES DE LARGO ALCANCE: Interacciones en un intervalo de separación intermolecular grande.

-POLINOMIOS DE Legendre O ESFÉRICOS ARMÓNICOS: Son funciones analíticas útiles que se emplean para la manipulación de los ángulos de orientación.

-SITIOS DE INTERACCIÓN: Es un tratamiento para moléculas no esféricas, basado en interacciones de entre los núcleos de los átomos de las moléculas.

-POTENCIAL ESFÉRICO: Potencial intermolecular entre partículas esféricas y por tanto es función solamente de la separación intermolecular.

-POTENCIAL NO ESFÉRICO: Potencial intermolecular entre partículas no esféricas, y es por tanto función de la separación intermolecular como de la orientación relativa.

-ENERGÍA INTERMOLECULAR DE PRIMER ORDEN: Energía intermolecular generada por fuerzas meramente electrostáticas y/o multipolares.

-ENERGÍA INTERMOLECULAR DE SEGUNDO ORDEN: Energía intermolecular que surge de la distorsión de nubes electrónicas, dentro de estas se encuentran las fuerzas de dispersión o de London, y las de inducción.

-LATTICE O RED: Malla cristalina infinita en la cual N moléculas fijas están restringidas a L sitios totales regularmente ordenados en la red.

-DISTANCIA ENTRE VECINOS MÁS CERCANOS: En el LATTICE, es la distancia en la cual 2 moléculas cuyos sitios en la red están más próximos.

-NÚMERO DE COORDINACIÓN: Corresponde al número total de moléculas vecinas más cercanas a una molécula en la red, también se denomina ESFERA DE COORDINACIÓN.

-FUNCIÓN RADIAL DE DISTRIBUCIÓN: Describe la probabilidad de encontrar una molécula a una distancia r de una molécula central de referencia.

-REGIÓN BÁSICA: En los estudios de simulación, se considera como una región dentro de la cual interactúan N moléculas. Esta es rodeada de réplicas idénticas a sí misma llamadas imágenes.

-IMAGEN MÍNIMA O IMAGEN DE LA DISTANCIA MÁS CERCANA: En los estudios de simulación, se supone una molécula dada ; para interactuar solo con aquella imagen periódica de otra molécula ; que está más cercana a i .

-DUMBBELL: Esferocilindros achatados.

- POTENCIAL DE REFERENCIA: Así se llama dentro de la teoría de perturbación, a la parte repulsiva del potencial del par intermolecular, sus propiedades deben ser bien conocidas.

- POTENCIAL PERTURBATIVO: Es llamada así la parte atractiva del potencial del par intermolecular, es considerado como una perturbación sobre el sistema de referencia.

- CAMPO ISOTRÓPICO: Corresponde a un potencial perturbativo homogéneo y uniforme, se genera por fuerzas atractivas de dispersión.

- CAMPO ANISOTRÓPICO: Por el contrario, se origina por un campo no homogéneo, ni uniforme, y se genera por fuerzas de atracción electrostáticas y/o multipolares.

- TÉRMINO DE REFERENCIA: En la expansión perturbativa sobre la energía libre de HELMHOLTZ, el primer término A_0 , se conoce como término de referencia.

- TÉRMINO DE CAMPO MEDIO: Así se denomina al segundo término A_1 . Este releja el efecto del campo medio generado por el potencial perturbativo.

- TÉRMINOS DE FLUCTUACIÓN: Así son llamados el resto de los términos en la serie (A_2, A_3, \dots, A_n); estos reflejan los cambios en la estructura en el fluido debido a la presencia del potencial perturbativo.

- POTENCIAL REPULSIVO DURO: Es todo aquel cuya pendiente de la parte repulsiva es infinita.

-POTENCIAL REPULSIVO SUAVE: Es todo aquel cuya pendiente de la parte repulsiva es finita.

-FLUIDO CON UNA INTERACCIÓN DE HARD-CORE O CENTRO DURO: Es aquella interacción que tienen moléculas con un potencial repulsivo duro.

-FLUIDO CON UNA INTERACCIÓN DE SOFT-CORE O CENTRO SUAVE: Es aquella interacción que tienen moléculas con un potencial repulsivo suave.

-VOLUMEN EXCLUIDO: Es el volumen mínimo que ocupa un fluido, debido a que sus moléculas tienen un tamaño finito.

-VOLUMEN LIBRE: Volumen disponible al centro de masa de 1 molécula que se mueve en el sistema considerando fija la posición de las otras moléculas.

-PROPIEDAD CONFIGURACIONAL: Es la diferencia entre el valor de las propiedades reales y las ideales de un fluido, también llamadas residuales.

-GRADOS DE LIBERTAD INTERNOS: Son aquellos que dependen de las propiedades intrínsecas de la molécula, solo son función de la temperatura.

-GRADOS DE LIBERTAD EXTERNOS: Son aquellos que dependen de la presencia de otras moléculas, son función tanto de la temperatura como la densidad.

-SEGMENTO O MONÓMERO: Porción isométrica de una molécula de cadena.

-INTERACCIÓN SEGMENTAL: Cuando se trata la interacción de moléculas de cadena, es más apropiado tratarla como una interacción entre segmentos de cadena, que como entre moléculas.

-ROTOR ELEMENTAL: Es una molécula diatómica rígida con 2 grados de libertad de rotación.

-MODELO DE COMPOSICIÓN LOCAL: Tratamiento empleado para representar una mezcla binaria de especies distribuidas en una red "Quasicristalina", en el cual, una de las dos especies representa sitios vacíos, y la segunda representa moléculas, tal que la dependencia en la composición de la mezcla se transforma en la dependencia de la densidad del fluido puro.

SERIE DE TAYLOR.

Sea $F(X)$ definida como una serie de potencias:

$$F(X) = \sum_n C_n X^n = C_0 + C_1 X + C_2 X^2 + C_3 X^3 + \dots + C_n X^n$$

$F(X)$ es continua y tiene derivadas de todos los órdenes en el intervalo $(-R, R)$, y cuyo radio de convergencia está en $R > 0$.

Las derivadas sucesivas son entonces:

$$F(X)' = C_1 + 2nC_2 X + 3nC_3 X^2 + 4nC_4 X^3 + \dots + nC_n X^{(n-1)}$$

$$F(X)'' = 2nC_2 + 3 \cdot 2nC_3 X + 4 \cdot 3nC_4 X^2 + \dots + n(n-1)C_n X^{(n-2)}$$

ETC.

Si se fija $X=0$ (Variable independiente):

$$C_1 = \frac{F(0)'}{1!} ; \quad C_2 = \frac{F(0)''}{2!} ; \quad C_3 = \frac{F(0)'''}{3!}$$

$$\text{Y generalizando:} \quad C_n = \frac{F(0)^{(n)}}{n!}$$

De tal forma que se puede representar la serie de potencias como:

$$F(X) = \sum_n \left[\frac{F(0)^{(n)}}{n!} \right] X^n$$

Un caso especial es de la serie de Maclaurin, con un análisis similar al de la serie de Taylor pero alrededor de $X=0$:

$$F(x) = \sum_n C_n (x-a)^n$$

Que puede ser representada:

$$F(x) = \sum_n \left[\frac{F(a)^{(n)}}{n!} \right] (x-a)^n$$

Que si $a=0$ entonces la serie se reduce a la de Taylor.

