

00571



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EFFECTO DE LA POLIDISPERSION SOBRE LAS
PROPIEDADES DE UN FLUIDO DE ESFERAS
DURAS CONFINADO ENTRE PLACAS DURAS.

T E S I S

Que para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

p r e s e n t a

Q. ARTURO GUILLERMO RODRIGUEZ ROMERO

A S E S O R:

Dr. Pedro González Mozuelos



MEXICO, D. F.

FEBRERO DE 1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

En esta tesis se estudia el comportamiento de una mezcla fluida binaria. La mezcla se encuentra confinada entre superficies duras y lisas (sin estructura), formando el sistema. Dicho sistema se encuentra en equilibrio térmico y químico con un reservorio infinito constituido por la mezcla homogénea.

El estudio del sistema se lleva a cabo desde el punto de vista microscópico de la Termodinámica. El método utilizado para formular el tratamiento del problema es conocido como de los funcionales de la densidad. Dicho problema es resuelto en forma aproximada utilizando la expansión funcional de Taylor, a primera aproximación, para evaluar la función de correlación directa. El resultado es que el conjunto de ecuaciones que describen el sistema son del tipo Ornstein-Zernicke mas una cerradura del tipo Percus-Yevick. Las ecuaciones resultantes son resueltas utilizando el método numérico llamado de elemento finito.

De este estudio se desprenden las siguientes conclusiones:

- a) La conducta de la mezcla es determinada por las fuerzas de solvatación conforme la distancia entre las superficies disminuye.
- b) La conducta de la mezcla confinada tiende a ser semejante a la de la mezcla homogénea conforme la distancia entre las superficies aumenta.
- c) El efecto que produce la diferencia de tamaño de las partículas sobre las propiedades de la mezcla confinada puede describirse, fundamentalmente, como una pérdida de estructura de la mezcla fluida. Dicho efecto sobre la estructura de la mezcla confinada aumenta conforme aumenta la diferencia entre el tamaño de los componentes.

INDICE

PAGINA

INTRODUCCION - - - - -	1
CAPITULO I	
CONCEPTOS GENERALES - - - - -	6
INTRODUCCION - - - - -	6
I.A RELACION FUNDAMENTAL - - - - -	7
LOS FLUIDOS HOMOGENEOS - - - - -	7
LOS FLUIDOS INHOMOGENEOS - - - - -	9
LOS FUNCIONALES DE DENSIDAD - - - - -	10
LA MEZCLA FLUIDA MULTICOMPONENTE SUJETA A UN CAMPO -- EXTERNO - - - - -	11
LAS PROPIEDADES DE BULTO DE MEZCLAS FLUIDAS DE ESFERAS DURAS - - - - -	17
FUERZA ENTRE DOS PLACAS SEPARADAS POR UN FLUIDO - - - -	20
CAPITULO II	
CONSIDERACIONES Y METODOLOGIA - - - - -	22
INTRODUCCION - - - - -	22
EL MODELO - - - - -	22
EL SISTEMA DE COORDENADAS - - - - -	24
EL SISTEMA MONODISPERSO - - - - -	25
LA MEZCLA BINARIA - - - - -	27
EL METODO - - - - -	28

RESULTADOS ILUSTRATIVOS - - - - -	30
CAPITULO III	
EL EFECTO DE LA POLIDISPERSION - - - - -	39
INTRODUCCION - - - - -	39
EL EFECTO DE LA POLIDISPERSION - - - - -	39
DISCUSION - - - - -	41
CONCLUSIONES - - - - -	51
BIBLIOGRAFIA - - - - -	54

INTRODUCCION

El objetivo de esta tesis es el estudio del comportamiento de una mezcla fluida binaria, confinada entre superficies duras y lisas (sin estructura), en equilibrio termodinámico desde el punto de vista de la Termodinámica Estadística.

El interés por el estudio de los fluidos se ha incrementado, tanto desde el punto de vista teórico como experimental, en un intento por compaginar ambos intereses.

En la investigación de las propiedades de los fluidos se ha utilizado tradicionalmente a la Termodinámica, constituyendo ésta una magnífica herramienta. La Termodinámica puede desarrollarse desde dos puntos de vista: el enfoque macroscópico y el microscópico, existiendo interrelaciones entre ambos puntos de vista.

Por otra parte, el sistema en estudio puede clasificarse según el comportamiento de las variables que lo caracterizan:

a) *Homogéneo*: si a lo largo de su extensión las variables que lo describen no varían en cualquier punto del espacio.

b) *Inhomogéneo*: si a lo largo de su extensión algunas de las variables que lo describen varían de un punto a otro en el espacio.

Por las condiciones de confinamiento a que está sujeto el sistema estudiado, puede advertirse que la mezcla fluida confinada se encuentra en condiciones de inhomogeneidad. Por consiguiente,

se ha considerado adecuado adoptar el enfoque microscópico. Por otra parte, se ha admitido el carácter aproximado del análisis por conveniencia y simplicidad del cálculo.

El estudio actual de los fluidos, ya sea homogéneos o inhomogéneos, se realiza mediante lo que se ha dado en llamar las Teorías modernas de líquidos. A grandes rasgos dichas teorías proponen que, en principio, la descripción de los componentes del fluido debe llevarse a cabo desde el punto de vista microscópico y, en consecuencia, estadísticamente; por consiguiente el problema se transforma en saber como es afectado el comportamiento de una partícula por su ambiente inmediato. Dichos efectos son descritos en términos de conceptos tales como las *funciones de correlación*. La existencia de relaciones entre dichas funciones de correlación y funciones que caracterizan el estado del sistema puede estudiarse mediante una variedad de métodos, entre los que se incluye el llamado método de los *funcionales de la densidad*.

El análisis de las propiedades de los sistemas fluidos mediante la metodología de los funcionales de la densidad, ha probado ser uno de los más convenientes, poderosos y extensamente aplicados^{1,2}. En este ensayo se utiliza dicha metodología aplicándola al análisis de los fluidos confinados en equilibrio termodinámico. Como posteriormente se especificará, el modelo que se asumirá aquí es la simplificación de ciertas situaciones experimentales cuyos antecedentes se resumen a continuación.

Investigadores como Israelachvili^{3,4} y Christenson^{5,6} han hecho medidas experimentales de las fuerzas que se manifiestan entre dos placas de mica con un fluido en medio de ellas a medida que la distancia entre placas se vuelve de la magnitud del diámetro molecular, claramente un sistema inhomogéneo. Se les ha llamado a dichas fuerzas: *fuerzas estructurales* ó *fuerzas de solvatación*. Dichas medidas son de especial importancia en aplicaciones tales como la adhesión, la lubricación y la ciencia

de los coloides donde es costumbre considerar la fase líquida entre dos partículas interactuantes o superficies como un medio continuo (sin estructura).

El principal resultado de tales medidas ha sido que, aún en líquidos isotrópicos simples, la fuerza que mantiene a las placas separadas oscila de manera regular conforme la distancia entre ellas decrece. La amplitud de estas oscilaciones se incrementa conforme disminuye la distancia entre las placas. Dichos resultados han sugerido que la causa de tales oscilaciones se debe a la estructura molecular del fluido en la vecindad de las placas. Es decir, que existe una correlación entre oscilaciones en la magnitud de la fuerza y la variación en la densidad local del fluido conforme se acercan las placas.

Ha habido varios esfuerzos por explicar la conducta de fluidos no polares⁷⁻¹⁴ y de electrolitos¹⁵, confinados entre superficies, desde un punto de vista teórico. Kjellander^{16,17} utilizando un procedimiento analítico y Somers y Davis¹⁸, usando un método de simulación tipo Monte Carlo, han tratado el problema del comportamiento de un componente puro, formado por esferas duras, en una hendidura estrecha. Como resultado, ellos proponen un mecanismo para explicar la configuración del fluido confinado conforme el ancho de la hendidura varía.

Sin embargo, a la fecha parece no haber antecedentes sobre trabajos teóricos orientados a tratar el problema del comportamiento de las fuerzas de solvatación, cuando el medio que separa a las placas es una mezcla polidispersa, aún cuando existe información experimental de algunos sistemas¹⁹.

El trabajo que a continuación se presenta puede considerarse un examen teórico y aproximado del comportamiento de una mezcla fluida modelo (esferas duras), confinada entre dos superficies duras y lisas (sin estructura), aplicando el punto de vista microscópico.

El contenido de la tesis ha sido dispuesto de la siguiente manera:

En el capítulo I se exponen los conceptos básicos que fundamentan las ideas empleadas en la elaboración del presente estudio así como el origen de las aproximaciones realizadas. El punto importante, en esta sección, es que el problema de la obtención de las propiedades de los fluidos inhomogéneos es formulado en términos de las funciones de correlación y, debido a la aproximación asumida, se requiere resolver una ecuación del tipo Ornstein-Zernicke para un sistema fluido multicomponente.

En el capítulo II se establece el modelo utilizado en el presente estudio el cual resulta ser un fluido multicomponente modelo, confinado entre placas consideradas sin estructura, en equilibrio termodinámico con un reservorio infinito constituido por el mismo fluido multicomponente, pero homogéneo, a la misma Temperatura y Volumen que el fluido confinado.

Posteriormente se establecen las consideraciones necesarias para deducir las ecuaciones aplicables tanto al sistema puro como a la mezcla confinada entre las superficies. A continuación, se especifica el procedimiento seguido para generar la información relativa al sistema de interés, tanto en el caso del fluido puro como en la mezcla. Finalmente se ilustrará, por medio de algunos gráficos, la clase de resultados que el programa de computación desarrollado puede ofrecer.

En el capítulo III se exponen los resultados que se consideran importantes para los fines de la presente tesis. Tales resultados se refieren al efecto de la diferencia de los diámetros de las partículas sobre las propiedades de la mezcla fluida confinada. Entre los cuales se pueden mencionar:

- 1) A grandes separaciones entre placas se observa que conforme aumenta la diferencia de tamaño de las partículas, disminuye la presión ante la pared.

2) A pequeñas separaciones entre placas se observa que conforme aumenta la diferencia de tamaño de las partículas, aumenta la presión ante la pared.

3) Dados los parámetros de mezcla correspondiente, el aumento en la diferencia de tamaño de las partículas produce una disminución en la amplitud de las oscilaciones, de la presión sobre la superficie a una longitud entre superficies determinada, en comparación con las que presenta el componente puro bajo los mismos parámetros.

4) Dados los parámetros de mezcla correspondiente, el aumento de la diferencia de tamaño de las partículas produce un desplazamiento en la posición de los mínimos y máximos, de la presión sobre la superficie a una longitud entre superficies determinada, en comparación con los que presenta el componente puro bajo los mismos parámetros.

En la discusión de los resultados del capítulo III se utilizarán los elementos expuestos en los anteriores capítulos, además del concepto de promedio de una propiedad, con el fin de formular explicaciones acordes con el fenómeno observado.

Para finalizar esta tesis, se dedica el último capítulo a la formulación de las conclusiones que se desprenden del estudio realizado y se hace una somera discusión acerca de los posibles avances en este tópico.

