

14



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

“TERMODINAMICA ESTADISTICA DE
FLUIDOS DE ESFERAS DURAS”

327

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JORGE MORALES SANCHEZ

ASESOR:

M. EN C. GUILLERMO RODRIGUEZ ROMERO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESGOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen Garcia Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Termodinámica Estadística de fluidos de esferas duras"

que presenta el pasante: Morales Sánchez Jorge
con número de cuenta: 8812340-6 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 20 de Octubre de 199 9

PRESIDENTE Dr. Adolfo Obaya Valdivia

VOCAL I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez

SECRETARIO M.C. Guillermo Rodríguez Romero

PRIMER SUPLENTE Dra. Suemi Rodríguez Romo

SEGUNDO SUPLENTE M. EN C. Yolanda Marina Vargas

- A *N.P.C.* Por las bendiciones tan grandes que he recibido.
- A mi mamá *Teresa* Por darme la vida, que Dios la bendiga.
- A mi papá *Lorenzo* Por darme la vida, por ser un padre ejemplar y por brindarme todo su apoyo incondicional.
- A mi hija *Tsayamhal* Por ser mi felicidad y un motivo muy grande en mi existir.
- A mi esposa *Nancy* Por todo el amor inmenso que siento por ella, por su filosofía y porque juntos hemos salido adelante.
- A mi hermana *Julia* Por sus consejos y por toda la confianza que siempre me ha brindado.
- A mi hermano *Francisco* Por su nobleza y su gran corazón.
- A mi hermano *Elfego* Por todos aquellos momentos de alegría

A todos los amo con todo mi corazón.

Agradecimientos

Al profesor M. en C. Guillermo Rodríguez Romero por sus grandes conocimientos, por su paciencia y por darme la oportunidad de hacer un sueño realidad.

Í N D I C E

<i>Tema</i>	<i>Pág.</i>
Introducción	4
Capítulo 1	
Introducción.	6
1.1.- Descripción de los gases.	7
1.2.- La condensación de los gases.	15
1.3.- La ecuación virial de los gases y el estado líquido.	
1.3.1.- La ecuación virial de los gases.	20
1.3.2.- La ecuación virial y el estado líquido.	22
1.3.3.- El estado líquido: una discusión preliminar.	24
Capítulo 2	
Introducción.	29
2.1.- Funcionales de la densidad.	29
2.2.- El principio extremal.	33
2.3.- Funciones de distribución y funciones de correlación.	39
2.3.1.- Funciones de correlación y la ecuación de Ornstein-Zernicke.	42
2.3.2.- Sistemas inhomogéneos y ecuación de Ornstein-Zernicke.	44
2.3.3.- El fluido de bulto monocomponente.	46

2.3.4.- El fluido frente a una pared.	50
2.3.5.- El fluido confinado.	53
2.3.5.1.- La presión	54
2.3.6.- La adsorción.	57

Capítulo 3

Introducción.	59
3.1.- Metodología.	59
3.2.- Resultados.	
3.2.1.- El fluido homogéneo.	62
3.2.1.1.- Variación de la densidad de bulto.	65
3.2.1.2.- Variación del diámetro de la partícula.	67
3.2.2.- Influencia del confinamiento.	68
3.2.3.- Sistema confinado entre placas.	69
3.2.4.- La adsorción en el sistema confinado entre placas.	72
3.2.5.- La presión en el sistema confinado entre placas.	73
3.2.6.- La densidad promedio en el sistema confinado entre placas.	75
3.3.- Análisis de resultados.	

3.3.1.- El fluido homogéneo.	76
3.3.2.- Influencia del confinamiento.	80
3.3.3.- Sistema confinado entre placas.	81
3.3.3.1.- La adsorción en el sistema confinado entre placas.	83
3.3.3.2.- La presión en el sistema confinado entre placas.	83
Conclusiones.	84
Bibliografía.	87

INTRODUCCION

El estudio de las propiedades de los materiales y la relación de éstos con su estructura, continúa siendo un objetivo de gran interés para los investigadores en Física, Química y en especial para el Ingeniero Químico, quien en su trabajo diario y para diversos propósitos, se ve involucrado en el manejo de los diferentes estados de la materia.

En el capítulo 1, se desarrollan los conceptos e ideas básicas para entender el punto central de este trabajo, que son los sistemas fluidos.

Se comenzará con la descripción de la fase gaseosa, la cual ha sido la más ampliamente estudiada y que puede ser considerada la mejor entendida desde el punto de vista tanto macroscópico como microscópico.

Se hablará del estado sólido de manera ocasional y se centrará la atención en los fluidos que es el punto central de estudio del presente trabajo. En esta sección se pretenderá justificar porque los fluidos son tratados en el esquema conceptual de los funcionales de la densidad.

En el capítulo 2 se establecerán los fundamentos teóricos para estudiar a los sistemas fluidos. Específicamente se desarrollará el análisis de fluidos puros, modelados como fluidos de esferas duras, en términos del lenguaje de los funcionales de la densidad, funciones de distribución y de correlación. El tratamiento de dichos sistemas se llevará a cabo mediante la solución de la ecuación de Ornstein-Zernicke, numéricamente.

Entre las propiedades consideradas de los sistemas en cuestión están: la densidad local, los perfiles de densidad, la presión de contacto y la adsorción.

En el capítulo 3, se enunciará la metodología desarrollada, que será utilizada para el estudio de los sistemas fluidos.

Posteriormente se expondrán los resultados en forma de tablas y gráficos que posibiliten la obtención de las observaciones, cuyo análisis posterior brindarán los resultados del presente estudio.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se describirá la fase gaseosa, la cual ha sido la más ampliamente estudiada y que puede ser considerada la mejor entendida desde el punto de vista tanto macroscópico como microscópico.

Se hablará del estado sólido de manera ocasional y se centrará la atención en los fluidos que es el punto central de estudio del presente trabajo. En esta sección se pretenderá justificar porque los fluidos son tratados en el esquema conceptual de los funcionales de la densidad; para entonces en los siguientes capítulos, formular el problema en el esquema mencionado, y finalmente resaltar los beneficios que son obtenidos al aplicar dicha metodología a tales sistemas.

1.1.- DESCRIPCIÓN DE LOS GASES

Boyle' (1662), mediante experimentos rudimentarios y observaciones macroscópicas, investigó la relación entre la presión, P , y el volumen, V , de los gases y encontró que para una masa, m , fija de gas mantenida a una temperatura constante, P y V son inversamente proporcionales.

$$V \propto \frac{1}{P} \quad 1.1.1$$

Las desviaciones de esta ley se aproximan a cero en el límite de presión cero (gas ideal). En la figura 1.1 podemos observar el comportamiento del gas ideal según la relación obtenida por Boyle. La hipérbola generada por dicha relación se denomina isoterma.

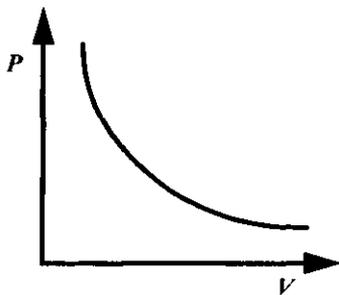


Fig. 1.1 Isoterma de un gas ideal según la ley de Boyle.

La ley de Boyle resulta ser aplicable para correlacionar los valores P - V en un gas, al aplicar una compresión o expansión manteniendo fija la masa del gas y la temperatura. De esta manera, en condiciones iniciales, el gas tendrá una presión inicial, P_i y un volumen inicial, V_i y al final del proceso una P_f y un V_f de modo que:

$$P_i V_i = P_f V_f \qquad 1.1.2$$

Posteriormente Charles² (1787) y Gay-Lussac (1802) investigaron la expansión térmica de los gases. En primer lugar encontraron que mediante un aumento de la temperatura del gas manteniendo constante la masa y su presión, éste experimentaba un aumento lineal de volumen. En segundo lugar, al aumentar la temperatura del gas, manteniendo constante ahora la masa y el volumen, observaron que existía un aumento lineal de presión. Dicho comportamiento se puede apreciar en la figura 1.2, en donde se observa la conducta volumétrica del gas a presiones bajas.