GLOSARIO DE SUBINDICES, SIMBOLOS Y ABREVIATURAS.

Constantes generales:

k_B = Constante de Boltzmann; N_A = Número de Avogadro ; h = Constante de Planck

R = Constante universal de los gases. $n = 3.1415927$.

INTRODUCIDOS EN EL CAPITULO 1:

$E=U$ = Energía interna; Q = Calor; W = Trabajo; S = Entropía.

T = Temperatura; P = Presión; V = Volumen; H = Entalpia

G = Energía libre de Gibbs; λ = Energía libre de Helmholtz; μ = Potencial químico.

N = Número de moles; Z = Factor de compresibilidad.

Ω = Probabilidad termodinámica.

X = Propiedad dinámica; P_i = Probabilidad asociada; P_i^* = Valor más probable

β = Multiplicador indeterminado de Lagrange = $\frac{1}{k_B T}$

k = Número de subsistemas o celdas en el ensamble.

m = Número de estados diferentes posibles en el ensamble.

E_i = Energía interna total; N = Número total de partículas

Q = Función de partición.

Q_{kin} = Función de partición proveniente de la energía cinética traslacional.

I = Momento de inercia.

ν = Frecuencia característica de vibración.

s = Número de simetría.

Z^* = Integral configuracional.

λ = Longitud de onda de De Broglie = $\left[\frac{h^2}{(2\pi m k_B T)} \right]^{1/2}$; m = Masa molecular.

Γ_i = Función potencial intermolecular.

Suscritos :

irr = Irreversible; rev = Reversible

t_{trans} =Traslación; t_{rot} =Rotacional; t_{vib} =Vibracional; t_{int} =Interno.

i =Celda o subsistema i ; j =Edo. particular en el ensamble.

Otros símbolos:

δ =Diferencial inexacta; d =Diferencial exacta.

\int =Integral; $\langle \rangle$ =Promedio Σ = Suma

INTRODUCIDOS EN EL CAPITULO 2:

r =Distancia intermolecular

$U(r)$ = Energía potencial intermolecular; $F(r)$ =Fuerza intermolecular

U = Energía potencial intermolecular total.

σ =Distancia intermolecular a la que $U(r)=0$ (Potencial de LJ)

τ =Diámetro de colisión. (Potencial de pozo cuadrado)

τ^* =Diámetro de esfera dura. (Potencial de esfera dura)

R = Ancho del pozo reducido.

r_m =Valor de r donde $U(r)$ es mínima.

c =Valor mínimo de $U(r)$ o pozo de potencial.

μ =Momento dipolar (Debyes).

ϵ_0 = Permitividad en el vacío.

$\xi(\theta_1, \theta_2, \phi) = \xi(\omega_1, \omega_2)$ =Función de los ángulos de orientación relativa

$B(T)$ =Segundo coeficiente virial; $C(T)$ =Tercer coeficiente virial.

$\eta(T)$ =Viscosidad

V^* =Volumen característico; P^* =Presión característica

T^* =Temperatura característica

n =Densidad empacada reducida

ρ =Densidad de partícula = $\frac{N}{V}$

$$\tau = \frac{\pi^{1/2} \tau^*}{6} = 0.7405$$

P =Propiedad reducida en general (Y.T.E. p)

k_{ij} = Parámetro de interacción binaria

Abreviaturas y suscritos:

LJ=Lennard-Jones.

SW=Square-Well (Pozo cuadrado)

HS=Hard-Sphere (Esfera dura)

Introducidos en el capítulo 3:

$g(r)$ =RDF= Función radial de distribución.

$n(r)$ =Número de moléculas en el elemento de volumen V .

$n'(r)$ =Número de pares de moléculas en el elemento V .

$h(r)$ =Función total de correlación.

$c(r)$ =Función directa de correlación.

R, S, V = Radio medio de curvatura, Superficie y Volumen de 1 molécula.

l =Longitud centro a centro de 2 esferas duras (Dumbbell): $L=l/\sigma$

α = Constante Dumbbell.

$U_0(r)$ =Potencial de referencia.

$U_1(r)$ =Potencial de perturbación.

Γ =Intensidad de perturbación.

$$\frac{\psi}{2} = \text{CAMPO MEDIO.}$$

$g_0(r)$ =Función radial de distribución (RDF) del sistema de referencia (esfera dura).

A_1 =Término de campo medio: A_0 = Término de referencia.

A_2, \dots, A_n = Términos de fluctuación.

a, b = Constantes de la ecuación de van der Waals.

V_f =Volumen libre

nn = Distancia al vecino más cercano : L =Número de sitios en la red (Lattice)

$\rho =$ Densidad en la red $= \frac{N}{L}$

$ZN =$ Número de coordinación.

$C_n, \alpha_n, \beta_n, P_n =$ Constantes de la ecuación de Barker y Henderson para un fluido de pozo cuadrado.

$A_n =$ Constantes de la ecuación de Alder para un fluido de pozo cuadrado.

$d =$ Diámetro de esfera dura.

Abreviaturas:

MC=Simulación Monte Carlo.

RISM= Modelo de referencia de

MD=Simulación Molecular Dynamics.

interacción por sitios.

PY=Aproximación de Percus-Yevick.

VHD= Hard-dumbbell vibrante.

HNC=Aproximación Hypernetted chain.

MSA=Aproximación media esférica (Mean spherical approximation).

ORPA=Aproximación Optimized random phase.

OZ=Ornstein-Zernicke.

WCA= Teoría Weeks-Chandler-Andersen.

CS=Carnahan-Starling.

INTRODUCIDOS EN EL CAPÍTULO 4:

$P_{conf} =$ Propiedad configuracional en general (A_{conf} , E_{conf} , P_{conf} , ETC).

$q_{r, (int)} =$ Función de partición de rotación y vibración interna.

$q_{r, (ext)} =$ Función de partición de rotación y vibración externa.

$q_{rep} =$ Función de partición de repulsión.

$q_{atr} =$ Función de partición de atracción.

$r =$ Número de segmentos por molécula de cadena.

$3n =$ Grados de libertad totales por molécula con n átomos.

$3c =$ Grados de libertad externos de rotación y vibración por molécula.

$F(\rho) =$ Función de la densidad; $F(T) =$ Función de la temperatura.

Abreviaturas:

g. l. = Grados de libertad.

150

INTRODUCIDOS EN EL CAPITULO 5:

c= Energía característica por unidad de área.

qs= Área externa de superficie de 1 molécula.

cq= Energía característica por molécula de cadena.

o= Diámetro de segmento duro (en PHCT, SPHCT).

= Diámetro de segmento suave (en PSCT, GPSCT, PACT).

d= Diámetro de segmento duro (en PSCT, GPSCT, PACT).

V*= Volumen característico de centro duro (en PHCT, SPHCT).

= Volumen característico de centro suave (en PSCT, GPSCT, PACT).

Vd*= Volumen característico de centro duro (EN PSCT, GPSCT, PACT).

P. M. = M. W. = Peso molecular.

Nc= Número de coordinación.

ZK= Número de coordinación total en la red.

Y= F(\bar{r}) en la teoría SPHCT.

r'= Distancia intermolecular entre segmentos de cadena.

A₁= Constantes en la ecuación de perturbación de primer orden de LJ.

C₂= Constantes en la ecuación de perturbación de segundo orden de LJ.

ψ_{iso} = Campo isotrópico; ψ_{an} = Campo anisotrópico; ψ_T = Campo total.