CAPITULO I

CONCEPTOS GENERALES

Introducción.

El estudio del estado fluido de la materia ha constituido un campo de constante interés para físicos, químicos, ingenieros e investigadores de campos afines. La aplicación de las propiedades de los fluidos, a los procesos tecnológicos, constituye un motivo suficiente para su investigación.

La Termodinámica, ha mostrado ser una valiosa herramienta en el estudio de las propiedades de los fluidos; tanto por la correlación de datos experimentales como por la construcción de modelos teóricos que facilitan la comprensión de su comportamiento. En la exposición a desarrollar se utilizan los recursos propios de la Termodinámica desde el punto de vista microscópico.

A continuación se presentan algunos conceptos básicos de la Termodinámica, que han sido considerados necesarios. El propósito es fundamentar las ideas empleadas en la elaboración del presente estudio.

La relación fundamental

El principal objetivo de la Termodinámica en el estudio de un sistema específico es determinar la RELACION FUNDAMENTAL DE LA TERMODINAMICA (R F T):

$$S = S(E, N, V), \quad (1.1)$$

en donde:

S = Entropía.

N = masa ó número de moles.

E = Energía.

V = Volumen.

Es posible mostrar que si se conoce, explícitamente, la R F T; entonces, es factible deducir el comportamiento del sistema en cualquier punto del espacio termodinámico (generado por la Energía, la Entropía, el Volumen y el número de moles de las especies contenidas en el sistema)²⁰. Es decir, toda la información relevante acerca del sistema estudiado está contenida en la R F T.

La especificación de dicha R F T puede llevarse a cabo haciendo diversos niveles de descripción, dependiendo del interés y la complejidad del proceso que se desea estudiar.

Los fluidos homogéneos.

Desde el punto de vista de la *Termodinámica clásica*, un sistema determinado puede describirse sin necesidad de distinguir la estructura fina del sistema bajo análisis. En consecuencia no es preciso recurrir a expresiones tales como "*interacciones moleculares*". Dicho enfoque se dice que es *macroscópico*. A este nivel, la descripción del sistema se efectúa en términos de sus propiedades observables (macroscópicas) y las interrelaciones entre ellas.

Sin embargo, para ciertos casos de interés el uso único de dicha descripción no es suficiente y demanda un examen más minucioso que puede llegar incluso al nivel de las relaciones entre las moléculas ó átomos. A la especificación del sistema en términos de las propiedades de dichas partículas y sus interrelaciones, normalmente se le conoce como la descripción *microscópica*.

La Termodinámica permite obtener información acerca de las propiedades observables de un sistema a partir de información generada por la descripción microscópica. Esto constituye una poderosa herramienta en el estudio y explicación de fenómenos que la descripción macroscópica no podría efectuar con su metodología.

Cuando en un sistema las propiedades que lo describen permanecen invariables en toda su extensión espacial, entonces, se dice que el sistema es *homogéneo*, en caso contrario el sistema es *inhomogéneo*. La formación de un sistema homogéneo se debe, principalmente, a la ausencia de campos externos que induzcan al sistema a variar sus propiedades en el espacio cuando éste alcanza la condición de equilibrio termodinámico. La especificación de un sistema homogéneo se efectúa mediante la R F T :

$$S = S_h(E, N, V), \quad (1.2)$$

en donde el subíndice *h* se refiere a que el sistema es homogéneo.

Las relaciones de equilibrio para el sistema homogéneo pueden ser deducidas de la ecuación (1.2) (la ecuación fundamental aplicada a sistemas homogéneos) y, en consecuencia, la información relevante sobre cualquier proceso reversible que pueda ocurrir en tal sistema es completamente accesible si la forma funcional representada por la función S_h ha sido determinada.

Los fluidos inhomogéneos.

Cuando en un sistema determinado se imponen campos externos, éstos inducen variaciones espaciales en algunas de las propiedades que caracterizan dicho sistema. A tales sistemas se le designan como *inhomogéneos*. Algunos sistemas, en donde estas inhomogeneidades no son severas, pueden ser adecuadamente examinados utilizando un esquema de aproximación que se ha dado en llamar: *el enfoque local de la Termodinámica*. Desde el punto de vista del enfoque local de la termodinámica, la descripción de dichos sistemas se efectúa dividiendo al sistema total en c celdas o subsistemas y asignando a cada una de ellas los parámetros: $E_{\text{local}}^{(r)}$, $N^{(r)}$ y ΔV , en donde:

$$E_{\text{local}}^{(r)} = E^{(r)} - N^{(r)} \psi^{(r)}$$

$E^{(r)}$, es la energía total de la r -ésima celda.

$\psi^{(r)}$, es el potencial externo impuesto en la r -ésima celda.

$N^{(r)}$, es el número de partículas en la r -ésima celda.

ΔV , es el volumen de las celdas.

La Entropía total del sistema es la suma de la Entropía de cada una de las celdas:

$$S = \sum_{r=1}^c S_h(E_{\text{local}}^{(r)}, N^{(r)}, \Delta V), \quad (I.3)$$

en donde el subíndice h indica que el r -ésimo subsistema es considerado homogéneo.

La expresión (I.3), en el contexto de la aproximación local de la termodinámica, es considerada válida mientras sean aplicables las siguientes suposiciones:

1) La Entropía del sistema es la suma de la Entropía de cada

una de las celdas.

2) La Entropía (y de aquí también los parámetros intensivos) de la r -ésima celda, depende solamente de las variables $E^{(r)}$ y $N^{(r)}$ de esa celda y no de las variables extensivas de las celdas vecinas.

3) Cada subsistema, en la situación de inhomogeneidad, obedece la misma R F T que el sistema homogéneo en ausencia de campo externo. Es decir, un sistema macroscópico compuesto de r subsistemas, macroscópicos a su vez, no necesariamente idénticos.

Cuando el sistema es francamente inhomogéneo la descripción local de la termodinámica dista de ser satisfactoria porque algunas de las hipótesis en que ésta se basa ya no son aplicables. Sin embargo el análisis puede ser generalizado si es modificado el conjunto de supuestos acerca del comportamiento del sistema. En este sentido, es posible llevar a cabo un tratamiento más detallado utilizando métodos y procedimientos propios de la *Termodinámica Estadística*.

Los funcionales de densidad.

El punto de vista termodinámico estadístico consiste en reducir el volumen de las celdas hasta que todavía quepa un número de partículas estadísticamente significativo en cada una de ellas. Como resultado, las variaciones de propiedades extensivas a lo largo del sistema serán espacialmente continuas. Por otra parte, algunas propiedades macroscópicas del sistema, tal como la energía libre de Helmholtz, son dependientes de estas funciones espacialmente continuas constituyendo los llamados *Funcionales*. Un Funcional es una cantidad representativa de las propiedades de un sistema que se obtiene a partir de una función espacialmente continua (La variable v se llama *Funcional dependiente de la función* $y(x)$, lo cual se designa así: $v = v[y(x)]$, si a cada

función $y(x)$ de cierta clase de funciones $y(x)$ le corresponde un valor v , es decir, tiene la correspondencia: a la función $y(x)$ le corresponde el número v^{21} .

A continuación es mostrada una aplicación de las propiedades de dichos funcionales, en un sistema específico, con la intención de obtener la información relevante de dicho sistema.

La mezcla fluida multicomponente sujeta a un campo externo.

Considerese un sistema fluido formado por varios componentes cuyo número total de partículas es:

$$M = \sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n \int \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (I.4)$$

en donde:

- N_i , es el número de partículas de la i -ésima especie sujeto a un campo externo de magnitud $\psi_i(\mathbf{r})$.
- $\rho_i(\mathbf{r})$, es la función de distribución de densidad de la i -ésima especie en la mezcla, sujeta al campo externo $\psi_i(\mathbf{r})$.
- \mathbf{r} , es el vector de posición,
- n , es el número de especies.

sujeta a un campo externo de magnitud $\psi_i(\mathbf{r})$.

Es posible demostrar que si un sistema determinado es influenciado por un campo externo, éste induce una distribución de densidad que es única una vez que el sistema alcanza el estado de equilibrio²². Los parámetros que caracterizan al sistema, a su vez, también son dependientes de la distribución de densidad inducida por el campo externo, dichos parámetros son llamados

los Funcionales de la densidad.

Así, el Gran Potencial se escribe:

$$\Omega[\bar{\rho}] = \mathcal{F}[\bar{\rho}] - \sum_{i=1}^n \int u_i(\mathbf{r}) \rho_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.5)$$

en donde:

$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = (\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r}), \dots, \rho_i(\mathbf{r}))$, es el vector densidad de las especies que forman la mezcla.

$\mathcal{F}[\bar{\rho}]$, es el funcional Energía libre de Helmholtz.

$u_i(\mathbf{r}) = \mu_i - \psi_i(\mathbf{r})$.

μ_i , potencial químico de la i -ésima especie.

El funcional $\mathcal{F}[\bar{\rho}]$ incorpora las propiedades intrínsecas del sistema y es posible expresarlo como la contribución de un término *ideal* (es decir, que no toma en cuenta las interacciones moleculares) y la contribución debido a las desviaciones del comportamiento ideal:

$$\mathcal{F}[\bar{\rho}] = \mathcal{F}_{id}[\bar{\rho}] - \Phi[\bar{\rho}], \quad (1.6)$$

En la situación de equilibrio termodinámico el funcional definido en la ecuación (1.5) debe satisfacer el conjunto de condiciones extremales:

$$\frac{\delta \Omega[\bar{\rho}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1.7)$$

por consiguiente, sustituyendo la ecuación (1.6) en la ecuación (1.5), derivando funcionalmente y aplicando las condiciones (1.7) se obtiene que:

$$\rho_i(r) = z_i \exp(-\beta \psi_i(r)) \exp(c_i[\bar{\rho}; r]), \quad (1.8)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n$$

en donde:

$$z_i = \Lambda_i^{-3} \exp(\beta \mu_i), \quad \text{es llamada la fugacidad.}$$

$$\Lambda_i = \left[\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m_i} \right]^{1/2}, \quad \text{es la longitud de onda térmica de de Broglie de la } i\text{-ésima especie.}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad k_B = \text{constante de Boltzmann, } T = \text{temperatura.}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h = \text{es la constante de Planck.}$$

m_i , la masa de la partícula de la i -ésima especie.

$$c_i[\bar{\rho}; r] = \beta \frac{\delta \bar{\psi}[\bar{\rho}]}{\delta \rho_i(r)},$$

$$\beta \frac{\delta \bar{\psi}[\bar{\rho}]}{\delta \rho_i(r)} = \ln(\Lambda_i^{-3} \rho_i(r)).$$

Puede advertirse, en referencia a la ecuación (1.8), que $\beta^{-1} c_i[\bar{\rho}; r]$ juega el papel de un "potencial efectivo externo" causado por las interacciones entre las partículas. Si hubiera manera de describir independientemente la cantidad $c_i[\bar{\rho}; r]$; entonces, sería posible especificar $\rho_i(r)$ con exactitud. En general este no es el caso; pero es posible obtener una aproximación de la siguiente manera.