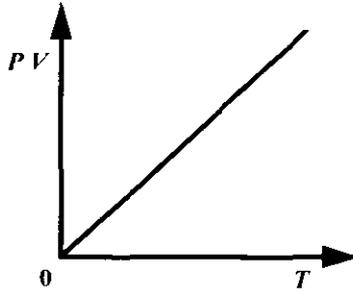


Fig. 1.2.- Comportamiento del gas según Charles y Gay Lussac.

La aplicación de lo anterior es para correlacionar volúmenes finales, en el primer caso:

$$V_f = \frac{T_f V_i}{T_i}, \quad \text{a } P \text{ y } m = \text{Ctes.} \quad 1.1.3$$

y en segundo lugar, para conocer las presiones finales:

$$P_f = \frac{T_f P_i}{T_i}, \quad \text{a } V \text{ y } m = \text{Ctes.} \quad 1.1.4$$

Definiendo el número de moles, n , como la relación entre la masa y el peso molecular, M , tenemos que:

$$n = \frac{m}{M} \quad 1.1.5$$

Gracias a las contribuciones de estos conceptos, se puede decir que las ecuaciones de estado están determinadas por variables que están relacionadas entre sí, dicha relación es definida por la naturaleza del sistema; así tenemos que para componentes puros la función se establece por la presión, el volumen y la temperatura a cierto número de moles. También tenemos que las ecuaciones de estado para mezclas están determinadas, además, por la composición de cada componente.

Para un componente puro tenemos que:

$$V = f(P, T, n) \quad 1.1.6$$

pero si n es constante, entonces:

$$V = f(P, T) \quad 1.1.7$$

de modo que podemos establecer los cambios de presión para un sistema fluido cuando se modifica su volumen y su temperatura, dichos cambios los expresamos de la siguiente manera:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \quad 1.1.8$$

Gracias a las contribuciones de Boyle, Charles y Gay Lussac, que estudiaron dichos cambios, se logró obtener la siguiente ecuación:

$$PV = RT \quad \text{a } n = \text{Cte.} \quad 1.1.9$$

que es bien conocida como la *ecuación de estado de los gases ideales*, y su utilización ha sido de gran ayuda para estimar las propiedades de los gases reales; Desgraciadamente los valores obtenidos a condiciones de presión elevadas no son del todo satisfactorios para describir correctamente el comportamiento de éstos. Otra gran deficiencia es que no es aplicable para correlacionar las propiedades de los líquidos y sólidos.

Se han hecho intentos por mejorar la ecuación de estado del gas ideal incorporando constantes empíricas, tal es el caso de la ecuación de Van der Waals³(VdW):

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \tag{1.1.10}$$

en donde a y b se pueden obtener fácilmente si se conocen los valores de las condiciones críticas de cada gas real (P_c , T_c , y V_c). Dichos valores se pueden obtener recorriendo la isoterma P - V exactamente hasta el punto en donde ya no es posible distinguir cada una de las fases L - V , o, equivalentemente, ya no exista ninguna superficie de separación entre las mismas. Este punto se puede visualizar en la fig. 1.3, y es llamado el punto crítico.

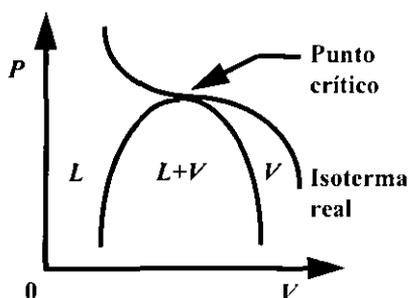


Fig. 1.3.- Diagrama P - V . El punto crítico se ubica en la parte superior de la campana de equilibrio.

De esta manera encontramos que a y b están dadas por la siguiente relación:

$$a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_c^2}{P_c} \quad 1.1.11$$
$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

A pesar de que la ecuación de Van der Waals involucra constantes que, de alguna manera, mejoran la descripción del comportamiento P - V - T , todavía es deficiente bajo condiciones de presión elevadas. Así también tenemos otras ecuaciones de estado⁴ que se han propuesto en un intento por describir correctamente la conducta de los gases reales, como ejemplos se citan tres ecuaciones con parámetros diferentes:

A).- Ecuación empírica de Berthelot:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \quad 1.1.12$$

en donde a y b toman los siguientes valores:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{P_c} \quad 1.1.13$$

$$b = \frac{9}{128} \frac{RT_c}{P_c}$$

B).- Ecuación empírica de Beattie-Bridgeman, con cinco constantes:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4} \quad 1.1.14$$

en donde:

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{R_c}{T^2},$$

$$\gamma = RTB_0b + A_0a - \frac{R_c B_0}{T^2}, \quad 1.1.15$$

$$\delta = \frac{RB_0bc}{T^2}$$

C).- Ecuación empírica de Benedict-Webb-Rubin, que involucra ocho constantes:

$$P = \frac{RT}{\underline{V}} + \frac{1}{\underline{V}^2} \left(RTB_0 - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) + \frac{1}{\underline{V}^3} (RTb - a) + \frac{a\alpha}{\underline{V}^6} + \frac{c}{T^2 \underline{V}^3} \left(1 + \frac{\gamma}{\underline{V}^2} \right) \exp\left(\frac{-\gamma}{\underline{V}^2}\right) \quad 1.1.16$$

en donde $\underline{V} = V/n$, y se denomina volumen molar.

Evidentemente las ecuaciones anteriores resultan ser de naturaleza más compleja, y aunque describen mejor la conducta del gas real; sin embargo, en la región líquida, donde falla la ecuación de Van der Waals, se mostrará que éstas también están limitadas.

1.2.- LA CONDENSACIÓN DE LOS GASES.

En un diagrama P - V se puede apreciar el cambio de fase isotérmico para la condensación de un gas, como se presenta en la figura 1.4.

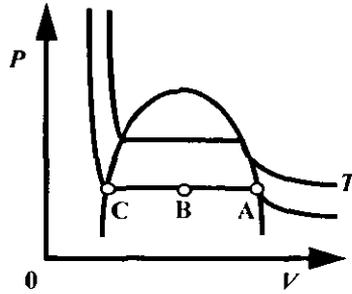


Fig. 1.4.- Diagrama P - V

esto se logra cuando un gas real es comprimido a temperatura constante. La reducción del volumen disponible provoca que el fluido se comporte como gas hasta que se presenta una brizna de líquido (punto "A"), llamándosele a éste *punto de rocío*. En dicho punto se dice que el gas está saturado con el líquido y el líquido está saturado con el gas. La compresión sucesiva (punto "B") disminuye la cantidad de masa de gas y aumenta la masa del líquido, resultando una reducción del volumen hasta que se tiene líquido, principalmente, y al menos una burbuja de vapor (punto "C"), llamándosele a éste el *punto de burbuja*.

Posteriormente, cualquier aumento de presión se traduce en una disminución del volumen del líquido.

La evaluación de la cantidad:

$$\beta_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad 1.2.1$$

llamada el *coeficiente de compresibilidad isotérmico*, nos da una idea del ambiente que rodea a la fase líquida y la gaseosa. Como bien se sabe β_T tiene grandes valores para los gases; mientras que es pequeño para los líquidos. En los líquidos, por tanto, es necesario imponer un cambio de presión mucho mayor para conseguir apenas un cambio ligeramente apreciable en el volumen, tal como se observa en las isothermas de la fig. 1.4. En esta misma gráfica podemos observar el comportamiento de los gases, que es una situación inversa, un pequeño cambio en la presión ocasiona cambios muy representativos en el volumen del gas. Con base a lo anterior surge la pregunta siguiente: ¿por qué esta divergencia en el comportamiento del gas real respecto a la del líquido, ante la compresión?

Por otra parte, la condensación del gas, a temperatura constante, implica una reducción del volumen disponible, a presión constante también, en la zona de coexistencia de fases. Entonces, ¿Qué factor hace que la

condensación sea posible disminuir el volumen disponible sin imponer una presión adicional sobre dicho sistema a diferencia del comportamiento del fluido en la fase líquida o gaseosa separadas?.