μ = Momento dipolar (Debyes).

Q = Momento cuadrupolar (Buckinghams).

Ω = Momento octapolar (esu^3cm).

M = Momento multipolar (En general).

J(n) = Integral sobre RDF de 2 cuerpos anisotrópica.

K(XXX1YYY) = Integral sobre RDF de 3 cuerpos anisotrópica.

A_n, B_n, C_n, D_n, E_n, F_n = Constantes en las ecuaciones J y K.

F = Función generalizada de interpolación.

B_L = Contribución al 2do. coeficiente virial de fuerzas de atracción de L de dispersión.

Bani=Contribución al 2do. coeficiente virial de fuerzas multipolares o anisotrópicas.

Abreviaturas:

PHCT= Teoría de la cadena dura perturbada (Perturbed hard chain theory).

SPHCT= Teoría simplificada de la cadena dura perturbada (Simplified version of the perturbed hard chain theory).

PSCT= Teoría de la cadena suave perturbada (Perturbed soft chain theory).

GPSCT= Contribución de grupo a la cadena suave perturbada (Group contribution to the perturbed soft chain theory)

FACT= Teoría de la cadena anisotrópica perturbada (Perturbed anisotropic chain theory).

LLS= Teoría de Lee-Lombardo-Sandler.

Suscritos:

Tot= Total; av=Segundo virial; conf=Configuracional

id=Contribución ideal; rep=Contribución de fuerzas de repulsión

atr=Contribución de fuerzas de atracción

(1)L= Contribución de 1er. orden de Lennard-Jones.

(2)L= Contribución de 2do. orden de Lennard-Jones.

(2)ani= Contribución de 2do. orden anisotrópica.

(3)ani= Contribución de 3er. orden anisotrópica.

L= Contribución total de perturbación de Lennard-Jones.

ani= Contribución total de perturbación anisotrópica.

1= Especie 1.

ld= Baja densidad (Low density); hd= Alta densidad (High density)

INTRODUCIDOS EN EL CAPITULO 6:

CR= Grados de libertad rotacionales.

$$\eta = \frac{1}{n} = \frac{y}{\tau}$$

$$\frac{c}{Ks} = F(T) \text{ en COR.}$$

$$B_0, B_1, B_2 = \text{Constantes en la ecuación } \frac{c}{Ks}(T).$$

a, b, c, d = Constantes en la ecuación CCOR.

$$\frac{b}{4} = \text{Volumen de centro duro o excluido en la ecuación CCOR.}$$

T_c = Temperatura crítica; P_c = Presión crítica; ω = Factor acéntrico.

Z_c = Factor de compresibilidad crítico.

$$T_r = \text{Temperatura reducida} = \frac{T}{T_c}$$

A_1, A_2 = Parámetros polares en la ecuación CCOR.

y_1 = Fracción mol en la fase de vapor del componente 1.

x_1 = Fracción mol en la fase líquida del componente 1.

$$K = \frac{y_1}{x_1} = \text{Coeficiente K.}$$

Abreviaturas:

COR: Chain of rotators; CCOR: Cubic chain of rotators.

Susritos:

db=Dumbbell

APENDICE A-7: GRAFICAS COMPARATIVAS ENTRE LAS ECUACIONES DE ESTADO.

Los puntos representan valores experimentales, y las líneas continuas son calculadas con la ecuación de estado correspondiente.

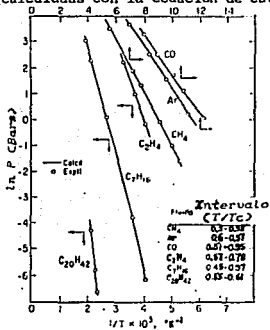


FIGURA 5: 6 Substancias no polares representadas por PHCT

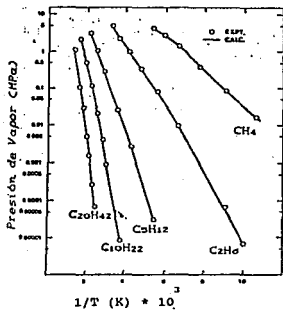


FIGURA 2: n-alkanos representados por SPHCT

GRAFICAS DE PRESION DE VAPOR.

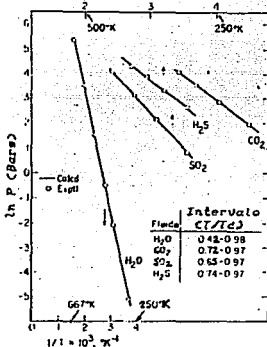
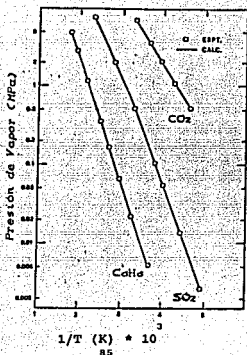
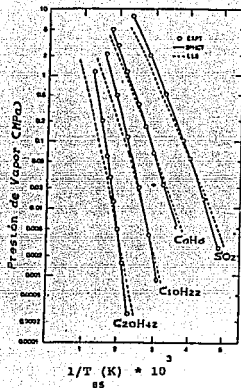


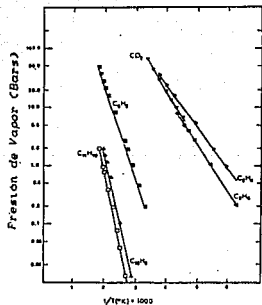
FIGURA 4: Substancias polares representadas por PHCT.



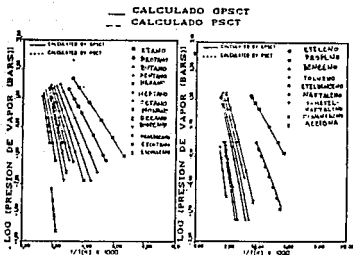
85
FIGURA 3: 3 fluidos polares representados por SPHCT.



85-A
FIGURA 4: Comparación entre las ecuaciones SPHCT y LLS para varios fluidos.



86
FIGURA 2: Varios hidrocarburos y bióxido de carbono representados por PACT



87
FIGURA 3: Otros Hidrocarburos

FIGURAS 2 y 3: Comparación entre las ecuaciones PSCT y GPST.

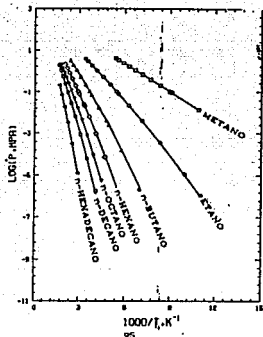


FIGURA 4: Parafinas representadas por CCOR.

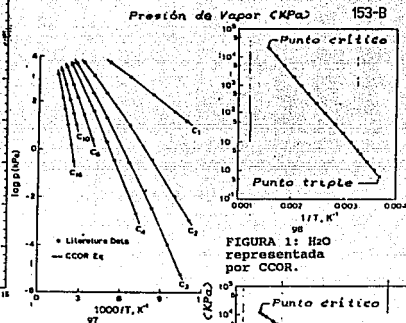


FIGURA 5: Parafinas representadas por CCOR.

GRAFICAS DE VOLUMEN LIQUIDO SATURADO.

