

30  
2eje.

Análisis Mecánico-Estadístico  
Sobre el Origen de  
Ecuaciones de Estado.

---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

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.

# ANÁLISIS MECÁNICO-ESTADÍSTICO SOBRE EL ORIGEN DE ECUACIONES DE ESTADO.

---

MANLIO FAVIO SALINAS NOLASCO.

**DIRECTOR DE TESIS:**

**DR. MAGDALENO MEDINA NOYOLA.**

**Reporte de Seminario para obtener el Título de Ingeniero Químico.**

---

MCMXCIV



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*

JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERÍA QUÍMICA

SR. MANLIO PAVIO SALINAS NOLASCO  
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo - ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE:	ING. MIGUEL JOSE FLORES GALAZ
VOCAL:	DR. MAGDALENO MEDINA NOYOLA
SECRETARIO:	FIS. CARLOS J. MARTINEZ GOMEZ
SUPLENTE:	ING. RAFAEL SANCHEZ DIRZO
SUPLENTE:	ING. ROSARIO TAPIA AGUILAR

A T E N T A M E N T E  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
México, D.F., 8 de diciembre de 1993



M. en C. ALEJANDRO RUIZ CANCINO  
JEFE DE LA CARRERA DE  
INGENIERÍA QUÍMICA

Irm

A MI MADRE  
...Y A LA MEMORIA DE MI PADRE.

...EN CUYAS BUENAS INTENCIONES  
ESTOY YO Y SUS SUEÑOS.

*Ahora tal vez parezca  
que esta pluma  
no vale nada,  
pero viene de lejos  
y trae consigo todas  
mis buenas intenciones.*

*The joy luck club.  
Amy Tan.*

## PRÓLOGO.

---

La idea de elaborar este proyecto surge de una inquietud muy particular, y que a través del tiempo transcurrido en la universidad, fué tomando forma hasta verse plasmada como una posible y concreta manera de aprender y aplicar. La introducción a la física teórica como fundamento importante en la comprensión, entendimiento y aplicabilidad de la Ingeniería Química, fué el pretexto suficiente para establecer un puente entre ambas áreas, como eslabón interdisciplinario que nos muestre una vez más la estrecha conexión entre todas y cada una de las ciencias.

Las estructuras básicas de la ciencia muchas veces son soslayadas por la irreconciliable visión pragmática de las disciplinas aplicadas. Es indudable que a través del tiempo, las ingenierías han adoptado el conocimiento progresivo de la ciencia como acuerdo tácito; pero también es indudable que conforme se avanza en esta, se hace más tangible la idea de un vínculo claro y congruente con las necesidades propias de la época. Así, la ingeniería no está desligada de la ciencia por no hacerla, ni el científico de la ingeniería por no aplicarla, sino al contrario, por el simple hecho de establecerse esta relación existencial de desarrollo-aplicación, su conocimiento biunívoco no debe quedar relegada de las manifestaciones de interacción. Que sería de un científico marginado al respecto, cuyo talento y trabajo no dieran frutos en una aplicación, o viceversa, si el ingeniero no tuviera de donde tomar las herramientas necesarias que complementen su labor. Se forma parte de una estructura en el que se relaciona todo con todos; no quiere decir que todo lo que se descubre se tiene que aplicar indefectiblemente, sino que el conocimiento preciso de las causas necesariamente implica el mejor aprovechamiento del conocimiento.

El criterio creado a lo largo de la elaboración de este trabajo, en la convivencia diaria con personas de otras áreas e ideas, incidieron en la importancia del conocimiento bien aplicado, además, sin lugar a dudas, en las consecuencias de formación, que redundan en una visión clara y sin especulaciones. Ambos puntos de vista en una perfecta comunión sería lo ideal, pero pocas son las personas que realizan tal actividad en el amplio sentido de su relevancia.

El objetivo de este proyecto era básicamente desarrollar herramientas teóricas alternativas para el estudio, deducción y determinación de ecuaciones de estado, tan comúnmente utilizadas en el especificación de procesos químicos. Pero al margen de analizar sólo un tema muy estrecho y especializado, se estableció una descripción generalizada, que proviene de criterios y formulaciones importantes para el conocimiento y ciertas aplicaciones de los fenómenos termodinámicos.

Los fundamentos son los de la termodinámica clásica y la mecánica estadística, que no profundizan en tratamientos exhaustivos y complejos, sino que tratan las ideas claves que conforman la teoría general desde una perspectiva sistemática y lo más clara posible. En sí, dentro del contexto de este trabajo, toda su comprensión requiere del conocimiento de los postulados básicos de la termodinámica clásica, de tratamientos estadísticos y de probabilidad, y del manejo de cálculo diferencial e integral, de tal forma que un estudiante con formación de los tres primeros semestres (tronco común en la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza) en el área químico-biológicas, puede interpretarla satisfactoriamente y sin la menor dificultad. Es importante mencionar que con

---

---

tales conocimientos, es posible plantear una teoría predictiva muy utilizada por los especialistas en el ramo.

¿Qué tan físico o ingenieril resulta ser esta tesis? Responder esta pregunta dependería de que si un físico o un ingeniero la formulara, pero si al leerse fomenta la disyuntiva, eso implicará una clara tendencia de lo expuesto, hacia una conexión cabal de dos formas de hacer y ver las cosas.

La estancia por un año en San Luis Potosí fué por demás agradable y productiva; aquí se gestaron las bases de lo que para mí es estudiar y hacer ciencia, experiencia que recordaré siempre como el inicio de un nuevo trayecto. Mi eterno agradecimiento a la hospitalidad del Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta" de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Agradesco también el soporte económico dado por el Fondo de Apoyo a la Investigación (FAI-UASLP), CONACYT, Academia de la Investigación Científica y la Universidad Nacional Autónoma de México, a través de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM), todos ellos en diferentes periodos de mi estancia. No olvido a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza-UNAM, por ser el recinto que me brindó los conocimientos de los que ahora y siempre haré uso.

Mi sincero agradecimiento al I.Q. Miguel José Flores Galaz, I.Q. Rafael Sánchez Dirzo, I.Q. Rosario Tapia, y especialmente al Fís. Carlos Martínez Gómez, por haberse tomado la molestia de revisar la versión preliminar de este proyecto y externar sus valiosos comentarios, los que sirvieron para mejorar el contenido y contexto general.

Siempre estaré en deuda por la incondicional ayuda y constante apoyo del Dr. Bernardo José Luis Arauz Lara y el M. en C. Gonzalo Viramontes Gamboa, sin los cuales no hubiera entendido gran parte de los estudios experimentales y teóricos de la mecánica estadística, piezas importantes en todo el desarrollo del presente trabajo.

Y esta tesis, la idea, la oportunidad, no hubieran podido realizarse si, en cierto día de hace un año, el Dr. Magdaleno Medina Noyola no hubiera accedido a enfilarse entre sus tesis a un pasante de Ingeniería Química que prometía estudiar física. Aquí está finalmente el resultado y para mí asesor todo el agradecimiento que pueda expresarle en estas palabras.

No estaría completa esta parte sin dejar de mencionar la importante labor de mis queridos padres: Manlio Hugo Salinas Puga y Hortensia Nolasco Guzmán, cuyo apoyo es inconmensurable; a mis hermanos Mario y Maritza, muchos familiares, amigos, conocidos, en fin, tantas personas que conformaron una parte valiosa en mi formación.

No sé si seré un buen ingeniero químico, o un buen físico, o quizá mejor astrónomo que filósofo; sólo sé que a partir de ahora hasta el final, no dejaré de intentar llegar a convertirme en un buen ser humano.

San Luis Potosí, febrero 22 de 1994.



# CONTENIDO.

---

Prólogo. . . . .	i
Contenido. . . . .	iv
Simbología. . . . .	vi
Resumen. . . . .	xi
1. Introducción. . . . .	1
2. Fundamentos Clásicos Termodinámicos. . . . .	4
2.1. Equilibrio termodinámico y entropía. . . . .	5
2.2. Sobre el concepto de ensamble. . . . .	7
2.3. Formalismo de celdas. . . . .	9
2.4. Relación termodinámica fundamental y ecuaciones de estado. . . . .	12
2.5. Ecuación del gas ideal. . . . .	13
2.6. Referencias. . . . .	14
3. Extensiones a la Formulación Clásica. . . . .	15
3.1. Condición interna de equilibrio termodinámico. . . . .	16
3.2. Contracción de la descripción termodinámica. . . . .	17
3.3. Termodinámica local de sistemas no ideales. . . . .	17
3.4. Potenciales de interacción. . . . .	20
3.5. Aproximación de Debye-Hückel. . . . .	22
3.6. Referencias. . . . .	23
4. Ecuaciones de Estado. . . . .	25
4.1. Sustancias puras. . . . .	25
4.2. Mezclas. . . . .	27

---

4.3. Sobre las reglas de mezclado. . . . .	28
4.4. Ecuación de Van der Waals. . . . .	30
4.5. Referencias. . . . .	31
<b>5. Teoría Termodinámica de Fluctuaciones. . . . .</b>	<b>32</b>
5.1. Estado de equilibrio y valor más probable. . . . .	33
5.2. Momentos correlacionados de fluctuaciones. . . . .	34
5.3. Función de distribución total. . . . .	37
5.4. Ecuación de Ornstein-Zernike. . . . .	39
5.5. Función de distribución radial. . . . .	40
5.6. Determinación teórica de $g(r)$ . . . . .	42
5.7. Determinación experimental de $g(r)$ . . . . .	43
5.8. Aplicación de la determinación de $g(r)$ . . . . .	45
5.9. Referencias. . . . .	46
<b>6. Revisión a las Aplicaciones en Termodinámica. . . . .</b>	<b>49</b>
6.1. Funciones de exceso. . . . .	49
6.2. Ecuaciones de estado. . . . .	51
6.3. Coeficiente de compresibilidad isotérmica. . . . .	52
6.4. Coeficiente de difusión. . . . .	53
6.5. Coeficiente de fugacidad. . . . .	54
6.6. Referencias. . . . .	56
<b>Conclusiones. . . . .</b>	<b>57</b>
<b>Bibliografía Complementaria. . . . .</b>	<b>59</b>
<b>Índice de Autores. . . . .</b>	<b>60</b>

---

## SIMBOLOGÍA.

---

<b>A</b>	Vector de parámetros extensivos.
$A_m$	Variable extensiva específica m.
$D_c$	Coefficiente de difusión colectiva.
$D_o$	Coefficiente de difusión a dilución infinita.
<b>E</b>	Energía interna.
$E^{(r)}$	Energía interna en la celda r.
$E_{eq}$	Energía interna de equilibrio.
$E_T$	Energía interna total del sistema.
$E^{ex}$	Energía interna de exceso.
$E^{id}$	Energía interna ideal.
$E^o$	Energía interna de referencia.
$E_{ij}$	Tensor de correlación de fluctuaciones.
$F_i$	Variable entrópica intensiva.
$F[$	Transformada de Fourier.
<b>G</b>	Energía libre de Gibbs.
$\bar{G}$	Energía libre de Gibbs parcial molar.
$G^{ex}$	Energía libre de Gibbs de exceso.
$G^{id}$	Energía libre de Gibbs ideal.
<b>I</b>	Índice de refracción de una solución coloidal.
$I_o$	Índice de refracción de referencia.
<b>J</b>	Vector de flujo de partículas.
<b>L</b>	Coefficiente fenomenológico de Onsager.
<b>M</b>	Subíndice de mezcla.
<b>N</b>	Número de partículas.
$N^{(r)}$	Número de partículas en la celda r.
$N_{eq}$	Número de partículas de equilibrio.
$N_T$	Número total de partículas en el sistema.
$N^o$	Número de partículas de referencia.
<b>P</b>	Propiedad termodinámica; supraíndice de perturbativo.
$P^{(r)}$	Propiedad termodinámica en la celda r.
$P_T$	Propiedad termodinámica total del sistema.
$P^{ex}$	Propiedad termodinámica de exceso.
$P^{id}$	Propiedad termodinámica ideal.
$P_i$	Propiedad termodinámica de la especie i.

---

---

$P^{\circ}$	Propiedad termodinámica de referencia.
$PP$	Propiedad termodinámica perturbativa.
$P[a]$	Probabilidad de ocurrencia de las variables instantáneas.
$P_{\nu}$	Probabilidad conjunta de las $\nu$ celdas.
$Q_M$	Propiedad termodinámica de una mezcla.
$Q_i$	Propiedad termodinámica de la especie $i$ en una mezcla.
$Q_{ij}$	Propiedad termodinámica por par de especies en una mezcla.
$R$	Vector de fuerzas aleatorias; supraíndice de equilibrio.
$S$	Entropía.
$S^{\circ}$	Entropía de referencia.
$S^{(r)}$	Entropía de la celda $r$ .
$S^{(\alpha)}$	Entropía del subsistema $\alpha$ .
$S_{id}$	Entropía ideal.
$S_h$	Entropía homogénea.
$S_T$	Entropía total del sistema.
$S_i$	Entropía de la especie $i$ .
$S(q)$	Factor de estructura.
$T$	Temperatura; subíndice de total.
$U$	Energía termodinámica del sistema.
$V$	Volumen.
$V^{(r)}$	Volumen de la celda $r$ .
$V^{\circ}$	Volumen de referencia.
$V_T$	Volumen total del sistema.
$V_{eq}$	Volumen de equilibrio.
$V^{(r)}$	Volumen de la celda $r$ .
$W$	Función de distribución de probabilidades.
$a$	Vector de variables extensivas instantáneas.
$a$	Constante de interacción de Van der Waals.
$a_i$	Variable extensiva instantánea.
$b$	Constante de repulsión de Van der Waals.
$c$	Número total de celdas en el sistema.
$c^{(r)}$	Potencial químico de interacción en la celda $r$ .
$e$	Energía interna local.

---

---

eq	Índice de equilibrio.
ex	Supraíndice de exceso.
$f$	Función radial de Rogers-Young; fugacidad.
$g(r)$	Función de distribución radial.
$h$	Subíndice de homogéneo.
$h(r)$	Función de correlación total.
$i$	Subíndice de la variable extensiva específica.
$ij$	Subíndice de especies químicas.
id	Subíndice de ideal.
$k$	Número de variables instantáneas.
$k_{ij}$	Factor de interacción entre dos especies químicas.
$m$	Momento dipolar; subíndice del número total de variables extensivas; masa de la partícula.
$n$	Densidad local de partículas.
$n^0$	Densidad local de referencia.
$n^P$	Densidad local perturbativa.
$n^r$	Densidad local real.
$n_i$	Densidad local de partículas de la especie $i$ .
$n_o$	Número de moles.
$p$	Presión mecánica.
$q$	Distancia radial en el espacio de Fourier.
$r$	Número característico de una celda; distancia radial.
$r^1, r^n$	Número característico de una celda.
$r$	Vector de posición.
$s$	Número total de especies químicas.
$t$	Tiempo.
$u(r)$	Potencial de interacción.
$x_i$	Fracción molar de la especie $i$ .
$\alpha$	Número de subsistema específico; polarizabilidad eléctrica; constante de Sutherland; constante de Rogers-Young.
$\beta$	Temperatura conjugada; ecuación térmica de estado.
$\beta^0$	Temperatura conjugada de referencia.
$\beta(r)$	Temperatura conjugada de la celda $r$ .

---

$\beta^R$	Temperatura conjugada a la condición de equilibrio.
$\beta p$	Ecuación mecánica de estado.
$\beta\mu$	Ecuación química de estado.
$\gamma(r)$	Función de correlación indirecta.
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad de la especie $i$ .
$\delta_{(r,r')}$	Delta de Kronecker para celdas conjuntas.
$\delta V$	Fracción de volumen.
$\delta A_i$	Primer momento correlacionado de fluctuaciones para la variable extensiva $A_i$ .
$\epsilon$	Intensidad de las fuerzas atractivas.
$\kappa$	Coefficiente de compresibilidad isotérmico.
$\lambda$	Factor de escala de una función homogénea; alcance de las fuerzas atractivas.
$\mu$	Potencial químico.
$\mu^{(r)}$	Potencial químico de la celda $r$ .
$\mu^o$	Potencial químico de referencia.
$\mu^*$	Potencial químico en función de la temperatura.
$\mu^R$	Potencial químico a la condición de equilibrio.
$\nu$	Número de celdas conjuntas; frecuencia de absorción.
$\xi$	Factor de fricción; parámetro de acoplamiento.
$\sigma$	Diámetro efectivo de interacción; diámetro de la molécula.
$\tilde{\phi}$	Coefficiente de fugacidad.
$\psi^{(r)}$	Campo externo sobre la celda $r$ .
$\Lambda$	Factor de la ecuación química de estado.
$\langle \rangle$	Valor promediado.
[ ]	Referencia bibliográfica.
( )	Ecuación.

**Constantes.**

Constante de Avogadro.	$N_0$	$6.02252 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universal de los gases.	$R$	$8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann.	$k_B$	$1.38054 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Constante de Planck.	$h$	$6.6256 \times 10^{-34} \text{ Js}$



## RESUMEN.

---

El presente proyecto tiene como finalidad abordar algunos conocimientos inherentes al tratamiento teórico de la termodinámica y que son gran utilidad en el estudio y caracterización de diversos sistemas reales. El planteamiento propuesto, tiene sus bases cimentadas en las teorías clásicas de la termodinámica; sin embargo, se propone un formalismo que intenta extrapolar la fenomenología macroscópica que la caracteriza, con formulaciones microscópicas y estadísticas alternas.

Se inicia el desarrollo haciendo un revisión concisa de los postulados clásicos que sustentan las bases a un tratamiento inicial a pequeñas dimensiones, tomando como concepto central, las propiedades teóricas y analíticas de la *entropía*. A partir de ahí, es posible establecer un criterio de análisis por medio de la subdivisión de un sistema dado en celdas específicamente definidas y constituyentes de una configuración termodinámica teórica, útil para estudios a nivel molecular.

La deducción de las ecuaciones de estado a partir de los principios variacionales de la entropía, demuestra la enorme importancia de tales funciones en la caracterización completa de un sistema y como parte importante de las relaciones termodinámicas fundamentales. Es a través de tales relaciones, que el proyecto centra su atención para formular mecanismos que logren vincular las concepciones macroscópicas convencionales, con nuevos niveles de análisis más rigurosos y en detalle.

Las extensiones a las teorías clásicas ideales y los principios matemáticos de la teoría de probabilidades, son las herramientas suficientes que provee de una formulación clara y consistente en las modificaciones planteadas. En este sentido, se exponen con cierto detalle los pasos seguidos hasta la deducciones importantes. Finalmente se busca la comunión entre los desarrollos macroscópicos y las alternativas de estudio microscópicas a través de ciertas determinaciones comunes en física, siendo notable el alcance que se puede lograr con la combinación de ambas ideas.

*Estamos haciendo un libro,  
testimonio de lo que no decimos.  
Reunimos nuestro tiempo, nuestros dolores,  
nuestros ojos, las manos que tuvimos,  
los corazones que ensayamos...*

Jaime Sabines.

## 1. INTRODUCCIÓN.

---

El análisis mecánico-estadístico sobre el origen de las ecuaciones de estado, surge inicialmente con la idea de darle ciertas respuestas teóricas a la formulación de las estructuras matemáticas de dichas relaciones, consideradas generalmente de naturaleza empírica. Sin embargo, el presente tratado va un poco más allá al elaborar toda una descripción formal basada en los conocimientos comprobados de la termodinámica clásica y somete su valor al aplicarse a fenómenos y determinaciones comunes en las ciencias químicas.

Una *ecuación de estado* es una expresión analítica de equilibrio, que relaciona a las coordenadas termodinámicas de un sistema (presión, volumen, temperatura), y las priva de su independencia con respecto a las demás. Todo sistema termodinámico tiene su ecuación de estado, aunque en algunos casos, su forma puede ser tan complicada, que no sea posible expresarla mediante funciones matemáticas sencillas.

En particular, se presenta a la termodinámica clásica, mecánica estadística y teoría de probabilidades desde un punto de vista moderno y unificado. El fundamento principal se basa en el estudio de las premisas que rigen a todo sistema macroscópico termodinámico. Es importante considerar al sistema como constituido por muchas partículas, las cuales obedecen las leyes de la mecánica cuántica. La combinación de estos conceptos microscópico con algunos postulados estadísticos, lleva a conclusiones muy generales en un nivel de descripción puramente macroscópico. Estas conclusiones son válidas independientemente de los modelos particulares que pudieran adaptarse sobre la naturaleza o las interacciones entre las partículas del sistema que se considera; poseen por tanto, la plena generalidad de las leyes clásicas de la termodinámica. Además, se pone en claro que los parámetros macroscópicos de un sistema son de naturaleza estadística y que presentan fluctuaciones, calculables y observables, en condiciones determinadas.

Así, el tema principal de este proyecto, es el comportamiento macroscópico de ciertos sistemas termodinámicos, aunque en todo momento, es evidente el necesario contenido microscópico de di-

---

chos razonamientos. Por ende, se demuestra que al adoptar este criterio teórico, pueden calcularse magnitudes macroscópicas a partir de información microscópica. El enfoque microscópico proporciona una comprensión física mucho más cabal de algunos fenómenos, y da una apreciación más fácil del significado de la entropía. Gran parte de la física moderna se ocupa de la explicación de los fenómenos macroscópicos en función de conceptos a nivel molecular.

En un principio, se introducen las premisas básicas de la termodinámica clásica, de las cuales, la condición de equilibrio es el punto de partida para la conceptualización teórica de la entropía. Las propiedades analíticas de la función entropía, representan las bases estructurales del formalismo de partición de un sistema por medio de celdas. La idea es la siguiente: un sistema es dividido en partes, de tal forma que cada fracción constituye ahora, una porción de estudio a nivel microscópico del sistema original. Cada subsistema recibe el nombre de *celda*.

Esta descripción es una alternativa al estudio de los sistemas físicos macroscópicos, a través de análisis microscópicos. Por ejemplo, la teoría de ensamble formulada por Gibbs, propone un conjunto de configuraciones, las cuales representan el número de estados accesibles que posee un sistema termodinámico; promediando en el ensamble, es posible obtener relaciones que determinen las características buscadas del sistema. Esta concepción no es trivial e involucra una serie de ideas y consideraciones no inmediatas al sentido común; la teoría ergódica y el teorema de Liouville son una muestra de ello.

La partición de celdas es un análisis termodinámico que no involucra conceptos complejos, sino que dentro del marco de los fundamentos clásicos, plantea extensiones necesarias para el completo desarrollo de la teoría y su aplicabilidad a fenómenos reales. El estudio analítico de las funciones termodinámicas y las ecuaciones de estado se efectúa en base a consideraciones teóricas aplicables a una celda como sistema descriptivo.