Mediante la utilización de ecuaciones de estado se ha intentado describir el comportamiento de la transición de fase $L-V$, así tenemos que la ecuación de VdW (ec. 1.1.10) nos puede dar un sentido cualitativo sobre la coexistencia de las fases líquido-vapor⁵. Dicha ecuación, de tipo cúbica, se puede representar mediante un diagrama comparativo con una isoterma real, fig. 1.5, en donde la gráfica generada, está representada por dos curvas equivalentes ubicadas a la presión y volúmenes de saturación del gas y el líquido en la transición de fase.

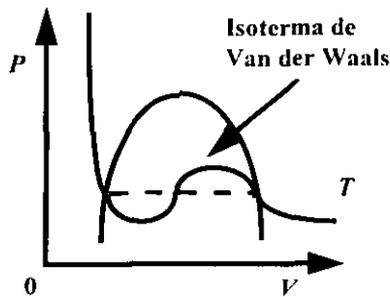


Fig. 1.5.- Diagrama $P-V$. Interpretación de la ecuación de Van der Waals.

Las raíces obtenidas de la ecuación de VdW, en condiciones de saturación, pueden ser interpretadas como las que corresponden a los volúmenes de líquido saturado, la menor, y vapor saturado, la mayor; mientras que la tercera raíz y los puntos que se ubican fuera de la recta no existen como estados físicos estables. De esta manera nos damos cuenta de que esta ecuación de estado nos ofrece escasa información sobre la continuidad de estados.

Si el afán es describir fielmente la transición de fase isotérmica dentro de la campana de saturación, en términos de ecuaciones semejantes a la de VdW; Es decir, si las raíces de esta ecuación polinomial correspondieran a los puntos de la isoterma real, entonces dicha función polinomial sería de grado infinito, que corresponderían a un número infinito de raíces; lo cual tendría poco valor práctico, debido a la gran cantidad de información necesaria para determinar cada uno de los coeficientes del polinomio.

1.3.- LA ECUACIÓN VIRIAL DE LOS GASES Y EL ESTADO LÍQUIDO.

1.3.1.- LA ECUACIÓN VIRIAL DE LOS GASES

Sin duda la *ecuación virial de los gases* que, en la descripción debida a Kammerlingh Onnes⁶, se escribe:

$$P = \left(\frac{RT}{\underline{V}} \right) \left\{ 1 + \frac{B(T)}{\underline{V}} + \frac{C(T)}{\underline{V}^2} + \dots \right\} \quad 1.3.1$$

es el máximo fruto de la mecánica clásica, en cuestión de ecuaciones de estado para gases.

Introduciéndonos al mundo de las moléculas, la *teoría cinética de los gases* nos dice que el comportamiento de un gas consiste en un número muy grande de moléculas moviéndose independientemente entre sí y contra las paredes del recipiente que lo contiene (colisiones), generando de esta manera la presión.

Partiendo de las condiciones de un gas ideal, las moléculas se pueden describir como partículas que ocupan un volumen inicial despreciable y que están muy separadas unas de otras, tanto que la probabilidad de que choquen

entre ellas es nula; sin embargo, si se disminuye el espacio disponible se empiezan a generar colisiones entre pares de partículas, cuya probabilidad de que choquen irá aumentando conforme disminuya el espacio disponible. De esta manera se introduce el término B en la ecuación del virial el cual es interpretado como la primera corrección a la desviación de la conducta de gas ideal, provocada por las interacciones entre pares de partículas. Si seguimos comprimiendo el gas llegaremos a otro punto en donde ya no solamente tendremos colisiones entre pares de partículas, sino que se empezarán a generar colisiones entre ternas, apreciablemente, por esta razón se introduce el tercer coeficiente virial, C , el cual puede interpretarse también como una segunda corrección a la desviación de la conducta de gas ideal debido a la interacción entre ternas de partículas. Se puede seguir comprimiendo hasta llegar a un punto en donde las interacciones entre agregados de más de tres partículas son significativas. ¿Esto quiere decir que para describir los líquidos necesitaríamos un polinomio con coeficientes viriales del orden infinito?

Por otra parte, es necesario mencionar que dichos coeficientes viriales dependen de la temperatura.

1.3.2.- LA ECUACIÓN VIRIAL Y EL ESTADO LÍQUIDO.

A pesar de que la compleja ecuación virial de Estado nos describe adecuadamente el comportamiento gaseoso, es evidente que existe una gran complicación al tratar de extrapolar su aplicación a la región líquida, debido a que los fluidos están compuestos por una cantidad enorme de moléculas y estas interaccionan entre sí, sin aparentes restricciones. El cálculo de la contribución debido a la interacción entre dos partículas es un asunto relativamente sencillo y al parecer resuelto; sin embargo, el problema reside en el cálculo de las contribuciones debido a la interacción entre ternas, cuartetos, etc., que se da con mayor intensidad en la región de transición y en la fase líquida por las densidades tan altas, de tal manera, que ya no se puede hablar de interacciones entre pares de moléculas, solamente.

Resultaría ser un cálculo tedioso el considerar una serie infinita de raíces para describir correctamente la región líquida. Con base a lo anterior se puede asegurar que *ninguna ecuación de estado puede describir con exactitud la isoterma real de un diagrama P-V en la transición de fase y en la fase líquida.* O de forma equivalente: No es posible describir a los fluidos

en fase condensada con argumentos provenientes de la descripción de los gases.

También cabe mencionar que los líquidos tienen una densidad mayor que la de los gases a las mismas condiciones de temperatura y presión, así es que para éstos la aplicación del tratamiento desarrollado para gases, fracasará evidentemente, debido a que intrínsecamente los líquidos forman un sistema diferente al formado por los gases.

El estudio de los líquidos demanda un tratamiento que vea al sistema de una manera más general que el utilizado para gases; esto es, ver a los líquidos como un sistema en donde la interacción se lleva a cabo entre agregados moleculares y sus manifestaciones, por tal motivo la descripción de los fluidos en términos de los gases es imposible.

El desarrollo de la mecánica estadística permite un tratamiento adecuado de los fluidos a través de conceptos tales como funciones de correlación y funcionales de la densidad, los cuales han mostrado ser herramientas eficaces en el estudio de dichos sistemas.

En el capítulo 2, se desarrollarán los elementos mínimo necesarios que permitirán entender el estudio de los fluidos desde el punto de vista de los funcionales de la densidad.

1.3.3.- EL ESTADO LÍQUIDO: UNA DISCUSIÓN PRELIMINAR.

En el estado líquido de la materia existen comportamientos que, a primera vista, parecerán desconcertantes; sin embargo un análisis posterior rebelará las causas de dichas diferencias; por ejemplo: si se comparan las propiedades del Argón (Ar), Sodio (Na) y Nitrógeno (N₂) (tabla 1⁷).

Propiedad	Ar	Na	N ₂
$T_f (K)$	84	371	63
$T_b (K) (P= 1 atm)$	87	1155	77
$T_c (K)$	151	2600	126
T_c/T_f	1.8	7.0	2.0
$\rho_l (10^{-3} mol/cm^3)$	35	40	31
C_p/C_v	2.2	1.1	1.6
$L_{vap} (KJ mol^{-1})$	6.5	99	5.6
$\chi T (10^{-12} cm^2 dyn^{-1})$	200	19	180
$c (m s^{-1})$	863	2250	995
$\gamma (dyn cm^{-1})$	13	191	12
$\gamma \chi T (Å)$	0.26	0.36	0.22
$D (10^{-5} cm^2 s^{-1})$	1.6	4.3	1.0

η ($mg\ cm^{-1}\ s^{-1}$)	2.8	7.0	3.8
λ ($mW\ cm^{-1}\ K^{-1}$)	1.3	8800	1.6
$\kappa_B T / 2 \pi D \eta$ (Å)	4.1	2.7	3.6

Tabla 1.- Algunas propiedades del Ar, Na y N₂

donde:

T_t = Temperatura del punto triple

T_b = Temperatura de ebullición

T_c = Temperatura crítica

ρ_t = Densidad en el punto triple

C_p = Capacidad calorífica a presión constante

C_v = Capacidad calorífica a volumen constante

L_{vap} = Calor de vaporización

χ_T = Compresibilidad isotérmica

c = Velocidad de la luz

γ = Tensión superficial

D = Coeficiente de autodifusión

η = Viscosidad

λ = Conductividad térmica

$\kappa_B T / 2 \pi D \eta$ = Una estimación de la ley de Stokes del diámetro molecular.