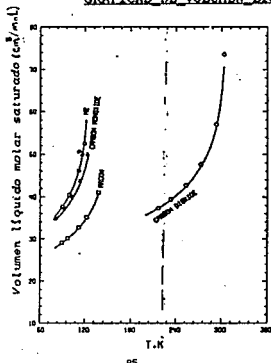


FIGURA 5: Varios gases representados por CCOR.

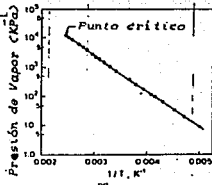


FIGURA 2: NH3 representado-CCOR.

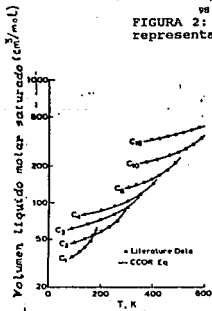
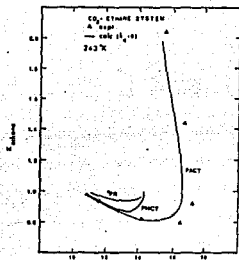
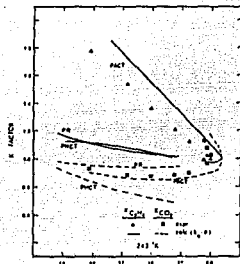


FIGURA 6: Parafinas representadas por CCOR.



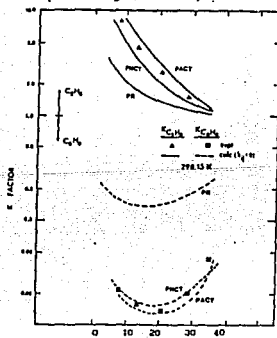
Presión (Bars).

FIGURA 8: Comparación entre las ecuaciones PHCT, PACT y PR para la mezcla bióxido de carbono-etano. (PR= Peng-Robinson).



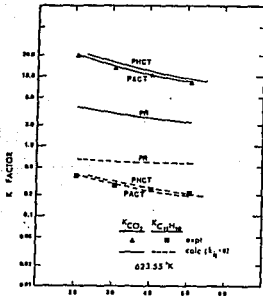
Presión (Bars).

FIGURA 9: Comparación entre las ecuaciones PHCT, PACT y PR para la mezcla etileno-bióxido de carbono.



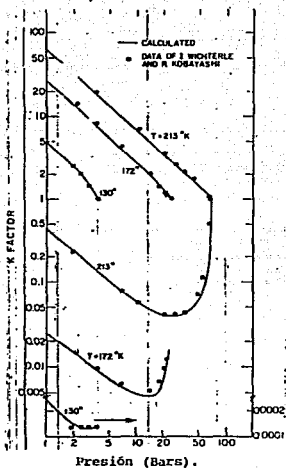
Presión (Bars).

FIGURA 10: Comparación entre las ecuaciones PHCT, PACT y PR para la mezcla etano-benceno

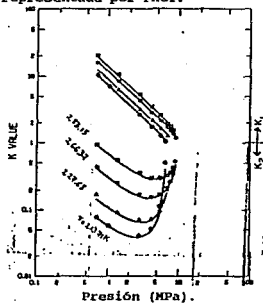


Presión (Bars).

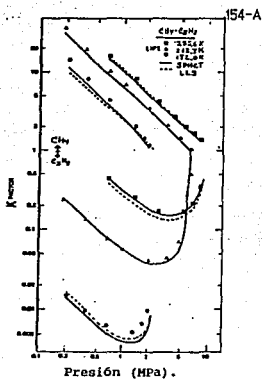
FIGURA 11: Comparación entre las ecuaciones PHCT, PACT y PR para la mezcla bióxido de carbono-1-metil-naftaleno.



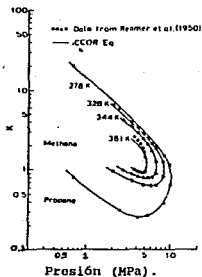
84
FIGURA 6: mezcla metano-propano representada por PHCT.



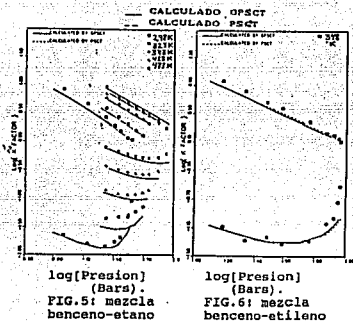
95
FIGURA 8: mezcla metano-propano representada por COR



85
FIGURA 5: comparación entre las ecuaciones LLS y SPHCT para la mezcla metano-propano.



97
FIGURA 15: mezcla metano-propano representada por CCOR.



87
 FIGURAS 5 y 6: Comparación de las ecuaciones GPST y PSCT.

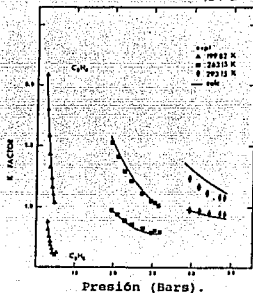
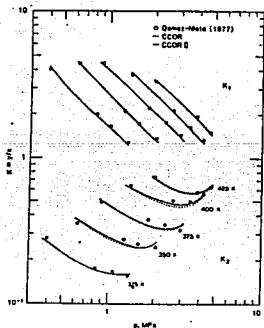


FIGURA 6: mezcla etileno-etano representada por PACT.



100
 FIGURA 4: Comparación de las ecuaciones CCOR y CCOR II para la mezcla binaria propano-acetona.

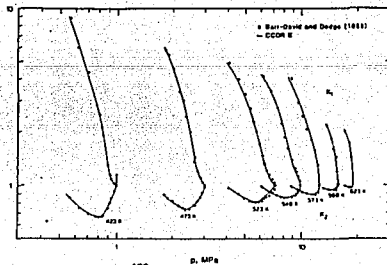


FIGURA 5: mezcla etanol-agua representada por CCOR II.

APENDICE A-8

BIBLIOGRAFIA.

A.-CASTELLAN,G.W.

"FISICOQUIMICA"

FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO, S.A.(1976).

B.-SANDLER,S.I.

"TERMODINAMICA EN LA INGENIERIA QUIMICA"

NUEVA EDITORIAL INTERAMERICANA,S.A. DE C.V.(1980).

C.-DIAZ,MATEO

"TERMODINAMICA ESTADISTICA"

EDITOTIAL ALAMBRA(1979).

D.-LEE,J.F.,SEARS,F.W.,TURCOTTE,D.L.

"STATISTICAL THERMODYNAMICS"

ADDISON WESLEY PUBLISHING CO.INC.2ND.ED.(1973).

E.-REED,T.M.,GUBBINS,K.E.

"APPLIED STATISTICAL MECHANICS"

N.Y. MC-GRAW HILL CO.(1973).

F.-HILL,T.L.

"AN INTRODUCTION TO STATISTICAL THERMODYNAMICS"

ADDISON-WESLEY PUBLISHING CO.INC.(1960).

G.-MC QUARRIE,D.A.