La derivada parcial de la entropía (surgida de una *relación termodinámica fundamental* específica) con respecto de todas y cada una de las variables extensivas de las cuales depende ( $E, V, N$ ), conforman el conjunto de las ecuaciones de estado de un sistema. Dependiendo de la variable extensiva de la que surja, la ecuación de estado puede ser química, térmica y mecánica. Uno de los sistemas más estudiados en física y que hace las veces de paradigma en los diversos desarrollos teóricos que pretenden extender su alcance a sistemas más complejos, lo constituyen los *gases ideales*, que a partir del conocimiento preciso de su relación termodinámica fundamental, contiene los elementos necesarios para formulaciones más completas y rigurosas. Para casos no ideales, se consideran efectos que a nivel microscópico son de fundamental relevancia; la presencia de campo externo y las fuerzas de interacción entre moléculas, son las principales causas de tales desviaciones. Con lo anterior, se formula una representación analítica que involucre esos factores y a través de ella se puedan obtener deducciones conocidas, como la ecuación de *Van der Waals*, en cuyo significado teórico va implícita la condición de no idealidad.

Una consecuencia importante en este análisis se verifica al obtener una explicación física de las reglas de mezclado, tan comúnmente usadas al tratar de extender propiedades termodinámicas de mezclas a partir de la composición relativa de las sustancias puras que intervienen.

Dentro de las bases estadísticas de la termodinámica, las fluctuaciones de un sistema constituyen el fenómeno más representativo de la variabilidad aleatoria de las propiedades alrededor del estado de equilibrio. El estudio físico considerando tales cambios instantáneos, provee información relevante de las características estructurales, termodinámicas y químicas de los sistemas; aunado a la naturaleza microscópica del análisis, se logra obtener una función que contiene los datos requeridos en la especificación completa de un sistema. A esta función se le denomina *función de*

distribución radial, y a través de ella se pueden relacionar todas las variables termodinámicas macroscópicas.

No se descarta al final del estudio, la forma explícita que toman las ecuaciones de estado, así como algunas determinaciones a manera de ejemplos, en los cuales se ilustra el uso de todo lo anteriormente desarrollado y resumidas en las ecuaciones de estado.

Este proyecto es una introducción al estudio físico de sistemas reales, en base a una teoría estadística y, principalmente, a los postulados básicos de la termodinámica clásica. No se pretende abarcar toda la visión teórica en torno al tema con un sólo punto de vista, pero sí ofrece la opción de presentar un enfoque distinto al comúnmente manejado en los estudios de ingeniería química. Los conocimientos necesarios son los elementales en la formación ingenieril; únicamente falta un poco de profunda curiosidad hacia el porqué de las cosas y la propuesta cabal de explicaciones plausibles.

- Erase una vez...
- ...un rey -interrumpió alguien con suma impaciencia.
- No. Erase una vez un simple y noble trozo de madera.

Pinocchio.

## 2. FUNDAMENTOS CLÁSICOS TERMODINÁMICOS.

---

La termodinámica clásica constituye un poderoso formalismo de gran generalidad, un conjunto de teorías construidas sobre simples hipótesis que la hacen tan válida y significativamente útil desde sus orígenes hasta nuestros días. Su estructura conceptual no está constituida por sólo un tipo de modelo, por lo que el rótulo de "termodinámica clásica" más que una teoría, se refiere a un marco general que cubre cierto número de ideas relacionadas entre sí, pero diferentes de cualquier modo. Esto se hace patente cuando dentro de la familia termodinámica se puede señalar una teoría elemental que juega un papel de paradigma en el tratamiento analítico de nuevas propuestas y que a partir de ésta, pueden desarrollarse, en base a añadidos a la estructura original y sucesivamente más complicados, nuevos conceptos y leyes que superen las aplicaciones.

La termodinámica en general, surge de observaciones y experiencias directamente asequibles al sentido común, lo cual implica contra ello ciertas limitaciones filosóficas [2.1] de trascendencia al conocimiento, es decir, se busca tras los aspectos superficiales, estructuras subyacentes que nos los interpreten y expliquen en función de entidades no inmediatas a la experiencia.

El concepto central introducido dentro de esta gran teoría fenomenológica es la *entropía*, asentada como una función de variables extensivas, la cual satisface un principio extremo determinado fundamentalmente por la condición de equilibrio termodinámico. En sí, en un primer análisis, todo cuanto esté descrito por la termodinámica clásica corresponde indefectiblemente a considerar condiciones de equilibrio y no cualquier otro estado fuera de éste. Sin embargo, la imposibilidad de describir ciertos fenómenos con sólo ese criterio, ha orillado a buscar diversas extensiones que complementen tales restricciones y limitantes.

Así, uno de los objetivos de la mecánica estadística, es obtener la interpretación física de la entropía, y en consecuencia, dar la justificación teórica al principio fenomenológico extremo bajo el cual se sustenta y que la termodinámica clásica propone. Con esta idea, se plantea la posibilidad

---

† Una de tales teorías en la cual se hace uso corriente de este procedimiento, es la termodinámica de los sistemas simples, como punto de partida a numerosas formulaciones complejas más allá de los casos ideales.

de hacer un análisis del sistema con bases moleculares y probabilísticas, y caracterizarlo totalmente mediante una relación matemática que, además de involucrar a todas las variables del sistema, describa su comportamiento en diversas condiciones y distintas escalas.

Uno de los postulados fenomenológicos que han dado buenos resultados en la descripción termodinámica de un sistema cerrado, de volumen y número de partículas dado, es aquel que garantiza que los parámetros  $E$  (energía interna),  $V$  (volumen) y  $N$  (número de partículas) son las únicas restricciones del sistema. En comparación, de la mecánica cuántica se sabe que, si el sistema es macroscópico, pueden existir estados cuánticos discretos consistentes con los valores específicos de  $E$ ,  $V$  y  $N$ . El sistema puede estar en alguno de esos estados permisibles y el nivel de mínima energía se localiza en la condición de equilibrio. El desarrollo subsecuente en base a lo anterior, obliga a describir una serie de conceptos de gran utilidad, como punto de partida en el estudio de problemas termodinámicos a nivel molecular.

## 2.1. Equilibrio termodinámico y entropía.

Para ser macroscópico, un sistema estará constituido por numerosos elementos, tanto como átomos tenga un cuerpo visible sin ayuda del microscopio. La naturaleza del sistema y de sus elementos puede ser cualquiera; en esta indiferencia sustenta la termodinámica su amplio campo de aplicación. Pero toda generalidad tiene su límite, y esta teoría no es la excepción. Si la variedad de sistemas que comprende es muy grande, las propiedades que interesan son de un tipo bien deslindado. Primeramente, la termodinámica concentra su atención en las propiedades y cambios internos de un sistema, y prescinde de su movimiento. La segunda limitación proviene de una observación muy general y de fuerte implicación: la *condición de equilibrio*.

Una característica general de un sistema cuando es aislado de su entorno para su estudio (*sistema cerrado*), es la evolución hacia estados en los cuales, sus propiedades son determinadas por factores intrínsecos y no por influencias externas. Este cambio del sistema termodinámico en base a criterios clásicos, se presenta como cierta "memoria" a los sucesos precedentes. Cuando el sistema deja de pertenecer a un medio global y se cierran sus fronteras al entorno, deja de interactuar con los alrededores y, por lo tanto, alcanza una condición que no varía con el tiempo. Estos son los llamados *estados de equilibrio* y representan situaciones terminales clásicas en la descripción generalizada de un sistema. La termodinámica sujetó su interés al estudio del equilibrio y cuando esta restricción se hizo patente, se le bautizó termodinámica clásica. El calificativo es de uso relativamente reciente; la intención original fué distinguir a la termodinámica del equilibrio de las más nuevas preocupaciones por el desequilibrio.

Siendo el estado de equilibrio una condición única y preferente, se postula el hecho de caracterizar completamente un sistema macroscópico en particular por tres parámetros que dependen de la cantidad de materia presente (*propiedades extensivas*): la energía interna, el volumen y el número de moléculas de los componentes químicos que participan. Esta concepción reorganiza la posibilidad de descripción en términos de un pequeño número de variables, tomando en cuenta observaciones experimentales y la verificación de la teoría derivada de tal aseveración.

Es claro que no cualquier sistema dependerá de esos tres parámetros extensivos para su descripción [2.2]. Eventualmente, existen ciertas propiedades mecánicas y eléctricas que requerirán de nuevas variables para caracterizar completamente su estado de equilibrio. Por ejemplo: el momento dipolar o esfuerzos elásticos, en casos especiales [2.3].

Desde el punto de vista atómico, el equilibrio macroscópico está asociado con transiciones rápidas e incessantes entre todos los estados atómicos, consistentes con las condiciones a la frontera dadas. Si los mecanismos de transición son suficientemente efectivos, el sistema pasa rápidamente a través de todos los estados atómicos representativos en el curso de una observación macroscópica; tal sistema se dice que está en equilibrio. La cuestión radica ahora en cómo determinar el estado final de equilibrio bajo criterios sencillos y en concordancia con los fundamentos clásicos.

De la experiencia con algunas teorías físicas y sus diversas complicaciones en sus formulaciones básicas, se plantea reconceptualizar el criterio de equilibrio en términos de un principio extremo, es decir, anticipar los valores de los parámetros extensivos del estado de equilibrio final como los que maximizan cierta función termodinámica. De aquí surge el siguiente postulado:

"Existe una función llamada entropía, de los parámetros extensivos de un sistema compuesto, definida para todo estado de equilibrio y que tiene la siguiente propiedad: los valores asumidos por el parámetro extensivo en ausencia de restricciones internas, son cuando la entropía se maximiza sobre diversos estados de equilibrio restringido."

Es de apreciar que la concepción de la entropía surge de las observaciones experimentales (como la mayoría de las ideas de la termodinámica clásica), para quedar totalmente asentada con el riguroso análisis de lógica formal de Carathéodory [2.3] †. Así, esta aseveración provee de una función hipotética, la cual tiene en particular, propiedades matemáticas sencillas, con lo que se garantiza la simplicidad en las teorías derivadas.

El principal problema de la termodinámica consiste en determinar el estado de equilibrio que resulta consecuentemente después de remover las condiciones internas de un sistema cerrado. Este cuestionamiento básico puede ser totalmente resuelto con ayuda del principio extremo, si la entropía del sistema es conocida como función de los parámetros extensivos. A esta función se le conoce como *relación termodinámica fundamental* (RTF) y de manera condensada se expresa como:

$$S = S[\mathbf{A}] = S(A_1, A_2, A_3, \dots, A_m) \quad (2.1)$$

donde  $\mathbf{A}$  representa el vector de los  $m$  parámetros extensivos  $(A_1, A_2, A_3, \dots, A_m)$  que involucra el sistema. Si se posee la RTF de un sistema en particular, se conoce toda la información termodinámica necesaria, es decir, equivale a contener datos numéricos, diagramas, cartas y todo los tipos imaginables de descripción de las propiedades termodinámicas para un sistema específico. No en vano, una de las metas de la física actual es encontrar tales relaciones que especifiquen a tal grado sistemas de gran generalidad y múltiples características.

Las propiedades matemáticas y operacionales de la entropía, constituyen una noción analítica de gran trascendencia en la aplicabilidad teórica de dicha función: es la base en la formulación de una descripción constituido por múltiples y pequeños subsistemas denominados *celas* y proporciona el vínculo entre la descripción macroscópica y la descripción microscópica de un mismo caso. La característica fundamental de una expresión analítica como lo es la entropía, radica en ser una función homogénea de primer orden en sus parámetros extensivos, esto es:

† Este tratado constituye el primer intento de axiomatizar los grandes planteamientos surgidos de los principios fenomenológicos de la termodinámica; es un paso significativo en la estructuración cabal de una ciencia que se consolidó poco a poco por sus aciertos.

$$S(\lambda A_1, \lambda A_2, \lambda A_3, \dots, \lambda A_m) = \lambda S(A_1, A_2, A_3, \dots, A_m) \quad (2.2)$$

de tal forma que dicha implicación repercute en la operabilidad de la entropía en sistemas termodinámicos. En base a lo anterior, la entropía de un sistema es aditiva sobre los subsistemas que la conforman; es además una función continua, diferenciable y monótonamente creciente con respecto a la energía interna. Lo anterior se aprecia con más detalle en los siguientes tres puntos:

- (a.-) La entropía total de un sistema compuesto es la suma de las entropías de los subsistemas constituyentes:

$$S_T = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} \quad (2.3)$$

donde  $\alpha$  es el número de subsistemas en un sistema global.

- (b.-) La entropía de cada subsistema es una función exclusiva de los parámetros extensivos que contiene, por lo tanto, para cada una de ellas existe una RTF que las involucra entre sí:

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(A_1^{(\alpha)}, A_2^{(\alpha)}, A_3^{(\alpha)}, \dots, A_m^{(\alpha)}) \quad (2.4)$$

- (c.-) La derivada parcial de la entropía con respecto a la energía interna  $E (A_i = E)$ , es una cantidad siempre positiva:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{A_1, A_2, \dots, A_m} > 0 \quad (2.5)$$

Como se puede apreciar, esta derivada parcial es la definición clásica de la temperatura, como razón de incrementos en un estado específico del sistema. Estudios detallados indican la posibilidad en algunos casos de que dicha derivada tome valores negativos [2.4][2.5][2.6]†.

Todo lo anteriormente expuesto son conceptos bien conocidos y ampliamente manejados en los estudios convencionales de la termodinámica, y es de estas ideas de donde partimos para establecer el criterio a utilizar en el subsecuente desarrollo.

## 2.2. Sobre el concepto de ensamble.

El objetivo principal de este trabajo, es calcular propiedades termodinámicas con base a una formulación estadística de las ecuaciones de estado, en términos de propiedades moleculares. Dada la estructura individual de las moléculas de un sistema y la forma del potencial intermolecular, es de desear obtener propiedades termodinámicas tales como la entropía y la energía libre. Es bien sabido que estos últimos dependen de cantidades como la presión, el volumen, la energía interna, propiedades características dentro de la mecánica clásica.

† La explicación física de las temperaturas negativas se basa en los cambios de niveles energéticos de los electrones y sus estados de pseudoequilibrio en condiciones de extrema excitación. Es como si se considerara una transición continua de una temperatura infinita positiva ( $+\infty$ ) a una infinita negativa ( $-\infty$ ). Es de notar que la temperatura está orgánicamente ligada al equilibrio, por lo que rigurosamente, se puede hablar de temperaturas negativas con la formalidad que ello implica. Estudios en términos mecánico-estadísticos para un caso especial lo plantea Ramsey [2.4], y de Haar [2.5] generaliza con consideraciones cuánticas.

Desde el punto de vista macroscópico, se puede especificar un sistema completamente con algunos parámetros como el volumen, la concentración o la densidad, y la temperatura. Mientras menor sea la complejidad del sistema, se requiere un pequeño número de parámetros para describirlo. Desde el punto de vista microscópico, es necesario determinar un enorme número de estados cuánticos, en base a la propiedad macroscópica buscada.

Una versión moderna postcuántica, postula el hecho de calcular propiedades termodinámicas mecánicas, a través de valores de parámetros de todos y cada uno de los estados cuánticos, que es consistente con algunas propiedades del sistema en un nivel macroscópico. El promedio de estas cantidades es calculado, y representa propiedades macroscópicas del estado cuántico. Es ahí donde se propone que dicho promedio corresponde a la propiedad termodinámica macroscópica respectiva. Esta nueva idea sugiere la enorme posibilidad de cálculos termodinámicos a nivel microscópico y con amplio margen de certidumbre. Es necesario introducir ciertos conceptos que hagan más claro el formalismo, como puente entre la termodinámica clásica y la mecánica estadística.

Para conocer el comportamiento dinámico de una partícula en un determinado sistema, es necesario un seguimiento de ella en todas sus posiciones a lo largo del tiempo. El conocimiento general de los parámetros dinámicos de las moléculas (posición y velocidad), es suficiente para caracterizar termodinámicamente al sistema. Pero esta determinación no resulta sencilla.

De la mecánica clásica sabemos que con las leyes de Newton se puede conocer la ecuación de movimiento de una partícula, la cual resulta ser una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden y, por lo tanto, se requiere de dos condiciones iniciales para su resolución (la posición y la velocidad inicial). Para un sistema macroscópico, el número de partículas es del orden del número de Avogadro ( $N_0 \sim 10^{23}$ ) y tratar de resolver las expresiones de movimiento es tener un sistema de  $N_0$  ecuaciones diferenciales acopladas con  $6N_0$  condiciones iniciales (tres componentes de la posición y la velocidad respectivamente), problema por demás de complicada determinación. Como una alternativa de resolución surge la idea de ensamble.

El concepto de ensamble fué introducido por Gibbs [2.7], y representa una colección mental o virtual de un gran número de sistemas, contruidos de tal forma que constituyen una réplica del nivel termodinámico macroscópico del sistema particular de interés. Cada elemento del ensamble representa una configuración específica del total del número de estados accesibles del sistema †. Por lo tanto, obtener las características termodinámicas de cada elemento y promediar en todo el ensamble, es determinar las propiedades del sistema macroscópico en la condición de equilibrio. En cálculos reales, se toma un número finito de configuraciones del ensamble, de tal forma que al promediar, resulte una aproximación representativa del sistema analizado. En este tipo de descripción mecánico-estadística, no se involucra la noción del tiempo, como parámetro independiente en ciertas condiciones específicas del problema, sino que el ensamble se considera como una colección de imágenes estáticas de las posibles configuraciones de un sistema cualquiera:

† Los estados accesibles de un sistema [2.12] corresponden a las formas en que se pueden colocar las partículas en la región total del sistema que las contenga. Por ejemplo, un sistema dividido a la mitad y constituido por sólo dos partículas distinguibles entre sí, tendrá un total de cuatro estados accesibles, porque cuatro son las formas en que se pueden combinar las posiciones de las partículas en ambas partes del sistema. El número de estados accesibles está dado por  $F^N$ , donde  $F$  son las regiones posibles donde se pueden colocar las  $N$  partículas del sistema. Es de tomar en cuenta que un sistema macroscópico está formado por un enorme número de estados accesibles. Hay un principio básico que asevera que no hay predilección a cierto estado en particular; el sistema puede encontrarse en cualquiera de ellos. Los estados accesibles están uniformemente distribuidos, es decir, existe la misma probabilidad de que un sistema aislado en equilibrio se localice en alguno indistintamente.

como fotografías que nos muestran todas las maneras en que se pueden acomodar las partículas en la región comprendida por el sistema.

Otra formulación alternativa al análisis de los ensambles considera la evolución diacrónica de los elementos de un sistema. Si se determinan los valores de la posición y la velocidad de las partículas en ciertos periodos de tiempo, cada lapso constituirá una configuración particular a la cual se le pueden determinar sus parámetros termodinámicos. El promediar sobre el conjunto de las configuraciones a diversos tiempos discretos, es equivalente a promediar sobre el ensamble para la especificación termodinámica del sistema. Este es el fundamento básico de la *teoría ergódica*.

El desarrollo analítico de las anteriores propuestas teóricas para el estudio de sistemas termodinámicos, conjuga una serie de ideas interesantes de gran implicación sobre el manejo de las variables extensivas. La descripción de un *ensamble microcanónico* (aquel cuyas variables extensivas son la energía interna  $E$ , el volumen  $V$  y el número de partículas  $N$ ) constituye una formulación de gran ilustración. Si se representan las coordenadas generalizadas de todo el ensamble en el espacio fase, cada punto característico de una configuración específica caerá sobre un plano multidimensional que representa la *superficie de mínima energía* (condición de equilibrio). La densidad de puntos sobre la superficie es constante para el ensamble microcanónico, y ese parámetro provee de información relevante sobre la distribución de probabilidades de las funciones termodinámicas, como la que describiera Boltzmann en su famosa ecuación de la entropía. Este es el criterio de *conservación de densidad de fase* propuesta por Gibbs para ensamble microcanónico. Toda la conceptualización de esta densidad se describe en el *teorema de Liouville* y se puede apreciar con más detalle en los tratados sobre el tema desarrollado por Gibbs [2.7] o en un enfoque más moderno por Tolman [2.8].

Esta somera descripción sobre los ensambles y su repercusión en la determinación de propiedades termodinámicas de sistemas, establecen el punto de partida hacia el entendimiento en el manejo de criterios estadísticos y microscópicos para el estudio de sistemas complejos, posteriormente desarrollado con más detalle.

### 2.3. Formalismo de Celdas.

Un estudio alternativo para sistemas termodinámicos a nivel macroscópico, toma en cuenta las propiedades analíticas de la entropía para generar un conjunto de entidades teóricas dentro de un sólo enfoque práctico. El tratamiento consiste en dividir un sistema macroscópico en pequeños subsistemas denominados *celdas*, los cuales tendrán las mismas propiedades intensivas que el sistema original y serán tan grandes o pequeñas como se deseen, de tal forma que sus elementos se consideren ahora a una escala microscópica; una celda representa a pequeña escala al sistema real.

A primera vista, esta propuesta puede estar en contraposición con el enfoque fenomenológico de la termodinámica clásica, anteriormente mencionado; pero como se podrá apreciar más adelante, provee de ciertas características a la descripción teórica, que el sentido literal de la termodinámica se cumple y somete sus desarrollos al rigor de las premisas.

Lo anterior implica entonces, que siendo  $P$  una propiedad mecánica o termodinámica del sistema macroscópico, se puede apreciar que para cada celda  $r$ , existe una propiedad con un valor  $P^{(r)}$ , de tal forma que:

$$P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots + P^{(r)} + \dots + P^{(n)} = P \quad (2.6)$$

lo que equivale a expresar la suma como:

$$\sum_{r=1}^n P^{(r)} = P \quad (2.7)$$

donde  $n$  es el número de celdas que hay en un sistema. La cantidad  $P^{(r)}$  de cada celda a un nivel microscópico, representa necesariamente a la misma propiedad  $P$  del nivel macroscópico; su definición termodinámica en términos microscópicos es exactamente la misma que la de la propiedad análoga a nivel macroscópico. Por ejemplo: el volumen de un sistema estaría dado por un valor directamente medible  $V$ ; el volumen de cada celda  $r$  sería entonces  $V^{(r)}$ . El tamaño de la celda puede ser tal que el significado mismo de volumen represente la ocupación espacial intrínseca de las partículas, lo que aún así condiciona a que se cumpla la ecuación (2.7) para variables extensivas, de la siguiente forma:

$$\sum_{r=1}^n V^{(r)} = V \quad (2.8)$$

Para este estudio en particular, se considerará la relación de las propiedades en función de las variables  $N$ ,  $V$  y  $E$  de cada subsistema, tomando en cuenta los postulados de equilibrio termodinámico y la conveniencia al manejo estadístico de las celdas. Así, los diversos estados accesibles estarán determinados por estas tres variables, al igual que los valores de la entropía para este caso:

$$S = S(E, V, N) \quad (2.9)$$

A los sistemas que manejan estas variables entrópicas extensivas específicas para determinar sus parámetros termodinámicos, se les denomina *microcanónicos*, y es parte de la teoría derivada al considerar las mínimas restricciones en un sistema cerrado y en equilibrio.

La ecuación (2.9) intenta representar a la entropía como un funcional de las variables microcanónicas extensivas, e involucra mucho más al incluir implícitamente a los parámetros intensivos, básicos en la determinación de los modelos termodinámicos y origen de las ecuaciones de estado.