Como puede observarse en la tabla I, la región de existencia de la fase líquida está limitada arriba por el punto crítico (subíndice c) y abajo por el punto triple (subíndice t) y ocupa solo una parte pequeña del espacio (P, ρ, T). La razón de temperaturas T_c / T_t , en general va de 2 a 5. La parte contigua superior al punto crítico, llamada región fluida supercrítica, representa al líquido a presiones altas, el cual, básicamente, tiene las mismas propiedades que el líquido a presiones bajas e intermedias.

Por otra parte, las propiedades que podrían explicarse en términos del tamaño de las partículas son, en general, de la misma magnitud. En este sentido no hay grandes discrepancias entre las propiedades de los fluidos que han sido tomados como ejemplo ($\rho, D, \gamma \chi T, \kappa_B T / 2 \pi D \eta, \eta$ y C_p / C_v)

Sin embargo, las otras propiedades muestran claramente la influencia de otro factor que distingue contundentemente su comportamiento. El caso es, por ejemplo, la diferencia entre Ar y N₂ del Na. En particular, la velocidad

del sonido, c , el punto de ebullición, T_b , y la conductividad térmica, λ , señalan que la relación entre las partículas de cada fluido es diferente a pesar de que la distancia promedio entre ellas es aproximadamente la misma.

Frecuentemente, a esta relación entre las partículas que diferencia su comportamiento de bulto se le acostumbra llamar las *Fuerzas de interacción*, éstas son las causantes de comportamientos tan disímolos como la formación de agregados que no son estables, sino que se forman y se destruyen insensatamente, hasta la formación de agregados estables que se comportan como verdaderas entidades químicas, tales como los polímeros.

Actualmente, el propósito de las investigaciones que estudian el comportamiento de los líquidos ya no se restringe al estudio de las propiedades de bulto; sino que trasciende al estudio de éstas a nivel microscópico y desde este punto de vista el interés por estudiar el comportamiento en fase líquida se ha extendido hasta el estudio de la estructuración de éstos.

El estudio de la estructura de los líquidos tiene gran importancia en la actualidad, pues de esta manera se explican fenómenos que anteriormente no habían sido reconocidos o bien su descripción distaba mucho de ser completa, lógica y coherente.

CAPITULO 2

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se establecerán los fundamentos teóricos para estudiar a los sistemas fluidos. Específicamente se desarrollará el análisis de fluidos puros, modelados como fluidos de esferas duras, en términos del lenguaje de los funcionales de la densidad, funciones de distribución y de correlación.

El tratamiento de dichos sistemas se llevará a cabo mediante la solución de la ecuación de Ornstein-Zernicke, numéricamente, el cual será la fuente de información que será presentada y analizada en el capítulo 3.

Entre las propiedades consideradas de los sistemas en cuestión están la densidad local, los perfiles de densidad, la presión de contacto y la adsorción.

2.1.- FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.

En el estudio de sistemas homogéneos frecuentemente se encuentra que, la relación entre los parámetros que le caracterizan es de la forma:

$$f(U, V, W, X, \dots, Z) = 0 \quad 2.1.1$$

que también puede ser representada así:

$$Z = Z(U, V, W, X, \dots) \quad 2.1.2$$

a la cual llamamos, simplemente, **función**.

En la ecuación 2.1.2, se dice que para cada valor de las variables U, V, \dots , que están definidas en un cierto dominio, le corresponde un valor de Z , es decir tiene lugar la correspondencia: **a las variables U, V, W, \dots les corresponde la variable Z** .

Físicamente, esto significa que: U, V, W , etc. pueden tomar diversos valores; de tal manera que, cuando son definidos dichos valores, a la variable Z le corresponde uno y solo un valor determinado. Así, los diferentes valores que Z puede tomar son consecuencia del conjunto de valores que dichas variables puedan obtener.

Por ejemplo; la presión de un gas (en condiciones de homogeneidad) esta dada por la relación:

$$P = P(\rho, T) \qquad 2.1.3$$

en donde: P designa la presión, ρ la densidad y T la temperatura. Definiendo los valores numéricos de la densidad y la temperatura se sabe que al sistema le corresponde uno y solo un valor de la presión, cualquiera que sea la posición en donde ésta sea medida.

Sin embargo, existen sistemas en donde la relación de los parámetros que le caracterizan no es tan sencilla; por ejemplo: **los sistemas inhomogéneos.**

En los sistemas inhomogéneos es frecuente encontrar relaciones; de tal manera que, a una función le corresponde un número. A tal correspondencia se le llama un **funcional**. Se llaman funcionales a las magnitudes variables cuyos valores se determinan mediante la elección de una o de varias funciones⁹.

Por otra parte, el **cálculo variacional** estudia los métodos que permiten hallar los máximos y mínimos de los funcionales. Los problemas en que se exige investigar el máximo o el mínimo de una funcional, se denominan **problemas variacionales**.

Muchas leyes de la mecánica y la física se reducen a la afirmación de que cierto funcional debe alcanzar su mínimo o su máximo en el proceso considerado. En este enunciado, dichas leyes reciben el nombre de **principios variacionales** de la física. A dichos principios variacionales, o a sus corolarios más simples, pertenecen: el principio de acción mínima, la ley de la conservación de la energía, la ley de la conservación del impulso, la ley de conservación de la cantidad de movimiento etc..

La formulación de la termodinámica en términos variacionales, es un elegante y eficaz procedimiento utilizado en el estudio de sistemas complejos, particularmente desde el punto de vista microscópico de la materia. La densidad en función de la posición, $\rho(r)$, es uno de los parámetros de los que dependen, regularmente, los funcionales utilizados en

termodinámica y debido a esta dependencia a dichas cantidades se les acostumbra llamar: **funcionales de la densidad.**

2.2.- EL PRINCIPIO EXTREMAL¹⁰

En el estudio de los procesos y cambios de estado que sufre un sistema dado, la aplicación de la termodinámica clásica establece la correlación entre variables de naturaleza macroscópica, tales como la presión, la temperatura, el volumen, etc.; pero es incapaz de predecir la magnitud y los cambios de dichas propiedades¹¹.

Para poder llevar a cabo la predicción de las propiedades termodinámicas del sistema bajo estudio, es necesario apelar al punto de vista microscópico el cual es desarrollado y aplicado por la Termodinámica Estadística. Uno de los conceptos importantes en Termodinámica Estadística es el ensamble. Un ensamble está constituido por una serie de réplicas del sistema a estudiar, las cuales desde el punto de vista macroscópico están descritas idénticamente por cierto conjunto de variables macroscópicas; sin

embargo, dichas réplicas, macroscópicamente idénticas, son diferentes o difieren en al menos una variable en la descripción microscópica.

Como es bien sabido¹² existe una equivalencia entre los diferentes ensambles que pueden ser constituidos para estudiar un sistema determinado; es decir, habiendo partido de la descripción de un sistema en un ensamble determinado, se pueden establecer las correspondencias para redescribirlo en un segundo o tercer ensamble, siendo totalmente equivalente la información sobre dicho sistema.

Concretamente, para propósitos de formalidad en la descripción, frecuentemente es utilizado el llamado ensamble gran canónico el cual tiene como variables naturales a la temperatura, el volumen y el potencial químico.

$$\Omega = \Omega (T, V, \mu) \quad 2.2.1$$

Dicho potencial gran canónico es adecuado para la descripción de sistemas abiertos.

En lo que se ha dado en llamar “La teoría moderna de líquidos”, el papel que desempeña el potencial gran canónico en el desarrollo de los aspectos teóricos, es fundamental.

En el resto de este capítulo se expondrán los principios teóricos para fundamentar el estudio de algunos modelos de líquidos, desde el punto de vista microscópico, con el afán de obtener la información sobre el comportamiento de dichos sistemas que no podría ser obtenida desde el punto de vista macroscópico.