"STATISTICAL MECHANICS"

- H.-ROSE, M.E.
"ELEMENTARY THEORY OF ANGULAR MOMENTUM"
JOHN WILEY- SONS, N.Y. (1957).
- I.-PRIGOGINE, I.
"THE MOLECULAR THEORY OF SOLUTIONS"
INTERSCIENCE PUB, N.Y. (1957).
- J.-HIRCHFELDER, I.O., CURTIS, C.E, AND BIRD, R.B.
"MOLECULAR THEORY OF GASES AND LIQUIDS"
JOHN WILEY- SONS, N.Y. (1954).
- K.-PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N.
"MOLECULAR THERMODYNAMICS OF FLUID PHASE EQUILIBRIA"
PRENTICE-HALL (2ND. EDITION) (1986).
- L.-MAITLAND, G.C., RIGBY, M., SMITH, E.B., AND WAKEHAM, W.A.
"INTERMOLECULAR FORCES. THEIR ORIGIN AND DETERMINATION"
OXFORD, CLARENDON PRESS (1981).
- M.-GUBBINS, K.E., GRAY, C.G.
"STATISTICAL MECHANICS OF POLYATOMIC FLUIDS"
OXFORD, UNIVERSITY PRESS (1981).
CAP. 2
- N.-KITTEL, C.
"INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS"
JOHN WILEY- SONS, N.Y. (1971).
- O.-KLEIN, M.L. AND VENABLES, J.A.
"RARE GAS SOLIDS"
ACADEMIC PRESS LONDON, VOL. I (1976); VOL. II (1977).

P.-BARKER, J.A., HENDERSON, D.

"THEORIES OF LIQUIDS"

RJ10J1 (#17432)

MAY 15, 1972

PHYSICS (GENERAL).

Q.-BARKER, J.A., HENDERSON, D.

IN PHYSICAL CHEMISTRY-AN ADVANCED TREATISE, VOL. 8A , CHAP. 6.

EDITED BY: EYRING, D., HENDERSON, D. AND JOST, W.

ACADEMIC PRESS, N.Y. (1971).

R.-HANSON, J.P., AND MC DONALD, I.R.

"THEORY OF SIMPLE LIQUIDS"

ACADEMIC PRESS, LONDON (1976).

S.-BAXTER, R.J.

IN PHYSICAL CHEMISTRY-AN ADVANCED TREATISE, VOL. 8A , CHAP. 4.

EDITED BY: EYRING, D., HENDERSON, D. AND JOST, W.

ACADEMIC PRESS, N.Y. (1971).

T.-HENDERSON, D., LEONARD, P.J.

IN PHYSICAL CHEMISTRY-AN ADVANCED TREATISE, VOL. 8B , CHAP. 7.

EDITED BY: EYRING, D., HENDERSON, D. AND JOST, W.

ACADEMIC PRESS, N.Y. (1971).

U.-WATTS, R.O.

IN SPECIALIST PERIODICAL REPORT, STATISTICAL MECHANICS, VOL. 1, PAG. 1

EDITED BY SINGER, K. (CHEM.SOC.LONDON) (1973).

V.-MC DONALD, I.R.

IN SPECIALIST PERIODICAL REPORT, STATISTICAL MECHANICS, VOL. 1, PAG. 134

EDITED BY SINGER, K. (CHEM.SOC.LONDON) (1973).

W.-SMITH, W.R.

IN SPECIALIST PERIODICAL REPORT, STATISTICAL MECHANICS, VOL. 1, PAG. 71
EDITED BY SINGER, K. (CHEM. SOC. LONDON) (1973).

X.-BARKER, J. A., AND HENDERSON, D.

IN PROCEEDINGS OF THE FOURTH SYMPOSIUM ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES. PAG. 30
EDITED BY MOSZYNSKI (ASME, N.Y.) (1968).

Y.-EGELSTAFF, P. A., GRAY, C. G., AND GUBBINS, K. E.

IN MTP INTERNATIONAL REVIEW OF SCIENCE, PHYSICAL CHEMISTRY, SERIES 2
VOL. 2, PAG. 299
EDITED BY BUCKINGHAM, A. D. (BUTTERWORTHS, LONDON) (1975).

Z.-GRAY, C. G.

IN SPECIALIST PERIODICAL REPORT, STATISTICAL MECHANICS, VOL. 2, PAG. 300
EDITED BY SINGER, K. (CHEM. SOC. LONDON) (1975).

AA.-"THE PHYSICS OF SIMPLE LIQUIDS"

EDITED BY: TEMPERLEY, H. N. V., ROWLINSON, J. S., AND RUSHBROOKE, G. S.
NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM (1968).

AB.-DYMOND, J. H., AND SMITH, E. B.

"THE VIRIAL COEFFICIENTS OF GASES"
OXFORD, CLARENDON PRESS (1969).

AC.-GRAY, C. G., AND GUBBINS, K. E.

"THEORY OF MOLECULAR FLUIDS I. FUNDAMENTALS"
OXFORD, CLARENDON PRESS (1984).

APENDICE A-9

REFERENCIAS.

- 1.-LENNARD-JONES, J. E., PROC. ROY. SOC., A106; 441, 463 (1924).
- 2.-STOCKMAYER, W. H., J. CHEM. PHYS., 9, 938 (1941).
- 3.-SWEET, J. R., STEELE, W. A. J.
"STATISTICAL MECHANICS OF LINEAR MOLECULES I. POTENTIAL ENERGY FUNCTIONS"
J. CHEM. PHYS., 47, 3022 (1967).
- 4.-SWEET, J. R., STEELE, W. A. J.
"STATISTICAL MECHANICS OF LINEAR MOLECULES II. CORRELATION FUNCTIONS AND
SECOND VIRIAL COEFFICIENTS"
J. CHEM. PHYS., 47, 3029 (1967).
- 5.-CORNER, J., PROC. ROY. SOC., A192, 275 (1948).
- 6.-HAMMAN, S. D., LAMBERT, J. A., AUST. J. CHEM., 7, 1 (1954).
- 7.-DE ROCCO, A. G., HOOVER, W. G. J.
"SECOND VIRIAL COEFFICIENT FOR THE SPHERICAL SHELL POTENTIAL"
J. CHEM. PHYS., 36, 916 (1962).
- 8.-STORVICK, T. S., SPURLING, T. H., AND DE ROCCO, A. G.
"INTERMOLECULAR FORCES IN GLOBULAR MOLECULES IV. ADDITIVE THIRD VIRIAL
COEFFICIENTS AND QUADRUPOLE CORRECTIONS"
J. CHEM. PHYS., 46, 1498 (1967).
- 9.-FENDER, B. E. F., HALSEY, G. D. J.
"SECOND VIRIAL COEFFICIENTS OF ARGON, KRYPTON AND ARGON-KRYPTON MIXTURES
AT LOW TEMPERATURES"
J. CHEM. PHYS., 36, 1881 (1962).

10. -BYRNE, M.A., JONES, M.R., AND STAVELEY, L.A.K.,
TRANS. FARAD. SOC., 64, 1747 (1968).
11. -WEIR, R.D., WYNN JONES, I., ROWLINSON, J.S., SAVILLE, G.
TRANS. FARAD. SOC., 63, 1320 (1967).
12. -DAWE, R.A., SMITH, E.B.J.
"VISCOSITIES OF THE INERT GASES AT HIGH TEMPERATURES"
J. CHEM. PHYS., 52, 693 (1970).
13. -SISKA, P.E., PARSON, J.M., SCHAFER, T.P., AND LEE, Y.T.
"INTERMOLECULAR POTENTIALS FROM CROSSED BEAM DIFFERENTIAL ELASTIC
SCATTERING MEASUREMENTS III. He+He AND Ne+Ne"
J. CHEM. PHYS., 55, 5762 (1971).
14. -SISKA, P.E., PARSON, J.M., AND LEE, Y.T.
"INTERMOLECULAR POTENTIALS FROM CROSSED BEAM DIFFERENTIAL ELASTIC
SCATTERING MEASUREMENTS IV. Ar+Ar"
J. CHEM. PHYS., 56, 1511 (1972).
15. -TANAKA, Y., YOSHINO, K., FREEMAN, D.E.
"VACUUM ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF THE VANDER-WAALS MOLECULES Kr₂
AND ArKr"
J. CHEM. PHYS., 59, 5160 (1973).
16. -TANAKA, Y., YOSHINO, K.
"ABSORPTION SPECTRUM OF THE ARGON MOLECULES IN THE VACUUM-UV REGION"
J. CHEM. PHYS., 53, 2012 (1970).
17. -MAITLAND, G.C., AND SMITH, E.B.J.
"THE INTERMOLECULAR PAIR POTENTIAL OF ARGON"
MOL. PHYS., 22, 861 (1971).