Considere la posibilidad de conocer la información de un

sistema inhomogéneo partiendo del conocimiento de la información de un sistema de referencia; por ejemplo, el sistema homogéneo. Entonces, solo sería necesario especificar las desviaciones que presentaría el sistema inhomogéneo respecto al sistema de referencia. Más exacta será la descripción del sistema inhomogéneo cuanto mejor sea la especificación de las desviaciones.

La expansión funcional de Taylor es acorde con la idea anteriormente bosquejada y lo más interesante del caso es que se puede limitar el grado de aproximación ya sea por así requerirlo o bien por falta de información de los términos superiores. Para un funcional cualquiera, $F(\bar{\rho};r)$, la expansión funcional de Taylor es²³:

$$F(\bar{\rho};r) = F(\bar{\rho};r) \Big|_{\bar{\rho}=\bar{\rho}_B} + \sum_{j=1}^n \int dr' \frac{\delta F(\bar{\rho};r)}{\delta \rho_j(r')} \Big|_{\bar{\rho}=\bar{\rho}_B} (\rho_j(r') - \rho_{B,j}) + \dots$$

.....(I.9)

Esta última ecuación implica la consideración de un sistema en equilibrio térmico y químico con un reservorio infinito de temperatura T y densidad uniforme $\rho_{B,i}$ para cada componente i . Es decir, el número de partículas de cada especie puede variar y lo que se mantiene fijo son los correspondientes potenciales químicos $\mu_{B,i}$.

Identificando a $F(\bar{\rho};r) = \exp(c_i(\bar{\rho};r))$ en (I.9), por ejemplo, obteniendo la primera derivada funcional seguida de su evaluación a $\bar{\rho} = \bar{\rho}_B$ y, finalmente, truncando la serie a primera aproximación (al primer término), da por resultado:

$$\frac{\rho_i(r)}{\rho_{B,i}} \exp(\beta\psi_i(r)) = 1 + \sum_{j=1}^n \int dr' \frac{\delta c_i(\bar{\rho};r)}{\delta \rho_j(r')} \Big|_B (\rho_j(r') - \rho_{B,j}),$$

$i = 1, 2, 3, 4, \dots, n,$ (I.10)

en donde:

$\rho_{B,i}$

es la densidad del i -ésimo componente en el sistema de referencia (Una mezcla fluida homogénea).

$\rho_i(r)$

es la función de distribución de densidad de la i -ésima especie, inducida por el potencial externo, $\psi_i(r)$, impuesto por la superficie.

Se puede demostrar que²²:

$$\left. \frac{\delta c_i[\bar{\rho}; r]}{\delta \rho_j(r')} \right|_B = c_{i,j}(|r - r'|) \Big|_B, \quad (I.11)$$

en donde:

$c_{i,j}(|r - r'|) \Big|_B$,

es la función de correlación directa para las especies i y j en el fluido homogéneo de referencia.

En la siguiente sección se hablará del cálculo de estas funciones.

Por conveniencia se introducen las siguientes definiciones:

$$\frac{\rho_i(r)}{\rho_{B,i}} = \epsilon_{v,i}(r) = h_{v,i}(r) + 1 \quad (I.12)$$

en donde:

$\epsilon_{v,i}(r)$,

es la distribución de densidad de la i -ésima especie en la mezcla fluida,

$h_{v,i}(r)$,

es la función de correlación total,

$\xi_{v,i}(r)$ tiene la siguiente propiedad:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \xi_{v,i}(r) \rightarrow 1 \quad \text{es decir} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \rho_i(r) \rightarrow \rho_{B,i}$$

Entonces la ecuación (I.10) puede reescribirse como:

$$\xi_{v,i}(r) \exp(\beta\psi_i(r)) = 1 + \sum_{j=1}^n \rho_{B,j} \int dr' c_{i,j}(|r-r'|) \Big|_B h_{v,j}(r')$$

$i = 1, 2, 3, 4, \dots, n, \quad \dots(I.13)$

Puede interpretarse a las funciones $h_{v,i}(r)$ como un cierto tipo de funciones de correlación total entre la fuente de campo externo, $\psi_i(r)$, y una partícula de especie i ²⁴. Esto induce a definir unas ciertas funciones, $c_{v,i}(r)$, mediante la ecuación:

$$h_{v,i}(r) = c_{v,i}(r) + \sum_{j=1}^n \rho_{B,j} \int dr' c_{i,j}(|r-r'|) \Big|_B h_{v,j}(r')$$

$i = 1, 2, 3, 4, \dots, n, \quad \dots(I.14)$

Estas $c_{v,i}(r)$ serian, por lo tanto, las funciones de correlación directa entre el campo externo y las partículas de la especie i ²⁴. La ecuación (I.14) es similar a la ecuación de Ornstein-Zernicke para las correlaciones entre las partículas en el bulto que se presenta en la siguiente sección. Las consideraciones físicas que están implícitas en ambas ecuaciones son las mismas.

Comparando (I.14) con (I.13) se encuentra que esta última corresponde a la aplicación de la aproximación tipo Percus-Yevick

$$c_{v,i}(r) = (h_{v,i}(r) + 1)(1 - \exp(\beta\psi_i(r))) \quad (I.15)$$

que es útil en los casos en que el potencial varía abruptamente sobre distancias muy cortas. Como este es precisamente el caso que interesa en el presente estudio, en adelante se considerará sólo la aplicación de las ecuaciones (I.14) junto con la cerradura (I.15) para determinar los perfiles de densidad local.

Las propiedades de bulto de mezclas fluidas de esferas duras.

Para resolver las ecuaciones (I.13) es necesario haber determinado previamente las funciones $c_{i,j}(|r - r'|)_B$. Estas últimas se calculan resolviendo las ecuaciones de Ornstein-Zernicke para el bulto (fluido homogéneo):

$$h_{i,j}(|r - r'|) = c_{i,j}(|r - r'|) + \sum_{k=1}^n \rho_{B,k} \int dr'' c_{i,k}(|r - r''|) h_{k,j}(|r'' - r|),$$

$i = 1, 2, 3, \dots$ (I.16)

junto con alguna cerradura. Para el tipo de sistema en cuestión la cerradura más conveniente es la de Percus-Yevick:

$$c_{i,j}(r) = (h_{i,j}(r) + 1)(1 - \exp(\beta u_{i,j}(r))) \quad (I.17)$$

Una mezcla fluida de esferas duras está definida por los potenciales de interacción:

$$u_{i,j}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{i,j} \\ 0 & r \geq \sigma_{i,j} \end{cases} \quad (I.18)$$

en donde:

$$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad (I.19)$$

σ_i , es el diámetro de la partícula de especie i .

Cuando se aplican estos potenciales a la cerradura (I.17) se encuentra que:

$$\begin{aligned} h_{i,j}(r) &= -1 & \text{para} & \quad r < \sigma_{i,j}, \\ c_{i,j}(r) &= 0 & \text{para} & \quad r \geq \sigma_{i,j}, \end{aligned} \quad \dots(I.20)$$

Lebowitz²⁵, Baxter²⁶ e Hiroike²⁷ han desarrollado, mediante diferentes métodos, soluciones analíticas para las funciones de correlación y la ecuación de estado para una mezcla homogénea de esferas duras dentro de la aproximación de Percus-Yevick. Lebowitz, por ejemplo, ha encontrado que la expresión de la función de correlación directa para varios componentes es:

$$-r c_{ii}(r) = \begin{cases} a_i r + b_i r^2 + d r^3 & r < \sigma_i \\ 0 & r \geq \sigma_i \end{cases} \quad i = 1, 2 \quad \dots(I.21)$$

$$-r c_{12}(r) = \begin{cases} a_1 r & r \leq \lambda_{21} \\ a_1 r + b x^2 + 4 \lambda_{21} d x^3 + d x^4 & \lambda_{21} \leq r \leq R_{21} \\ 0 & r > R_{21} \end{cases} \quad \dots(I.22)$$

en donde:

$$x = r - \lambda_{21},$$

$$\lambda_{21} = (\sigma_2 - \sigma_1)/2,$$

$$R_{21} = (\sigma_2 + \sigma_1)/2,$$

$$\sigma_2 > \sigma_1,$$

r, es la magnitud de la distancia intermolecular.

$$a_i = \frac{\partial [\beta p(\rho_1, \rho_2)]}{\partial \rho_i},$$

$$b_1 = -6 \left[\eta_1 \sigma_1^2 \epsilon_{11}^2(\sigma_1) + \eta_2 R_{21}^2 g_{12}^2(R_{21}) \right],$$

$$b = -6 \left[\eta_1 \sigma_1 \epsilon_{11}(\sigma_1) + \eta_2 \sigma_2 \epsilon_{22}(\sigma_2) \right] R_{21} \epsilon_{12}(R_{21}),$$

$$d = [\eta_1 \sigma_1 + \eta_2 \sigma_2] / 2,$$

y la presión en el fluido homogéneo:

$$\beta p = \left\{ (\rho_1 + \rho_2)[1 + \zeta + \zeta^2] - \frac{18}{\pi} \eta_1 \eta_2 \lambda_{21}^2 [(\sigma_1 + \sigma_2) + \sigma_1 \sigma_2 (\eta_1 \sigma_1^2 + \eta_2 \sigma_2^2)] \right\} (1 - \zeta)^{-3},$$

....(I.23)

además:

$$\epsilon_{11}(\sigma_1) = (1 + \zeta/2) - 3 \eta_2 \sigma_2^2 \lambda_{21} (1 - \zeta)^{-2},$$

$$\epsilon_{12}(R_{21}) = [\sigma_2 \epsilon_{11}(\sigma_1) + \sigma_1 \epsilon_{22}(\sigma_2)] / (2 R_{21}),$$

$$\zeta = \eta_1 \sigma_1^3 + \eta_2 \sigma_2^3,$$

$$\eta_i = \frac{\pi \rho_i}{6},$$

b_2 y $\epsilon_{22}(\sigma_2)$ son obtenidos de b_1 y $\epsilon_{11}(\sigma_1)$, intercambiando η_1 y σ_1 por η_2 y σ_2 .

Fuerza entre dos placas separadas por un fluido.

La fuerza ejercida, sobre una pared, por una mezcla fluida entre dos superficies se puede expresar de la siguiente manera¹:

$$F = -A \int_{\sigma/2}^{L-\sigma/2} \rho(z) \frac{d\psi(z)}{dz} dz, \quad (1.24)$$

en donde:

- A, es el área de las superficies,
- L, es la distancia entre las superficies.