Consideremos un sistema descrito por el potencial gran canónico, Ω , y asociémosle una densidad de probabilidad, f , que a la condición de equilibrio toma el valor f_0 ; es decir:

$$\Omega = \Omega [f] \quad \text{y} \quad \Omega_0 = \Omega [f_0] \quad 2.2.2$$

en donde Ω_0 es el potencial gran canónico a la condición de equilibrio.

El punto central es que es posible demostrar que:

$$\Omega [f] > \Omega [f_0] ; \quad \text{siendo } f \neq f_0 \quad 2.2.3$$

lo que equivale a decir que en la condición de equilibrio el potencial gran canónico esta en un mínimo.

La propiedad anterior se puede redescibir a la luz de conceptos menos abstractos tal como la densidad. Recordando que la densidad de un sistema en equilibrio se puede expresar como:

$$\rho_0(r) = \langle \hat{\rho}(r) \rangle \quad 2.2.4$$

en donde el símbolo $\langle \rangle$ expresa el promedio de la cantidad $\hat{\rho}(r)$, la cual es conocida como el operador de densidad. En la ecuación anterior la densidad del sistema en la condición de equilibrio, ρ_0 , es expresada en función de la posición, r , representando de esta manera la posibilidad de que la densidad no sea uniforme a lo largo del espacio; es decir, en general $\rho_0(r)$ es la densidad de un sistema no uniforme, como por ejemplo: la densidad en una Interfase. Cuando el sistema es uniforme la densidad de equilibrio se vuelve independiente de la posición; es decir: $\rho_0(r) = \rho_0 = \text{cte.}$

Por otra parte, la densidad de probabilidad es una función de lo que se podría llamar “ la energía total”, H_N , la cual se escribe de la siguiente forma:

$$H_N = T + U + V \quad 2.2.5$$

en donde:

T Se refiere a la energía cinética de los elementos de que esta constituido el sistema (átomos, moléculas, etc.).

U Se refiere a la energía potencial de interacción entre los elementos mencionados.

V Se refiere al potencial externo arbitrario aplicado sobre el sistema.

El asunto es que es posible demostrar que si es aplicado un potencial externo, V , sobre el sistema; entonces éste induce una densidad, $\rho(r)$, sobre dicho sistema y lo importante es que dicha relación entre el potencial, V , y la densidad, $\rho(r)$, es unívoca.

De esta manera el potencial gran canónico, que inicialmente había sido expresado en términos de la densidad de probabilidad, f , ahora puede expresarse en términos de la densidad $\rho(r)$; esto es:

$$\Omega = \Omega [f] = \Omega [\rho(r)] \quad 2.2.6$$

el cual es un funcional de la densidad.

La condición de equilibrio ahora se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{\delta \Omega [\rho(r)]}{\delta [\rho(r)]} = 0 \quad 2.2.7$$

el cual es conocido como el principio extremal.

2.3.- FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN Y FUNCIONES DE CORRELACIÓN.

El punto de partida para el análisis de los sólidos es la estructura bien ordenada de los cristales perfectos; para los gases es la distribución caótica de las partículas. Los líquidos se encuentran entre estos dos extremos, sus propiedades dependen de contribuciones, por un lado debido a su estructura y por otro a su dispersión.

Las partículas de un líquido se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares, pero sus energías cinéticas son comparables a sus energías potenciales. Como consecuencia, la estructura global es muy móvil. La mejor descripción de las propiedades del fluido la aportan las funciones de distribución. La más importante es la *función de distribución radial*, $g(r)$ ¹³.

El conocimiento de $g(r)$ permite establecer la probabilidad de que una partícula se encuentre en el elemento dr a una distancia, r , de otra. Por ejemplo en un cristal $g(r)$ es una función periódica con un conjunto de picos nítidos que representan la certeza de que las partículas se encuentran en

posiciones definidas. Esta regularidad se mantiene hasta distancias grandes, por lo que se dice que los cristales tienen *orden de largo alcance*¹⁴. Cuando se funde el cristal, el orden de largo alcance se pierde; sin embargo, cerca de la primera partícula puede haber un resto de orden. Esto se debe a que sus vecinas más próximas, todavía pueden adoptar aproximadamente sus posiciones originales, e incluso si están desplazadas por otras nuevas, las nuevas partículas pueden ocupar sus posiciones vacantes. Todavía puede ser posible detectar una esfera de partículas vecinas más próximas a una distancia r_1 , y quizá después de ella, una esfera de las siguientes vecinas más próximas a r_2 .

La existencia del *orden de corto alcance* significa que se puede esperar que la $g(r)$ posible en las proximidades de $r = 0$, esté representada por un pico a r_1 , otro pico menor a r_2 y quizá alguna otra estructura posterior.

La $g(r)$, por otra parte, es susceptible de determinarse experimentalmente por difracción de rayos X , o de neutrones.

La función de distribución radial¹⁵ nos provee información estructural directa concerniente a la organización molecular en líquidos; también puede ser definida de la siguiente manera:

$$g(r) = \rho(r) / \rho_0 \quad 2.3.1$$

donde ρ_0 es la densidad de bulto del líquido, expresada como el número de moléculas por unidad de volumen, $\rho(r)$ el número de moléculas promedio en un elemento de volumen a una distancia r de una molécula arbitraria (llamada "*molécula central*"), la cual está localizada en el origen de las coordenadas. $\rho(r)$ proporciona una descripción de la densidad local de moléculas, promediada sobre un periodo de tiempo largo, a cualquier distancia r de la molécula central. Así, $g(r)$ es una función adimensional y es una medida de las fluctuaciones que experimenta la densidad local con r .

La construcción de un modelo para líquidos y la determinación de la función de correlación es elemental para comprender el significado de esta función.

La función de correlación indirecta o total¹⁶, $h(r)$, se calcula de la siguiente manera:

$$h(r) = g(r) - 1 \qquad 2.3.2$$

2.3.1.- FUNCIONES DE CORRELACIÓN Y LA ECUACIÓN DE ORNSTEIN-ZERNICKE.

Considérese un sistema formado por n componentes bajo un campo externo de magnitud: $\Psi_i(r)$; en donde $\Psi_i(r)$ impone una distribución de densidad $\rho_i(r)$ sobre el i -ésimo componente.

Como ha mostrado Evans¹⁷, el potencial gran canónico es un funcional generante de una jerarquía de funciones llamadas las funciones de distribución; de las cuales $\rho(r)$ y $\rho^2(r, r')$ son de las más importantes.

Por otra parte, el funcional $\Phi[\rho(r)]$, el cual está definido por la relación

$$\mathfrak{F}[\rho(r)] = \mathfrak{F}_{ideal}[\rho(r)] - \Phi[\rho(r)] \quad 2.3.3$$

en donde $\mathfrak{F}[\rho(r)]$ es el funcional energía libre de helmholtz intrínseco y está relacionado, a su vez, con el potencial gran canónico $\Omega[\rho(r)]$ y es un funcional generante de una jerarquía de funciones llamadas las funciones de correlación. De ellas las más importantes son: $c[\rho, r]$, la cual se puede interpretar como un potencial efectivo causante de las interacciones entre partículas y determina en forma auto consistente la densidad de equilibrio. Es completamente análogo al potencial efectivo que aparece en la ecuación de Schrödinger de un electrón en la teoría de Kohn-Sham del gas electrónico inhomogéneo, y el segundo miembro de la jerarquía $c[\rho, r_1, r_2]$ que es llamada la función de correlación directa de Ornstein-Zernicke.

Funciones de distribución y de correlación están relacionadas estrechamente a través de la llamada ecuación de Ornstein-Zernicke.

2.3.2.- SISTEMAS INHOMOGÉNEOS Y ECUACIÓN DE ORNSTEIN-ZERNICKE.

Supongamos que pudiera obtenerse información de un sistema inhomogéneo a partir de un proceso de aproximación, tomando como referencia la información de un sistema homogéneo. Entonces, solo sería necesario especificar las desviaciones que presentaría el sistema inhomogéneo respecto al sistema de referencia. Más exacta será la descripción del sistema inhomogéneo cuanto mejor sea la especificación de las desviaciones.