Es importante apreciar que en las situaciones macroscópicas termodinámicas no es posible enunciar un principio de máxima entropía, por que simplemente no existen otras tales de las que se pueda identificar una mayor que el resto: su concepción es única por englobar también parámetros únicos en una relación termodinámica; es decir, se calcula un valor para la entropía con un sólo dato de energía, volumen y número de partículas (en el caso microcanónico), donde puede quedar ambigua la idea de entropía máxima. Pero si el sistema se divide en celdas y cada una es considerada como un sistema aislado, con sus respectivas propiedades intensivas, es posible calcular para cada una de ellas un valor de la entropía, y se estará en la disponibilidad de obtener un valor máximo de entre todos los subsistemas. El promedio de las entropías es el valor de la entropía máxima.

El estado de equilibrio de un sistema aislado corresponde al estado termodinámico con máxima entropía de todos los conjuntos de estados posibles que no violan ninguna de las restricciones internas y externas impuestas macroscópicamente. Esta es la propiedad más fundamental de la función entropía, definida por la segunda ley de la termodinámica. Así, esta propiedad no puede ser formulada y no tiene significado, si la descripción de los estados termodinámicos involucra únicamente las propiedades extensivas totales de un sistema cerrado, como se había mencionado anteriormente.

Para determinar la entropía de cada celda, las propiedades extensivas a utilizar deben cumplir la condición de sistema aislado dada por la ecuación (2.7). Para el sistema microcanónico:

$$\sum_{r=1}^n E^{(r)} = E_T \quad (2.10)$$

$$\sum_{r=1}^n N^{(r)} = N_T \quad (2.11)$$

$$\sum_{r=1}^n V^{(r)} = V_T \quad (2.12)$$

Las variables en el estado de equilibrio se denotan por  $(E_{eq}, N_{eq}, V_{eq})$ . Para casos concretos, se fija un valor constante para el volumen de las celdas  $V^{(r)}$ , por lo que únicamente las variables  $(E, N)$  son necesarias para definir el estado termodinámico. Finalmente, la condición de equilibrio implica que:

$$dS[E, N] = 0 \quad (2.13)$$

Esta idea de partición de celdas sugiere la comunión inherente de un ensamble dentro de un sólo sistema. Pero el número de elementos del sistema dividido, no es por mucho suficiente para involucrar en él todos los estados accesibles de su entidad macroscópica (en el extremo caso que cada celda tuviera una sola partícula). Sin embargo, en términos de promedio, una partición de celdas sería una buena aproximación a la determinaciones termodinámicas. Promediando propiedades sobre las celdas sería aproximadamente igual a promediar en un ensamble (o en el tiempo), y este criterio es fundamental para la validez de dicha propuesta.

La división de un sistema macroscópico en pequeños subsistemas, no es más que una consecuencia de la característica de aditividad y homogeneidad de la función entropía en términos de sus parámetros extensivos. Esto implica una condición de escalamiento totalmente válido dentro de la concepción matemática que representa. Un factor de escala  $\lambda$  de los parámetros extensivos de una celda, es equivalente al factor de escala de la entropía del subsistema con respecto a la entropía total. Por el tipo de relación que guardan las variables termodinámicas entre sí (generalmente no lineal), este criterio de escalamiento no necesariamente es proporcional al tamaño de la celda; tampoco se extiende esta idea al hecho de que si el sistema se divide en partes iguales, todas las celdas tendrán el mismo valor en sus parámetros extensivos. Esto resulta debido a que la descripción de celdas es sólo una división práctica para el mejor tratamiento estadístico a nivel molecular, mientras que en realidad existen relaciones de interacción con todas y cada una de los elementos de las celdas, por lo que no deben considerarse como sistemas independientes. En el sentido estricto de la formulación, se habla de sistemas abiertos dentro de un sistema cerrado [2.9][2.10], con todas las consecuencias teóricas que ello representa; de esta forma, la condición de aditividad de la entropía también la cumplen los parámetros extensivos y la suma global involucra la variabilidad en valores por cada celda.

## 2.4. Relación termodinámica fundamental y ecuaciones de estado.

Como se mencionó anteriormente, todas las propiedades termodinámicas de un sistema macroscópico están involucradas en su *relación termodinámica fundamental*. Un fluido simple en ausencia de fuerzas externas es frecuentemente tomado como prototipo de los sistemas en los cuales la aplicación de los conceptos y leyes de la termodinámica clásica son más ilustrativos. Así, la RTF para un sistema tal está dado por:

$$S = S_h(E, N, V) \quad (2.14)$$

donde el sufijo  $h$  denota la característica de un sistema homogéneo. Uno de los pocos sistemas en el cual se conoce su RTF exactamente, es la de un gas ideal, y se expresa como:

$$S = S_{id}(E, N, V) \equiv N \left( \frac{S^\circ}{N^\circ} + k_B \ln \left[ \left( \frac{E}{E^\circ} \right)^{c_p^*} \left( \frac{V}{V^\circ} \right) \left( \frac{N}{N^\circ} \right)^{-c_p^*} \right] \right) \quad (2.15)$$

donde  $S^\circ$  es la entropía de un estado de referencia ( $E^\circ, N^\circ, V^\circ$ ) y  $c_p^* = c_v^* + 1$ , con  $k_B c_v^*$  igual al calor específico por partícula a volumen constante. Esta ecuación puede deducirse fácilmente en base a criterios clásicos y las ecuaciones fundamentales de la termodinámica [2.2]. Existen otras formas de representar esta misma relación fundamental, dependiendo de los parámetros que intervienen como variables independientes de la entropía †.

Muchas de las funciones termodinámicas se relacionan entre sí con otras tantas variables del mismo orden y consistencia, a través de las propiedades diferenciables de tales valores. Específicamente, las relaciones de Maxwell [2.3][2.10] son el ejemplo característico en la vinculación de todas y cada una de las variables termodinámicas. Para la RTF, es necesario conocer su expresión diferencial de la siguiente forma:

$$dS = \sum_{i=1}^m F_i[A] dA_i \quad (2.16)$$

donde los parámetros entrópicos intensivos  $F_i$ , están definidos como:

$$F_i \equiv \left( \frac{\partial S[A]}{\partial A_i} \right) \quad (2.17)$$

y la dependencia de  $F_i$  con estas variables, son lo que constituyen las *ecuaciones de estado* del sistema, existiendo  $m$  de tales relaciones. Como estas variables surgen de derivadas parciales de la entropía, también son funciones de los parámetros extensivos ( $E, N, V$ ). Para el ensamble manejado, se pueden definir tres tipos de ecuaciones de estado, dadas por las tres diferenciales parciales que surgen de la derivada total de la entropía del sistema. Así:

$$dS_h(E, N, V) = \left( \frac{\partial S_h/k_B}{\partial E} \right) dE + \left( \frac{\partial S_h/k_B}{\partial N} \right) dN + \left( \frac{\partial S_h/k_B}{\partial V} \right) dV \quad (2.18)$$

Redefiniendo las variables intensivas entrópicas en términos de parámetros termodinámicos, tenemos:

$$\beta(E, N, V) \equiv \frac{\partial(S_h(E, N, V)/k_B)}{\partial E} \quad (2.19a)$$

† La relación de Sackur-Tetrode [2.11] es muy manejada por su deducción a partir de consideraciones cuánticas y estadísticas, e involucra las variables características del ensamble canónico ( $N, V, T$ ).

$$\beta\mu(E, N, V) \equiv -\frac{\partial(S_h(E, N, V)/k_B)}{\partial N} \quad (2.19b)$$

$$\beta p(E, N, V) \equiv \frac{\partial(S_h(E, N, V)/k_B)}{\partial V} \quad (2.19c)$$

las cuales son, respectivamente, las ecuaciones de estado "térmica", "química" y "mecánica" de un fluido homogéneo. Tomando la ecuación termodinámica fundamental de una gas ideal representada por la relación (2.16) y haciendo las operaciones necesarias, se obtiene las tres ecuaciones de estado para dicho sistema:

$$\beta(E, N, V) = \frac{c_p N}{E} \quad (2.20a)$$

$$\beta\mu(E, N, V) = \beta^0 \mu^0 - \ln\left(\left(\frac{E}{E^0}\right)^{c_p} \left(\frac{V}{V^0}\right) \left(\frac{N}{N^0}\right)^{-c_p}\right) \quad (2.20b)$$

$$\beta p(E, N, V) = \frac{N}{V} \quad (2.20c)$$

donde  $\beta^0 \mu^0 = c_p - \frac{S}{k_B N^0}$ . Los parámetros intensivos  $\beta$ ,  $-\beta\mu$  y  $\beta p$ , son termodinámicamente las variables conjugadas de  $E$ ,  $N$  y  $V$ , respectivamente. Por lo tanto,  $(k_B \beta)^{-1}$  es la temperatura,  $\mu$  es el potencial químico y  $p$  es la presión.

El conocimiento de una sola ecuación de estado no constituye la completa especificación termodinámica del sistema. En cambio, el conocimiento de cuando menos dos del conjunto, equivale a determinar la relación fundamental generalizada y en consecuencia, se tiene un problema termodinámicamente resuelto. El hecho de que la RTF sea una ecuación homogénea de primer orden, tiene implicaciones directas en la forma funcional de una ecuación de estado. Estas resultan ser funciones homogéneas de cero orden, es decir, el producto de cada una de los parámetros extensivos por una factor de escala  $\lambda$ , no modifica la estructura original. De aquí que se pueda considerar que la temperatura, presión y potencial químico de una porción del sistema, es igual a la del sistema global, además de que la descripción que se logre con cualquiera de las ecuaciones de estado, será tan válida a cualquier nivel de escala.

## 2.5. Ecuación del gas ideal.

Una de las diversas formas de deducción de la ecuación del *gas ideal*, sin recurrir a criterios fenomenológicos [2.13] o a la teoría formal de cinética de gases [2.14], es la que se puede realizar a partir del formalismo termodinámico hasta ahora descrito. La ecuación (2.20 c) representa la fórmula de los gases ideales. Reordenándola se observar su estructura característica:

$$p = \frac{k_B N}{V} \left( \frac{1}{k_B \beta} \right) \quad (2.23)$$

y finalmente:

$$pV = k_B N T \quad (2.24)$$

donde el número de partículas está definido por  $N = nN_0$ , siendo  $n$  el número de moles y  $N_0$  la constante de Avogadro. De ahí se aprecia una nueva constante  $R = k_B N_0$ , denominada *constante universal de los gases*, siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann, e identifica la forma común de reconocer la ecuación de los gases ideales:

$$pV = nRT \quad (2.25)$$

Esta es una primera demostración de la consistencia matemática en los postulados termodinámicos. Conjugando los criterios a un nivel molecular y tomando en cuenta los distintos factores que influyen en la desviación de la idealidad en un fluido real, es posible extender la validez de las formulaciones a sistemas cada vez más complejos y generales. En el siguiente rubro continuación se estudian algunas propuestas que consideran tales condiciones.

### 2.6. Referencias.

- [2.1] Moulines, C.U.; *Axiomatización de la termodinámica*; Ciencia, 35, p. 65-76 (1984).
- [2.2] Callen, H.B.; *Thermodynamics and a Introduction to Thermostatistics*; John Wiley & Sons, Inc.; New York, N.Y., U.S.A. (1985).
- [2.3] Zemansky, M.W. y Dittman, R.H.; *Calor y Termodinámica*; Editorial McGraw-Hill; México, D.F. (1986).
- [2.4] Ramsey, N.F.; *Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures*; Phys. Rev., 103, p. 20-28 (1956).
- [2.5] ter Haar, D.; *Elements of thermodynamics*; Addison-Wesley Publishing Co.; New York, N.Y., U.S.A. (1966).
- [2.6] Kikoin, A.K. and Kikoin, I.K.; *Física Moderna*; Editorial Mir; Moscú, URSS (1979).
- [2.7] Gibbs, J.W.; *Elementary principles in statistical mechanics*; Editorial Dover; New York, N.Y., U.S.A. (1960).
- [2.8] Tolman, R.C.; *The principles of statistical mechanics*; Editorial Dover; New York, N.Y., U.S.A. (1975).
- [2.9] García-Colín, L.; *Introducción a la termodinámica de los sistemas abiertos*; Ediciones de El Colegio Nacional; México, D.F., (1981).
- [2.10] García-Colín, L.; *Introducción a la termodinámica clásica*; Editorial Trillas; México, D.F., (1986).
- [2.11] Gasser, R.P. and Richards, W.G.; *Entropía y Niveles Energéticos*; Editorial Manual Moderno (Serie Oxford de Química); México, D.F., (1977).
- [2.12] Reif, F.; *Statistical Physics*; Berkeley Physics Course; Editorial McGraw-Hill; New York, N.Y., U.S.A., (1965).
- [2.13] Castellan, G.W.; *Physical Chemistry*; Addison-Wesley Publishing Co.; 2a. ed.; Massachusetts, Ma., U.S.A., (1971).
- [2.14] García-Colín, L.; *Teoría Cinética de Gases*; Ediciones UAM; México, D.F., (1990).

*Para extender una idea  
con todo y lo que implica,  
sólo basta con gritarla y  
esperar a que alguien responda.*

Marco Tulio Cicerón.

### 3. EXTENSIONES A LA FORMULACIÓN CLÁSICA.

---

Se han analizado hasta este momento, principios termodinámicos bien conocidos en la formulación básica de un sistema simple, apreciándose las características operacionales de las funciones involucradas en el desarrollo y que proporcionan toda la herramienta necesaria para la elaboración de ciertas deducciones. Lo anteriormente expuesto constituye el punto de partida para extender los conceptos tan conocidos, a un estudio microscópico, con la seguridad de que no se altera en ningún sentido, cualquiera de los postulados básicos en los que se sustenta la termodinámica clásica.

Estamos en condiciones de proponer alternativas que amplíen el alcance de los primeros principios a sistemas complejos, muy distantes en definición al caso ideal. Para esto, se recurre a un formalismo que intenta analizar las propiedades internas y locales de una porción microscópica del sistema global. Bajo esa visión, ahora surgirán propiedades no tomadas en cuenta en los análisis macroscópico y que a escalas pequeñas, toman tal relevancia que, el éxito de la aplicabilidad de dichas descripciones radica en que tan completa y detallada sea su formulación. Se plantean entonces nuevos conceptos que intentan representar con cierta generalidad, las interacciones moleculares en una región, para posteriormente extenderla, basándonos en el formalismo de celdas, a todo el sistema en general.

Es importante visualizar que a partir de ahora, el estudio teórico de la formulación matemática de las ecuaciones de estado para un sistema real, se efectúa considerando una celda como nuestro sistema de análisis, de tal forma que no es posible descartar las acciones y efectos que ocasionan los elementos de las celdas entre sí. Por esta razón, las fuerzas de interacción consideran a todas las especies que intervienen, por alejadas que se localicen unas de otras dentro del sistema.

---

### 3.1. Condición interna de equilibrio termodinámico.

La descripción en términos de celdas es un arreglo arbitrario en estructura, forma y tamaño. Es conveniente considerar un arreglo geoméricamente simétrico entre ellas, lo que nos facilita asegurar que los volúmenes serán iguales y constantes para todo el conjunto de celdas, y por ende, eliminar un grado de libertad como variable independiente en la RTF con respecto a la entropía. Así, la diferencial total de la entropía en términos de sus parámetros entrópicos y a volumen constante en una celda  $r$  será:

$$dS^{(r)} = \beta^{(r)}[E, N]dE^{(r)} - \beta\mu^{(r)}[E, N]dN^{(r)} \quad (3.1)$$

La diferencial total de la entropía cumple también la propiedad de adición por cada una de las celdas, y es ésta quien en la condición de equilibrio es nula para un sistema cerrado.

$$dS[E, N] = \sum_{r=1}^n \beta^{(r)}[E, N]dE^{(r)} - \sum_{r=1}^n \beta^{(r)}\mu[E, N]dN^{(r)} = 0 \quad (3.2)$$

La diferencial de la entropía de cada celda no cumplen por sí solas la condición de equilibrio impuesta por la ecuación (2.13), debido a la consecuencia de un término adicional que representa la característica de un sistema abierto (como lo es cada celda). Sin embargo, entre ellos se cumple que  $\sum dS^{(r)} = 0$ . Esto implica valores diferentes entre celda y celda como consecuencia de variaciones internas no limitadas por fronteras físicas fuera del equilibrio. La ecuación (3.2) es un arreglo de  $2n$  ecuaciones con  $2n$  incógnitas, dadas por las variables  $(E, N)$  para cada celda en su relación termodinámica particular y expresadas de la siguiente forma:

$$\beta^{(r)}[E, N] = \beta^R \quad (3.3a)$$

$$\beta\mu^{(r)}[E, N] = \beta\mu^R \quad (3.3b)$$

para  $r = 1, 2, 3, \dots, n$ , y donde  $\beta^R$  y  $\beta\mu^R$  son los parámetros entrópicos intensivos -definidos por las ecuaciones (2.19a) y (2.19b)- en la condición de equilibrio del sistema macroscópico. Hay que recordar que dentro de las propiedades matemáticas de tales parámetros, estaba las de representar funciones homogéneas de cero orden, lo que implicaba necesariamente valores iguales a cualquier nivel de escala. Los parámetros intensivos térmico ( $\beta^{(r)}$ ) y químico ( $\beta\mu^{(r)}$ ) en términos de las variables extensivas de cada celda, es igual a un valor constante de la propiedad análoga a nivel macroscópico en la condición de equilibrio. Los valores  $\beta^R$  y  $\beta\mu^R$  son cantidades que comúnmente se pueden medir directa o indirectamente con instrumentos como termómetro, barómetro, calorímetro, etc.; mientras que las propiedades de las celdas involucran técnicas microscópicas como difracción de luz, rayos X, fotofluorescencia, etc.

Los valores de equilibrio  $(E_{eq}, N_{eq})$  son las soluciones a las ecuaciones acopladas de las relaciones (3.3) y en ella se conjuga el principio extremo para la entropía y la no variabilidad de los parámetros entrópicos intensivos a cualquier escala. Lo anterior representa la *condición interna de equilibrio*, lo cual implica que en el estado de equilibrio y sólo en tal condición los parámetros no varían de celda a celda. Esta situación es la consecuencia más fundamental de la segunda ley de la termodinámica.

### 3.2. Contracción de la descripción termodinámica.

La condición interna de equilibrio, además de proveer un sistema de ecuaciones consistente con el número de incógnitas buscadas, puede ser utilizado para facilitar el tratamiento matemático de las variables. Tomando la ecuación (3.3 a) y resolviéndola para el parámetro E, se puede expresar la solución en términos de  $E_{eq}^{(r)}(\beta^R, N)$ . Esto implica un despeje de la variable E de la ecuación de estado térmica para la celda r (cuando esta operación sea posible), para posteriormente sustituirla en la ecuación (3.3 b), quedando de la siguiente forma:

$$\beta\mu^{(r)}[\beta^R, N] \equiv \beta\mu^{(r)}[E_{eq}[\beta^R, N], N] = \beta^R \mu^R \quad (3.4)$$

Ahora se tiene una sola ecuación que involucra todas las variables en la condición de equilibrio. La diferencia con la formulación original radica en la dependencia de las variables conjugadas. En ella, sólo interviene el valor de equilibrio  $\beta^R$  y la incógnita a resolver es  $N^{(r)}$ , con el conocimiento de la  $E_{eq}$ .

La sustitución de variables extensivas por sus parámetros intensivos conjugados, es formalmente denominada *transformación de Legendre*; es un tratamiento matemático que facilita ciertas operaciones en el manejo de variables de tipo experimental [2.2][3.1]. Con frecuencia es más factible hacer mediciones experimentales de algunos parámetros intensivos que la determinación sus respectivos conjugados, y operacionalmente estos son más manipulables en el tratamiento teórico. No existen instrumentos prácticos en la medición directa de la entropía; sin embargo, existen termómetros o termostatos que miden y controlan la temperatura, como valor intrínseco de expresiones de la entropía.

Al procedimiento general de haber reducido el número de ecuaciones a través de la sustitución recíproca de una de las variables, se le conoce como *contracción de la descripción*, y permite conjugar en una sola expresión todas las funciones involucradas en el análisis termodinámico de un sistema, así como los criterios complementarios que vayan surgiendo en el transcurso de su formulación completa. Es equivalente a despejar una incógnita de una ecuación en un sistema acoplado, para sustituirla en otra y contener todas las restricciones del conjunto simultáneamente en una sola expresión.

### 3.3. Termodinámica local en sistemas no ideales.

Hablamos ahora de un estudio exclusivamente restringido a una pequeña porción del sistema total, como espacio físico que nos proporciona la suficiente información en la descripción termodinámica completa. Este es el criterio de la *termodinámica local*, y se sustenta en las características operacionales de la entropía y los parámetros intensivos, como mecanismo descriptivo de diversas propiedades representativas de un sistema.

El primer paso para extender las teorías de casos ideales, es proponer aquellas condiciones las cuales originan las desviaciones de la idealidad de los sistemas reales. Las circunstancias pueden ser de diversa índole, pero las más características por sus notables efectos son las debidas por: (a) campo externo e (b) interacciones moleculares.

## A. DESVIACIONES POR CAMPO EXTERNO.

Un fluido *inhomogéneo* [3.2] es aquel cuya energía interna se ve modificada por la presencia de un campo externo. Esta alteración provoca cambios sustanciales en el comportamiento de la sustancia y su tratamiento teórico, y constituye un primer paso para el estudio de los gases reales.

La energía del sistema será ahora una contribución de dos términos: la energía termodinámica y la energía debida al campo. Para estudios de tipo estadístico, es necesario únicamente la energía termodinámica, esta quedará expresada como:

$$U^{(r)} = E^{(r)} - N^{(r)}\psi^{(r)} \quad (3.5)$$

donde  $N^{(r)}\psi^{(r)}$  representa una energía potencial debida al campo externo como cantidad puramente mecánica. En este caso, la entropía estará definida como:

$$S[E, N, V] = \sum_{r=1}^n S_{id}(E^{(r)} - N^{(r)}\psi^{(r)}, N^{(r)}, V^{(r)}) \quad (3.6)$$

Las ecuaciones de estado térmica y química representadas en las funciones (2.20a) y (2.20b), respectivamente, se ven modificadas por el nuevo término de interacción, las cuales se expresan como:

$$\beta^{(r)}[E, N] = \frac{c_v N^{(r)}}{E^{(r)} - N^{(r)}\psi^{(r)}} \quad (3.7a)$$

$$-\beta^{(r)}\mu^{(r)}[E, N] = \frac{S^0}{k_B N^0} + \ln \left[ \left( \frac{E^{(r)} - N^{(r)}\psi^{(r)}}{E^0} \right)^{c_v^*} \left( \frac{\delta V}{V^0} \right) \left( \frac{N^{(r)}}{N^0} \right)^{-c_p^*} \right] - \left[ \frac{c_v N^{(r)}}{E^{(r)} - N^{(r)}\psi^{(r)}} \right] \psi^{(r)} - c_p^* \quad (3.7b)$$

Usando estas ecuaciones de estado con la condición de equilibrio interno, -ecuaciones (3.3)-, se puede resolver para el estado de equilibrio ( $E_{eq}^{(r)}, N_{eq}^{(r)}$ ), dadas las constantes  $\beta^R$  y  $\mu^R$ , obteniéndose el siguiente resultado:

$$\beta^R = \frac{c_v N_{eq}^{(r)}}{E_{eq}^{(r)} - N_{eq}^{(r)}\psi^{(r)}} \quad (3.8)$$

despejando la energía interna de equilibrio:

$$E_{eq}^{(r)} = \left[ \frac{c_v^*}{\beta^R} + \psi^{(r)} \right] N_{eq}^{(r)} \quad (3.9a)$$

Sustituyendo esta última ecuación en la relación (3.7 b), estaremos efectuando la contracción de la descripción termodinámica, cuya resultante expresada en términos del número de partículas se reduce a:

$$\frac{N_{eq}^{(r)}}{\delta V} = (const.) \exp[-\beta^R \psi^{(r)}] \quad (3.9b)$$

Donde la constante está expresada en función de condiciones estandar y estados de equilibrio, dada por la expresión:

$$(\text{constante}) = \exp \left\{ \ln \left[ \left( \frac{N^0}{V^0} \right) \left( \frac{\beta^0}{\beta^R} \right)^{c_v} \right] + \beta^R \mu^R - \beta^0 \mu^0 \right\}$$

Dependiendo de la definición que se le asigne a la acción del campo externo  $\psi^{(r)}$ , esta relación constituirá la formulación de una densidad local (número de partículas de la celda  $r$  por volumen característico) por el efecto que ejerce sobre el sistema. Por ejemplo, si el campo externo es debido a la acción gravitacional, la fórmula (3.9) corresponde a la bien conocida función *barométrica* para un fluido incompresible. El campo externo también puede ser de naturaleza electrodinámica, y sus efectos toman mucha relevancia para fluidos *magnetohidrodinámicos* [3.3]†.