En nuestro caso, el campo externo, impuesto por las paredes, se extiende a lo largo del espacio de la siguiente manera:

$$\psi(z) = \begin{cases} \infty & -\infty < z < \sigma/2 \\ 0 & \sigma/2 \leq z \leq L-\sigma/2 \\ \infty & L-\sigma/2 < z < \infty \end{cases} \quad (1.25)$$

Introduciendo la función auxiliar $\exp(\beta\psi(z))$ en la ecuación (1.24), ésta puede ser escrita así:

$$F = \frac{A}{\beta} \int_{\sigma/2}^{L-\sigma/2} \rho(z) \exp(\beta\psi(z)) \frac{d \exp(-\beta\psi(z))}{dz} dz, \quad (1.26)$$

al derivar la función exponencial, se observa que:

$$\frac{d \exp(-\beta\psi(z))}{dz} = \delta(z-\sigma/2) + \delta(z-(L-\sigma/2))$$

por la simetría del problema y tomando en cuenta los valores de la

derivada de la función exponencial, puede expresarse (I.26) como:

$$F = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{A}{\beta} \int_{\sigma/2-\epsilon}^{\sigma/2+\epsilon} \rho(z) \exp(\beta\psi(z)) \delta(z-\sigma/2) dz, \quad (I.27)$$

$\delta(z-\sigma/2)$ es identificada como la función delta de Dirac; así es que definiendo la presión a la superficie $p(0+) = F/A$ y, finalmente, evaluando la integral en (I.27), se obtiene:

$$\beta p(0+) = \rho(0+), \quad (I.28)$$

en donde:

$\rho(0+)$, es la densidad de contacto; es decir, el punto donde la separación partícula-pared es cero.

CAPITULO II

CONSIDERACIONES Y METODOLOGIA

Introducción.

A continuación se hacen las consideraciones necesarias para construir el modelo que será utilizado en la solución del problema a analizar. También se especifica el procedimiento seguido con el fin de obtener la información requerida. Finalmente se presentan algunos de los resultados, producidos por el programa de computación que fué realizado para el presente estudio, a manera de ilustración. La discusión de dichos resultados se llevará a cabo en el siguiente capítulo.

El modelo.

La primera suposición es que el fluido modelo estudiado en este trabajo está compuesto de esferas duras. Específicamente, dos componentes de diferente diámetro. Se ha propuesto trabajar con esferas duras porque, en principio, este tipo de modelos han sido ampliamente utilizados como fluidos de referencia, los cuales muestran las características físicas básicas de sistemas más

complejos²⁸. El análisis de mezclas fluidas confinadas puede extenderse a sistemas con más de dos especies (ver la ecuación I.13); pero se considerará, también, que el caso de una solución binaria comprende los rasgos característicos de este tipo de sistemas.

Se supone, además, que es posible aplicar la cerradura de Percus-Yevick. La decisión, por el uso de la cerradura de Percus-Yevick, se debe a que ésta ha mostrado funcionar adecuadamente en sistemas que se rigen por potenciales de corto alcance y en casos donde el potencial externo varía abruptamente^{10,29}, que resulta ser el caso del sistema que se estudiará.

El sistema, en cuestión, es ilustrado a continuación:

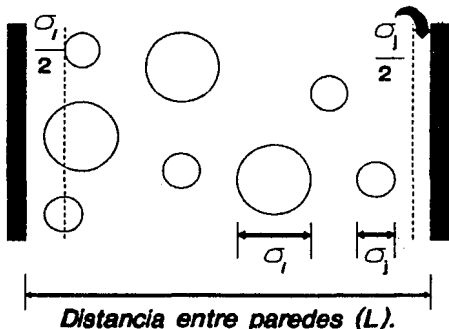


FIGURA II.1

El sistema de coordenadas.

El esquema del sistema, ilustrado en la figura II.1, representa a las paredes consideradas, las cuales imponen un campo de fuerza sobre el fluido que las mantiene separadas. La dirección del campo de fuerza impuesto es perpendicular a las superficies y de corto alcance. En el fluido mismo existen interacciones, entre las partículas, que dependen de la distancia mutua.

Es conveniente cambiar la apariencia de las ecuaciones tipo Ornstein-Zernicke, (I.14), expresada en coordenadas cartesianas a coordenadas más acordes con la simetría del sistema; como por ejemplo: z' , s y φ , las cuales son representadas a continuación:

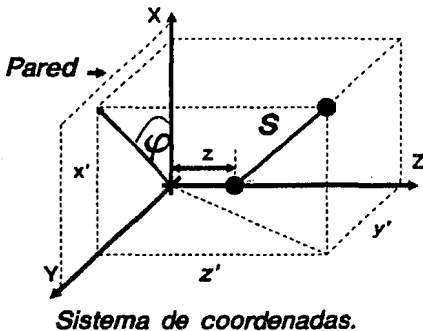


FIGURA II.2

en donde z es la distancia de la pared al punto r y define un plano paralelo al plano xy . Similarmente z' define un plano al punto r' . s es la distancia entre dos puntos de esos dos planos, los definidos por z y z' . Por tanto s tiene su valor mínimo cuando uno de los puntos perpendiculares a los planos.

La transformación de coordenadas define los límites de la nueva representación:

$$\begin{aligned} z' &\longrightarrow -\infty, \infty, \\ s &\longrightarrow s_{\min} = |z' - z|, \quad s_{\max} = \infty, \\ \varphi &\longrightarrow 0, 2\pi. \end{aligned}$$

En este sistema de coordenadas, las ecuaciones (I.14) se transforman en:

$$h_{v,i}(z) = c_{v,i}(z) + \sum_{j=1}^n \rho_{B,j} \int_{-\infty}^{\infty} h_{v,j}(z') dz' \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} ds s c_{ij}(s),$$

$$i = 1, 2, 3, 4, \dots, n, \quad \dots \text{(II.1)}$$

en donde $c_{ij}(s)$ está dada por las ecuaciones (I.21) o (I.22), según el caso. El conjunto de ecuaciones (II.1) resultan ser de importancia central en el presente estudio.

El sistema monodisperso.

La aplicación de las ecuaciones (II.1) a un sistema compuesto por dos superficies separadas por un fluido puro entre ellas, es mostrado a continuación:

Recordando el comportamiento del potencial impuesto por la superficie, (I.25), y evaluando las expresiones para las funciones de correlación partícula-pared de la relación de cerradura (I.15),

se tiene que:

$$\begin{aligned} h_v(z) &= -1 & -\infty < z < \sigma/2 \\ c_v(z) &= 0 & \sigma/2 \leq z \leq L - \sigma/2 \\ h_v(z) &= -1 & L - \sigma/2 < z < \infty \end{aligned} \quad (II.2)$$

y la ecuación resultante del sistema (II.1) puede expresarse así:

$$h_v(z) = 2\pi\rho_B \left[- \int_{-\infty}^{\sigma/2} F(|z'-z|) dz' + \int_{\sigma/2}^{L-\sigma/2} h_w(z') F(|z'-z|) dz' - \int_{L-\sigma/2}^{\infty} F(|z'-z|) dz' \right], \quad \dots(II.3)$$

en donde:

$$F(|z'-z|) = \int_{|z'-z|}^{\infty} ds \, s \, c(s), \quad (II.4)$$

la ecuación (II.3) puede reordenarse a la siguiente forma:

$$h_v(z) - 2\pi\rho_B \int_{\sigma/2}^{L-\sigma/2} h_w(z') F(|z'-z|) dz' = \omega(z), \quad (II.5)$$

en donde:

$$\omega(z) = 2\pi\rho_B \left[- \int_{-\infty}^{\sigma/2} F(|z'-z|) dz' - \int_{L-\sigma/2}^{\infty} F(|z'-z|) dz' \right],$$

La evaluación de (II.5) es directa una vez que pueda obtenerse $F(|z'-z|)$. Empleando la expresión para $c_{ii}(r)$, dada por

la ecuación (I.21), sustituyendo en (II.4) y finalmente integrando se obtiene la función deseada. Una vez obtenida $F(|z'-z|)$ se sustituye en (II.5), posteriormente se obtienen los términos de $\omega(z)$ por integración y, finalmente, estamos en posición de evaluar la función $h_v(z)$.

La mezcla binaria.

El potencial externo, (I.25), al que se ha sujeto el fluido puro es igualmente aplicable a cada uno de los componentes de la mezcla binaria; de esta manera el empleo de (II.1) en dicha solución binaria permite escribir el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$h_{v,1}(z) - 2\pi\rho_{B,1} \int_{\sigma_1/2}^{L-\sigma_1/2} h_{v,1}(z') F_{1,1}(|z-z'|) dz' -$$

$$2\pi\rho_{B,2} \int_{\sigma_2/2}^{L-\sigma_2/2} h_{v,2}(z') F_{1,2}(|z-z'|) dz' = \omega_1(z), \quad \dots(II.6a)$$

$$h_{v,2}(z) - 2\pi\rho_{B,2} \int_{\sigma_2/2}^{L-\sigma_2/2} h_{v,2}(z') F_{2,2}(|z-z'|) dz' -$$

$$2\pi\rho_{B,1} \int_{\sigma_1/2}^{L-\sigma_1/2} h_{v,1}(z') F_{1,2}(|z-z'|) dz' = \omega_2(z), \quad \dots(II.6b)$$

en donde:

$$\omega_i(z) = \sum_{j=1}^2 -2\pi\rho_{B,j} \left[\int_{-\infty}^{\sigma_j/2} F_{i,j}(|z-z'|) dz' + \int_{L-\sigma_j/2}^{\infty} F_{i,j}(|z-z'|) dz' \right]$$

$i = 1, 2, \dots$ (II.7)

$$F_{i,j}(|z'-z|) = \int_{|z'-z|}^{\infty} ds s c_{i,j}(s), \quad i, j = 1, 2 \quad \text{(II.8)}$$

y $c_{i,j}(s)$ esta dada por (I.21) o (I.22), según el valor de i y j .

La evaluación de (II.6) es análoga al caso del sistema monodisperso.

El método.

a) Sistema monodisperso.

El tratamiento del sistema monodisperso, se inicia con la solución de la ecuación (II.5) que, en principio, podría ser analítica; pero se ha optado por un recurso más inmediato que es la solución numérica. La literatura muestra que dicho recurso es frecuentemente utilizado y que los resultados obtenidos de esta manera son equiparables a los obtenidos por métodos de simulación por computadora más elaborados (Monte Carlo, Dinámica molecular)^{2,4,15,16,17,18}.

La solución numérica de (II.5) se lleva a cabo utilizando el método de elemento finito³⁰, el cual tiene como fundamento la aproximación de funciones continuas por un conjunto de vectores discretos. Usar el método de elemento finito permite transformar (II.5) de un problema de ecuaciones integrales a un problema de ecuaciones lineales algebraicas acopladas. La utilización de un programa de solución de sistemas de ecuaciones, finalmente ofrece los datos esperados.

El programa que resuelve la ecuación (II.5) da como resultado

el valor del perfil de distribución de densidad fluido-pared, $g_v(z)$, para valores escogidos de la coordenada z . La información que se necesita es el diámetro de la partícula, la densidad de bulto y la separación entre las superficies.

De los datos de perfil de densidad generados, para un conjunto de datos dados, puede seleccionarse el valor de contacto de la función de distribución de densidad que es denotado como $g_v(0^+)$. Recordar la discusión en la sección: Fuerza entre dos placas separadas por un fluido, del capítulo I.

Manteniendo constante el diámetro de la partícula y la densidad de bulto del fluido, se procede a generar la gráfica de la variación de la densidad de contacto como función de la separación entre las placas, que de acuerdo con la ecuación (I.28) es equivalente a determinar la fuerza por unidad de área que experimentan las paredes en relación a la separación entre ellas.