La expansión funcional de Taylor es la expresión matemática de la idea anteriormente enunciada. Para un funcional cualquiera, $A[\bar{\rho}, \bar{r}]$ la expansión funcional de Taylor se escribe así:

$$A[\bar{\rho}, \bar{r}] = A[\bar{\rho}, \bar{r}]_{\bar{\rho}=\bar{\rho}_B} + \sum_{j=1}^n \int d\bar{r}' \left. \frac{\delta A[\bar{\rho}, \bar{r}]}{\delta \rho_j(\bar{r}')} \right|_{\rho=\rho_B} [\rho_j(\bar{r}') - \rho_{B,j}] + \dots \quad 2.3.4$$

Esta última ecuación implica la consideración de un sistema en equilibrio térmico con un reservorio infinito de temperatura, T y de densidad uniforme $\rho_{n,i}$, para cada componente i .

Puede demostrarse que dependiendo de la expresión de $A[\bar{\rho}, \bar{r}]$, utilizando la expansión funcional de Taylor se obtiene la ecuación de Ornstein-Zernicke:

$$h_{w,i}(r) = c_{w,i}(r) + \sum_{j=1}^n \rho_{B,j} \int dr' c_{i,j}(|r-r'|) \Big|_B h_{w,j}(r') \tag{2.3.5}$$

$i = 1, 2, 3, 4, \dots, n$

y una relación adicional entre $h_{w,i}(r)$ y $c_{w,i}(r)$, llamada la cerradura.

En el caso particular que $A[\bar{\rho}, \bar{r}] = \exp\{c_i[\bar{\rho}, \bar{r}]\}$ la cerradura obtenida es llamada de Percus-Yevick.

En la ec. 2.3.5:

$h_{w,i}(r)$ Es la función de correlación total impuesta por el campo externo sobre la partícula de especie i . $h_{w,i}(r) = g_{w,i}(r) - 1$ en donde $g_{w,i}(r)$ es la función de distribución de la densidad de la i -ésima especie en la mezcla fluida.

$c_{w,i}(r)$ Es la función de correlación directa impuesta por el campo externo sobre la partícula de especie i .

$\rho_{B,j}$ Es la densidad de bulto de la j -ésima especie.

$c_{i,j}(|r - r'|)_B$ Es la función de correlación directa entre las partículas i y j , para un fluido en el bulto.

2.3.3.- EL FLUIDO DE BULTO MONOCOMPONENTE.

Para investigar las propiedades de bulto de un fluido puro, la ecuación (2.3.5) se puede demostrar que se simplifica a la siguiente expresión:

$$h(r) = c(r) + \rho \int dr' c(|r - r'|) h(r') \quad 2.3.6$$

La aplicación de la ecuación (2.3.6) a fluidos modelo es directa; por ejemplo: para un fluido de esferas duras Baxter¹⁸ ha obtenido expresiones analíticas para la función de correlación directa del fluido de bulto.

Recordando que la cerradura de Percus-Yevick se escribe:

$$c(r) = (h(r) + 1) (1 - \exp(\beta v(r))) \quad 2.3.7$$

en donde $v(r)$ es el potencial de interacción. Para un fluido de esferas duras:

$$v(r) = \begin{cases} 0 & r > \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases} \quad 2.3.8$$

Por lo tanto:

Para $r > \sigma$; $U(r) = \infty$, y como dos esferas duras no pueden ocupar el mismo espacio al mismo tiempo $\Rightarrow h(r) = -1$. Con estas condiciones Baxter ha sido capaz de demostrar que la función de correlación directa, $c(r)$, es:

$$-rc_{ii}(r) = \begin{cases} a_i r + b_i r^2 + dr^3 & r < \sigma_i \\ 0 & r \geq \sigma_i \end{cases} \quad 2.3.9$$

Baxter mostró también que utilizando la ecuación de compresibilidad inversa:

$$(kT)^{-1} \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_T = 1 - \rho \int dr c(r) \quad 2.3.10$$

puede obtenerse la ecuación de estado para el fluido, cuya expresión es:

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad 2.3.11$$

en donde: $\eta = \frac{\pi \rho \sigma^3}{6}$ y $\beta = (kT)^{-1}$

Sin embargo obtener $h(r)$ de esta formulación resulta ser un análisis un poco complicado.

Por otra parte, Perram¹⁹ propone una solución numérica para la ecuación de Ornstein-Zernicke, la cual reformula en términos de variables discretas y llega a la siguiente ecuación:

$$\theta_{n+k} = \left\{ 12\eta\delta \sum_{j=1}^{n-1} q_j \theta_{n+k-j} \right\} / \{1 - 6\eta q_0 \delta\} \quad 2.3.12$$

donde:

θ_{n+k} Es la función de distribución $xh(x)$ en el punto $n+k$ y $x = r/\sigma$.

$\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$ Es una densidad escalada

δ Es la longitud entre los puntos n y $n+1$

q_j Es la función $q(x) = \frac{1}{2}a_1(x^2 - 1) + a_2(x - 1)$ evaluada en el punto j , $a_1 = \left(1 + \frac{1}{2}\eta\right) / (1 - \eta)$ y $a_2 = -1.5\eta / (1 - \eta)^2$.

q_0 Es la función $q(x)$ evaluada en $x = 0$.

2.3.4.- EL FLUIDO FRENTE A UNA PARED

El modelo para describir un fluido frente a una pared, se puede formular a la luz de una mezcla binaria (w, i); en donde una de las especies, por ejemplo: w , tiende a una densidad, ρ_w , igual a cero; mientras que su diámetro, σ_w , tiende a infinito²⁰:

$$\begin{aligned} \rho_w &\rightarrow 0 \\ \sigma_w &\rightarrow \infty \end{aligned} \quad . \quad 2.3.13$$

Dicho sistema inhomogéneo se puede apreciar en la figura 2.1.

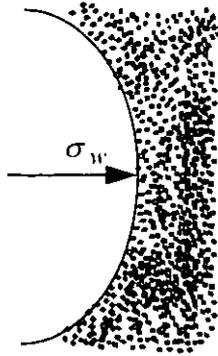


Fig 2.1.- Modelo de una mezcla binaria.

Si el diámetro de la especie w es lo suficientemente grande, entonces dicha especie, microscópicamente, representaría una pared plana, lisa y dura (sin estructura) y frente a ella estaría interactuando un fluido de esferas duras también, tal y como se muestra en la figura 2.2.

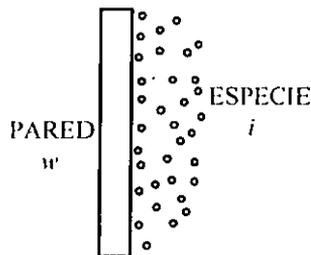


Fig 2.2.- El fluido frente a una pared

Lo importante del modelo es que nos permite analizar como es afectado el comportamiento de un fluido modelo limitado por su ambiente inmediato, en este caso una pared, w , y de esta manera poder establecer la correlación que existe entre ambos para determinar la variación de la densidad local con respecto a la posición, r_i , desde la pared.

Así mismo, por ejemplo podría formularse el modelo de una mezcla binaria frente a una pared, partiendo de una mezcla ternaria y en general una mezcla de $(n - 1)$ componentes frente a una pared partiendo de una mezcla de n componentes. Sin embargo los rasgos característicos de tal sistema se obtienen del análisis de la situación inicialmente mencionada.

Matemáticamente, la ecuación necesaria para el estudio de un fluido monocomponente frente a una pared, se obtiene escribiendo la ecuación de Ornstein-Zernicke para una mezcla binaria y aplicando las condiciones mencionadas anteriormente la ecuación final es:

$$h_{w,1}(r) = c_{w,1}(r) + \rho_{B,1} \int dr' c_{1,1}(r-r') h_{w,1}(r') \quad 2.3.14$$

en donde $c_{w,1}(r)$ es la función de correlación directa entre el campo externo (placa) y las partículas de la especie 1. Para propósitos de notación la ecuación anterior se escribirá de la siguiente forma:

$$h(r) = c(r) + \rho \int dr' c(|r - r'|) h(r') \quad 2.3.15$$

2.3.5.- EL FLUIDO CONFINADO.