## B. DESVIACIONES POR INTERACCION MOLECULAR.

Las propiedades de un fluido, simple o complejo, están determinadas de manera fundamental por las interacciones entre los átomos y moléculas que constituyen al sistema [3.5]. Partiendo de la forma explícita de la ecuación (3.7b):

$$\beta \mu^{(r)}[\beta, N] = \beta \mu^*(\beta) + \ln(N^{(r)}/\delta V) + \beta \psi^{(r)} \quad (3.10)$$

donde  $\beta \mu^*(\beta) \equiv \beta^0 \mu^0 + c_v \ln(\beta/\beta^0) - \ln(N^0/V^0)$ , se puede proponer un agregado que contribuya a definir los efectos reales debido a las interacciones moleculares. En primer lugar, éste nuevo término debe incluir efectos a distancia entre todas y cada una de las partículas; el perfil del potencial intermolecular que gobierna la dinámica y estática del fluido a nivel microscópico, debe ser tal que represente en amplio margen de precisión, a las propiedades termodinámicas en variadas condiciones. Además, el resultado final debe ser un factor que incluya los efectos partícula por partícula, de tal forma que sea válida para criterios macroscópicos con sólo aumentar el número de ellas.

De esta manera, se propone una ecuación del tipo:

$$\beta \mu^{(r)}[\beta, N] = \beta \mu^*(\beta) + \ln(N^{(r)}/\delta V) - c^{(r)}[\beta, N] + \beta \psi^{(r)} \quad (3.11)$$

para todas las celda y donde  $-c^{(r)}[\beta, N]$  es la contribución al potencial químico de una partícula en la celda  $r$ , debido a las interacciones con las otras partículas del fluido. Es en la dependencia específica de esta cantidad sobre el perfil del número de partículas  $N$ , donde la información contenida en la relación fundamental del fluido no ideal, ahora reside. Este parámetro es de difícil determinación y representa el gran reto de la teoría de líquidos. Su interpretación y entendimiento requiere algunos conceptos de la teoría termodinámica de fluctuaciones.

† Un sistema de alta complejidad sería aquel cuyo término  $\psi$  fuera el resultado de diversas contribuciones de distinta naturaleza: un sistema representado de esta forma, se podría imaginar de amplia representatividad teórica; sin embargo, es común encontrar que mientras más términos se involucren en un desarrollo formal, más difícil es su manejo operacional y analítico. Esta idea se puede extrapolar si consideramos a la  $\psi$  como característica de un campo "interno". Desde el punto de vista cuántico, las partículas de un sistema están sujetas a estados energéticos permisibles dadas por distribuciones estadísticas discretas. Tomando en cuenta este criterio, se puede llegar a una forma de deducción de la Función de Partición [3.4], importante relación que constituye la base teórica de la mecánica estadística.

La descripción detallada de las fuerzas intermoleculares es necesaria cuando se pretende una comparación cuantitativa de alta precisión con datos experimentales; sin embargo, las propiedades esenciales de los fluidos simples dependen sensiblemente sólo de algunas características muy generales de tales fuerzas, por lo que es extremadamente útil la proposición de modelos que capturen estas características y faciliten el cómputo expedito de las propiedades macroscópicas del sistema. La formulación elaborada explícitamente para fluidos simples, generalmente es utilizada para su extensión a fluidos reales, como perturbaciones alrededor de un modelo de este tipo.

Existen muchas teorías y modelos que tratan de aproximarse lo más posible a la descripción correcta de las interacciones moleculares. El siguiente rubro analizará brevemente la formulación analítica de algunas de ellas para fluidos simples, como las principales propuestas en la posterior caracterización de un sistema real.

### 3.4. Potenciales de Interacción.

Por fluido simple debe entenderse como un sistema formado por átomos tales a los que conforman los gases nobles o las moléculas de geometría sencilla (como el metano), que pueden ser consideradas esféricas. Cuando los centros geométricos de partículas de este tipo se acercan más a cierta distancia, la cual define su diámetro efectivo  $\sigma$ , se produce una repulsión muy intensa; esta fuerza repulsiva puede explicarse en términos del principio de exclusión de Pauli, la cual indica que dos partículas no pueden sobreponerse dado que sus electrones no pueden ocupar estados cuánticos iguales al mismo tiempo. Algunas de las fuerzas de interacción modeladas para diferentes tipos de partículas son las siguientes:

#### (a.-) Potencial de esfera dura.

Si los átomos o moléculas de un fluido simple se comportan como bolas de billar, el potencial que representa esta fuerza extremadamente repulsiva a distancias cortas puede ser modelado por un *potencial de esfera dura*:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (3.12)$$

donde  $\sigma$  es el diámetro efectivo de la molécula. Una de las consecuencias físicas más tangibles de este tipo de interacción es el empaquetamiento que presentan las moléculas en un líquido o en un gas denso, que no difiere mucho al de un conjunto de canicas colocadas al azar dentro de una caja. Estudios detallados sobre este potencial muestran una gran aplicación en la descripción de diversos sistemas y la formulación de ecuaciones de estado de gran dominio [3.6][3.7][3.8][3.9][3.10][3.11].

#### (b.-) Fuerzas de Van der Waals.

Las fuerzas de Van der Waals son de alcance intermedio, que siempre están presentes y cuyo efecto es atractivo [3.12][3.13]. Su manifestación más patente radica en la condensación de un gas. Estas fuerzas suelen dividirse en tres tipos:

- 1.- Las de *orientación*, que también se conocen como *fuerzas de Keeson* o *fuerzas dipolo-dipolo*, actúan entre partículas que tienen un momento dipolar permanente y es semejante a la interacción de dos imanes pequeños. Su potencial está dado por:

$$u(r) = -\frac{m_1^2 m_2^2}{3k_B T r^3} \quad (3.13)$$

donde  $m_1$  y  $m_2$  son los momentos dipolares de las partículas 1 y 2 respectivamente,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del sistema.

- 2.- Las fuerzas de *inducción*, también conocidas como *fuerzas de Debye*, actúan entre una molécula polar y otra no polar; la primera induce a la segunda un momento dipolar eléctrico, siendo la interacción semejante a la que tiene lugar entre un imán y un trozo de hierro. Su potencial está dado por:

$$u(r) = -\frac{m_1^2 \alpha_2 + m_2^2 \alpha_1}{r^6} \quad (3.14)$$

donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son las polarizabilidades eléctricas de las moléculas respectivas.

- 3.- Las fuerzas de *dispersión*, también conocidas como *fuerzas de London* o *fuerzas de fluctuación de carga*; tiene lugar entre moléculas totalmente no polares y son debidas a los momentos dipolares instantáneos (que en el tiempo promedian a cero). Su potencial se representa como:

$$u(r) = -\frac{3}{2} \frac{h \nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (3.15)$$

donde  $h$  es la constante de Planck, y  $\nu_1$  y  $\nu_2$  son las frecuencias de absorción características de las moléculas.

(c.-) *Potencial de Lennard-Jones.*

El potencial de *Lennard-Jones* es quizá el modelo más realista y es un caso especial del potencial generalizado *birrecíproco* [3.12][3.13]. Se expresa como:

$$u(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (3.16)$$

donde  $\epsilon$  es una medida de la intensidad de las fuerzas atractivas de Van der Waals.

(d.-) *Potencial de Pozo Cuadrado.*

Uno de los modelos más sencillos y de gran utilidad teórica lo constituye el potencial de *pozo cuadrado*, el cual se expresa de la siguiente manera:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ \epsilon & \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (3.17)$$

donde  $\lambda$  es la medida de alcance de las fuerzas atractivas.

## (e.-) Potencial de Yukawa.

Dentro de los potenciales más estudiados y de enorme aplicación en diversas teorías de gases y líquidos se encuentra el potencial de Yukawa [3.5][3.14][3.15][3.16][3.17], y se describe como:

$$u(r) = \begin{cases} -\epsilon \frac{\exp[-\lambda(r-\sigma)]}{(r/\sigma)^{\alpha}} & r > \sigma \\ \infty & r \leq \sigma \end{cases} \quad (3.18)$$

## (f.-) Potencial de Sutherland.

Dentro de los potenciales de estructura sencilla y regular aplicación está el potencial de Sutherland [3.12]. Su forma es la siguiente:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon(\frac{\sigma}{r})^{\alpha} & r > \sigma \end{cases} \quad (3.19)$$

## (g.-) Potencial de Kihara.

El potencial de Kihara es una expresión modificada del potencial birrecíproco, y su estructura compleja toma en cuenta el mecanismo de interacción a una distancia  $d$  menor del diámetro efectivo de la molécula [3.12]. Este potencial está dado por:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < d \\ 4\epsilon \left( \frac{\sigma-d}{r-d} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma-d}{r-d} \right)^6 & r \geq d \end{cases} \quad (3.20)$$

## 3.5. Aproximación de Debye-Hückel.

Definimos ahora  $u^{(r,r')}$  como la energía de interacción entre una partícula de la celda  $r$  con otra en la celda  $r'$ , su suma

$$\sum_{r'=1}^n u^{(r,r')} N^{(r')}$$

no es otra cosa más que el trabajo necesario para transportar una partícula desde el infinito hasta la celda  $r$ . La energía de interacción  $u^{(r,r')}$  queda representada por el efecto del campo eléctrico de una partícula sobre otra, sumada en toda la distribución discreta de un sistema dado. Este modelo provee desde un principio, un criterio de superposición de interacciones entre todas y cada una de los elementos de un sistema de partículas. En términos de la contribución del potencial químico  $-c^{(r,r')}$ , tenemos:

$$\beta \sum_{r'=1}^n u^{(r,r')} N^{(r')} = -c^{(r)}[\beta, N] \quad (3.21)$$

A esta relación se le conoce con el nombre de *aproximación de Debye-Hückel*; sustituyendo en la ecuación (3.11):

$$\beta\mu^{(r)}[\beta, N] = \beta\mu^{\circ}(\beta) + \ln(N^{(r)}/\delta V) + \beta\{\psi^{(r)} + \sum_{r'=1}^n u^{(r,r')}N^{(r')}\} \quad (3.22)$$

Esta ecuación por sí sola, representa toda la teoría hasta ahora manejada y con la conjugación de diversos criterios, será posible obtener un resultado conocido. Existen múltiples detalles en torno a su deducción y sus implicaciones teóricas en su uso en estructuras analíticas, por lo que se recomienda la consulta de un tratado extenso sobre el tema en la referencia [3.18][3.19]. Lo trascendente del problema radica en el hecho de contar con una herramienta microscópica, la cual nos llevará a resultados aplicables en gran medida a estudios considerados macroscópicos. Las propuestas han sido sencillas, pero son suficientes para ilustrar el alcance de las formulaciones y su aplicabilidad a múltiples problemas en los estudios termodinámicos macroscópicos.

### 3.6. Referencias.

- [3.1] Beegle, B.L. Modell, M. y Reid, R.C.; *Legendre transforms and their applications in thermodynamics*; AIChE Journal, **20**, 6, p. 1194-1200 (1974).
- [3.2] Medina-Noyola, M.; *Propiedades estructurales de suspensiones coloidales*; Notas técnicas del Instituto de Física de la UASLP (1991).
- [3.3] Blum, E.; *Heat and Mass transfer in Magnetohydrodynamics*; World Scientific; Singapore (1987).
- [3.4] Kadanoff, L.P. y Bay, M.G.; *Quantum Statistical Mechanics*; The Benjamin/Cummings Publishing Co.; London, G.B. (1962).
- [3.5] Méndez Alcazar, J.M.; *Un estudio mecánico-estadístico del macrofluido de esferas duras con potencial atractivo de Yukawa*; Tesis; Universidad de Sonora (1987).
- [3.6] Carnahan, N.F. y Starling, K.F.; *Equation of state for nonattracting rigid spheres*; J. Chem. Phys., **51**, 3, p. 635-636 (1969).
- [3.7] Ree, F.H. y Hoover, W.G.; *Seventh virial coefficients for hard disks*; J. Math. Phys., **3**, 4, p. 927-938 (1967).
- [3.8] Ree, F.H. y Hoover, W.G.; *Fifth and sixth virial coefficients for hard spheres and hard disks*; J. Chem. Phys. **40**, 4, p. 939-950 (1964).
- [3.9] Hoover, W.G.; *High-density equation of state for hard parallel squares and cubes*; J. Chem. Phys., **40**, 4, p. 937-938 (1964).
- [3.10] Thiele, E.; *Equation of state for hard spheres*; J. Chem. Phys., **39**, 2, p. 474-479 (1963).
- [3.11] Reiss, H., Frish, H.L. y Lebowitz, J.L.; *Statistical Mechanics of Rigid Spheres*; J. Chem. Phys., **31**, 2, p. 369-380 (1959).
- [3.12] Walas, S.M.; *Phase Equilibria in Chemical Engineering*; Butterworth Pu.; Boston, Ma., U.S.A. (1985).
- [3.13] Halse, J.P. y McDonald, I.R.; *Theory of simple liquids*; Editorial Academic press; London, G.B. (1976).
- [3.14] Henderson, D., Lebowitz, J.L., Blum L. y Waisman, E.; *The mean spherical approximation for a Yukawa fluid interacting with a hard planar wall with an exponential tail*; Mol. Phys., **39**, 1, p. 47-50 (1980).

- [3.15] Thompson, N.E., Isbiter, D.J., Baerman, R.J. y Freasier, B.C.; *The fluid solid interface for a Yukawa fluid*; Mol. Phys., **39**, 1, p. 27-45 (1980)
- [3.16] Rey, C., Gallego, L.J., González, L.E. y González, D.J.; *A study of binary hard core Yukawa mixtures by molecular dynamics and the mean spherical approximations*; J. Chem. Phys., **97**, p. 5121-5125 (1992).
- [3.17] Rey, C., Gallego, L.J., González, L.E. y González, D.J.; *Propierties for hard-core fluid with a Yukawa tail Studied by molecular dynamics and the mean spherical approximation*; J. Chem. Phys., **96**, 9, p. 6984-6988 (1992).
- [3.18] McQuarrie, D.A.; *Statistical Mechanics*; Harper Collins Publisher; New York, N.Y., U.S.A. (1973).
- [3.19] Carrillo Estrada, J.L.; *Teoría de Debye-Hückel en el formalismo de funciones de distribución*; Tesis; Universidad de Guadalajara (1983).

...y antes de que me mire  
como vos me miraste,  
con ojos que eran sólo  
parodia de mis ojos,  
soltaré de una vez el desafío.

Mario Benedetti.

## 4. ECUACIONES DE ESTADO.

---

Con la expresión (3.22) se tiene la ecuación química de estado generalizada, en presencia de un campo externo y tomando en cuenta interacciones moleculares. Es necesario ahora obtener las restantes ecuaciones de estado para especificar totalmente un sistema cualquiera. Para fines prácticos de deducción, se puede considerar que el campo externo es nulo ( $\psi^{(r)}$ ). Esta aseveración es válida en la mayoría de los casos, debido a que generalmente este tipo de potenciales dependen sólo de la posición y no de ninguna de las variables extensivas termodinámicas del ensamble microcanónico; al obtener los respectivos parámetros entrópicos intensivos, su diferencial automáticamente se cancela.

Se pueden apreciar dos casos de relevantes aplicaciones en la termodinámica de fluidos: (a) sustancias puras, y (b) mezclas, que con simples tratamientos matemáticos, proporcionan amplia información de múltiples sistemas comunes. Es importante hacer notar que en las próximas expresiones surgidas del formalismo manejado hasta ahora, al cancelar los parámetros de interacción ( $a = 0$ ), se recupera las formas iniciales para los casos ideales, con lo que se comprueba su validez original.

### 4.1 Sustancias puras.

En el tratamiento teórico para sustancias puras, se considera que todas las celdas en promedio, son iguales e indistinguibles entre sí, por lo que conviene definir una densidad local para cada celda  $r$  del ensamble, a un volumen constante  $\delta V$ , dada por  $N^{(r)}/\delta V = n$ . Considerando la expresión (3.22), la ecuación química de estado queda finalmente expresada como:

$$\beta\mu(\beta, n) = \beta\mu^0(\beta) + \ln(n) - \beta an \quad (4.1)$$

---

donde el potencial de interacción queda resumido como  $a \equiv -\delta V \sum u^{(r,r')}$ . Se puede obtener ahora la ecuación térmica y mecánica de este sistema. De la conocida relación de Gibbs-Duhem tenemos:

$$e d\beta - n d(\beta\mu) + d(\beta p) = 0 \quad (4.2)$$

donde  $e = E^{(r)}/\delta V$  es la energía interna por unidad de volumen. Conociendo que la variable conjugada  $\beta\mu[\beta, n]$  es función de dos variables, su diferencial total está dado por:

$$d(\beta\mu) = \left(\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial n}\right)_{\beta} dn + \left(\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \beta}\right)_{n} d\beta \quad (4.3)$$

Sustituyendo en la ecuación (4.2):

$$d(\beta p) = n \left(\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial n}\right)_{\beta} dn - [e - n \left(\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \beta}\right)_{n}] d\beta \quad (4.4)$$

Las derivadas parciales de esta ecuación, son fácilmente calculables a partir de la relación (4.1) para  $\beta\mu$ . Así, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial \beta}\right)_{n} = \frac{c_v}{\beta} - an \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{\partial(\beta\mu)}{\partial n}\right)_{\beta} = \frac{1}{n} - \beta a \quad (4.6)$$

Sustituyendo en la ecuación (4.4), tenemos:

$$d(\beta p) = (1 - \beta an) dn - \left(e - \frac{nc_v}{\beta} + an^2\right) d\beta \quad (4.7)$$

De la diferencial exacta para  $\beta p$ , conocemos sus variables conjugadas. Para la ecuación química de estado:

$$\left(\frac{\partial(\beta p)}{\partial n}\right) = 1 - \beta an \quad (4.8)$$

integrando con respecto a  $n$ :

$$\beta p = n - \frac{\beta an^2}{2} + \beta p(\beta) \quad (4.9)$$

Esta relación representa la ecuación de estado de un gas real y se reconoce a primera vista la ecuación primitiva de *Van der Waals*. El término  $-a\beta n^2/2$  determina el potencial atractivo de las partículas caracterizado por  $a$ . El término  $\beta p(\beta)$ , puede representar un potencial de tipo repulsivo, sin embargo, es bien sabido que este tipo de interacciones no dependen de la temperatura, por lo que en general se descarta y se propone otro tipo de contribución más válida y extensiva. Más adelante se profundiza un poco en la forma más conocida de expresar esta ecuación de estado. Finalmente, para la ecuación térmica de estado, partiendo de (4.2):

$$e = n \left( \frac{\partial(\beta\mu)}{\partial\beta} \right) - \left( \frac{\partial(\beta p)}{\partial\beta} \right) \quad (4.10)$$

Sustituyendo las parciales respectivas, se obtiene el resultado final:

$$e = \frac{nc_v^*}{\beta} - \frac{an^2}{2} \quad (4.11)$$

#### 4.2. Mezclas.

El criterio para extender las anteriores descripciones a un sistema multicomponente, es el de distinguir perfectamente las partículas de una determinada sustancia de entre todas las especies que intervienen en la mezcla. Además, siendo los potenciales de interacción molecular diferentes de especie a especie, se tiene que considerar el efecto que se ejercen entre partículas distintas. Así, una variable extensiva en un sistema total macroscópico, será la contribución por estas dos restricciones:

$$P_T = \sum_{j=1}^s \sum_{r=1}^n P_j^{(r)} \quad (4.12)$$

donde  $j$  es la especie química de los  $s$  componentes de la mezcla, a lo largo de todas y cada una de las celdas  $r$  de todo el conjunto  $n$  dentro del ensamble. Esto es equivalente a decir, por un lado, que la propiedad  $P$  en la celda  $r$  esta dada por  $P^{(r)} = \sum P_j^{(r)}$  (contribución de cada especie en una sola celda); o que la propiedad  $P$  del sistema total para una sola especie es  $P_j = \sum P_j^{(r)}$  (contribución por cada celda), de tal forma que la aditividad se conserva por especie química y por celda:

$$P_T = \sum_{j=1}^s P_j = \sum_{r=1}^n P^{(r)} \quad (4.13)$$

La ecuación de estado química para el componente  $j$  y la celda  $r$  puede ser expresada como:

$$\beta\mu_j^{(r)}(\beta, n_j) = \beta\mu_j^0(\beta) + \ln(n_j) - \beta \sum_{i=1}^s a_{ij} n_j \quad (4.14)$$

donde:

$$\sum_{i=1}^s a_{ij} n_j = \sum_{i=1}^s \left( -\delta V \sum_{r=1}^n u_{ij}^{(r)} n_j \right) \quad (4.15)$$

y representa las contribuciones derivadas de las interacciones del componente  $j$  con las restantes especies  $i$ , incluyéndose a sí misma ( $i=j$ ), en su paso de la celda  $r$  a través de todas las demás. De esta forma, se efectúa una superposición de efectos de interacción entre todas las partículas que conforman el sistema, tomando en cuenta sus propiedades específicas y su influencia en las características termodinámicas de la mezcla.