Cambiando un factor a la vez, es posible determinar la influencia sobre el perfil de distribución de la densidad, debido a la variación del diámetro de la partícula o la densidad de bulto del fluido.

b) Mezcla binaria.

Cuando el sistema está constituido por dos componentes, hay que resolver el conjunto de ecuaciones acopladas (II.6). Se puede suponer que las consideraciones hechas para el caso del sistema monodisperso también son aplicables al caso de mezclas, dando como resultado un sistema de ecuaciones acopladas cuya dimensión es dos veces mayor que la del sistema de ecuaciones para un fluido puro.

El programa que resuelve el sistema de ecuaciones acopladas, para una mezcla binaria, da como información resultante el perfil de distribución de densidad, $g_{v,i}(z)$, para cada componente y la presión de bulto en la mezcla. La información que se necesita son los diámetros de cada una de las partículas, la densidad de bulto de cada uno de los componentes, además de la distancia entre las superficies. Puede observarse la presencia de dos nuevos factores que influyen en la conducta de la mezcla: La composición, a través

de la diferencia en la densidad de bulto de los componentes en la mezcla y la diferencia de los diámetros de las partículas.

Esto permite la generación de gráficas de densidad de contacto en función de la distancia entre paredes tanto para los componentes individuales como para la mezcla. Esto equivale a representar la variación de la presión superficial en función de la separación entre las placas (ver (I.28)).

La extensión de la ecuación (I.28) a la mezcla fluida es inmediata:

$$\beta P_{\text{Mezcla}} = \rho_{B,1} \xi_{v,1}(0+) + \rho_{B,2} \xi_{v,2}(0+) \quad (\text{II.9})$$

La generación de las gráficas que registran la influencia de cada uno de los factores de que depende la mezcla fluida puede llevarse a cabo inmediatamente. El procedimiento es mantener las restricciones apropiadas y dejar que varíe el factor de interés. Dichas gráficas forman el material de trabajo que estará sujeto a discusión en el próximo capítulo.

Resultados ilustrativos.

A continuación se mostrarán algunos resultados típicos que pueden ser obtenidos utilizando el procedimiento descrito en la sección anterior. La presencia de dichos resultados, en esta sección, tiene la intención de hacer algunas observaciones sobre el comportamiento de los perfiles de distribución de densidad por la variación de algún factor. Los valores de los parámetros que se muestran en las gráficas están referidos a los de una esfera dura hipotética de diámetro $\sigma^* = 1$. Es decir:

$$\rho_i = \frac{\rho_i^*}{(\sigma^*)^3} \quad \sigma_i = \frac{\sigma_i^*}{\sigma^*} \quad L = \frac{L^*}{\sigma^*} \quad z = \frac{z^*}{\sigma^*}$$

en donde ρ_1^* , σ_1^* , L^* y z^* son los valores reales; mientras que ρ_1 , σ_1 , L y z son los valores escalados que se manejan en las siguientes gráficas y operaciones. Por ejemplo: si $\rho_1^* = 0.8$ (σ^*)², $\sigma_1^* = 0.3 \sigma^*$, $L^* = 10 \sigma^*$ y $z^* = 3 \sigma^*$, entonces:

$$\rho_1 = 0.8 \quad \sigma_1 = 0.3 \quad L = 10 \quad \text{y} \quad z = 3$$

Los valores de los parámetros escalados han sido considerados arbitrariamente y se especificará donde sea de otra manera. En el caso de la mezcla también se utilizan parámetros escalados y son determinados por relaciones que se especificarán posteriormente.

El sistema monodisperso.

La figura II.3 muestra la variación de los perfiles de distribución de densidad conforme cambia la densidad de bulto del sistema. En esta figura la separación entre superficies y el diámetro de la partícula son mantenidos constantes.

Es claro que, conforme la densidad de bulto disminuye se va perdiendo la estructura del fluido cerca de la pared. Es decir, se va perdiendo la correlación entre las partículas del fluido y la pared. Tal comportamiento puede ser explicado haciendo referencia a la ecuación (II.3), de ahí:

$$\lim_{\rho_B \rightarrow 0} h_v(z) = 0,$$

y recordando la relación (I.12):

$$h_v(z) = g_v(z) - 1,$$

es evidente que al disminuir la densidad de bulto el perfil de distribución de densidad, $g_v(z)$, tiende a ser constante; es decir, el sistema tiende a adoptar la condición de homogeneidad.

En la figura II.3, también se puede observar la regularidad de las oscilaciones del perfil de distribución de densidad. Dichas

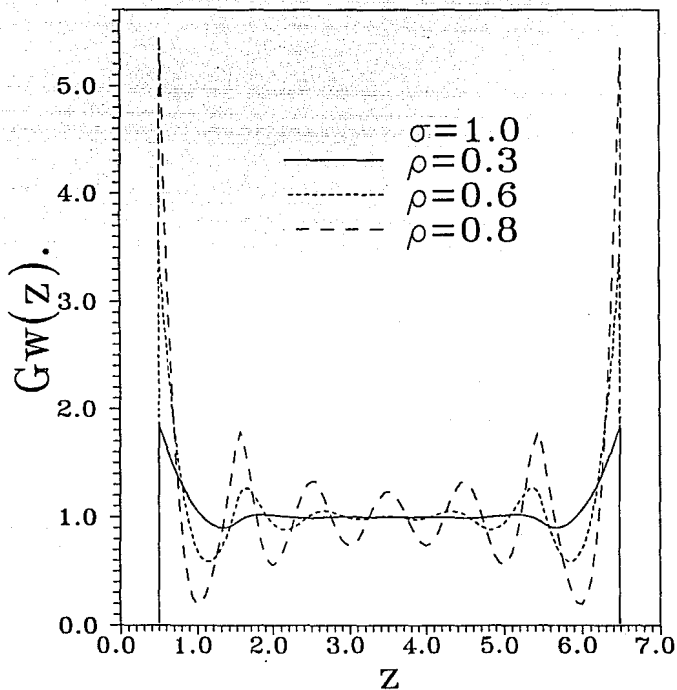


FIGURA II.3: Influencia de la densidad de bulto sobre los perfiles de distribución de densidad en un fluido de esferas duras puro. $L = 7$.

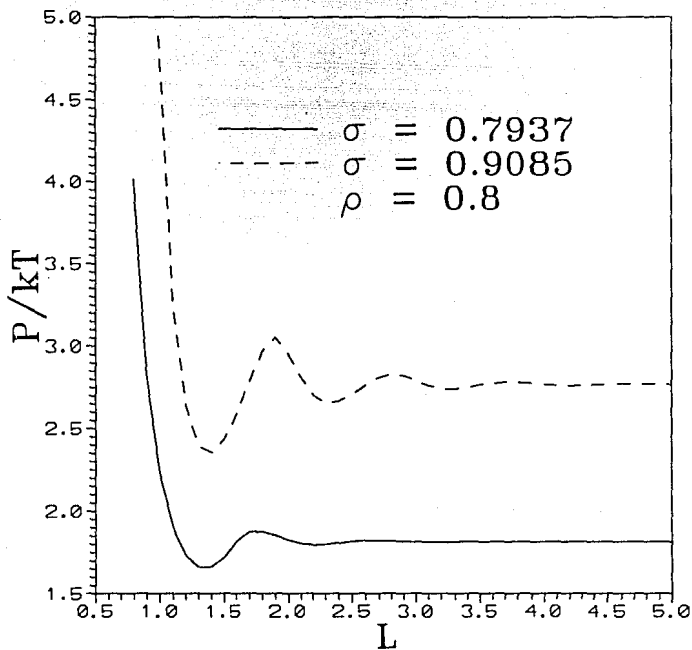


FIGURA II.4: Influencia de la separación entre placas sobre la presión que ejerce un fluido de esferas duras puro, ante una pared dura y sin estructura.

oscilaciones pueden ser explicadas a la luz del significado de $g_V(z)$. Es decir, $g_V(z)$ está relacionada con la probabilidad de que se encuentre una partícula en z . En consecuencia, la regularidad en las oscilaciones indica que en esas posiciones es muy probable encontrar una partícula, lo que físicamente indica la formación de una estructura en capas.

La amplitud de las oscilaciones disminuye conforme la distancia desde la superficie aumenta. Esto es, a gran distancia de la superficie las partículas están menos sujetas a las fuerzas restrictivas de la superficie, en comparación con las primeras capas, así que la estructura en capas ordenadas es menos favorecida.

La simetría de los perfiles de distribución de densidad, respecto al punto medio de la hendidura, es consecuencia de la simetría del potencial impuesto por dichas placas.

En la figura II.4 se observa la variación de la presión superficial como función de la separación entre placas y el efecto sobre la presión superficial debido al cambio del tamaño de la partícula. Los parámetros escalados son: densidad de bulto $\rho_B = 0.8$ y diámetro de partícula $\sigma = 0.7937$ y 0.9085 . Es notable la gran influencia que tiene el tamaño de la partícula sobre la formación de la estructura en capas, en la vecindad de la pared.

La mezcla binaria.

En la figura II.5 se muestran los perfiles de la distribución de densidad, para cada componente, en una mezcla con: $\rho_{B,1} = 0.5$, $\sigma_1 = 0.8434$, $\rho_{B,2} = 0.3$, $\sigma_2 = 1.0$ y separación entre placas, $L = 7$.

En este estudio se han adoptado las siguientes reglas de mezclado:

$$\rho_{B,1} + \rho_{B,2} = \rho_{\text{Mezcla}} \quad (\text{II.10})$$

$$\rho_{\text{Mezcla}} \sigma_{\text{Mezcla}}^3 = \rho_{B,1} \sigma_1^3 + \rho_{B,2} \sigma_2^3 \quad (\text{II.11})$$

La mezcla fluida mostrada en la figura II.5 tiene los siguientes

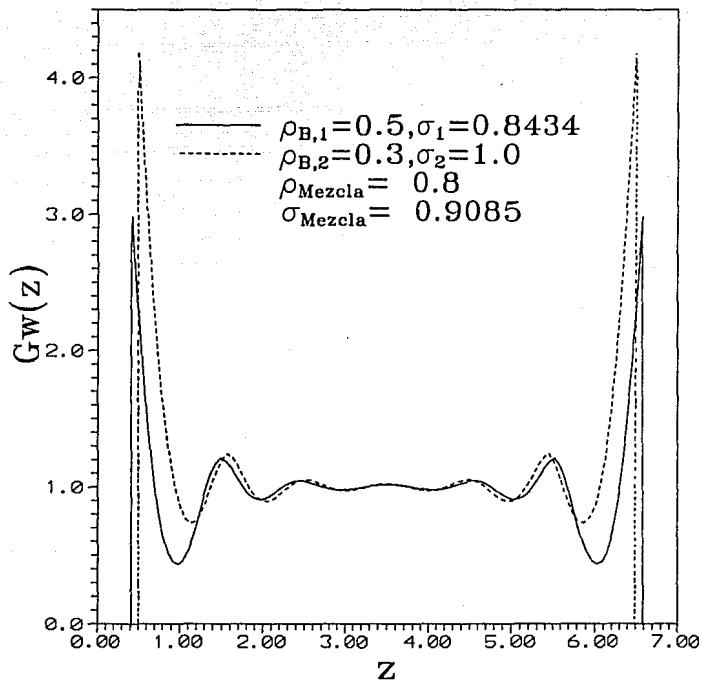


FIGURA II.5 Perfiles de distribución de densidad de los componentes de una mezcla binaria de esferas duras.