- 18.-COLBOURN, E. A., AND DOUGLAS, A. E.
"THE SPECTRUM AND GROUNDSTATE POTENTIAL CURVE OF Ar_2 "
J. CHEM. PHYS., 65, 1741 (1976).
- 19.-AXILROD, B. M., TELLER, E. J.
". INTERACTION OF THE VANDER-WAALS TYPE BETWEEN THREE ATOMS"
J. CHEM. PHYS., 11, 299 (1943).
- 20.-CORNER, J.
TRANS. FARAD. SOC., 35, 711 (1939).
- 21.-CORNER, J.
TRANS. FARAD. SOC., 44, 914 (1948).
- 22.-STREET, W. B., AND STAVELEY, L. A. K.
"EXPERIMENTAL STUDY OF THE EQUATION OF STATE OF LIQUID ARGON"
J. CHEM. PHYS., 50, 2302 (1969).
- 23.-CRAWFORD, R. K., AND DANIELS, W. B.
"EQUATION OF STATE MEASUREMENTS IN COMPRESSED ARGON"
J. CHEM. PHYS., 50, 3171 (1969).
- 24.-BARKER, J. A., AND HENDERSON, D.
"THEORIES OF LIQUIDS"
ANNU. REV. PHYS. CHEM., 23, 419 (1972).
- 25.-BARKER, J. A., AND HENDERSON, D.
"UNDERSTANDING THE STATES OF MATTER. WHAT IS LIQUID?"
REV. MOD. PHYS., 48, 587 (1976).

- 26.-METROPOLIS,N.,ROSENBLUTH,A.W.,ROSENBLUTH,M.N.,TELLER,A.H.,TELLER,E.
"EQUATION OF STATE CALCULATIONS BY FAST COMPUTING MACHINES"
J.CHEM.PHYS.,21,1087(1953).
- 27.-ALDER,B.J.,AND WAINWRIGHT,T.E.
"PHASE TRANSITION FOR A HARD SPHERE SYSTEM"
J.CHEM.PHYS.,27,1208(1957).
- 28.-ALDER,B.J.
"STUDIES IN MOLECULAR DYNAMICS I.GENERAL METHOD"
J.CHEM.PHYS.,31,459(1959).
- 29.-VERLET,L.
"COMPUTER "EXPERIMENTS" ON CLASSICAL FLUIDS I. THERMODYNAMICAL
PROPERTIES OF LENNARD-JONES MOLECULES"
PHYS.REV.,159,98(1967).
- 30.-HENDERSON,D.,ANNU.REV.PHYS.CHEM.,25,461(1974).
- 31.-KIRKWOOD,J.G.
"STATISTICAL MECHANICS OF FLUID MIXTURES"
J.CHEM.PHYS.,3,300(1935).
- 32.-ORNSTEIN,L.S.,AND ZERNIKE,P.
PROC.ACAD.SCI.AMSTERDAM.,17,793(1914).
- 33.-PERCUS,J.K.,AND YEVICK,G.J.
"ANALYSIS OF CLASSICAL STATISTICAL MECHANICS BY MEANS OF COLLECTIVE
COORDINATES"
PHYS.REV.,110,1(1958).

- 34.-WERTHEIM,M.S.
"EXACT SOLUTION OF THE PERCUS-YEVICK INTEGRAL EQUATION FOR HARD SPHERES"
PHYS.REV.LETT.,10,321(1963).
- 35.-WERTHEIM,M.S.
"ANALYTIC SOLUTION OF THE PERCUS-YEVICK EQUATION"
J.MATH.PHYS.5,643(1964).
- 36.-THIELE,E.
"EQUATION OF STATE FOR HARD SPHERES"
J.CHEM.PHYS.,39,474(1963).
- 37.-VAN LEEUWEN,J.M.J.,GROENEVELD,J.,AND DE BOER,J.
"NEW METHOD FOR THE CALCULATION OF THE PAIR CORRELATION FUNCTION I."
PHYSICA 25,792(1959).
- 38.-LEBOWITZ,J.L. AND PERCUS,J.K.
"MEAN SPHERICAL MODEL FOR LATTICE GASES WITH EXTENDED HARD-CORES AND
CONTINUUM FLUIDS"
PHYS.REV.,144,251(1966).
- 39.-ANDERSEN,H.C.,CHANDLER,D.
"MODE EXPANSION IN EQUILIBRIUM STATISTICAL MECHANICS I. GENERAL THEORY
AND APPLICATION TO THE CLASSIFIED ELECTRON GAS"
J.CHEM.PHYS.,53,547(1970).
- 40.-ANDERSEN,H.C.,CHANDLER,D.
"OPTIMIZED CLUSTER EXPANSION FOR CLASSICAL LIQUIDS I. GENERAL THEORY AND
VARIATIONAL FORMULATION OF THE MEAN SPHERICAL MODEL AND HARD SPHERE
PERCUS-YEVICK EQUATIONS"
J.CHEM.PHYS.,57,1918(1972)

- 41.-ANDERSEN,H.C.,CHANDLER,D., AND WEEKS,J.D.
"ROLES OF REPULSIVE AND ATTRACTIVE FORCES IN LIQUIDS: THE OPTIMIZED
RANDOM PHASE APPROXIMATION"
J.CHEM.PHYS.,56,3812(1972).
- 42.-YVON,J.,ACTUALITIES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES;VOL.203,1935.
- 43.-BOGOLIUBOV,N.N.,J.PHYS(MOSCOW),10,256(1946).
- 44.-BORN,M.,AND GREEN,H.S.,PROC.ROY.SOC.LONDON A188,10(1946).
- 45.-KIRKWOOD,J.G.,AND SALSBERG,Z.W.DISSCUSS.FARAD.SOC.,15,28(1953).
- 46.-CARNAHAN,N.F.,AND STARLING,K.E.
"EQUATION OF STATE FOR NONATTRACTING RIGID SPHERES"
J.CHEM.PHYS.,51,635(1969).
- 47.-CARNAHAN,N.F.,AND STARLING,K.E.
"INTERMOLECULAR REPULSIONS AND THE EQUATION OF STATE FOR FLUIDS"
AICHE J.,18,1184(1972).
- 48.-GIBBONS,R.M.
"THE SCALED PARTICLE THEORY FOR PARTICLES OF ARBITRARY SHAPE"
MOL.PHYS.,17,81(1969).
- 49.-GIBBONS,R.M.
"THE SCALED PARTICLE THEORY FOR MIXTURES OF HARD CONVEX MOLECULES"
MOL.PHYS.,18,809(1970).
- 50.-BOUBLIK,T.
"STATISTICAL THERMODYNAMICS OF CONVEX MOLECULE FLUIDS"
MOL.PHYS.,27,1415(1974).