Seguindo el mismo procedimiento para las sustancias puras, se obtiene la ecuación mecánica de estado como:

$$\beta p = n - \frac{1}{2} \beta \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} n_i n_j \quad (4.16a)$$

y la ecuación térmica de estado como:

$$e = \frac{1}{\beta} \sum_{j=1}^n n_j c_{vj} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} n_i n_j \quad (4.16b)$$

En procesos macroscópicos, es común manejar las composiciones de mezclas en términos de una propiedad intensiva llamada *fracción molar*, la cual se define como el cociente entre el número de partículas de una especie química y el número total de partículas ( $x_j = n_j/n$ ); además cumplen la condición de:

$$\sum_{j=1}^n x_j = 1 \quad (4.17)$$

Así, las anteriores ecuaciones de estado puede reescribirse en términos de fracciones molares como:

$$\beta p = n - \frac{1}{2} \beta n^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j \quad (4.18a)$$

$$e = \frac{n}{\beta} \sum_{j=1}^n x_j c_{vj} - \frac{1}{2} n^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j \quad (4.18b)$$

#### 4.3. Sobre las reglas de mezclado

La característica más importante en el uso frecuente de *reglas de mezclado* [3.12] en procesos químicos que involucran sistemas multicomponentes, es la necesidad de predecir propiedades de soluciones a partir de criterios sencillos. Las reglas de mezclado son principios matemáticos que permiten obtener propiedades termodinámicas de mezclas a través de las mismas propiedades de las sustancias puras que intervienen en ella, en base a las cantidades relativas que se encuentran presentes. Existen dos tipos de propiedades que hacen uso diferente de las reglas de mezclado.

En principio, están aquellas cuyo efecto en la mezcla total se debe exclusivamente a las cantidades presentes. Así, para una propiedad  $Q$  característica de una sustancia pura, se tiene que la misma propiedad para la mezcla está dada por:

$$Q_M = \sum_{i=1}^n x_i Q_i \quad (4.19)$$

siendo  $x_i$  la fracción molar y  $Q_i$  la propiedad termodinámica del componente  $i$  en la mezcla. Con cierto sentido común, es de pensarse que a mayor cantidad de una especie química en un sistema de

varias sustancias, mayor será su contribución a la misma propiedad en la mezcla. En sentido inverso, si la cantidad es pequeña, de la misma forma será la parte que le corresponde en las propiedades de mezcla. Con esta idea surgieron las explicaciones empíricas a la justificación en el uso de las reglas de mezclado, pero se sabe que en las propiedades macroscópicas de soluciones también intervienen factores de origen molecular, muy relacionado a interacciones específicas más allá del simple hecho de considerar las cantidades de sustancia en menor o mayor escala.

Sin embargo, el calor específico de la ecuación térmica de estado (4.18 b), es una propiedad que cumple esta condición, sólo que su obtención parte de un criterio teórico perfectamente establecido y consistente con los formalismos termodinámicos hasta ahora manejados. Tenemos una justificación teórica totalmente plausible desde el punto de vista microscópico. Podemos definir entonces, un calor específico para la mezcla como:

$$c_{vM}^* = \sum_{i=1}^n x_i c_{vi}^* \quad (4.20)$$

Entre otras propiedades que siguen de este modelo para predecir las características de una mezcla y son comúnmente utilizadas, se puede contar con la densidad, la presión, el volumen, el factor acéntrico de Pitzer, las constantes de Antoine, factores de compresibilidad y hasta en muchos casos las temperaturas críticas.

El segundo caso corresponde a propiedades físicas cuyo efecto dentro de una mezcla se debe a interacciones recíprocas entre todos los componentes. La presencia de varias sustancias, afecta a la determinación de cierta propiedad por pequeña que sea la cantidad de cualquiera de ellas. La propiedad  $Q$  de una mezcla, estará dada por la relación con sus análogos de la siguiente forma:

$$Q_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j Q_{ij} \quad (4.21)$$

Los valores de  $Q_{ii}$  y  $Q_{jj}$  representan las propiedades de los componentes puros  $i$  y  $j$ , respectivamente. La propiedad por interacción recíproca dada por  $Q_{ij}$ , que representa los efectos mutuos (a pares, generalmente) entre todos los componentes, normalmente se obtiene de promediar sobre los valores de la propiedad de las sustancias puras. Existen dos vías en el cálculo de este promedio:

$$Q_{\bar{ij}} = \frac{Q_{ii} + Q_{jj}}{2} \quad (4.22)$$

$$Q_{\bar{ij}} = (Q_{ii} Q_{jj})^{1/2} \quad (4.23)$$

Representan el promedio aritmético y geométrico, respectivamente. Aunque no existe una justificación teórica rigurosa para efectuar tales cálculos, la experiencia de múltiples aplicaciones en procesos químicos reales ha demostrado una enorme concordancia, por lo que su manejo en determinaciones de diseño es una práctica común. Una posible explicación a esta particularidad puede radicar en las características simétricas de ciertas propiedades, con respecto a la naturaleza de las especies. En términos probabilísticos, ciertas funciones de distribución coinciden en posición su media geométrica y media aritmética, como tendencia hacia un comportamiento semejante en los valores determinados, pero tal peculiaridad depende fuertemente de las especies en comunión.

En este caso se encuentra el parámetro de interacción  $a$  de la ecuación mecánica de estado (también llamado constantes de Van der Waals, como más adelante se verá), que por su naturaleza, está más que justificada su relación con todas y cada una de las sustancias de una mezcla. Definiendo un constante de interacción de mezcla tenemos:

$$a_M = \sum_{i=1}^i \sum_{j=1}^j x_i x_j a_{ij} \quad (4.24)$$

Finalmente se puede apreciar que la estructura general de las ecuaciones de estado no se ve alterada si su aplicabilidad engloba sustancias puras y mezclas. Unicamente es necesario extender las propiedades intrínsecas de un fluido para el caso particular de un sistema multicomponente y ahí, las características teóricas de las reglas de mezclado tienen una enorme posibilidad práctica. Existen ciertos estudios con profundo detalle que dan otras explicaciones analíticas para el fundamento físico de las reglas de mezclado [4.1].

Aún en este tipo de formulaciones, existen ciertos criterios empíricos que intentan describir con mayor precisión, las desviaciones de la idealidad debidas a las interacciones mutuas. A estas expresiones se les agrega un factor que involucra los efectos por concentración relativa de las especies y que afectan de un grado u otro, el modelamiento ideal del problema; este término se le conoce como *factor de interacción*  $k_{ij}$  y su determinación envuelve diversos tratamientos analíticos extras [3.12][4.2]. Es importante observar que su cuantificación depende de la teoría o ecuación de estado que se esté utilizando, y no es general para cualquier tratamiento; esto es una limitante que deja ver su definición a priori de naturaleza empírica. En una propiedad de mezcla se relaciona como:

$$Q_M = \sum_{i=1}^i \sum_{j=1}^j x_i x_j (1 - k_{ij}) Q_{ij} \quad (4.25)$$

donde:

$$k_{ij} \begin{cases} 0 & i = j \\ \neq 0 & i \neq j \end{cases}$$

Los valores asumidos para  $k_{ij}$  van entre 0 y 1 ( $1 \geq k_{ij} > 0$ ) de tal forma que indica el grado de desviación de la idealidad por pares de especies en la mezcla con respecto a la unidad.

#### 4.4. Ecuación de Van der Waals

La complementación a la formulación conocida de la ecuación de Van der Waals, a partir de la expresión (4.9), se puede apreciar a través de los principios básicos de la teoría de perturbaciones. Esta teoría fué propuesta por Zwanzing en 1954 [4.3], y en ella propone que cualquier variable termodinámica cambia eventualmente de valor alrededor de un punto de referencia. Esto se puede expresar como una suma de contribuciones debidas al sistema base ( $P^0$ ) y al valor de perturbación  $P^P$ , dando la propiedad del sistema real ( $P$ ).

$$P = P^0 + P^P \quad (4.26)$$

Generalmente la variable de interés en predicciones termodinámicas se refieren a las perturbaciones, por ser las medidas cuantitativas para visualizar que tan alejado del punto de referencia se encuentra

un sistema. En este caso, es necesario establecer este criterio para la densidad local de partículas dentro de un sistema de celdas:

$$n^p = n' - n^o \quad (4.27)$$

donde  $n' = N^{(v)}/\delta V$  y  $n^o$  representa una densidad local de referencia, que generalmente es tomado basándose en el desarrollo de esferas rígidas [3.6]. En cambio, la densidad local real involucra una modificación extra en términos de un volumen efectivo  $V_f = V - Nb$ , donde  $V$  representa el volumen físico de movimiento libre de las partículas a ciertas condiciones y  $Nb$  el volumen neto de todas las moléculas empaquetadas, siendo  $b = \frac{4}{3}\pi\sigma^3$  de una sola de ellas ( $\sigma$  = diámetro de la molécula). Así, la densidad local real queda expresada como:

$$n' = \frac{N}{V_f} = \frac{N}{V - Nb} = \frac{n}{1 - nb} \quad (4.28)$$

sustituyendo en la ecuación (4.9), tenemos:

$$\beta p = \frac{n}{1 - nb} - \frac{1}{2}\beta an^2 \quad (4.29)$$

la cual representa la forma conocida de la ecuación de Van der Waals. Las constantes  $a$  y  $b$  se conocen como *constantes de Van der Waals* [2.13][3.18]. Su valor es específico para cada sustancia y también están definidas en términos de las propiedades en el punto crítico ( $P_c, V_c, T_c$ ). La ecuación de Van der Waals para sistemas multicomponentes se representa con la adición de las reglas de mezclado en los parámetros característicos en sustancias puras:

$$\beta p = \frac{n}{1 - n \sum_j x_j b_j} - \frac{1}{2}\beta n^2 \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s x_i x_j a_{ij} \quad (4.30)$$

Esta ecuación no representa con precisión a múltiples sistemas reales, por lo que no se considera una buena formulación cuantitativa, pero constituye el primer paso en consideraciones más veraces en la descripción de sistemas complejos.

#### 4.5. Referencias.

- [4.1] Leland, T.W. y Chapplear, P.S.; *The corresponding states principles*; Ind. & Eng. Chem., 60, 7, p. 15-43 (1968).
- [4.2] Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Poling, B.C.; *The properties of gases and liquids*; McGraw-Hill International Editions, 4a. New York, N.Y., U.S.A. (1992).
- [4.3] Zwanzig, R.W.; *High-temperature equation of state by perturbation method*; J. Chem. Phys., 22, 8, p. 1420-1426 (1954).

*¿...y sensatamente creías  
que nada en la vida cambiaba  
y que todo era inmutable?*

Peter Handke

## 5. TEORÍA TERMODINÁMICA DE FLUCTUACIONES.

---

Hasta este punto, la descripción de los fundamentos termodinámicos de las ecuaciones de estado, se ha efectuado totalmente en el marco de los postulados clásicos bien conocidos. Como primer enlace con formalismos microscópicos, se propuso un análisis en base al criterio de las variables microcanónicas, para posteriormente extender el alcance de dicha teoría con términos de interacciones y efectos de campo externo. Sin embargo, dentro de la finalidad del presente desarrollo, además de lo anteriormente expuesto, se desea introducir este tipo de estudio bajo una diferente perspectiva, que proporcione un mecanismo alternativo en el análisis de sistemas termodinámicos. La herramienta fundamental es la estadística, que por medio de caracterizar variables aleatorias, se pueden determinar a nivel molecular efectos locales que macroscópicamente no se aprecian y en la mayoría de los casos se pasa por alto. La teoría de fluctuaciones intenta establecer la conexión entre tales propiedades desapercibidas y un criterio de estudio que al considerarlas se aprecie su importancia en una mejor especificación de cualquier sistema.

La mecánica estadística en sí, predice tanto los valores promedios de las variables termodinámicas de un sistema en equilibrio, como las características de las fluctuaciones de esas variables alrededor de dichos valores promedios. Este estudio de fluctuaciones en sistemas estrictamente macroscópico, fué introducido por Albert Einstein en 1910 [5.1], cuya consecuencia inmediata desembocó en el entendimiento de la teoría del movimiento browniano.

La teoría de fluctuaciones ha demostrado su gran utilidad en la termodinámica de bajas temperaturas, estabilidad de puntos críticos y transiciones de fases [5.2], grandes puntos de interés que sin lugar a dudas involucra a las ecuaciones de estado. También se han establecido conjeturas sobre la relación entre la teoría lineal de procesos irreversibles con el análisis de fluctuaciones de equilibrio [5.3]. En este caso, el desarrollo elemental de sus principios proporcionará las bases necesarias en la formulación precisa que proporcione a nivel molecular estudios de tipo experimental.

---

## 5.1. Estado de equilibrio y valor más probable.

Del principio extremo de la entropía en el estado de equilibrio sabemos que:

$$\left(\frac{\partial S[\mathbf{A}]}{\partial A_i}\right)_{\mathbf{A}=\mathbf{A}_e} = 0 \quad (5.1)$$

donde  $i = 1, 2, 3, \dots, m$ ; sin embargo existen variaciones instantáneas alrededor de los parámetros extensivos de equilibrio cuyo mecanismo es aleatorio y no está sujeta a un comportamiento predecible que describa tales cambios en un instante dado. Esta es la principal característica de un problema estadístico.

Se propone que dichas variaciones aleatorias obedecen una distribución de probabilidades, tal que proporcione los valores de los parámetros extensivos  $(A_1, A_2, A_3, \dots, A_m) = \mathbf{A}$  en un instante dado  $(a_1, a_2, a_3, \dots, a_m) = \mathbf{a}$ . El valor promedio del vector de variaciones  $\langle \mathbf{A} \rangle$ , viene siendo el valor de la variable en el estado de equilibrio  $A_{eq}$  (valor más probable) [5.4][5.5]. Aplicando la definición de promedio a una variable extensiva  $A_i$  a través de su distribución de valores instantáneos a lo largo de las celdas, tenemos que:

$$\langle A_i \rangle = \frac{a_i^{(1)} + a_i^{(2)} + a_i^{(3)} + \dots + a_i^{(r)} + \dots + a_i^{(n)}}{n} = \frac{1}{n} \sum_{r=1}^n a_i^{(r)} \quad (5.2)$$

Existen ciertos valores característicos para un parámetro que la hacen representativo en términos de la frecuencia en que ocurren; de esta forma, se anteponen las  $n^{(k)}$  veces que aparece en la distribución un valor en particular, como índice que denota su peso de entre todo el conjunto de datos. Así, el promedio de la variable se escribe como:

$$\langle A_i \rangle = \frac{n^{(1)}a_i^{(1)} + n^{(2)}a_i^{(2)} + n^{(3)}a_i^{(3)} + \dots + n^{(k)}a_i^{(k)}}{n} = \sum \left(\frac{n^{(k)}}{n}\right)a_i^{(k)} \quad (5.3)$$

donde  $n^{(k)}/n = P[a_i^{(k)}]$  es la concepción clásica de la probabilidad de ocurrencia del parámetro instantáneo  $a_i$ , por lo tanto:

$$A_i^{eq} = \langle A_i \rangle = \sum_{\mathbf{a}} P[\mathbf{a}]a_i \quad (5.4)$$

Esta expresión muestra la relación de los valores discretos de los parámetros con su respectiva probabilidad de ocurrencia, aunque en ciertos casos se puede asumir distribuciones continuas en la frecuencia. Ahora, a los valores de equilibrio se les puede designar con toda libertad como "cantidades más probables" de todas aquellas que ésta pueda tomar.

La probabilidad  $P[\mathbf{a}]$  está muy ligada a los criterios básicos de la teoría mecánico-estadística para sistemas termodinámicos y su determinación hace uso del teorema de Liouville [2.8][5.6]; es un parámetro directamente relacionado a la densidad conservativa de fase de la superficie de mínima energía [2.7]. En una aseveración fundamental, se postula que los valores que toman las variables termodinámicas, se debe a la predilección por algún tipo especial de estado, congruente con las restricciones internas y externas impuestas por el sistema macroscópico. Cada propiedad típica estará restringida a tomar valores dentro de un conjunto específico de formas en que puede distribuirse su alcance. Esto implica un dominio limitado de correspondencia unívoca entre ese espacio y la variable dada. Denotamos entonces como  $W[A_i]$  a las formas en que se puede distri-

buir los valores del parámetro  $A_i$  en un sistema específico, por lo que la probabilidad de que tome ciertos valores instantáneos, se puede expresar ahora también en términos de su restricciones de ocurrencia con respecto a la de todos los demás parámetros en conjunto, dentro de un mismo caso:

$$P[\mathbf{a}] \propto \frac{W[\mathbf{A}_i]}{\sum W[\mathbf{A}_i]} \quad (5.5)$$

Se aprecia que en el estado de equilibrio existirá una función de distribución  $W[\mathbf{A}_i^{eq}]$ , tal que maximice la probabilidad de ocurrencia de la variable ( $P[\mathbf{a}] = 1$ ), por lo que, manejando logaritmos por conveniencia matemática, tenemos:

$$d\left(\ln(P[\mathbf{a}])\right) \propto d\left(\frac{W[\mathbf{A}_i^{eq}]}{\sum W[\mathbf{A}_i]}\right) = 0 \quad (5.6)$$

Lo que resulta como  $\sum W[\mathbf{A}_i] = W[\mathbf{A}_i^{eq}]$  y así, la probabilidad es el cociente de la distribución de los valores instantáneos con respecto a los de equilibrio, como indicador de las condiciones fluctuantes del sistema en base a un criterio de ocurrencia:

$$P[\mathbf{a}] \propto \frac{W[\mathbf{A}_i]}{W[\mathbf{A}_i^{eq}]} \quad (5.7)$$

De la conocida expresión de Boltzmann para la definición de la entropía, se puede apreciar dos variantes de ésta: la entropía del sistema en cualquier instante es  $S[\mathbf{A}] = k_B \ln W[\mathbf{A}]$  y en el estado de equilibrio será  $S[\mathbf{A}] = k_B \ln W[\mathbf{A}^{eq}]$ . Sustituyendo ambas expresiones en la definición de la probabilidad dada por (5.7), obtenemos:

$$P[\mathbf{a}] \propto \frac{\exp\left(\frac{S[\mathbf{A}]}{k_B}\right)}{\exp\left(\frac{S[\mathbf{A}^{eq}]}{k_B}\right)}$$

por lo tanto:

$$P[\mathbf{a}] = (\text{const}) \exp\left(\frac{S[\mathbf{A}] - S[\mathbf{A}^{eq}]}{k_B}\right) \quad (5.8)$$

Este es el postulado central de la teoría de fluctuaciones termodinámicas, referida como *postulado de Boltzmann-Planck*, y en ella se representa la función de distribución de probabilidades de diversos estados en función de variaciones alrededor del punto de equilibrio [5.7]. Este mismo resultado se puede obtener por medio de la transformación de Legendre y concretamente de las funciones de Massieu [5.8], en donde se aprecia que la validez de la distribución se extiende a microestados en todo el rango del sistema total.

## 5.2. Momentos correlacionados de fluctuaciones.

Existen tres principales enfoques al estudio fenomenológico de las fluctuaciones en un sistema físico, según que se desee predecir: la evolución de la densidad de probabilidad de las fluctuaciones o las fluctuaciones mismas. El primero es determinístico y está basado en la ecuación de *Fokker-Planck* [5.9], una ecuación diferencial en derivadas parciales que gobierna la evolución temporal

de dicha densidad; es el de más arraigo en la física y podría denominarse enfoque analítico. El segundo es no determinista, pues se ocupa de las trayectorias mismas de las fluctuaciones, que son por naturaleza propia, erráticas e impredecibles. Su enfoque es probabilístico: requiere plantear las ecuaciones diferenciales de movimiento, las cuales resultan ser estocásticas [5.10]. Un tercer enfoque sería mediante integrales de trayectorias [5.11], desarrollado por Feynman y Hibbs [5.12]. Quizá el modelo probabilístico más famosos para las fluctuaciones sea el de Einstein-Smolushowski para el movimiento browniano en una dimensión. Una formulación más completo lo propuso Langevin para la velocidad de una partícula browniana, el cual tiene grandes aplicaciones en la simulación de sistemas coloidales [5.13].

Las fluctuaciones de una variable física son cambios instantáneos que suceden eventualmente alrededor de su valor en el punto de equilibrio, y se denotan como:

$$\delta A_i = a_i - A_i^{eq} \quad (5.9)$$

también se conocen como *momentos* del parámetro extensivo fluctuante. La ecuación (5.9) representa al *primer momento correlacionado de fluctuaciones*.

La utilidad teórica de los momentos se aprecia al considerar una serie de ellos, en los cuales es posible obtener un promedio del conjunto de datos y determinar el grado de fluctuaciones de un parámetro en particular. El primer momento no es útil por sí sólo, ya que su promedio es cero indefectiblemente, debido a la simetría de las variaciones alrededor de un punto fijo. Pero el segundo momento correlacionado provee de amplia información y su expresión envuelve dos fluctuaciones en correspondencia:

$$\delta A_i \delta A_j = (a_i - A_i^{eq})(a_j - A_j^{eq}) \quad (5.10)$$

Si obtenemos el promedio de los segundos momentos utilizando la ecuación (5.4) tenemos:

$$\langle \delta A_i \delta A_j \rangle = \sum_a P[a](a_i - A_i^{eq})(a_j - A_j^{eq}) \quad (5.11)$$

y del postulado de Boltzmann-Planck, se deduce una expresión de gran importancia, que relaciona a las fluctuaciones con las ecuaciones de estado hasta ahora manejadas. Partiendo de la expresión (5.8), la fluctuación de la entropía con respecto a los valores instantáneos y de equilibrio de sus parámetro extensivo, se puede expresar como:

$$S[a] - S[A^{eq}] = \sum_{i=1}^m F_i[A](a_i - A_i^{eq}) \quad (5.12)$$

Esta ecuación es equivalente a escribir las variaciones de la entropía en términos de pequeños incrementos; es la ecuación (2.16) discretizada:

$$\Delta S[a - A^{eq}] = \sum_{i=1}^m F_i(\delta A_i) \quad (5.13)$$

Sustituyendo en la ecuación (5.8) y derivándola con respecto a los parámetros entrópicos intensivos  $F_i$ , se tiene:

$$k_B \frac{\partial P[a]}{\partial F_i} = P[a](a_i - A_i^{eq}) \quad (5.14)$$

Esta ecuación representa dos factores de la expresión (5.11); sustituyéndolo y haciendo las operaciones pertinentes, tenemos que las fluctuaciones están dadas por:

$$\begin{aligned} \langle \delta A_i \delta A_j \rangle &= k_B \sum \frac{\partial P[\mathbf{a}]}{\partial F_i} (a_j - A_j^{eq}) \\ &= k_B \frac{\partial}{\partial F_i} \left[ \sum P[\mathbf{a}] (a_j - A_j^{eq}) \right] - k_B \sum P[\mathbf{a}] \frac{\partial}{\partial F_i} (a_j - A_j^{eq}) \end{aligned}$$

Pero de la anteriormente mencionado para el primer momento correlacionado de fluctuaciones, sabemos que su promedio es cero  $\sum P[\mathbf{a}] (a_j - A_j^{eq}) = \langle \delta A_j \rangle = 0$  y  $\sum P[\mathbf{a}] = 1$ , por lo tanto:

$$\langle \delta A_i \delta A_j \rangle = k_B \frac{\partial \langle \delta A_j \rangle}{\partial F_i} - k_B \frac{\partial A_j}{\partial F_i} \sum P[\mathbf{a}]$$

Se tiene entonces que el promedio de los segundos momentos está dado por:

$$\langle \delta A_i \delta A_j \rangle = -k_B \left( \frac{\partial A_j}{\partial F_i} \right) \quad (5.15)$$

Por un procedimiento semejante [5.8], para el tercer momento se tiene:

$$\langle \delta A_i \delta A_j \delta A_k \rangle = k_B^2 \frac{\partial}{\partial F_j} \left( \frac{\partial A_k}{\partial F_i} \right) \quad (5.16)$$

La relación de los parámetros  $F_i$  con las variables  $A_i$  conforman las ecuaciones de estado, anteriormente descritas en las expresiones (2.19). Con el conocimiento de ellas, es posible plantear en términos de variables macroscópicas, las razones de fluctuación de los parámetros termodinámicos. El conocimiento de toda la correlación de momentos de las variables fluctuantes de un sistema, nos ofrecería la posibilidad de disponer en detalle, de la información termodinámica útil. Es común el uso hasta el segundo momento como índice de variaciones, debido a que conforme crece el grado de medida, estos toman valores que se caracterizan por su escasa magnitud, dejándose el cálculo para el término que ofrece el mayor orden de manejabilidad teórica.