Comparación de los perfiles de un componente en solución y en estado puro. Los parámetros son indicados en el texto.

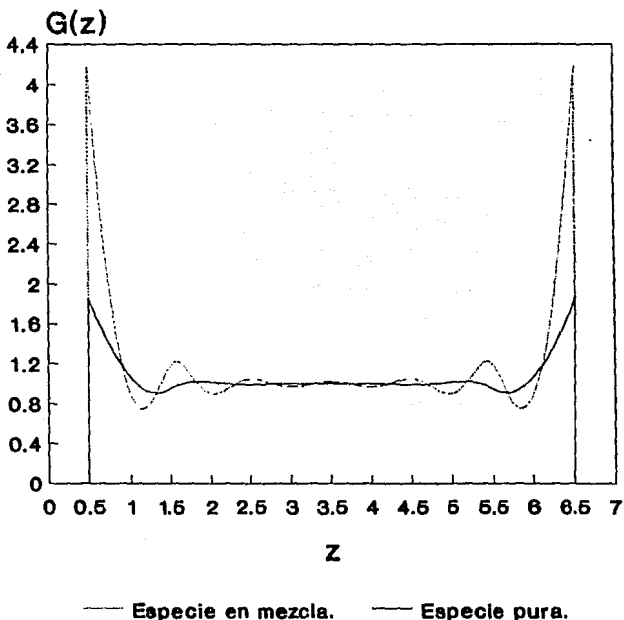


FIGURA II.6

parámetros: $\rho_{\text{Mezcla}} = 0.8$ y $\sigma_{\text{Mezcla}} = 0.9085$.

En general, puede observarse que las características básicas del perfil de distribución de densidad del sistema monodisperso son las mismas que presentan los perfiles de cada uno de los componentes en la mezcla.

Sin embargo, comparemos el perfil de uno de los componentes, de la mezcla fluida, con parámetros $\rho_{B,2} = 0.3$ y $\sigma_2 = 1.0$, figura II.5, con el perfil del fluido monodisperso cuyos parámetros son: $\rho_B = 0.3$ y $\sigma = 1.0$, figura II.3, en la figura II.6. En la figura II.6 se muestra que el comportamiento del fluido puro y en solución son cuantitativamente diferentes. Esto es, debido a la influencia mutua entre los componentes en la mezcla. Al comparar dichas curvas puede observarse que cuando $\rho_{B,i}^{\text{puro}} = \rho_{B,i}^{\text{Mezcla}}$ y $\sigma_i^{\text{puro}} = \sigma_i^{\text{Mezcla}}$, a distancia entre placas fija, la densidad de contacto del componente en mezcla es mayor que la del fluido puro. Por otra parte, la amplitud de las oscilaciones en la densidad local es mayor para cada uno de los componentes en solución, en comparación con las de los fluidos puros bajo las condiciones anteriormente señaladas.

La presión en la superficie de la placa es representada en la figura II.7 para los componentes individuales y la mezcla. Ahí puede observarse la estructura que presentaría cada componente en la mezcla y su contribución a la conducta global. La característica importante en esta figura es que, de acuerdo con la ecuación (II.9) y la (I.28), existe una relación lineal entre la presión de cada componente y la presión total de la mezcla.

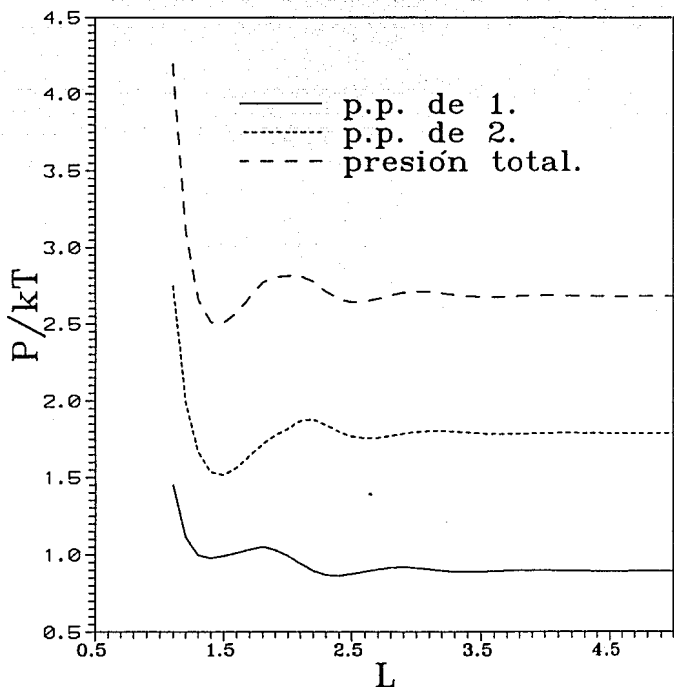


FIGURA II.7: Presión ejercida por una mezcla fluida de esferas duras sobre una pared dura y sin estructura.

$$\rho_{B,1} = \rho_{B,2} = 0.4, \sigma_1 = 0.6995, \sigma_2 = 1.05$$

$$\sigma_{Mezcla} = 0.9085, \rho_{Mezcla} = 0.8$$

CAPITULO III

EL EFECTO DE LA POLIDISPERSION

Introducción.

En esta sección se exponen los resultados obtenidos según el procedimiento desarrollado en el capítulo anterior. Dichos resultados son considerados de interés y objetivo principal del estudio efectuado. A tales resultados se denotarán como el efecto de la polidispersión. A continuación se desarrolla la discusión de los mismos con el propósito de explicar el efecto anteriormente mencionado.

El efecto de la polidispersión.

En la figura III.1, se muestra la influencia de la diferencia de tamaño de las partículas sobre la presión ejercida por una mezcla binaria de esferas duras, ante una superficie dura y sin estructura. Los parámetros de mezclado son $\rho_{Mezcla} = 0.8$ y $\sigma_{Mezcla} = 0.9085$. Los parámetros de mezclado han sido calculados aplicando las ecuaciones (II.10) y (II.11).

En la figura III.1, el perfil de trazos largos se refiere a

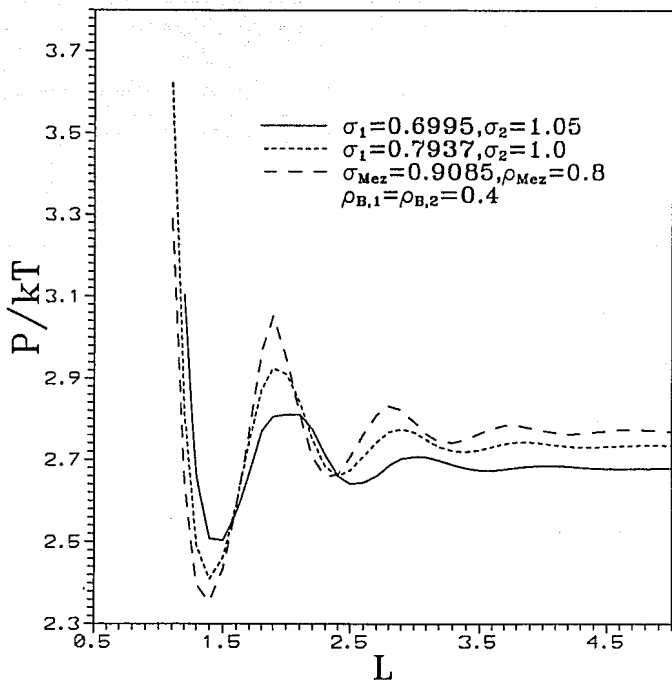


FIGURA III.1: Influencia de la diferencia del diámetro de partícula sobre la presión ejercida, por una mezcla binaria de esferas duras, ante una pared dura y sin estructura.

un fluido monodisperso con parámetros $\sigma = \sigma_{\text{Mezcla}}$ y $\rho = \rho_{\text{Mezcla}}$. Es decir $\sigma_1 = \sigma_2$ ($\lambda_{21} = 0$, ver ec. (I.22)).

El perfil de trazos cortos representa una mezcla cuyos parámetros son: $\sigma_1 = 0.7937$, $\sigma_2 = 1.0$, $\rho_{B,1} = \rho_{B,2} = 0.4$ con los valores de mezclado mencionados ($\lambda_{21} = 0.1031$).

El perfil de trazo continuo representa una mezcla cuyos parámetros son: $\sigma_1 = 0.6995$, $\sigma_2 = 1.05$, $\rho_{B,1} = \rho_{B,2} = 0.4$ con los valores de mezclado mencionados ($\lambda_{21} = 0.1752$).

La comparación entre los perfiles de la figura III.1 muestra que la conducta del fluido puro y la mezcla ante variaciones de la separación entre las superficies es, esencialmente, la misma. Sin embargo en dicha figura se observan las siguientes diferencias:

1) A grandes separaciones entre placas, conforme aumenta la diferencia de tamaño entre las partículas, λ_{21} , disminuye la presión ante la pared, $L > 2.4$.

2) A pequeñas separaciones entre placas, conforme aumenta la diferencia de tamaño entre las partículas, λ_{21} , aumenta la presión ante la pared, $L < 1.6$.

3) Dados los parámetros de mezcla correspondiente, el aumento de la diferencia de tamaño entre las partículas, λ_{21} , produce una disminución de la amplitud de las oscilaciones.

4) Dados los parámetros de mezcla correspondiente, el aumento de la diferencia de tamaño entre las partículas, λ_{21} , produce un desplazamiento en la posición de los mínimos y máximos hacia L mayores.

Discusión.

Para el caso de grandes separaciones entre superficies, el descenso de la presión superficial de la mezcla fluida puede ser explicado haciendo referencia a la ecuación (I.23). Según (I.23) la presión en el bulto depende de la diferencia de tamaño de las partículas, λ_{21} , cuadrática y negativamente. De esta manera conforme aumenta λ_{21} la presión que ejerce la mezcla disminuye. La

consecuencia importante de esta explicación es que, a grandes separaciones entre placas, las propiedades de la mezcla fluida, confinada entre paredes duras, tienden a ser las mismas que las de la mezcla homogénea. Observación que coincide con los resultados obtenidos del estudio del comportamiento de los fluidos puros, Christenson^{4,d}, en circunstancias análogas.

El fenómeno que ocurre en el caso de pequeñas separaciones entre superficies no puede ser explicado con argumentos de propiedades de bulto. Así que debe buscarse argumentos alternativos que ayuden a explicar tal situación.