- 51.-BOUBLIK, T.
"HARD CONVEX BODY EQUATION OF STATE"
J.CHEM.PHYS., 63, 4084 (1975).
- 52.-BOUBLIK, T., AND NEZBEDA, I.
"EQUATION OF STATE FOR HARD DUMBBELLS"
CHEM.PHYS.LETT., 46, 315 (1977).
- 53.-ZWANZIG, R.W.
"HIGH TEMPERATURE EQUATION OF STATE BY A PERTURBATION METHOD I. NONPOLAR GASES"
J.CHEM.PHYS., 22, 1420 (1954).
- 54.-KIRKWOOD, J.G.
"ORDER AND DISORDER IN BINARY SOLID SOLUTIONS"
J.CHEM.PHYS., 6, 70 (1938).
- 55.-ALDER, B.J., YOUNG, D.A., AND MARK, M.A.
"STUDIES IN MOLECULAR DYNAMICS X: CORRECTION TO THE ARGUMENTED VANDER-WAALS THEORY FOR SQUARE WELL FLUIDS"
J.CHEM.PHYS., 56, 3013 (1972).
- 56.-BARKER, J.A., HENDERSON, D.
"PERTURBATION THEORY AND EQUATION OF STATE FOR FLUIDS II. A SUCCESSFUL THEORY OF LIQUIDS"
J.CHEM.PHYS., 47, 4714 (1967).
- 57.-LEVESQUE, D., AND VERLET, L.
"PERTURBATION THEORY AND EQUATION OF STATE FOR FLUIDS"
PHYS.REV., 182, 307 (1969).

- 58.-ELLIOT JR., J. R., DAUBERT, T. E.
"THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HARD SPHERE DIAMETER"
FLUID PHASE EQUILIBRIA 31, 153 (1986).
- 59.-MANSOORI, G. A., AND CANFIELD, F. B.
"VARIATIONAL APPROACH TO THE EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS PROPERTIES OF
SIMPLE LIQUIDS I"
J. CHEM. PHYS., 51, 4958 (1969).
- 60.-MANSOORI, G. A., AND CANFIELD, F. B.
"INEQUALITIES FOR THE HELMHOLTZ FREE ENERGY"
J. CHEM. PHYS., 53, 1618 (1970).
- 61.-RASAI AH, J. C., AND STELL, G.
"UPPER BOUNDS ON FREE ENERGIES IN TERMS OF HARD SPHERE RESULTS"
MOL. PHYS., 18, 249 (1970).
- 62.-RASAI AH, J. C., AND STELL, G.
CHEM. PHYS. LETT., 4, 651 (1970).
- 63.-ANDERSEN, H. C., CHANDLER, D., AND WEEKS, J. D.
"EQUILIBRIUM STRUCTURE OF SIMPLE LIQUIDS"
PHYS. REV. LETT., 25, 149 (1970).
- 64.-ANDERSEN, H. C., CHANDLER, D., AND WEEKS, J. D.
"ROLES OF REPULSIVE FORCES IN DETERMINING THE EQUILIBRIUM STRUCTURE OF
SIMPLE LIQUIDS"
J. CHEM. PHYS., 54, 5237 (1971).

- 65.-ANDERSEN,H.C.,CHANDLER,D., AND WEEKS,J.D.
"PERTURBATION THEORY AND THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SIMPLE LIQUIDS"
J.CHEM.PHYS.,55,5422(1971).
- 66.-GUBBINS,K.E.,GRAY,C.G.
"PERTURBATION THEORY FOR THE ANGULAR PAIR CORRELATION FUNCTION IN
MOLECULAR FLUIDS"
MOL.PHYS.,23,187(1972).
- 67.-ROWLINSON, J.S.
"THE STATISTICAL MECHANICS OF SYSTEMS WITH STEEP INTERMOLECULAR
POTENTIALS"
MOL.PHYS.,8,107(1964).
- 68.-SANCHEZ,I.C.,AND LACOMBE,R.H.
"AN ELEMENTARY MOLECULAR THEORY OF CLASSICAL FLUIDS"
J.PHYS.CHEM.,80,2352(1976)
"STATISTICAL MECHANICS OF FLUID MIXTURES"
J.CHEM.PHYS.,80,2568(1976).
- 69.-SANCHEZ,I.C.,AND LACOMBE,R.H.
J.POLYM.SCI.,POLYM.LETT.ED.,15,71(1977).
- 70.-SANCHEZ,I.C.,AND LACOMBE,R.H.
MACROMOLECULES,11,1145(1978).
- 71.-VERA,J.H.,AND PRAUSNITZ,J.H.
"GENERALIZED VANDER-WAALS THEORY FOR DENSE FLUIDS"
CHEM.ENG.J.,3,1(1972).

72.-SANDLER,S.I.

"THE GENERALIZED VANDER-WAALS PARTITION FUNCTION I.BASIC THEORY"
FLUID PHASE EQUILIBRIA 19,233(1985).

73.-SANDLER,S.I.,LEE,K.H.,LOMBARDO,M.

"THE GENERALIZED VANDER-WAALS PARTITION FUNCTION II.APPLICATION TO THE
SQUARE-WELL FLUID"
FLUID PHASE EQUILIBRIA 21,177(1985).

74.-SANDLER,S.I.,AND PRAUSNITZ,J.M.

PROCEEDINGS OF THE JOINT CIESC-AICHE MEETING(BEIJING,CHINA,SEPT 1982).
1,49,(1982).

75.-ANDERSON,T.F.,AND PRAUSNITZ,J.M.

"COMPUTATIONAL METHODS FOR HIGH PRESSURE PHASE EQUILIBRIA AND OTHER
FLUID PHASE PROPERTIES USING A PARTITION FUNCTION"
IND.ENG.CHEM.PROC.DES.DEV.,19,1(1980).

76.-SCOTT,R.L.,AND VAN KONYENBURG,P.H.,DISCUSS.FARAD.SOC.,49,87(1970).

77.-FLORY,P.J.

"THERMODYNAMICS OF POLYMER SOLUTIONS"
DISCUSS.FARAD.SOC.,49,7(1970).

78.-PATTERSON,D.,MACROMOLECULES 2,672(1969).

79.-PATTERSON,D.,AND DELMAS,G.,DISCUSS.FARAD.SOC.,49,98(1970).

80.-FLORY, P.J., ORWOLL, R.A., AND VRIJ, A.

"STATISTICAL THERMODYNAMICS OF CHAIN MOLECULE LIQUIDS I. AN EQUATION OF STATE FOR NORMAL PARAFFIN HYDROCARBONS"

J. AM. CHEM. SOC., 86, 3507 (1964).

"STATISTICAL THERMODYNAMICS OF CHAIN MOLECULE LIQUIDS II. LIQUID MIXTURES OF NORMAL PARAFFIN HYDROCARBONS"

J. AM. CHEM. SOC., 86, 3515 (1964).

81.-FLORY, P.J.

"STATISTICAL THERMODYNAMICS OF LIQUID MIXTURES"

J. AM. CHEM. SOC., 87, 1833 (1965).

82.-FLORY, P.J., AND ORWOLL, R.A.