Un ejemplo ilustrativo se puede realizar a través de la RTF de los gases ideales, obteniéndose el segundo y tercer momento por las diferenciales parciales definidas. Se vislumbra entonces una diferencia radical en magnitudes por la conformación final de las variables, y donde en muchos casos ya el tercer momento tiende a ser cero. El sesgo en una aproximación probabilística decrece notablemente con el orden de precisión. Esto es equivalente a hablar términos del margen de confiabilidad (tolerancia en algunos casos) que una expresión ofrece para determinado cálculo.

Una importante consecuencia directa de la aplicabilidad de los segundos momentos de fluctuaciones en el principio estadístico de la probabilidad, se observa al establecer otra forma funcional de la distribución de Boltzmann-Planck. Si expresamos la entropía de un sistema macroscópico  $S[\mathbf{A}] = S[\mathbf{A}^{eq} + \delta \mathbf{A}]$  como una función de variables que fluctúan alrededor de su valor de equilibrio, es razonable pensar que tales fluctuaciones son tan pequeñas que en un análisis de un sistema macroscópico real, generalmente no se toman en cuenta. Sin embargo, con este criterio, es posible expandir dicha función en series de Taylor, considerando sólo los términos de interés y eliminando

aquellos de alto orden que no contribuyan significativamente, con la seguridad de una clara justificación. Así, la serie está dada por:

$$S[A] = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\partial^{(n)} S[A = A^{eq}]}{\partial A} \right) \frac{(A - A^{eq})^n}{n!} \quad (5.17)$$

Para  $n=0$ , el primer término de la serie es la función entropía evaluada en el punto de equilibrio  $S[A^{eq}]$ . En la expansión multivariable se eliminan los términos cuadráticos y superiores, conociendo además la condición impuesta por la ecuación (5.1), por lo que resulta:

$$\frac{S[A] - S[A^{eq}]}{k_B} \approx -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \delta A_i \delta A_j E_{ij} \quad (5.18)$$

donde  $E_{ij} = -\frac{1}{k_B} (\partial^2 S[A^{eq}] / \partial a_i \partial a_j)$  y  $\delta A_i \delta A_j$  es el segundo momento correlacionado de fluctuaciones. Esta expresión es equivalente al exponente de la función de distribución de probabilidad del postulado de Boltzmann-Planck (5.8), y al sustituirla en ella, se obtiene la conocida aproximación de *Einstein-Planck-Gaussiana* [3.18]:

$$P[a] = (\text{const}) \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \delta A_i \delta A_j E_{ij}\right) \quad (5.19)$$

Esta aproximación parte de la premisa macroscópica para llevar a cabo su deducción y es una equivalencia que muestra la relación entre los formalismos a diversas escalas. No se puede precisar hasta que nivel las fluctuaciones dejan de ser importantes; sin embargo, es notable que sus efectos son de enorme importancia en la mejor descripción de un sistema real. Muchos autores denominan a la ecuación (5.19) como la "aproximación gaussiana de la función de distribución macroscópica".

### 5.3. Función de distribución total.

En esta sección, se hará uso de la mecánica estadística para relacionar la medida de las fluctuaciones, como parámetro que nos indique en cierto grado las desviaciones de la idealidad de un sistema real. Se ha analizado que los momentos correlacionados de fluctuaciones son determinables a partir del conocimiento de las ecuaciones de estado y que ello permite visualizar el nivel de variación de un sistema con respecto a los valores clásicos en el estado de equilibrio.

Es de interés entonces, obtener las correlaciones respectivas de todas y cada una de las variables que intervienen en el tratamiento termodinámico del sistema; pero como indicador independiente de una sola variable con respecto a las demás, conviene medir sus variaciones en cada celda dentro de la descripción propuesta. Ahora hablamos de los parámetros extensivos individualmente, y generalizando para cualquiera de ellos, la contribución total de fluctuaciones a lo largo de cada celda del ensamble y con respecto a ellas es:

$$\sum_{r=1}^c \langle \delta A_i^{(r)} \delta A_i^{(r')} \rangle = E_{ii}^{(r,r')} = \delta_{r,r'} \quad (5.20)$$

donde  $E_{ii}^{(r,r')}$  se define en la expresión (5.14) y en este caso para la correlación total de fluctuaciones y para un sólo parámetro extensivo, es decir, es igual a expresar la ecuación (5.15) de un sólo miembro, y el lado opuesto en términos de la unidad, que en este caso está dada por la *delta de Kronecker*\*. Esta ecuación toma en cuenta las interacciones por fluctuaciones entre celda y celda. Por ejemplo, si se habla del número de partículas, el cambio de ellas en una celda afecta indistinguiblemente a sus vecinos, porque no hay barreras físicas que impidan el intercambio mutuo. Así, mientras que en una celda sale un elemento, automáticamente entra en el vecino inmediato, y sucesivamente a lo largo de todas las celdas. Es claro que mientras más alejadas estén unas de otras, sus respectivas contribuciones se harán menores o hasta en ciertos casos nulas. Esto se toma en cuenta al realizar la suma por pares recíprocos y el factor  $E^{(r,r')}$  es el que le dá peso a cada término específico considerando precisamente las distancias relativas. Es importante notar desde este momento, la importancia que tiene en la mediciones totales de fluctuaciones, las posiciones de los elementos a cuantificar.

Partiendo de una celda cualquiera  $r$ , las fluctuaciones del número de partículas de un gas ideal con respecto a las demás celdas  $r'$  se puede expresar como  $\sum < \delta N^{(r)} \delta N^{(r')} >_{id} E^{(r,r')} = \delta_{r,r'}$ . El término  $E^{(r,r')}$  en este caso es:

$$E^{(r,r')} \equiv \left( \frac{\partial \beta \mu^{(r)}(\beta, N^{eq})}{\partial N^{(r)}} \right)_{\beta} = \frac{\delta_{r,r'}}{N_{eq}^{(r)}}$$

Sustituyendo, el promedio de fluctuaciones del número de partículas para un gas ideal resulta ser:

$$< \delta N^{(r)} \delta N^{(r')} >_{id} = \delta_{r,r'} N_{eq}^{(r)} \quad (5.21)$$

Para extender el alcance de la predicción de las fluctuaciones a sistemas reales a partir de la ecuación (5.21), se puede tomar el principio de perturbación sobre la formulación ideal de la siguiente forma:

$$< \delta N^{(r)} \delta N^{(r')} > = \delta_{r,r'} N_{eq}^{(r)} + N_{eq}^{(r)} N_{eq}^{(r')} h^{(r,r')} \quad (5.22)$$

Al término  $h^{(r,r')}$  se le denomina *función de correlación total* y en ella se involucran las desviaciones del comportamiento ideal en las correlaciones espaciales entre celda y celda [5.14]. Esta función es de extrema importancia en el estudio estadístico de sistemas reales y constituye la base para diversos planteamientos teóricos en torno a sistemas más complejos.

El término  $E^{(r,r')}$ , al igual que el promedio de fluctuaciones, se vé modificado para adaptar su interpretación a la extensión del gas ideal.

$$E^{(r,r')} = \frac{\delta_{r,r'}}{N_{eq}^{(r)}} - c^{(r,r')} \quad (5.23)$$

donde:

$$c^{(r,r')} \equiv \left( \frac{\partial c^{(r)}(\beta, N)}{\partial N^{(r)}} \right)_{N=N_{eq}} \quad (5.24)$$

Se aprecia que  $c^{(r,r')}$  es ahora un cambio en el potencial químico de una partícula en la celda  $r$ , cuando se sustrae de la celda  $r'$  y mide las interacciones por pares entre los elementos del ensamble, como contribución energética a las desviaciones de la idealidad. Junto con  $h^{(r,r')}$ ,  $c^{(r,r')}$  representa

\* Podemos decir que se habla de una representación en términos tensoriales, donde cada componente de un tensor de fluctuaciones, correlaciona su respectiva definición con los parámetros termodinámicos. Así, la delta de Kronecker, como tensor unitario, asegura que la correspondencia entre uno y otro valor sea variables de la misma naturaleza y región dentro del sistema dividido en celdas ( $r = r', \delta_{r,r'} = 1$ ).

todas las contribuciones no ideales que se desean conocer para caracterizar totalmente un sistema real, y es en estos términos donde se centra la atención de gran parte del estudio de la teoría de líquidos. Muchos de los estudios actuales, centran su atención en la determinación teórica explícita de tales factores, pero constituye en la actualidad un gran reto; sin embargo, ha servido de pauta en múltiples planteamientos experimentales que contribuyen al mejor conocimiento de diversos sistemas termodinámicos.

#### 5.4. Ecuación de Ornstein-Zernike.

Se puede deducir a partir de las formulaciones anteriores, la relación existente entre la función de correlación total y el parámetro de interacciones moleculares. Sustituyendo las expresiones (5.22) y (5.23) en la correlación total de fluctuaciones dada por (5.20), tenemos:

$$\sum_{r'=1}^{\infty} (\delta_{r,r'} N_{eq}^{(r')} + N_{eq}^{(r')} N_{eq}^{(r')} h^{(r,r')}) \left( \frac{\delta_{r,r'}}{N_{eq}^{(r')}} - c^{(r,r')} \right) = \delta_{r,r'} \quad (5.25)$$

La suma corre únicamente sobre el supraíndice  $r'$ , por lo que  $r$  y  $r''$  se consideran libres y es posible intercambiarlos de manera que se facilite la deducción. Efectuando la suma se obtiene:

$$h^{(r,r')} = c^{(r,r')} + \sum_{r''=1}^{\infty} c^{(r,r'')} N^{(r'')} h^{(r'',r')} \quad (5.26)$$

Esta es la ecuación de *Ornstein-Zernike*, y constituye una formulación de gran trascendencia en el estudio de teoría de líquidos [5.15][5.16][5.17][5.18]. Su formulación es muy aplicable en algunas explicaciones sobre la opalescencia (turbidez) crítica.

La ecuación de Ornstein-Zernike es una relación de dos incógnitas primordialmente, por lo que la generación de funciones que hagan las veces de cerradura, es un área importante que ofrece la posibilidad de encontrar la especificación completa de algún sistema. Algunas aproximaciones muy utilizadas en la determinación de propiedades termodinámicas de fluidos son [5.19]:

(a.-) Aproximación *Esférica Media* [3.13]:

$$\begin{aligned} h(r) &= -1, & \text{para } r < \sigma \\ c(r) &= -\beta u(r), & \text{para } r \geq \sigma \end{aligned}$$

(b.-) Aproximación de *Percus-Yevick* [5.20][5.21][5.22][5.23]:

$$c(r) = e^{-\beta u(r)} [\gamma(r) + 1] - \gamma(r) - 1$$

(c.-) Aproximación de *Cadena Hipertejida* [3.13]:

$$c(r) = e^{-\beta u(r)} [e^{\gamma(r)}] - \gamma(r) - 1$$

(d.-) Aproximación de Rogers-Young [5.24]:

$$c(r) = e^{-\beta u(r)} \left[ 1 + \frac{e^{\gamma(r)/f(r)-1}}{f(r)} \right] - \gamma(r) - 1$$

donde:

$$f(r) = 1 - e^{-\alpha r},$$

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) \quad (\text{correlación indirecta})$$

$$\alpha \rightarrow 0, \quad \text{cuando } r \rightarrow 0$$

$$\alpha \rightarrow \infty, \quad \text{cuando } r \rightarrow \infty$$

Estas relaciones de cerradura han servido para definir varias aproximaciones que se han usado en la literatura, y su autoconsistencia termodinámica y los cálculos de Monte Carlo [5.25] existentes, sirven para discriminar entre ellas; además, al involucrar términos relacionados con el potencial de interacción molecular, su resolución conjunta con la ecuación de Ornstein-Zernike, provee de un buen mecanismo en la verificación y concordancia con datos experimentales.

### 5.5. Función de distribución radial.

La función de distribución general dada por la expresión (5.4), nos ofrece una forma de determinar la probabilidad global de hallar  $N^{(r)}$  partículas en su respectiva celda  $r$ , de todas las  $n$  del conjunto total. Si las variables extensivas toman los valores correspondientes al punto de equilibrio, la probabilidad global es igual a uno, lo que implica una seguridad del 100 % de encontrar las partículas en su respectivo lugar. Una distribución de probabilidad para un número determinado de  $\nu$  celdas dentro del ensamble ( $\nu < n$ ) se puede expresar como la suma de todas las probabilidades de hallar las partículas desde las  $n$  celdas hasta las  $\nu - 1$ :

$$P_\nu(N^{(1)}, N^{(2)}, N^{(3)}, \dots, N^{(\nu)}) = \sum_{N^{(\nu)}} \dots \sum_{N^{(1)}} P_c(N^{(1)}, N^{(2)}, N^{(3)}, \dots, N^{(\nu)}) \quad (5.27)$$

Esta Función de distribución da la probabilidad de una distribución específica de partículas en las primeras  $\nu$  celdas, referente al número de celdas restantes. Por consecuencia, otra representación del número de partículas en equilibrio en base a la formulación dada por (5.4) y la relación de probabilidades conjunta, es:

$$N_{eq}^{(r)} = \langle N^{(r)} \rangle = \sum P_1^{(r)}(N) N^{(r)} = P_1^{(r)}(N = 1) \quad (5.28)$$

De la misma forma:

$$\langle N^{(r)} N^{(r')} \rangle = \sum_{N=0,1} \sum_{N'=0,1} P_2^{(r,r')}(N, N') N^{(r)} N^{(r')} = P_2^{(r,r')}(N^{(r)} = 1, N^{(r')} = 1) \quad (5.29)$$

El valor promedio del número de partículas en la celda  $r$  es justo la probabilidad de que haya una partícula en tal celda, mientras que  $\langle N^{(r)} N^{(r')} \rangle$  es la probabilidad conjunta de las celdas  $r$  y  $r'$ , conteniendo simultáneamente una partícula cada una. Es común representar las probabilidades conjuntas, en términos de *probabilidades condicionales*  $P^{(r')} = \langle N^{(r')} = 1 | N^{(r)} = 1 \rangle$ , de buscar

una partícula en la celda  $r'$ , dado que hay necesariamente una partícula en la celda  $r$ , como:

$$P_2^{(r,r')}(N^{(r)} = 1, N^{(r')} = 1) = P_1^{(r)}(N^{(r)} = 1)P^{(r')}(N^{(r')} = 1|N^{(r)} = 1) \quad (5.30)$$

Es de notar que cuando se habla de número de partículas, la probabilidad condicional de la expresión (5.30) tiene una contribución adicional dada por la  $\delta_{r,r'}$ , ya que la probabilidad de encontrar una partícula en  $r$  y en  $r'$  es uno si  $r = r'$ . Por lo tanto se tiene que:

$$\langle N^{(r)}N^{(r')} \rangle = P_1^{(r)}(N^{(r)} = 1)[\delta_{r,r'} + P^{(r')}(N^{(r')} = 1|N^{(r)} = 1)] \quad (5.31)$$

Si las celdas  $r$  y  $r'$  están muy distantes, la probabilidad cambiará a  $P_1^{(r')}(N^{(r')} = 1)$ . De hecho, es como si las partículas no interactuaran entre sí, como sería el caso de un gas ideal. Con la idea de definir una función probabilística que involucre tales efectos a distancia entre partícula y partícula, y cuantificar un valor de peso dependiendo su posición con respecto a las demás, surge la *función de correlación de dos partículas* o *función de distribución radial* [3.18][5.14] dada por:

$$g^{(r,r')} = \frac{P^{(r')}(N^{(r')} = 1|N^{(r)} = 1)}{P_1^{(r')}(N^{(r')} = 1)} \quad (5.32)$$

Finalmente se tiene:

$$\langle N^{(r)}N^{(r')} \rangle = P_1^{(r)}(N^{(r)} = 1)[\delta_{r,r'} + g^{(r,r')}P_1^{(r')}(N^{(r')} = 1)] \quad (5.33)$$

La función de distribución radial nos provee de la información necesaria en el conocimiento de las interacciones entre todas las partículas que conforman un sistema de estudio. Es importante ahora, vislumbrar la relación que guarda ésta función con la teoría de fluctuaciones. Del promedio del segundo momento correlacionado de fluctuaciones, sabemos que:

$$\langle \delta N^{(r)}\delta N^{(r')} \rangle = \langle (N^{(r)} - N_{eq}^{(r)})(N^{(r')} - N_{eq}^{(r')}) \rangle = \langle N^{(r)}N^{(r')} \rangle - N_{eq}^{(r)}N_{eq}^{(r')}$$

Sustituyendo la expresión (5.33) llegamos a una forma alternativa de definir el promedio de los segundos momentos de fluctuaciones:

$$\langle \delta N^{(r)}\delta N^{(r')} \rangle = N_{eq}^{(r)}\delta_{r,r'} + N_{eq}^{(r)}N_{eq}^{(r')}(g^{(r,r')} - 1) \quad (5.34)$$

Comparándola con la expresión (5.22), resulta que:

$$h^{(r,r')} = g^{(r,r')} - 1 \quad (5.35)$$

Así, la función de correlación total, que mide las desviaciones a la idealidad por correlaciones espaciales, está directamente relacionada con la función de distribución radial. Si la  $g^{(r,r')} = 1$ , entonces  $h^{(r,r')} = 0$ , y en ambos casos implica la ausencia de interacciones entre partículas.

La función de distribución radial es de suma importancia en las determinaciones termodinámicas experimentales. En sí, es el único parámetro que puede ser directamente medido con ciertas técnicas microscópicas, y su funcionalidad se prefiere al involucrarse fácilmente con cualquier función termodinámica definida teóricamente.

Análisis más detallados muestran la relación de la transformada de Fourier de la  $g^{(n,r)}(s|k)$ , con las mediciones relacionadas a la dispersión de luz, cuando se hace pasar un haz a través de un sistema de partículas [3.18]. Estos estudios requieren de instrumentación especial y se basan en técnicas microscópicas para sus determinaciones; entre ellas se cuentan: rayos X, dispersión, refracción, microscopía, entre otras [5.26]. Lo más importante dentro del presente desarrollo, es apreciar como las funciones termodinámicas, comúnmente estudiadas a través de las predicciones que ofrecen las ecuaciones de estado, pueden ser representadas en términos de la función  $g(r)$  ( $g^{(n,r)} \equiv g(r)$ ). Es una descripción que provee la posibilidad de obtener mejores resultados y gran margen de precisión en las determinaciones experimentales, además de basarse en criterios totalmente microscópicos, en comparación de los clásicos estudios a niveles macroscópicos.

### 5.6. Determinación Teórica de $g(r)$ .

La determinación teórica de la función de distribución radial  $g(r)$ , requiere del conocimiento de ciertas consideraciones. Dentro del formalismo de celdas, el tratamiento analítico se basa en el estudio de un reducido número de elementos a escala microscópica, en comparación a las cantidades presentes (mucho más grande) de un sistema real. Estudiar sistemas compuestos con un pequeño número de partículas, tiene como propósito simplificar los complicados cálculos que resultan de los tratamientos rigurosos de análisis. El mismo problema que se explicaba anteriormente, y del cual surgen propuestas de resolución como el criterio de ensamble o teorema ergódico, implica el conocimiento de las trayectorias de todas y cada una de las partículas, para caracterizar un sistema termodinámico totalmente.

El caso es que una celda, por muy grande que ésta sea (sin dejar de pertenecer al mundo microscópico), no reproduce las propiedades de un sistema macroscópico, propiedades de bulto que involucra la acción de numerosos elementos entre sí [5.27].

Cálculos complejos de amplio alcance teórico, se hacen hoy en día por medio de la computadora y a través de los llamados procesos de *simulación*. Para conocer el comportamiento físico de múltiples fenómenos, se han creado modelos matemáticos que los reproducen en cierta medida a diferentes condiciones, de tal forma que se cuenta con lo que se puede llamar "experimentos" en la electrónica y memoria de una computadora [5.28][5.29][5.30]. Sin embargo, el límite de tal recurso de gran utilidad, radica en el intrincado conjunto de operaciones, muchas veces iterativos, capaz de agotar la capacidad de almacenamiento del mejor equipo.

El estudio de subsistemas, con una cantidad moderadamente grande de partículas, salva en algunos casos el problema de cómputo, pero requiere adaptar su alcance a un mecanismo que describa mejor, por extrapolación, las propiedades macroscópicas de primordial interés. Un ingenioso método de análisis fue propuesto para contrarrestar esta situación y consiste en utilizar *condiciones periódicas a la frontera* [5.31].

Al considerar una sola celda del conjunto constitutivo del sistema macroscópico, cuya forma sea la de una caja cúbica, es posible reproducir a través de todo el espacio, una red infinita de imágenes sobrepuestas de ésta, de tal manera que un sistema real puede ser especificado como la repetición continua (en todas direcciones) de las características intrínsecas de una celda en particular. En el curso de una simulación, conforme una partícula se mueve en la caja original, su imagen periódica en cada una de las cajas vecinas se mueve exactamente de la misma forma. Así, al abandonar una partícula la caja central, una de sus imágenes entra por el lado opuesto; con es-

te mecanismo se logra construir un sistema infinito sin paredes y sin efectos acumulativos de superficie\*.

Uno de los métodos de simulación más conocidos es la técnica denominada de *Monte Carlo*, en la cual se pueden implementar algoritmos que determinen los valores teóricos de parámetros como la  $g(r)$ . Otra técnica muy utilizada para la descripción del movimiento difusivo de partículas en un solvente es el conocido como *dinámica browniana*, que como su nombre lo indica, su aplicación se basa en la descripción teórica del movimiento browniano.