En las Figuras III.2.a y III.2.b se presenta la evolución del perfil de distribución de densidad, $g_v(z)$, en función de la coordenada espacial (z) para el fluido monodisperso. Los parámetros son $\rho_b = 0.8$ y $\sigma = 0.9085$, iguales que los del perfil de trazos largos de la figura III.1.

El lector puede observar que los perfiles en III.2.a y III.2.b corresponden a máximos en la figura III.1 para los valores de $L = 3.7, 2.8$ y 1.9 . En tal figura los perfiles correspondientes a los mínimos se encuentran en $L = 4.2, 3.3, 2.3$ y 1.4 . Los perfiles en $L = 1.5$ y 1.3 son mostrados para observar la conducta de los perfiles alrededor del mínimo en $L = 1.4$.

Las diferencias entre cada una de estas gráficas han sido explicadas en los siguientes términos¹⁷: conforme las paredes se acercan una a la otra, obligan a las partículas a acomodarse en capas paralelas inducidas por dichas paredes (Los máximos de las $g_v(z)$) o por capas concéntricas inducidas por las partículas del fluido (Los mínimos de $g_v(z)$).

Hay que recordar que el sistema bajo consideración no es cerrado. Es decir, el número de partículas confinadas entre las paredes no permanece fijo (ver la ecuación (1.9) y el comentario que le sigue a continuación), estas partículas escapan hacia el reservoreo conforme L disminuye.

Las oscilaciones que se observan en la figura III.1 pueden atribuirse a este efecto de reacomodo en la configuración de las partículas. Puede suponerse que cuando la distancia L es

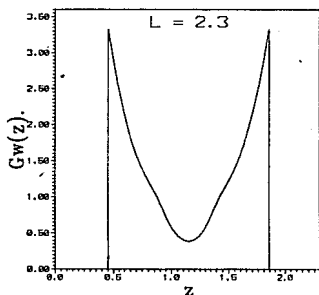
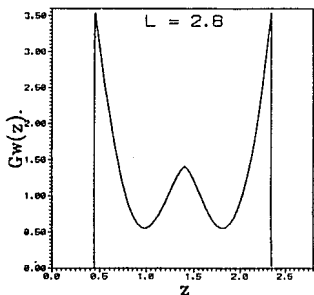
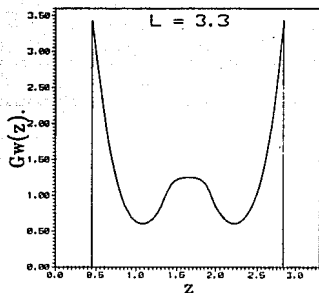
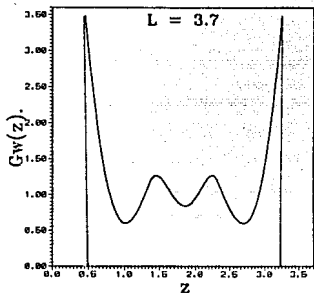


FIGURA III.2.A: Evolución de los perfiles de distribución de densidad con el cambio de separación entre placas para un fluido monodisperso con $\rho_p = 0.8$ y $\sigma = 0.9085$.

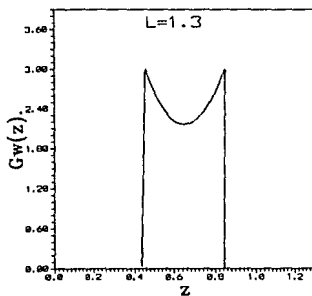
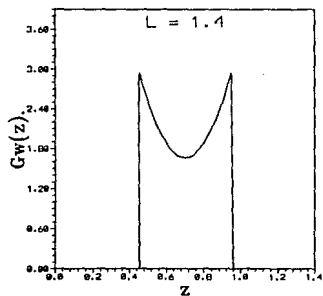
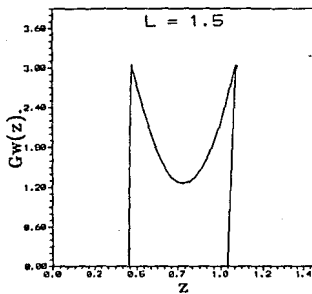
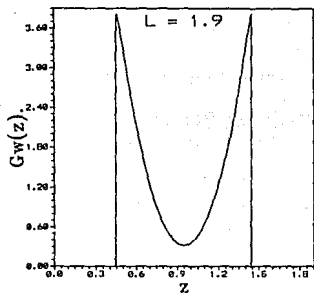


FIGURA III.2.B: Evolución de los perfiles de distribución de densidad con el cambio de separación entre placas para un fluido monodisperso con $\rho_p = 0.8$ y $\sigma = 0.9085$.

congruente con un número de capas de partículas paralelas a las paredes; entonces el sistema asumirá una configuración más ordenada, más cercana a la de un cristal, que se traduce en un incremento en la presión. Cuando la distancia, L , corresponde a un número semientero de capas, la configuración de las partículas será más desordenada y por lo tanto la presión será menor.

Por otra parte, en las figuras III.3.a y III.3.b se presenta la evolución de los perfiles de distribución de densidad, $\rho_{v,i}(z)$, en función de la separación entre las superficies para el perfil de trazo continuo de la figura III.1.

Similarmente a las gráficas en III.2, los máximos se encuentran en $L = 4.1, 3.0$ y 2.0 ; mientras que los mínimos es tan en $L = 3.6, 2.5$ y 1.5 . Los perfiles en $L = 1.4$ y 1.6 son mostrados para observar la conducta alrededor de 1.5 .

La comparación de las figuras III.2. y III.3 revela que, en general, la evolución de los perfiles es cualitativamente el mismo; tanto para el sistema monodisperso, como para los componentes en la mezcla. Sin embargo, en esta última existen diferencias cuantitativas en el comportamiento de los componentes que la forman, las cuales se acentúan conforme la separación entre placas disminuye.

Aprovechando las diferencias entre la conducta del sistema monodisperso y de los componentes en solución, se elaborará una explicación de la conducta de la mezcla, confinada entre las superficies duras.

En el caso de los sistemas polidispersos entra en juego otro factor, ahora existe una competencia entre partículas de diferentes tamaños. La distancia L puede ser compatible con un número entero de capas de una especie; pero incompatible para la otra. Como resultado el sistema polidisperso tiende a ser, en general, más desordenado que un sistema monodisperso de la misma fracción de volumen ($\rho\sigma^3$). Esto, a su vez, se traduce en un amortiguamiento de las oscilaciones de la presión (ver fig. III.1)

Para entender la conducta de la mezcla polidispersa cuando

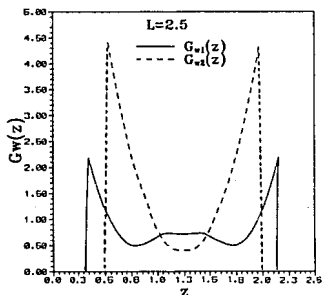
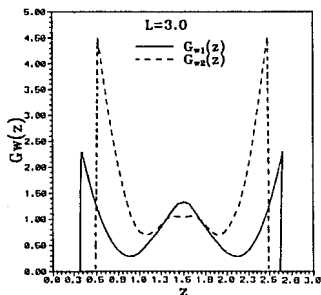
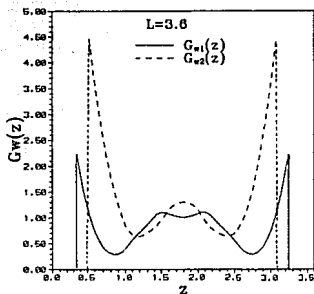
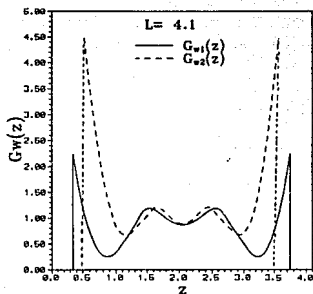


FIGURA III.3A: Evolución de los perfiles de distribución de densidad con el cambio de separación entre placas para una mezcla binaria con $\rho_{B,1} = \rho_{B,2} = 0.4$, $\sigma_1 = 0.6995$, $\sigma_2 = 1.05$, $\rho_{Mezcla} = 0.8$ y $\sigma_{Mezcla} = 0.9085$.

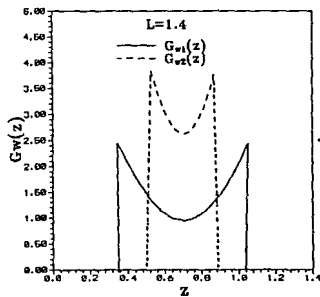
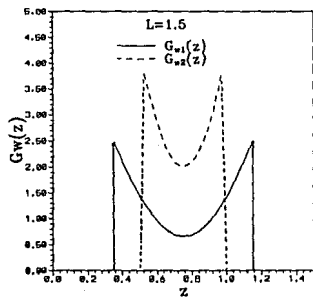
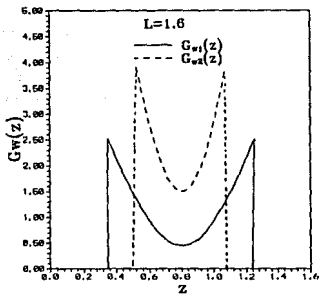
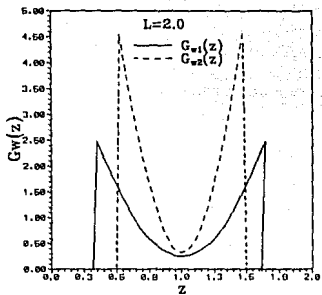


FIGURA III.3B: Evolución de los perfiles de distribución de densidad con el cambio de separación entre placas para una mezcla binaria con $\rho_{B,1} = \rho_{B,2} = 0.4$, $\sigma_1 = 0.6995$, $\sigma_2 = 1.05$, $\rho_{Mezcla} = 0.8$ y $\sigma_{Mezcla} = 0.9085$.

las paredes están muy cercanas, por ejemplo $L = 1.3$, puede observarse la secuencia de perfiles $\rho_{v,1}(z)$ y $\rho_{v,2}(z)$ ilustrada en las figuras III.3. Definiendo la densidad promedio:

$$\bar{\rho}_i(L) = \frac{1}{L} \int_0^L \rho_i(z, L) dz \quad \dots(III.1)$$

y aplicando (III.1) a diferentes valores de separación entre superficies, tanto para el fluido puro como para la mezcla, permite generar la tabla III.1.

Sistema monodisperso		
L	1.3	∞
$\bar{\rho}$	0.5884	0.8
σ	0.9085	0.9085
$\rho\sigma^3$	0.4413	0.6

Mezcla binaria							
L	σ_1	σ_2	$\bar{\rho}_1$	$\bar{\rho}_2$	$\bar{\rho}_1 \sigma_1^3$	$\bar{\rho}_2 \sigma_2^3$	$\bar{\rho}_{Mezcla}$
1.3	0.6995	1.05	0.3223	0.2827	0.1103	0.3273	0.6051
∞	0.6995	1.05	0.4	0.4	0.1369	0.4630	0.8

L	$\bar{\rho}_{Mez} \sigma_{Mez}^3$
1.3	0.4538
∞	0.6

TABLA III.1

Según la información de la tabla III.1 puede observarse que en el caso de que $\rho_{B,1} = \rho_{B,2}$, $L = 1.3$ para el componente puro y la mezcla; tener $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{Mezcla}$, esto es $\lambda_{2,1} = 0$, reduce las

propiedades de la mezcla a las del fluido puro del que se ha hablado ya. Cuando $L = 1.3$, $\rho_{B,1} = \rho_{B,2}$, $\lambda_{z,1}$ diferente de cero, la tabla III.1 muestra que:

Cuando el fluido monodisperso y la mezcla, con los mismos parámetros, se encuentran en condiciones de bulto ($L = \infty$) ambos tienen la misma fracción de volumen ($\rho\sigma^3$) y sus propiedades tienden a ser las propiedades de bulto.