"EQUATION OF STATE PARAMETERS FOR NORMAL ALKANES. CORRELATION WITH CHAIN LENGTH"

J. AM. CHEM. SOC., 89, 6814 (1967)

"THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY MIXTURES OF n-ALKANES"

J. AM. CHEM. SOC., 89, 6822 (1967).

83.-BERET, S., AND PRAUSNITZ, J.M.

"PERTURBED HARD CHAIN THEORY. AN EQUATION OF STATE FOR FLUIDS CONTAINING SMALL AND LARGE MOLECULES"

AIChE J., 21, 1123 (1975).

84.-DONOHUE, M.D., AND PRAUSNITZ, J.M.

"PERTURBED HARD CHAIN THEORY FOR FLUID MIXTURES. THERMODYNAMIC PROPERTIES FOR MIXTURES IN NATURAL GAS AND PETROLEUM TECHNOLOGY"

AIChE J., 24, 849 (1978).

85.-KIM, Ch. H., VIMALCHAND, P., DONOHUE, M. D., AND SANDLER, S. I.

"LOCAL COMPOSITION MODEL FOR CHAINLIKE MOLECULES: A NEW SIMPLIFIED
VERSION OF THE PERTURBED HARD CHAIN THEORY"

AICHE J., 32, 1726 (1986).

86.-VIMALCHAND, P., AND DONOHUE, M. D.

"THERMODYNAMICS OF QUADRUPOLEAR MOLECULES: THE PERTURBED ANISOTROPIC
CHAIN THEORY"

IND. ENG. CHEM. FUNDAM., 24, 246 (1985).

87.-GIN, G., WALSH, J. M., AND DONOHUE, M. D.

"A GROUP CONTRIBUTION FOR PREDICTING THERMODYNAMIC PROPERTIES WITH THE
PERTURBED-SOFT-CHAIN THEORY"

FLUID PHASE EQUILIBRIA 31, 123 (1986).

88.-COTTERMAN, R. L., SCHWARTZ, B. J., AND PRAUSNITZ, J. M.

"MOLECULAR THERMODYNAMICS FOR FLUIDS AT LOW AND HIGH DENSITIES"

AICHE J., 32, 1787 (1986).

89.-GUBBINS, K. E., AND TWU, C. H.

"THERMODYNAMICS OF POLYATOMIC FLUID MIXTURES"

CHEM. ENG. SCI., 33, 863 (1978).

90.-HENDERSON, D., IBM RESEARCH LABORATORY, SAN JOSE, CA, PERSONAL

COMMUNICATION (1982).

- 91.-SMITH,W.R.,HENDERSON,D.,AND BARKER,J.A.
"APPROXIMATE CALCULATION OF THE SECOND ORDER TERM IN THE PERTURBATION
THEORY OF FLUIDS"
J.CHEM.PHYS.,53,508(1970).
- 92.-STELL,G.,RASSIAH,J.C.,AND NARANG,H.
"THERMODYNAMIC PERTURBATION THEORY FOR SIMPLE POLAR FLUIDS II."
MOL.PHYS.,27,1393(1974).
- 93.-STOCKMAYER,J.
"SECOND VIRIAL COEFFICIENTS OF POLAR GASES"
J.CHEM.PHYS.,9,398(1941).
- 94.-BUCKINGHAM,A.D.,AND POPLER,J.A.
"THE STATISTICAL MECHANICS OF IMPERFECT POLAR GASES"
TRANS.FARAD.SOC.,51,1173(1955).
- 95.-CHIEN,C.H.,GREENKORN,R.A.,AND CHAO,K.C.
"CHAIN OF ROTATORS EQUATION OF STATE"
AICHE J.,29,560(1983).
- 96.-CHEN,S.,AND KREGLEWSKI,A.
BER BUNSENGES,81,1048(1977).
- 97.-KIM,H.,LIN,H.M.,AND CHAO,K.C.
"CUBIC CHAIN OF ROTATORS EQUATION OF STATE"
IND.ENG.CHEM.FUNDAM.,25,75(1986).
- 98.-GUO,T.H.,KIM,H.,LIN,H.M.,AND CHAO,K.C.
"CUBIC CHAIN OF ROTATORS EQUATION OF STATE 2.POLAR SUBSTANCES"
IND.ENG.CHEM.PROC.DES.DEV.,24,764(1985).

99.-GUO,T.H.,KIM,H.,LIN,H.M.,AND CHAO,K.C.

"CUBIC CHAIN OF ROTATORS EQUATION OF STATE 3.MIXTURES OF POLAR SUBSTANCES"

IND.ENG.CHEM.PROC.DES.DEV.,24,768(1985).

100.-LEET,W.A.,LIN,H.M.,AND CHAO,K.C.

"CUBIC CHAIN OF ROTATORS EQUATION OF STATE II FOR STRONGLY POLAR SUBSTANCES AND THEIR MIXTURES"

IND.ENG.CHEM.FUNDAM.,25,695(1986).

101.-PONCE RAMÍREZ,L., RENON,H.

"ANALYTICAL EQUATION FOR THE HELMHOLTZ FREE ENERGY OF A PURE FLUID, USING THE PERTURBATION THEORY AND A SQUARE WELL POTENTIAL"

J.CHEM.PHYS.,64,638(1976).

102.-LOWDEN,L.J., CHANDLER,D.

"THEORY OF INTERMOLECULAR PAIR CORRELATIONS FOR MOLECULAR LIQUIDS. APPLICATIONS TO THE LIQUIDS CARBON TETRACHLORIDE, CARBON DISULFIDE, CARBON DISELENIDE, AND BENZENE"

J.CHEM.PHYS.,61,5228(1974).

103.-CHAPELA,G.A., MARTINEZ CASAS,S.E.

"NUMERICAL SOLUTION OF RISM FOR HOMONUCLEAR VIBRATING HARD-DUMBELLS"

MOL.PHYS.,50,129(1983).

104.-CHAPELA,G.A., MARTINEZ CASAS,S.E.

"MOLECULAR DYNAMICS FOR DISCONTINUOUS POTENTIALS

I.GENERAL METHOD AND SIMULATION OF HARD POLYATOMIC MOLECULES"

MOL.PHYS.,53,139(1984).

105.-CHAPELA,G.A., MARTINEZ CASAS,S.E.

"MOLECULAR DYNAMICS FOR DISCONTINUOUS POTENTIALS
II.VIBRATING HARD DUMBELLS VERSUS HARD DUMBELLS"
MOL.PHYS.,59,1113(1986).

106.-PONCE RAMÍREZ,L., LIRA GALEANA,C.

"TERMODINÁMICA MOLECULAR DE MEZCLAS ASIMÉTRICAS"
CIENCIA 42,141(1991).

107.-PONCE RAMÍREZ,L., LOPEZ DE HARO,M., LIRA GALEANA,C.

"PHASE EQUILIBRIA IN ASYMETRIC MIXTURES"
REVISTA MEXICANA DE FÍSICA 37,SUP.1,S72(1991).

108.-PONCE RAMÍREZ,L., LIRA GALEANA,C., TAPIA MEDINA, C.

"APPLICATION OF THE SPHCT MODEL TO THE PREDICTION OF PHASE
EQUILIBRIA IN CO₂ -HYDROCARBON SYSTEMS"
FLUID-PHASE-EQUILIBRIA, 70,1(1991).