Los cálculos cuantitativos teóricos de la  $g(r)$ , requiere de ciertas deducciones hechas especialmente para determinar sus valores. Entre ellas está la ecuación de Kirwood [3.13]:

$$-k_B T \ln [g(r_{12}, \xi)] = \xi u(r_{12}) + n \int_0^\xi \int_V u(r_{13}) g(r_{13}, \xi) [g(r_{23}) - 1] d\mathbf{x}_3 d\xi$$

y la ecuación de Born-Green-Yvon [3.13]:

$$-\frac{\partial}{\partial r} [k_B T \ln \{g(r, \xi)\} + \xi u(r)] = \pi \xi n \int_0^\infty \left( \frac{du(r)}{dr} \right)_{r=s} g(s, \xi) ds \int_{|r-s|}^{r+s} \frac{s^2 - r^2 - R^2}{r^2} R g(R) dR$$

donde  $\xi$  representa el coeficiente de fricción y  $R$  está relacionada con las fuerzas aleatorias que gobiernan el sistema. Estas expresiones representan ecuaciones integrodiferenciales de difícil solución. Para métodos analíticos, la más utilizada es la ecuación anteriormente descrita de Ornstein-Zernike, que por medio de las condiciones de cerradura y reconociendo la relación de  $g(r)$  con  $h(r)$  -ecuación (5.35)-, es posible obtener soluciones más viables a diversos problemas teóricos.

### 5.7. Determinación Experimental de $g(r)$ .

La fuente más importante en la determinación experimental de  $g(r)$ , lo constituye el fenómeno de dispersión de luz, en diversas técnicas y características. Cuando un rayo de luz incide sobre una disolución o dispersión coloidal, parte de la luz puede ser absorbida y parte se dispersa, mientras que la restante se transmite a través de la muestra sin sufrir alguna alteración.

#### A. DISPERSION DE LUZ.

Todas las sustancias en mayor o menor grado, son capaces de dispersar la luz. Este fenómeno se le conoce como efecto *Tyndall*. Se había mencionado anteriormente que en la región crítica, el gran número de fluctuaciones provoca el fenómeno de opalescencia. La turbidez que presentan además muchas soluciones coloidales, es consecuencia de la dispersión intensa de luz.

\* Es sabido que para estudios de sistemas aislados, uno de los principales problemas es la falta de homogeneidad en todo el espacio de la muestra, debida a efectos acumulativos en la superficie de las fronteras. Generalmente el 48.8 % de las partículas se deposita en las paredes, lo que constituye un factor importante en imprecisión en cálculos analíticos. Las condiciones periódicas fueron propuestas por Metropolis et al. [5.31] en 1953, y originalmente fueron aplicadas con una simulación por Monte Carlo para la descripción de interacciones moleculares individuales a través de ecuaciones de estado

La intensidad, polarización y distribución angular de la luz dispersada por una disolución coloidal, depende del tamaño y forma de las partículas dispersoras, de sus interacciones y de la diferencia entre los índices de refracción de las partículas y el medio. Las medidas de dispersión de la luz son, por lo tanto, relevantes por la información contenida en ellas y son especialmente aplicables para el estudio de sustancias macromoleculares en disolución [5.32]. Es aquí donde la  $g(r)$  es un buen medio que cuantifica todos aquellos datos que son de interés en estudios teóricos. Un ejemplo de lo anterior lo constituye el estudio elaborado por van Hove [5.33], en 1954.

La intensidad de la luz dispersada por las disoluciones o suspensiones coloidales de turbidez baja, se mide directamente en instrumentos llamados *nefelómetros* [5.26]. Constan en esencia de una fotocelda detectora montada generalmente sobre un brazo rotatorio, que permite la medida de la luz dispersada a varios ángulos y que lleva una cámara para observar la polarización de esta luz. La debilitación del rayo incidente, al pasar a través de la muestra puede despreciarse y su intensidad es prácticamente igual a la del rayo transmitido.

Aunque el principio parece muy sencillo, la medida de la luz dispersada presenta bastantes dificultades experimentales, de las cuales la más importante es la necesidad de eliminar de las muestras las impurezas, tales como motas de polvo y agregados de gran tamaño, ya que por dispersar fuertemente la luz, inducen errores considerables.

## B. MICROSCOPIA ELECTRONICA.

En general, las partículas coloidales son demasiado pequeñas para que se puedan observar directamente con el microscopio. El poder de resolución de un microscopio óptico, la distancia más pequeña entre dos objetos para que todavía se puedan distinguir uno del otro, viene limitada principalmente por la longitud de onda de la luz utilizada para iluminar el objeto. Además, la visibilidad de un objeto puede estar limitado por la falta de contraste óptico entre el objeto y el fondo que lo rodea.

Para que el poder de resolución de un microscopio aumente hasta que sea posible la observación directa de materia con dimensiones coloidales y aún menores, es preciso que la longitud de onda de la radiación utilizada sea mucho más baja que la de la luz visible. La práctica de esta técnica para el estudio de sistemas coloidales, viene limitada por el hecho de que los electrones sólo pueden moverse en alto vacío sin ser perturbados, por lo que cualquier sistema que tenga una presión de vapor apreciable, ha de ser desecado completamente antes de que pueda observarse.

## C. MICROSCOPIA FLUORESCENTE.

La *microscopía fluorescente* [5.34] es la técnica que utiliza la propiedad de fluorescencia de ciertos compuestos para estudiar, analizar y medir las propiedades estructurales o de transporte de fluidos a nivel molecular. Existen diversas variantes y divisiones a la técnica original, y entre estas se encuentra la denominada FRAP (*fluorescence recovery after photobleaching*) [5.35], o también llamado *fotoblanqueado de fluorescencia*. Esta técnica es relativamente nueva y estudia el movimiento de componentes específicos en una mezcla compleja.

Se tiene una muestra de solución compleja a la cual se desea determinar la movilidad de cierto componente bien caracterizado. Estos son marcados por medio de moléculas fluorescentes en unión

covalente llamados *fluoróforos*†. Una región específica de la muestra (o patrón periódico), es expuesta a un pulso de luz de alta intensidad, que fotoblanquea irreversiblemente una porción de los fluoróforos en esa región. Este haz de luz puede pasar a través de una rejilla, llamada *regla de Ronchi*, colocada en el plano focal trasero de la óptica de un microscopio de fluorescencia, lo que origina un patrón periódico bien definido. Posteriormente la rejilla es trasladada a velocidad constante a través del haz de luz del laser atenuado, monitoreando un espectro movable sobre la muestra. Se detecta entonces una reemergencia de la fluorescencia en la región irradiada: especies blanqueadas y no blanqueadas intercambian posiciones aleatoriamente por difusión. En un nuevo estado promedio, se vuelve a exponer la muestra al haz de luz de alta intensidad, repitiéndose el proceso hasta un punto límite.

La superposición cíclica del patrón fotoblanqueado y el patrón monitor, produce una modulación en la emisión de fluorescencia [5.36]. El decaimiento de la envolvente de esta modulación, refleja el desvanecimiento del patrón original y es un registro confiable de la difusión natural de las moléculas en solución.

La descripción somera de las anteriores técnicas, muestran la gran variedad de recursos para el estudio detallado de sistemas a nivel molecular. La conjunción del experimento con la teoría constituye un paso que involucra múltiples y complejas técnicas analíticas de desarrollo; sin embargo, de alguna u otra forma, la  $g(r)$  queda determinada como cierta variable o factor directamente medible de un experimento formal‡. Aquí no se describió este tipo de formulación matemática necesaria, pero algunos estudios detallados muestran este vínculo [5.33][5.37][5.38][5.39].

### 5.8. Aplicación de la determinación de $g(r)$ .

Con las anteriores técnicas descritas y la especificación teórica de la  $g(r)$  se puede obtener información de diversos sistemas físicos, entre los cuales sobresalen:

† Los fluoróforos son sustancias con la capacidad de emitir radiación electromagnética en forma de luz, como resultado (y únicamente durante) de la absorción de luz de otra fuente. Esta propiedad es la llamada fluorescencia y los compuestos que la poseen tienen un umbral de excitabilidad para presentarla; si se les hace incidir una radiación de alta intensidad, pierden su capacidad de fluorescencia y se dice que fueron blanqueadas. Otra forma de luminiscencia donde los periodos de emisión de luz son más largos se denominan fosforescencia.

‡ Por ejemplo, al realizar un experimento por medio de dispersión estática de luz, el cociente del índice de refracción de la solución coloidal  $I(q)$  con el índice de refracción del solvente puro  $I_0(q)$ , determina una medición directa del factor estático de estructura  $S(q)$  [3.18], de la siguiente forma:

$$S(q) = \frac{n_0 \langle I(q) \rangle}{n \langle I_0(q) \rangle}$$

donde  $n_0$  y  $n$  son las densidades del solvente puro y la disolución coloidal, respectivamente. Así, el factor estático de estructura se relaciona a la función de distribución radial  $g(r)$  a través de su transformada de Fourier de la siguiente forma:

$$S(q) = 1 + nF[g(r) - 1]$$

lo que proporciona una manera de conocer suficiente información termodinámica del sistema por la concepción que representa la  $g(r)$ .

- 1) Movimiento browniano [5.1].
- 2) Equilibrio de sedimentación [5.26].
- 3) Movilidad electroforética [5.40].
- 4) Velocidad de floculación [5.26].
- 5) Tamaño medio de partículas [5.26].
- 6) Polidispersión [5.41].
- 7) Difusión lateral de biomoléculas en membranas [5.42].
- 8) Movimiento rotacional de moléculas [5.43].
- 8) Fenómenos de superficie e interfaciales [5.26].
- 9) Reacciones de polimerización [3.18].
- 10) Coeficientes de difusión y autodifusión.

Es indudable que conforme avanza la ciencia, se encuentran mayores aplicaciones de los métodos experimentales, como también se descubren nuevas técnicas que aporten una mayor descripción de problemas originalmente limitados. La descripción detallada de las anteriores aplicaciones de las investigaciones a nivel molecular, es tema de extenso contenido; en este caso sólo se muestra un breve panorama, pero es importante recalcar, como interés particular del presente desarrollo, que las investigaciones básicas en esta área de la física, aportan conocimientos útiles a la ingeniería química, bioquímica, medicina, y otras tantas relacionadas por el común denominador de las aplicaciones interdisciplinarias entre las ciencias.

#### 5.9. Referencias.

- [5.1] Einstein, A.; *Investigation on theory of the brownian movement*; Editorial Dover, New York, N.Y., U.S.A. (1968).
- [5.2] Stanley, H.E.; *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*; International Series Monograph Physics (Oxford), London, G.B. (1981).
- [5.3] Callen, H.B. y Welton, T.A.; *Irreversibility and generalized noise*; Phys. Rev., 83, 1, p. 34-40 (1951).
- [5.4] Nagel, E.; *Principies of the Theory Probability*; International Encyclopedia of Unified Science, University of Chicago, Ill, U.S.A. (1969).
- [5.5] Hoel, P.G., Port, S.C. y Stone, C.J.; *Introduction of Probability Theory*; Houghten Mifflin Co., New York, N.Y., U.S.A (1980).
- [5.6] Khinchin, A.I.; *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*; Editorial Dover, New York, N.Y., U.S.A. (1949).
- [5.7] Schrödinger, E.; *Statistical Thermodynamics*; Cambridge University Press; London, G.B. (1946).
- [5.8] Greene, R.P. y Callen, H.B.; *On the formalism of thermodynamics fluctuations theory*; Phys. Rev., 83, 6, p. 1231-1235 (1951).
- [5.9] Risken, H.; *The Fokker-Planck Equation*; Ed. Springer-Verlag, Berlín, Alemania (1984).
- [5.10] Bricio-Hernández, D.; *Fluctuación y disipación*; Ciencia, 42, p. 327-338 (1991).
- [5.11] Braun, E.; *Movimiento Browniano*; Ciencia, 35, p. 97-116 (1984).
- [5.12] Feynman, R.P. y Hibb, A.R.; *Quantum Mechanics and Path Integrals*; Editorial McGraw-Hill, New York, N.Y., U.S.A. (1965).

- [5.13] Medina-Noyola, M.; *The generalized Langevin equation as a contraction of the description*; Faraday Discuss. Chem. Soc., 83, p. 21-31 (1987).
- [5.14] Hill, T.L.; *Statistical Mechanics: principles and selected applications*; Editorial Dover, New York, N.Y., U.S.A. (1992).
- [5.15] Henderson, D., Abraham, F.F. y Barker, J.A.; *The Ornstein-Zernike equation for a fluid in contact with a surface*; Mol. Phys., 31, 4, p. 1291-1295 (1976).
- [5.16] Hiroike, K.; *Ornstein-Zernike relation for a fluid mixture with direct correlation functions of finite ranges*; J. Phys. Soc. Japan, 39, 1, p. 1415-1421 (1969).
- [5.17] Baxter, R.J.; *Ornstein-Zernike relation and Percus-Yevick approximation for fluid mixtures*; J. Chem. Phys., 59, 9, p. 4559-4562 (1970).
- [5.18] Medina-Noyola, M.; *Función de distribución y teoría de Ornstein-Zernike*; Tesis, UASLP (1974).
- [5.19] Mendez-Alcaraz, J.M.; *Statische Eigenschaften Kolloidaler Suspensionen*; Konstanzer Dissertationen; Konstanz, Alemania (1993).
- [5.20] Werthein, M.S.; *Exact solution of the Percus-Yevick integral equation for hard spheres*; Phys. Rev. Lett., 10, 3, p. 321-323 (1963).
- [5.21] Werthein, M.S.; *Analytic solution of the Percus-Yevick equation*; J. Math. Phys., 5, p. 643-651 (1964).
- [5.22] Percus, J.K.; *Approximation methods in classical statistical mechanics*; Phys. Rev. Lett., 8, 11, p. 462-463 (1962).
- [5.23] Percus, J.K. y Yevick, G.J.; *Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates*; Phys. Rev., 110, 1, p. 1-13 (1958).
- [5.24] Rogers, F.J. y Young, D.A.; Phys. Rev. A, 30, p. 999 (1984).
- [5.25] Rosenbluth, M.N. y Rosenbluth, A.W.; *Further results on Monte Carlo equations of state*; J. Chem. Phys., 22, 5, p. 881-884 (1954).
- [5.26] Shaw, D.J.; *Introducción a la Química de Superficies y Coloides*; Editorial Alhambra, S.A.; Barcelona, España (1972).
- [5.27] Viramontes-Gamboa, G.; *Difusión de partículas en un medio poroso*; Tesis M. en C., UASLP, (1994).
- [5.28] Alder, B.J. y Wainwright, T.E.; *Studies in Molecular Dynamics I: General Methods*; J. Chem. Phys., 31, 2, p. 459-466 (1959).
- [5.29] Alder, B.J. y Wainwright, T.E.; *Studies in Molecular Dynamics II: Behavior of small number of elastic spheres*; J. Chem. Phys., 33, 5, p. 1439-1451 (1960).
- [5.30] Verlet, L.; *Computer "experiment" on classical fluid I: thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*; Phys. Rev., 159, 1, p. 98-103 (1967).
- [5.31] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., y Teller, E.; *Equation of state calculations by fast computing machines*; J. Chem. Phys., 21, 6, p. 1087-1092 (1953).
- [5.32] Van de Hulst, H.C.; *Light scattering by small particles*; Editorial Dover, New York, N.Y., U.S.A. (1981).
- [5.33] Van Hove, L.; *Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles*; Phys. Rev., 95, 1, p. 249-262 (1954).
- [5.34] Ploem, J.S. y Tanke, H.J.; *Introduction to fluorescence microscopy*; Oxford University Press, London, G.B. (1987).
- [5.35] Ware, B.R.; *Fluorescence Photobleaching Recovery*; Reprint American Laboratory (1984).

- [5.36] Lanni, F. y Ware, B.R.; *Modulation detection of fluorescence photobleaching recovery*; Rev. Sci. Instrum., **53**, 6, p. 905-908 (1982).
- [5.37] Carbajal-Tinoco, M.D. y Arauz-Lara, J.L.; *Self diffusion in colloidal suspensions intermediates times*; J. Chem. Phys., **98**, 9, p. 7521-7526 (1982).
- [5.38] Baiker, A.; *Experimental methods for the characterization of catalysts II: X-ray diffraction, temperature-programmed desorption and reduction, thermogravimetry and differential thermoanalysis*; Inter. Chem. Eng., **25**, 1, p. 30-37 (1985).
- [5.39] Eisenstein, I. y Gingrich, N.S.; *The diffraction of X-rays by Argon in the liquid, vapor and critical regions*; Phys. Rev., **62**, 1-15, p. 261-270 (1942).
- [5.40] Gorti, S., Plank, L. y Ware, B.R.; *Determination of electrolyte friction from measurement of the tracer diffusion coefficients, mutual diffusion coefficients and electrophoretic mobilities of charged spheres*; J. Chem. Phys., **81**, 2, p. 909-913 (1984).
- [5.41] Arauz-Lara, J.L., Ruiz-Estrada, H., Medina-Noyola, M., Nägele, G. y Klein, R.; *Tracer-difusión in binary mixtures of charged spherical macroparticles*; Prog. Colloid. & Polym. Sci., **84**, p. 377-380 (1991).
- [5.42] Lanni, F. y Ware, B.R.; *Detection and characterization of actin monomers, oligomers and filaments in solution by measurement of fluorescence photobleaching recovery*; Biophys. Journal, **46**, p. 97-110 (1984).
- [5.43] Smith, L.M., Weis, R.M. y McConnell, H.M.; Biophys. Journal, **33**, p. 435-443 (1981).

*Me parezco al que llevaba  
un ladrillo consigo,  
para mostrar al mundo  
como era su casa.*

Bertolt Brecht.

## 6. REVISIÓN A LAS APLICACIONES EN LA TERMODINÁMICA.

---

El alcance de la teoría de fluctuaciones a conceptos termodinámicos comúnmente definidos en base a criterios macroscópico, se hace patente a través de la conceptualidad de la  $g(r)$ . Son muchas las aplicaciones de la función de distribución radial y muchos los sistemas que se pueden estudiar a partir de dicha formulación. En éste proyecto, el estudio se dirige principalmente a las ecuaciones de estado, y es a las cuales está referido la extensión de la descripción mecánico-estadística.

Se parte de la definición de ciertas cantidades termodinámicas, que son de extrema importancia en estudios que involucren tales parámetros y que además son magnitudes típicas en el diseño de equipo industrial a nivel de proceso real. No se descarta finalmente, algunas aplicaciones directas de las anteriores formulaciones, con la idea de ilustrar la utilidad de esta propuesta en problemas comunes de determinaciones termodinámicas.

### 6.1. Funciones de exceso.

Una cantidad *de exceso* de una propiedad termodinámica cualquiera, se define como la diferencia entre una propiedad real y el valor de la propiedad calculado, para la mismas condiciones de temperatura, presión y composición, por las ecuaciones de soluciones ideales [3.13][6.1]. Este tipo de desarrollo ya se había comentado antes como un tipo de análisis de perturbaciones alrededor de un punto de referencia. En este caso, la formulación completa y detallada que se conoce para los gases ideales, sirve de base para establecer con ellas extensiones que sean aplicables a sistemas reales. Así, la propiedad de exceso mide la desviación de dicha cantidad con respecto a las condiciones que presentaría idealmente y posee características conceptuales que la identifican como importante

---

criterio teórico [3.13]. Generalizando para una propiedad termodinámica P cualquiera, podemos expresar las funciones de exceso como:

$$P^E = P - P^{id} \quad (6.1)$$

No todas las funciones de exceso tienen el mismo significado para las diferentes variables termodinámicas que existen. Por ejemplo, en ciertas propiedades, esta resulta ser la variación de la propiedad real de la mezcla, de una condición inicial a una final bien conocida. Por esto, determinar tales propiedades es equivalente a conocer el valor no ideal de la función termodinámica, además de servir de base para una formulación teórica posterior.

Es posible también formular las propiedades de exceso en términos estadísticos de teoría de fluctuaciones, y será bajo ese criterio que incluiremos en cada una de ellas el parámetro de distribución radial.

Se había mencionado que fundamentalmente las fuerzas de interacción entre partículas son las que originan las desviaciones de la idealidad. Estas interacciones moleculares actúan sobre todo el sistema de celdas a distancia y superponiendo los efectos de todas y cada una de los elementos que lo constituyen. Esta cantidad se puede definir como una contribución en la energía característica en términos del potencial intermolecular, y como resulta ser la magnitud que cuantifica el grado de desviación a la formulación ideal, puede compararse con la concepción de las propiedades de exceso. Para la energía interna E, se tiene entonces que [3.2]:

$$E - E^{id} = \sum_{r=1}^n \sum_{r'=1}^n N^{(r)} N^{(r')} u^{(r,r')} + \dots \quad (6.2)$$

Es de pensarse que los efectos de interacción entre partículas no sólo se llevan a cabo por pares, sino que también se ven involucrados relaciones triples, cuádruples, quintuples, etc., que pongan de manifiesto la naturaleza no medible de las acciones intermoleculares\*. Sin embargo, muchos de los términos que contengan relaciones mayores a dos, son pasados por alto, por su compleja estructura teórica y difícil determinación. En compensación, se determina el promedio de las contribución a pares y se define un *potencial efectivo*  $u^{(r,r')}$ , que involucre la mayor cantidad de información sobre las interacciones dentro del ensamble. La propiedad real de un sistema queda como:

$$E = E^{id} + \sum_{r=1}^n \sum_{r'=1}^n \langle N^{(r)} N^{(r')} \rangle u^{(r,r')} \quad (6.3)$$

Sustituyendo el término promedio  $\langle N^{(r)} N^{(r')} \rangle$  por la expresión (5.22), resulta la propiedad termodinámica en función de la  $g(r)$  de la siguiente forma:

$$E = E^{id} + \sum_{r=1}^n \sum_{r'=1}^n \left( N_{eq}^{(r)} \delta_{r,r'} + N_{eq}^{(r)} N_{eq}^{(r')} g^{(r,r')} \right) u^{(r,r')}$$

\* Se dice también que los tiempos de colisión entre moléculas son muy cortos, por lo que medir el efecto colectivo de este tipo de interacciones para más de dos elementos, aunque sea de naturaleza mecánica, es un problema de complicada resolución.

Finalmente, efectuando la suma término a término y sustituyendo el valor ideal de la energía interna por  $E^{id} = nc_v^0/\beta$ , tenemos:

$$E = \frac{nc_v^0}{\beta} + n^2 \sum_{r=1}^n \sum_{r'=1}^n g^{(r,r')} u^{(r,r')} \quad (6.4)$$

La determinación así de la energía interna (ecuación térmica de estado), ilustra el hecho de que la función de distribución radial no sólo contiene los datos estructurales relevantes a nivel molecular, sino también las características macroscópicas del fluido: la  $g(r)$  posee en sí, toda la información necesaria para especificar un sistema totalmente. Para mezclas, la expresión (6.4) se representa como:

$$E = \frac{n}{\beta} \sum_{i=1}^s x_i c_v^0 + n^2 \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s x_i x_j \sum_{r=1}^n \sum_{r'=1}^n g_{ij}^{(r,r')} u_{ij}^{(r,r')} \quad (6.5)$$

Queda únicamente expresar en términos de la función de distribución radial y el potencial de interacción, las ecuaciones de estado manejadas hasta el momento (mecánica, térmica y química), definidas en el límite continuo para todo el espacio a través de integrales [3.18]; además se representa dicha funcionalidad extendida para sistemas multicomponentes.