Por otra parte, cuando $L = 1.3$ el fluido confinado no necesariamente tiene la misma densidad que cuando estaba en condiciones de bulto; así es que la aplicación de III.1 para la mezcla fluida y para el sistema monodisperso muestra que:

$$\left[\bar{\rho}_{Mez} \sigma_{Mez}^3 \right]_{L=1.3} > \left[\bar{\rho}_{puro} \sigma_{puro}^3 \right]_{L=1.3}$$

Este resultado sugiere que la mezcla confinada entre las placas, a separación entre las superficies pequeña, presenta una configuración con densidad promedio mayor que la que presentaría el sistema monodisperso con los mismos parámetros de bulto. Recordando que $\bar{\rho}_{Mez} = \bar{\rho}_1 + \bar{\rho}_2$, la cual aparece también en la tabla mencionada, muestra en efecto que la densidad promedio en la mezcla es mayor que en el sistema monodisperso. Es decir, el aumento en la diferencia de los diámetros de las partículas permite la formación de arreglos más compactos, lo cual se traduce en un aumento de la densidad local y por consiguiente de la presión sobre la pared, en relación a la ejercida por el sistema monodisperso.

Finalmente, el comportamiento de la mezcla observado en el intervalo $1.6 < L < 2.4$ puede ser explicado analogamente a la situación $L < 1.6$. Es decir, el valor de la densidad promedio del fluido monodisperso a una distancia entre placas de 1.7 es $\bar{\rho}_{puro} = 0.60196$; mientras que el de la mezcla fluida, bajo las mismas condiciones, es 0.59225. Por consiguiente el fluido monodisperso ejercerá una presión mayor que la mezcla.

El comportamiento global de la mezcla se puede explicar de la

siguiente manera:

Cuando la distancia entre placas es muy pequeña, en el fluido predominan las partículas de menor tamaño sobre las grandes. De tal manera que confinadas adoptan una configuración de densidad mayor que la que tendría el fluido monodisperso en las mismas condiciones.

Conforme va aumentando la distancia entre las placas se va favoreciendo la entrada de las partículas grandes. Entonces, la relación del número de partículas entre las diferentes especies se modifica. La variación de la relación del número de partículas con el aumento de la distancia entre placas produce configuraciones compatibles con ciertos valores de dicha distancia. Esta compatibilidad se traduce en un máximo en la gráfica $P(O^+)$ vs L ; sin embargo, como ya se mostró, la densidad promedio de la mezcla no puede ser mayor que la del sistema monodisperso, de ahí la disminución de la amplitud de las oscilaciones. Cuando las configuraciones de la mezcla no son compatibles con ciertos valores de distancia entre placas, entonces se producen presiones menores hasta alcanzar los valores mínimos. Por último, la competencia de las diferentes partículas por el espacio entre las placas disminuye hasta que a valores muy grandes de separación entre placas dicha relación es aproximadamente constante. Esto es, los valores de bulto.

CONCLUSIONES

La estructura de los perfiles de la función de distribución de densidad (perfiles de densidad), frente a la pared, dependen de la composición de las especies que forman la mezcla, del tamaño de partícula de cada una de las especies y de la diferencia entre la magnitud de los diámetros de las partículas.

Respecto a la influencia de la composición sobre la apariencia de los perfiles, de la función de distribución de densidad, se observa que la forma de los perfiles, de cada componente en la mezcla, sigue una conducta análoga a la del fluido puro. Es decir, conforme disminuye la densidad la amplitud de las oscilaciones, también la conducta de la mezcla es determinada por la conducta de las especies que la forman.

Es notable, también, la diferencia entre los perfiles de la función de distribución de densidad de un componente en solución en relación con el del fluido puro, bajo condiciones análogas. En particular, el aumento de la densidad de contacto debido a la diferencia en el tamaño de las partículas que forman la mezcla.

En relación a la magnitud del diámetro promedio de la mezcla, σ_{Mezcla} , la tendencia es la misma que presenta el fluido puro conforme a la variación del tamaño de la partícula. Es decir, conforme disminuye el diámetro promedio de la mezcla disminuye la magnitud de las oscilaciones, manteniéndose el número de éstas y

conservando así la estructura básica de los perfiles.

La influencia más notable sobre la conducta de la mezcla es la establecida por la diferencia entre las magnitudes de los diámetros de las partículas, ilustrada en la figura III.1, cuya posible explicación se resume a continuación.

a) Para grandes separaciones entre superficies, de acuerdo con la ecuación de estado para mezclas de esferas duras en el seno de la solución, (el bulto), la presión de la mezcla debe ser menor que la presión que presentaría un fluido puro con los mismos valores de σ_{Mezcla} y ρ_{Mezcla} ; así, conforme aumenta λ_{21} se espera que $(P_{puro} - P_{mezcla})$, bajo las mismas σ y ρ , también aumente siendo $P_{Mezcla} < P_{puro}$.

b) Para pequeñas separaciones entre superficies, las correlaciones entre partículas se vuelven muy importantes; de esta manera, el aumento o descenso en la densidad local cerca de la superficie es atribuida a un rearrreglo de las configuraciones que las partículas adoptan cerca de la superficie. Así, un aumento en la presión superficial corresponde a la formación de un empaquetamiento de las partículas más compacto y viceversa.

Por otra parte, se puede decir que el estudio realizado es una buena oportunidad de ilustrar la manera de analizar un sistema inhomogéneo, desde el punto de vista de los funcionales de la densidad, y de ahí extraer las características fundamentales de dicho sistema. La manera como es enfocado el problema, permite extender la construcción de sistemas modelo a situaciones más realistas, mediante el cambio de algunos factores que han sido utilizados en el modelo actual, con poco esfuerzo adicional.

Aunque el modelo que se ha construido es limitado, éste permite satisfacer el objetivo inicialmente planteado que era estudiar el papel de la polidispersión sobre la conducta de una

mezcla de esferas duras confinada entre dos superficies. A juzgar por referencias publicadas sobre el tema^{17,18,24}, este problema es de interés actual en el campo de los fluidos inhomogéneos.

Finalmente, el presente estudio puede considerarse el inicio de un proyecto más ambicioso; cuyo propósito sería el análisis de procesos en sistemas más reales. La primera restricción que podría retirarse del actual modelo es que el fluido tuviera un potencial atractivo, de Yukawa, y que además interactuara con una pared cargada. Por otra parte, podría ser interesante investigar las propiedades de una mezcla fluida confinada que experimente transiciones de fase y posiblemente reacciones químicas también. Una tercera posibilidad sería la consideración de partículas asimétricas con un potencial atractivo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Hansen, J. P. and McDonald, I. R.; Theory of simple liquids; Academic Press; London ; Great Britain, Second Edition; (1986).
- 2) Rowlinson, J. S. and Widom, B.; Molecular Theory of Capillarity Oxford University Press; N. Y.; U.S.A.; (1982).
- 3) Horn, R. G. and Israelachvili, J. N.; *J. Chem. Phys.*; 75; 3; Agosto 1; (1981), p.1400.
- 4) Christenson, H. K. and Israelachvili, J. N.; *J. of Colloid and Interface Science*; 119; 1; Septiembre; (1987); p. 194.
- 5) Christenson, Hugo K.; *J. Chem. Phys.*; 78; 11; Junio 1; 1983; p. 6906.
- 6) Christenson, H. K.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.*; 80; (1984); p. 1933.
- 7) Tarazona, P. and Vicente, L.; *Molecular Physics*; 56; 3; (1985) p. 557.
- 8) Evans, R. and Marconi, U.M.B.; *J. Chem. Phys.*; 86; 2; (1987); p. 7138.
- 9) Kjellander, R. and Sarman, S.; *Molecular Physics*; 70; 2; (1990); p. 215.
- 10) Zhou, Y. and Stell, G.; *Molecular Physics*; 66; (1989); p. 767.
- 11) Perram, J. W.; *Molecular Physics*; 30; 5; p. 1505.
- 12) Gillan, M. J.; *Molecular Physics*; 38; 6; p. 1781.
- 13) Zerah, G.; *J. of Computational Phys.*; 61; (1985); p. 280.
- 14) Henderson, D.; Abraham, F. F. and Barker, J. A.; *Molecular Physics*; 31; 4; (1976); p. 1291.
- 15) Lozada Cassou, M.; *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*;

- Douglas Henderson Ed.; Cap. 8; Marcel Dekker Inc; N. Y.; U.S.A.; (1992); p. 303.
- 16) Kjellander, R. and Sarman, S.; *Chem. Phys. Lett.*; **149**; 1; (1988); p. 303.
 - 17) Kjellander, R. and Sarman, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; **87**; 12; (1991); p. 1869.
 - 18) Somers, S. A. and Davis, H. T.; *J. Chem. Phys.*; **96**; 7; (1992); p. 5389.
 - 19) Israelachvili, J. N.; Kott, S. J. and Gee, M. L.; *Macromolecules*; **22**; (1989); p. 4247.
 - 20) Callen, H. B.; *Thermodynamics*; J. Wiley; (1966); N. Y., U.S.A.
 - 21) Elsgoltz, L.; *Ecuaciones diferenciales y Cálculo variacional*; Mir, Moscú, 2a. Ed., Trad. en español, (1977), p. 291.
 - 22) Evans, R.; *Advances in Physics*; **28**; 2; (1979); p. 143.
 - 23) Münster, A.; *Statistical Thermodynamics Vol. I y II*; Springer-Verlag Academic Press; New York-London; (1969).
 - 24) González Mozuelos, P.; *Estructura estática de suspensiones coloidales*; Tesis Doctoral, CINVESTAV; Méxdco, (1991).
 - 25) Lebowitz, J. L.; *Physical Review*; **133**; 4A; Febrero; (1964); p. A895.
 - 26) Baxter, J. A.; *J. Chem. Phys.*; **52**; 9; Mayo; (1970); p. 4559.
 - 27) Hiroike, K.; *J. Phys Soc. Japan*; **27**; 6; Diciembre; (1969); p. 1415.
 - 28) Groot, R. D.; *Molecular Physics*; **60**; 1; (1987); p. 45.
 - 29) Rogers, F. A. and Young, D. A.; *Phys. Rev.*; **30A**; (1984); p. 999.
 - 30) Norrie, D. H. and de Vries, G.; *An introduction to finite element analysis*; Academic Press Inc.; London, U. K.; (1978).