El tratamiento para el modelo confinado es similar al descrito en el fluido frente a una pared, la diferencia radica en que ahora la especie i estará sujeta a un campo externo, representado por dos partículas de especie w , con diámetros infinitamente grandes, figura 2.3., y una separación, L

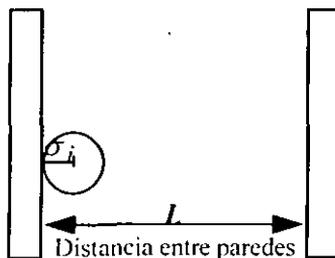


Fig 2.3.- El fluido confinado.

El interés de analizar al fluido confinado es el de observar el efecto que inducen las paredes sobre la estructura molecular del fluido al variar la longitud entre las placas, y en la práctica esta concepción ha sido utilizada por Israelachvili²¹ para investigar el papel de las fuerzas intermoleculares en el comportamiento del fluido confinado.

2.3.5.1.- LA PRESIÓN

La fuerza²² suele expresarse en términos de un potencial escalar: ϕ

$$\vec{F} = - \vec{\nabla} \phi \quad 2.3.16$$

en donde:

$$\vec{\nabla} \phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \hat{k} \quad 2.3.17$$

Si la fuerza es aplicada solo en una dirección:

$$F = -\frac{d\phi}{dz} \tag{2.3.18}$$

Ahora bien la fuerza total que es aplicada a una pared de Area “A” que limita a un fluido es; la suma de las fuerzas que imponen todas y cada una de las partículas del fluido:

$$F = -A \int_{\sigma/2}^{L-\sigma/2} \rho(z) \frac{d\phi(z)}{dz} dz \tag{2.3.19}$$

en donde:

A es el área de las superficies.

L es la distancia entre las superficies

$\phi(z)$ es el campo externo, impuesto por las paredes que se extiende a lo largo del espacio z .

así mismo la presión a la superficie, $p(0^+)$, se define como:

$$p(0+) = F/A \quad 2.3.20$$

si se sustituye la expresión de la fuerza en la ecuación 2.3.20 se puede demostrar que:

$$\beta p(0+) = \rho(0+) \quad 2.3.21$$

en donde:

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

$\beta = \frac{1}{\kappa T}$ donde κ es la constante de Boltzman y T la temperatura.

Esto es solamente cierto para fluidos con fuerzas de corto alcance

También sabemos que:

$$\frac{\rho_i(0+)}{\rho_{B,i}} = h_{w,i}(0+) + 1 \quad 2.3.22$$

en donde $h_{w,i}(0+)$ es la función de correlación total en el valor de contacto.

Así que si se conoce el valor de contacto $h_{w,i}(0+)$ y la temperatura se puede saber el valor de la presión; pero para los propósitos del análisis presente es suficiente considerar $\beta p(0+)$ vs L

2.3.7.- LA ADSORCIÓN

La adsorción se define como la adhesión o atracción de partículas (átomos, moléculas, iones, etc.) de cualquier tipo a la superficie de un sólido, (figura 2.4),

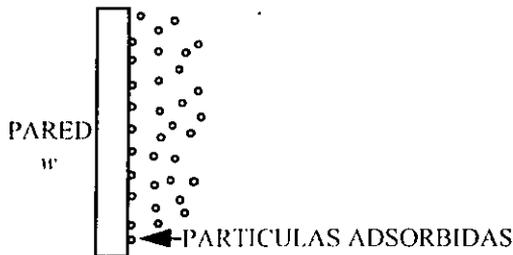


Fig 2.4.- Partículas adsorbidas en una pared.

la cantidad de sustancia adsorbida depende principalmente del área del material, en este caso la pared. Se puede determinar la adsorción del fluido sobre las placas mediante la diferencia entre los valores de la función de correlación total para el fluido frente a la pared con relación al valor de dicha correlación evaluada para el fluido de bulto, e integrada con respecto a la posición desde la superficie de la placa hasta el seno del fluido:

$$ADSORCION = \int_{\sigma/2}^{L \gg \sigma/2} \rho_n h(z) dz = \int_{\sigma/2}^{L \gg \sigma/2} (\rho(z) - \rho_n) dz \quad 2.3.23$$

CAPITULO 3

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se enunciará la metodología desarrollada, que será utilizada para el estudio de los sistemas fluidos.

Enseguida se expondrán los resultados en forma de tablas y gráficos que posibiliten la obtención de las observaciones, cuyo análisis posterior brindarán los resultados del presente estudio.

El producto del análisis mencionado se verá reflejado en las conclusiones que formarán el último capítulo de este trabajo.

3.1.- METODOLOGÍA

Las soluciones de la ecuación de Ornstein Zernicke, para los diferentes sistemas de estudio (sistema homogéneo sin confinamiento, el fluido frente a una pared y confinado), pueden ser obtenidas mediante un tratamiento de tipo

numérico. Dichas soluciones se llevan a cabo empleando el método de elemento finito, por ejemplo.

El método de elemento finito se basa en la aproximación de funciones continuas por un conjunto de vectores discretos. De esta manera la ecuación de Ornstein Zernicke, que involucra integrales, se convierte en una serie de ecuaciones lineales algebraicas acopladas; que se pueden resolver fácilmente mediante el diseño de un programa de computación.

Los resultados obtenidos generan perfiles de distribución de densidad $g(r)$ a diferentes posiciones radiales, r . Los datos que se requieren para generar dichos perfiles dependerá de la naturaleza del sistema. Así tenemos que para el fluido homogéneo sin confinamiento se necesita conocer básicamente el diámetro de la partícula, σ y la densidad de bulto, ρ_B .

El valor de contacto, $g(\theta+)$, se obtiene de los datos de los perfiles de densidad generados.

El comportamiento de un sistema homogéneo no confinado se puede analizar al modificar una de sus variables a la vez; por ejemplo: manteniendo constante el diámetro de la partícula, se procede a generar la gráfica de variación de la densidad de contacto como función de la densidad de bulto del fluido.

Manteniendo constante ahora la densidad de bulto, es posible determinar la influencia sobre el perfil de distribución de la densidad, debido a la variación del diámetro de la partícula.

Así también se puede realizar un estudio de tipo comparativo entre un fluido homogéneo sin confinamiento y un fluido frente a una pared. La diferencia esperada debe ser clara manifestación del potencial externo impuesto sobre el fluido.

Para sistemas que involucran confinamiento del fluido, además de los datos de densidad y diámetro de la partícula, se requiere conocer la separación entre las superficies, L . De esta manera se puede determinar la

influencia sobre los perfiles de densidad al modificar la separación entre la placas, manteniendo constantes σ y ρ_B .

Las gráficas que registran la influencia de los factores de que depende cada sistema, se pueden obtener fácilmente mediante la utilización de un software común; esto permitirá un análisis más sencillo sobre el comportamiento del fluido.

3.2.- RESULTADOS

A continuación se mostrarán algunos resultados obtenidos, utilizando la metodología descrita anteriormente. Los resultados servirán para realizar un análisis posterior sobre el comportamiento de los perfiles de distribución de densidad por la variación de algún factor.

3.2.1.- EL FLUIDO HOMOGÉNEO

La figura 3.1 muestra el perfil de densidad para un fluido homogéneo sin confinamiento, para un diámetro de partícula, $\sigma = 1$ y una densidad de bulto, $\rho_B = 0.8$.