## 6.2. Ecuaciones de estado.

### (a.-) Ecuación térmica de estado

Sustancia pura:

$$e = \frac{nc_v^0}{\beta} + \frac{1}{2} n^2 \int_0^\infty u(r) g(r, n, \beta) 4\pi r^2 dr \quad (6.6)$$

Mezclas:

$$e = \frac{n}{\beta} \sum_{j=1}^s x_j c_v^0 + \frac{1}{2} n^2 \sum_{i=1}^s \sum_{j=1}^s x_i x_j \int_0^\infty u(r) g_{ij}(r, n, \beta) 4\pi r^2 dr \quad (6.7)$$

### (b.-) Ecuación mecánica de estado.

Sustancia pura:

$$p = \frac{n}{\beta} - \frac{1}{6} \beta n^2 \int_0^\infty r u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (6.8)$$

Mezclas:

$$p = \frac{n}{\beta} - \frac{1}{6} \beta n^2 \sum_{i=1}^s x_i \int_0^\infty r u(r) g_i(r, \beta) 4\pi r^2 dr \quad (6.9)$$

## (c.-) Ecuación química de estado

Sustancia pura:

$$\mu = \frac{\ln(n\Lambda^3)}{\beta} + n \int_0^1 \int_0^\infty u(r) g(r; \xi) 4\pi r^2 dr d\xi \quad (6.10)$$

Mezclas:

$$\mu = \frac{1}{\beta} \sum_{j=1}^s x_j \ln(x_j \Lambda^3) + n \sum_{j=1}^s x_j \int_0^1 \int_0^\infty u(r) g_j(r; \xi) 4\pi r^2 dr d\xi \quad (6.11)$$

 donde  $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$ ,  $h$  es la constante de Planck y  $m$  la masa de la partícula.

**6.3. Coeficiente de compresibilidad isotérmica.**

El coeficiente de compresibilidad isotérmico  $\kappa$  es un factor termodinámico que indica la resistencia de la sustancia a someterse a cambios de presión a volumen unitario [2.3][3.2]; esta variable evalúa los cambios en la densidad del fluido si es compresible a temperatura constante. Su importancia radica en ser un parámetro necesario para el diseño de equipo de proceso, debido a que en ciertas circunstancias, las condiciones extremas a las que se somete el fluido, determinan invariablemente el tipo de material a utilizar en su manejo, tratamiento o transformación.

Termodinámicamente se define como:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (6.12)$$

En términos de las variables entrópicas y parámetros microcanónicos tenemos:

$$\kappa = -\frac{1}{N_{eq} V^2} \left( \frac{\partial n}{\partial \beta p} \right)_\beta \quad (6.13)$$

Del promedio de fluctuaciones para un volumen total  $V_T$  y todas las partículas  $N$  del sistema, podemos determinar que:

$$\langle \delta N \delta N \rangle = \left\langle \left( \sum_r^c N^{(r)} \right) \left( \sum_{r'}^c N^{(r')} \right) \right\rangle = \sum_r^c \sum_{r'}^c \langle \delta N^{(r)} \delta N^{(r')} \rangle \quad (6.14)$$

Sabemos por la ecuación (5.22) que las fluctuaciones entre las celdas están dadas por:

$$\langle \delta N^{(r)} \delta N^{(r')} \rangle = N_{eq}^{(r)} \delta_{rr'} + N_{eq}^{(r)} N_{eq}^{(r')} h^{(r,r')} \quad (5.22)$$

Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación (6.14):

$$\langle \delta N \delta N \rangle = \sum_r^c \sum_{r'}^c \left( N_{eq}^{(r)} \{ \delta_{rr'} + N_{eq}^{(r')} h^{(r,r')} \} \right) \quad (6.15)$$

Pero efectuando la suma a través de todas las celdas, resulta que  $N_{eq}^{(r)} = N_{eq}/c$ , donde  $c$  está dado por  $c = V_T/\delta V = V$ , por lo tanto:

$$\begin{aligned} \langle \delta N \delta N \rangle &= \frac{N_{eq}}{c} \left( 1 + \sum_r \sum_{r'} \frac{N_{eq}^{(r')}}{c} h^{(r,r')} \right) \\ &= V^2 N_{eq} \left( 1 + V^2 \sum_r \sum_{r'} h^{(r,r')} \right) \end{aligned} \quad (6.16)$$

Sabemos que  $\langle \delta N_i \delta N_j \rangle E_{ij} = I$ , -ecuación (5.20)- y  $E_{ij} = -(\partial \beta p / \partial n)_{\beta}$ . Finalmente:

$$V^2 N_{eq} \left( 1 + V^2 N_{eq} \sum_r \sum_{r'} h^{(r,r')} \right) \left( \frac{\partial \beta p}{\partial n} \right)_{\beta} = 1$$

lo que representa:

$$\kappa = \left( 1 + V^2 N_{eq} \sum_r \sum_{r'} (g^{(r,r')} - 1) \right) \quad (6.17)$$

A esta expresión se le denomina *ecuación de compresibilidad de Ornstein-Zernike*.

#### 6.4. Coeficiente de Difusión.

Los fenómenos difusivos constituyen el mecanismo de transporte más importante en un sistema compuesto, por lo que su estudio reviste gran relevancia en el análisis de procesos. El más común de los fenómenos difusivos es el que se conoce como *difusión colectiva*, el cual se observa, por ejemplo, cuando una gota de tinta se difunde en el seno de un solvente. En éste tipo de experimentos, el observador detecta el comportamiento de la colectividad de partículas que constituyen la tinta y su descripción fenomenológica es la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_c \nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \quad (6.18)$$

donde  $n(\mathbf{r}, t)$  es la concentración local al tiempo  $t$  y  $D_c$  es el coeficiente de difusión colectiva. Esta expresión parte de la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla J(\mathbf{r}, t) \quad (6.19)$$

donde  $J(\mathbf{r}, t)$  es el flujo de partículas de tinta y está dada fenomenológicamente por:

$$J = -D_c \nabla n(\mathbf{r}, t) \quad (6.20)$$

De los principios generales de termodinámica irreversible lineal [6.2][6.3], sabemos que el flujo se expresa como:

$$J(\mathbf{r}, t) = -L \nabla \beta \mu(\mathbf{r}, t) \quad (6.21)$$

donde  $L$  es la matriz de coeficientes fenomenológicos de Onsager, asociado al coeficiente de difusión colectiva  $D_c$ . El potencial químico es función de la posición a través de su dependencia con la densidad local

$$J(\mathbf{r}, t) = -L\left(\frac{\partial\beta\mu}{\partial n}\right)\nabla n(\mathbf{r}, t) \quad (6.22)$$

Comparando la ecuación (6.20) y (6.22) tenemos:

$$D_c = L\left(\frac{\partial\beta\mu}{\partial n}\right) \quad (6.23)$$

La constante  $L$  puede estimarse considerando el límite en que la solución es muy diluida, en forma tal que las macropartículas no interactúen entre sí, caso que el potencial químico puede ser aproximado por el de una solución ideal -ecuación (2.20 b)-, dada por:

$$\beta\mu(n) = \beta\mu^* + \ln(n) \quad (2.20b)$$

donde  $\beta\mu^*$  es independiente de  $n$  y la coeficiente  $D_s$  que se obtiene a través de esta relación, describe la difusión libre (en ausencia de interacciones), para las que se cumple que  $D_c \rightarrow D_s$  cuando  $n \rightarrow 0$ ; sustituyendo la ecuación (2.20 b) en (6.23), se tiene:

$$D_s = \frac{L}{n} \quad (6.24)$$

y en primera aproximación resulta:

$$D_c = D_s \left[ n \frac{\partial\beta\mu}{\partial n} \right] \quad (6.25)$$

De esta forma se ha escrito una propiedad dinámica en término de propiedades estáticas, que pueden ser medidas experimentalmente o calculadas teóricamente por una representación analítica del potencial químico -como el representado por la ecuación (6.10)-.

La determinación de coeficientes de difusión para sistemas multicomponentes es un tratamiento complicado y toma en cuenta los efectos de transporte por pares, además de hacer uso de los principales postulados de la termodinámica irreversible. Un excelente tratamiento teórico de tales coeficientes con modelos de no equilibrio, aplicados a etapas de separación, lo desarrolla Asprón-Pelayo [6.4], en el cual, sin dejar el enfoque fenomenológico, explica este importante desarrollo como nueva tendencia en el estudio de diseños más rigurosos de columnas de destilación.

### 6.5. Coeficiente de fugacidad.

Dentro de las funciones de exceso, anteriormente mencionadas [6.1], destaca una por su enorme aplicabilidad y gran significado en la teoría de gases reales y soluciones, principalmente en los cambios de fase. La energía libre de Gibbs es particularmente interesante en relación con procesos que implican sistemas en equilibrio de fases. Durante tales procesos, la función de Gibbs permanece constante y su cuantificación es determinante en la caracterización del sistema [3.12].

De la definición de función de exceso dado por la ecuación (6.1) para la energía libre de Gibbs, resulta:

$$G^E = G - G^{id} = n_c RT \ln \hat{\phi} \quad (6.25)$$

donde  $\hat{\phi}$  es el coeficiente de fugacidad, y representa las desviaciones de la idealidad de un sistema dado, con respecto a las presiones de los gases. También la función de exceso de esta función representa otro parámetro importante en la no idealidad en estudios de teoría de líquidos:

$$G^E = \sum_i x_i \hat{G}_i = nRT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (6.26)$$

donde  $\gamma_i$  es el denominado coeficiente de actividad del componente  $i$  en una mezcla.

La diferencial total de la energía libre de Gibbs para un proceso isotérmico es:

$$dG = VdP \quad (6.27)$$

Integrando para un gas ideal, tenemos:

$$G^{id} = G^\circ + n_o RT \ln P \quad (6.28)$$

Integrando para un gas real, tenemos:

$$G = G^\circ + \int_P^P V dP \quad (6.28)$$

Restando ambas expresiones (a la misma condición de referencia), obtenemos el valor de exceso para esta función termodinámica:

$$G^{ex} = G - G^{id} = \int V dP - n_o RT \ln P \quad (6.29)$$

Igualando con la ecuación (6.25) se tiene:

$$\int V dP - n_o RT \ln P = n_o RT \ln \hat{\phi} \quad (6.30)$$

Se puede apreciar que  $n_o RT = N/\beta$ , y además el coeficiente de fugacidad se puede expresar como  $\hat{\phi} = f/P$ , por lo que simplificando términos tenemos:

$$G^{ex} = \int \frac{V}{N/\beta} dP - \ln P = \ln \frac{f}{P}$$

lo que resulta como:

$$\int \frac{\beta}{n} dP = \ln f \quad (6.31)$$

Considerando la temperatura constante, tenemos:

$$\ln f = \int \frac{d\beta}{n} \frac{dn}{dn} = \int \frac{1}{n} \left( \frac{\partial \beta}{\partial n} \right) dn \quad (6.32)$$

El término  $\partial\beta p/\partial n$  es la diferencial de una ecuación mecánica de estado con respecto a la densidad de partículas en el sistema. Utilizando la ecuación (6.8) y derivándola con respecto a  $n$  resulta:

$$\frac{\partial\beta p}{\partial n} = 1 - \frac{1}{3}\beta n \int_0^{\infty} ru(r)g(r)4\pi r^2 dr$$

Sustituyendo esta última expresión en la ecuación (6.32) e integrándola tenemos:

$$\begin{aligned} \ln f &= \int \frac{1}{n} \left( 1 - \frac{1}{3}\beta n \int_0^{\infty} ru(r)g(r)4\pi r^2 dr \right) dn \\ \ln f &= \ln(n) - \frac{1}{3}\beta n \int_0^{\infty} ru(r)g(r)4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (6.33)$$

Esta expresión resuelve para la fugacidad  $f$ , y a partir de ella es posible hallar el coeficiente de fugacidad (con una presión de operación) y los coeficientes de actividad (con las fracciones molares parciales). Si se utiliza una ecuación de estado para obtener un resultado analítico, es posible hacerlo con la aplicación de una expresión que describa el comportamiento del sistema en particular. Con la ecuación de Van der Waals se puede llegar a un resultado semejante al anterior; obteniendo la derivada de la ecuación (4.29) con respecto a  $n$  se tiene:

$$\frac{\partial\beta p}{\partial n} = \frac{1}{(1-bn)^2} - \beta an$$

Sustituyéndola en la ecuación (6.32):

$$\ln f = \int \left( \frac{1}{n(1-nb)^2} - \beta a \right) dn$$

e integrándola, se obtiene que:

$$\ln f = \ln(n) - \ln(1-nb) - \frac{1}{1-nb} - \beta an \quad (6.34)$$

Se aprecia que los términos de interacción considerados en la ecuación de Van der Waals y que aparecen en la fugacidad de la relación (6.34), pueden suponerse incluidos en la integral de la expresión (6.33); en ambos casos se intentan expresar las desviaciones de la idealidad con dos perspectivas diferentes, pero cada una en su concepción determinada por la formulación y teoría que les dieron origen.

## 6.6. Referencias.

- [6.1] Smith, J.M. y van Ness, R.T.; *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*; Editorial McGraw-Hill, New York, N.Y., U.S.A. (1979).
- [6.2] de Groot, S.R. y Mazur, P.; *Non-equilibrium thermodynamics*; Editorial Dover, New York, N.Y., U.S.A. (1984).
- [6.3] Keiser, J.; *Statistical Thermodynamics of Non-equilibrium Processes*; Springer-Verlag, Berlín, Alemania (1987).
- [6.4] Asprón-Pelayo, J.E.; *Diseño de Equipo de Separación con Modelos de No Equilibrio*; Tesis Lic., UNAM, México, D.F. (1991).

## CONCLUSIONES.

---

*...y al final de cuentas,  
¿habré hecho lo correcto como para  
poder redimir mi conciencia  
de este mar de incertidumbre?*

La Broma.  
Milán Kundera.

La principal característica dentro del contenido teórico del presente trabajo, fué el de intentar vincular en puntos de vista comunes, aquellas definiciones y funciones termodinámicas que son de interés práctico, tanto para la física como para la ingeniería química. Es indudable que el mecanismo aplicado con el cual se desenvuelve la formación profesional ingenieril, no permite profundizar en concepciones y formulaciones básicas, y mucho menos dedicarle períodos de análisis y comprensión; sin embargo, el estudio detallado de tales consideraciones, implica darle aplicaciones formales y útiles a los conocimientos nuevos.

En un principio se sientan las bases teóricas a utilizar en todo el desarrollo de éste trabajo. Estas bases son los postulados elementales de la termodinámica clásica y la mecánica estadística, entre los cuales se cuentan la segunda ley y la funcionalidad y definición de la entropía; lo mismo sucede para los tratamientos estadísticos de las fluctuaciones, de donde surge la directriz hacia las explicaciones probabilísticas de ciertos fenómenos físicos. Esto es suficiente en primera instancia para desarrollar nuestra propuesta alterna en el estudio de las ecuaciones de estado.

En este proyecto, se estudió otra forma de ver la concepción de las ecuaciones de estado, pilares matemáticos de gran importancia en múltiples problemas de diseño y especificación en la ingeniería química. Primeramente se enfatizó que una ecuación de estado es, en la medida de su formulación, importante en la descripción generalizada de un sistema, pero que también forma parte de la *relación termodinámica fundamental (RTF)*; por sí sola no provee de suficiente información como para especificar completamente un problema de interés. En ese sentido, en el estudio realizado en base a las variables microcanónicas (E,N,V), las tres ecuaciones de estado constitutivas (mecánica, térmica y química) tienen el mismo peso analítico y el mismo valor teórico para las consideraciones estadísticas.

Al considerar un sistema de magnitudes microscópicas, se adentra al reconocimieto de variables y condiciones que a simple vista no se toman en cuenta. Esta es la idea central de formular una descripción en base a la división de un sistema termodinámico en pequeños subsistemas (denominados celdas), de tal forma que como parte de una entidad macroscópica, contenga la información a éste nivel, además de aquella que se escapa a dimensiones moleculares. Es posible entonces, generar expresiones que al incluir tales circunstancias, puedan representar en buen grado las características termodinámicas del sistema de estudio.

---

Partiendo de la RTF definida para los gases ideales, se deducen las tres ecuaciones de estado de cada variable extensiva del sistema, lo que a su vez define a los parámetros entrópicos intensivos, para posteriormente extender el alcance de la propuesta, a través de formular factores que involucren los efectos que ocasionan las desviaciones de la idealidad. Con éste criterio se deduce la conocida ecuación de Van der Waals para gases reales.

Uno de los efectos más representativos en el estudio termodinámico a nivel molecular y que constituye la explicación de fenómenos tales como el movimiento browniano y la difusión de partículas suspendidas en un solvente, son las denominadas fluctuaciones, que como variaciones incessantes de una función alrededor del punto de equilibrio, proporciona información elemental en el tratamiento estadístico de sistemas reales. La función de distribución radial  $g(r)$ , es el resultado de englobar dichas fluctuaciones, probabilidades conjuntas de vecindad entre partículas y las desviaciones de la idealidad en un sólo término, de tal forma que su entidad representa toda la información termodinámica necesaria para caracterizar un sistema. Lo interesante se presenta al relacionar las ecuaciones de estado con la función  $g(r)$ , lo cual dota de cierta versatilidad a las aplicaciones y determinaciones experimentales en el análisis de sistemas. Por ejemplo, para soluciones coloidales, la  $g(r)$  es un factor relativamente fácil de obtener por medio de la dispersión estática de luz, técnica experimental muy utilizada en determinaciones a escalas moleculares. No estaría completo éste trabajo si no se incluyera a las ecuaciones de estado en términos de la funcionalidad y definición de la  $g(r)$ , además de algunas aplicaciones muy comunes dentro de los estudios de caracterización de propiedades termofísicas en fluidos de procesos.

Dos fueron los puntos importantes aprendidos: en primer lugar, existe algunas veces un posible camino para plantear soluciones teóricas sustentadas en la física, que expliquen algunas concepciones clásicas comúnmente consideradas empíricas; de esta forma, las ecuaciones de estado tienen su fundamento en los postulados clásicos de la termodinámica y las reglas de mezclado surgen explícitamente de los desarrollos matemático de ciertas deducciones. En segundo, siempre es posible aumentar el grado de precisión en las determinaciones específicas de propiedades, cuando se profundiza hasta un límite de detalle microscópico en el análisis de sistemas.

Finalmente, este proyecto fué sólo una breve introducción a los principios mecánico-estadísticos que rigen algunos conceptos comúnmente manejados en ingeniería química, expuestos de manera somera y dejando ver la flexibilidad de ciertos conocimientos considerados abstractos, cuando se manejan con la respectiva comprensión del mismo.

## BIBLIOGRAFIA COMPLEMENTARIA.

---

- [1] de Groot, S.R. y Mazur, P.; *Non-equilibrium Thermodynamics*; Editorial Dover, New York, N.Y., U.S.A. (1984).
  - [2] de Hemptinne, X.; *Non-equilibrium Statistical Thermodynamics*; World Scientific, London, G.B. (1992).
  - [3] Feymann, R.P.; *Statistical Mechanics*; The Benjamin/Cummings Publishing Co.; London, G.B. (1979).
  - [4] Forster, D.; *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symetry and Correlation Functions*; W.A. Benjamin Inc., London, G.B. (1975).
  - [5] Guggenheim, E.A.; *Thermodynamics*; North-Holland, New York, N.Y., U.S.A. (1988).
  - [6] Huang, K.; *Statistical Mechanics*; John Wiley and Sons. Inc.; Nueva York, N.Y. (1987).
  - [7] Israelachvili, J.N.; *Intermolecular and Surface Forces*; Academic press, New york, N.Y., U.S.A. (1991).
  - [8] Keng, S.M.; *Statistical Mechanics*; World Scientific Editions; Phyladelphia, PA, USA, (1985).
  - [9] Kubo, R., Toda, M. y Hashitsume, N.; *Statistical Physics II*; Springer-Verlag, Berlfn, Alemania (1985).
  - [10] Landsberg, P.T.; *Thermodynamics with quantum statistical ilustrations, Vol. 2*; Interscience Publishers, London, G.B. (1961).
  - [11] Lawden, D.F.; *Principles of Thermodynamics and Statistical Mechanics*; John Wiley & Sons., New York, N.Y., U.S.A. (1987).
  - [12] Moore, W.J.; *Physical Chemistry*; 4 ed., Prentice-Hall Inc., London, G.B. (1972).
  - [13] Muschik, W.; *Aspects of non-equilibrium thermodynamics*; World Scientific, London, G.B. (1987).
  - [14] Pippard, A.B.; *The elements of classical thermodynamics*; Cambrige University Press; London, G.B. (1966).
  - [15] Stowe, K.; *Introduction to Statistical Mechanics and Thermodynamics*; John Wiley & Sons., New York, N.Y., U.S.A. (1984).
  - [16] Sychev, V.V.; *Complex Thermodynamics Systems*; Consultants Bureau, New York, N.Y., U.S.A. (1973).
  - [17] Tsallis, C. (editor); *Statistical Physics*; North-Holland, Neatherlands, N. (1990).
  - [18] Van de Ven, T.G.M.; *Colloidal Hydrodynamics*; Academic Press, New York, N.Y., U.S.A. (1989).
  - [19] Varea, C. y González, A.E.; *Lectures on Thermodynamics and Statistical Mechanics*; World Scientific Editions; Phyladelphia, PA, USA, (1988).
  - [20] Vernuey, T.G.M. y Overbeek, J.G.; *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*; Elsevier Publishing Co., Amsterdam, N. (1988).
  - [21] Woods, L.C.; *The thermodynamics of fluid systems*; Oxford Clanderon Press, London, G.B. (1986).
  - [22] Yung, K.L. (editor); *Problems and solutions on thermodynamics and mechanics statistica*; World Scientific, London, G.B. (1990).
- 

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## INDICE DE AUTORES.

---

- Antoine, 29  
Asprón, 54  
Avogadro, 8, 13  
Boltzmann, 9, 13, 21, 34, 35, 36, 37  
Born, 45  
Carathedory, 6  
Debye, 21, 22, 23  
Duhem, 26  
de Haar, 7  
Einstein, 32, 35, 37  
Feynman, 35  
Fokker, 34  
Fourier, 45  
Gauss, 37  
Gibbs, 8, 9, 26, 54, 55  
Green, 45  
Hibbs, 35  
Hückel, 22, 23  
Jones, 21  
Keeson, 21  
Kihara, 22  
Kirwood, 45  
Kronecker, 38  
Langevin, 35  
Legendre, 17, 34  
Lennard, 21  
Liouville, 9  
London, 21  
Massieu, 34  
Maxwell, 12  
Metrópolis et al., 43  
Monte Carlo, 40, 43  
Newton, 8  
Onsager, 54  
Ornstein, 39, 40, 43, 53  
Perckus, 39  
Pitzer, 29  
Planck, 21, 34, 35, 36, 37  
Ramsey, 7  
Rogers, 40  
Ronchi, 45  
Sackur, 12  
Smolushowski, 35  
Sutherland, 22  
Taylor, 36  
Tetrode, 12  
Tolman, 9  
Tyndall, 43  
Van der Waals, 20, 21, 26, 30, 31, 55  
van Hove, 44  
Yevick, 39  
Young, 40  
Yvon, 45  
Yukawa, 22  
Zernike, 39, 40, 43, 53  
Zwanzing, 30