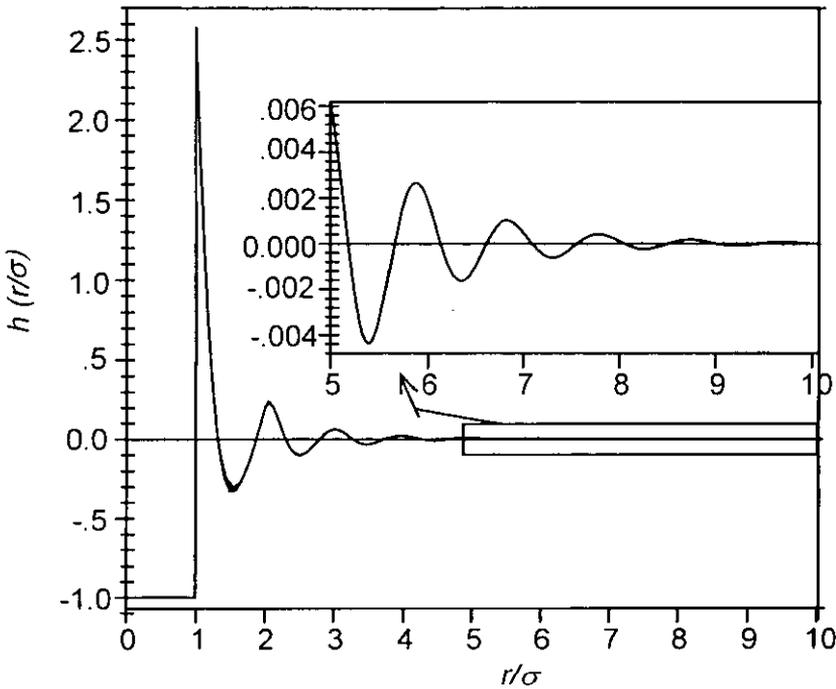


Fig. 3.1.- Función de correlación total para un fluido de esferas duras homogéneo, con parámetros $\rho_B = 0.8$, $\sigma = 1$, $h(0+) = 2.5814$

En esta gráfica se representan los valores obtenidos de la función de correlación total o indirecta, $h(r/\sigma)$, en función de los valores escalados del diámetro de la partícula, r/σ . Como el lector puede observar, justamente en el punto en donde $r/\sigma = 1$, la gráfica muestra un cambio abrupto pero finito, también se puede apreciar que la magnitud de los máximos o mínimos de

$h(r/\sigma)$, decrecen exponencialmente conforme aumenta r/σ , como se muestra en la figura 3.1A.

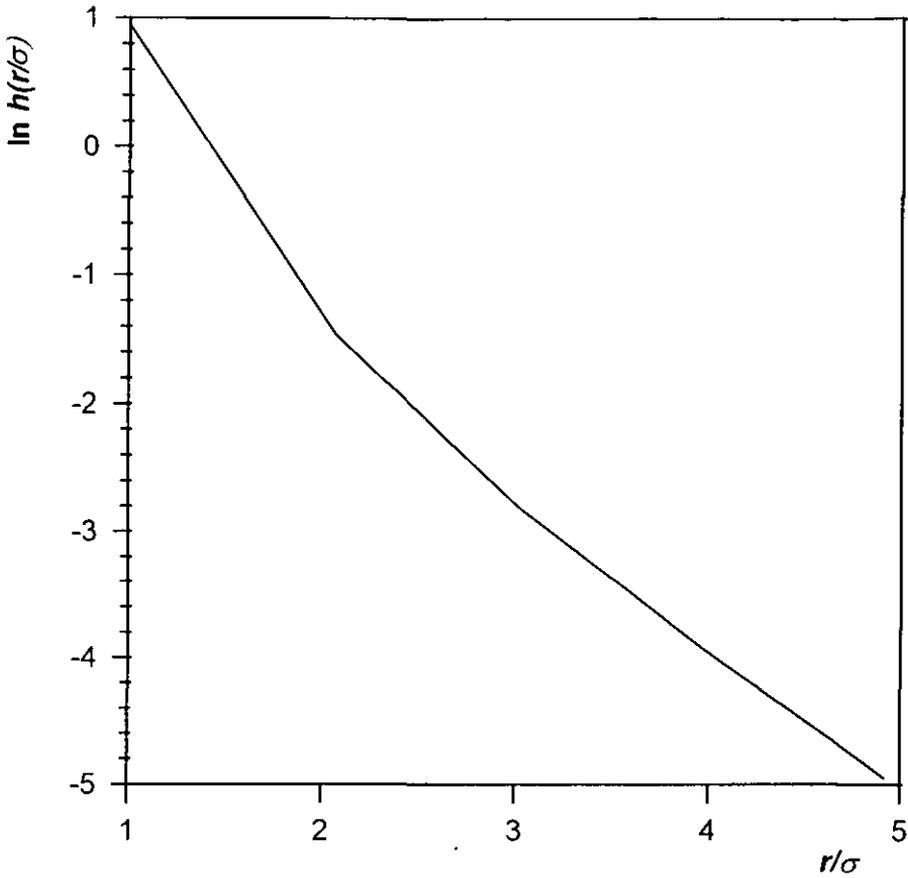


Fig. 3.1A.- Gráfica de $\ln h(r/\sigma)_{max}$ para un fluido de esferas duras homogéneo; con parámetros $\rho_B = 0.8$ y $\sigma = 1$

A simple vista parece ser que la amplitud de las oscilaciones se pierde conforme la distancia r/σ aumenta, volviéndose un valor constante; sin embargo se puede observar en el recuadro de esta gráfica que, aunque los valores de amplitud de los máximos o mínimos cada vez son más pequeños, se mantienen las oscilaciones.

3.2.1.1.- VARIACIÓN DE LA DENSIDAD DE BULTO.

En la figura 3.2 se muestra la gráfica de los perfiles de densidad para un fluido homogéneo sin confinamiento, al modificar la densidad de bulto, $\rho_B = 0.8, 0.6$ y 0.2 , manteniendo constante el diámetro de la partícula, $\sigma=1$.

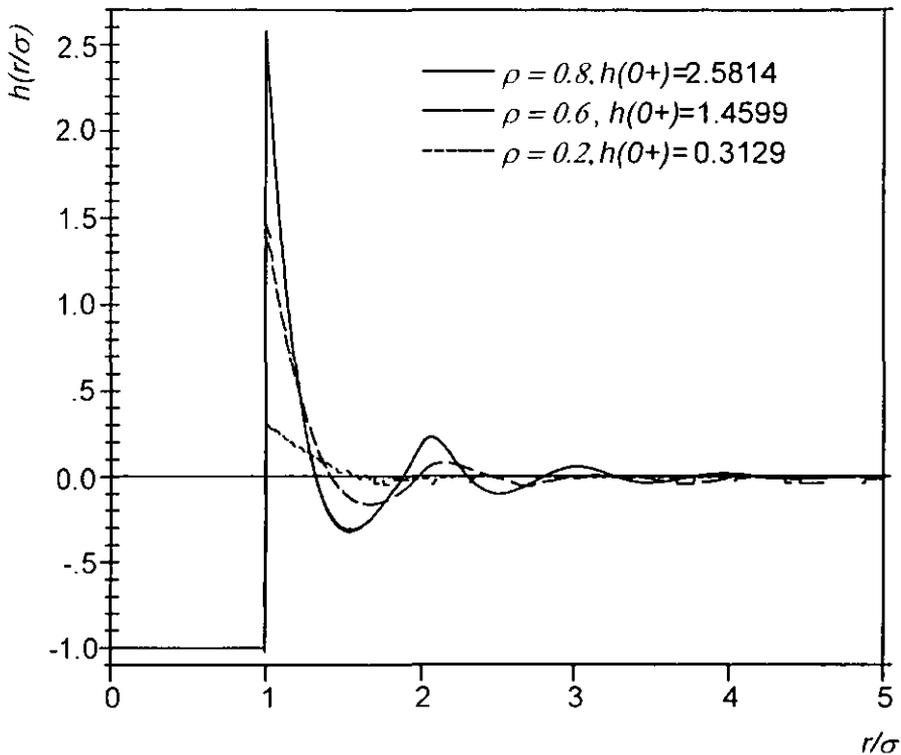


Fig. 3.2.- Función de correlación total para un fluido homogéneo de esferas duras, con parámetros de : $\sigma = 1$

Al igual que en la figura 3.1, el lector puede observar el mismo comportamiento en la gráfica de la figura 3.2: un valor abrupto pero finito en $r/\sigma = 1$ y la magnitud de los máximos o mínimos de $h(r/\sigma)$, decrecen exponencialmente conforme aumenta r/σ . La diferencia radica en las amplitudes de las oscilaciones para cada valor de densidad de bulto. A simple

vista se puede corroborar que, conforme la densidad de bulto de las partículas disminuye, las amplitudes de las oscilaciones son menores.

3.2.1.2.- VARIACIÓN DEL DIÁMETRO DE LA PARTÍCULA.

En la figura 3.3 se muestra el perfil de densidad para un fluido homogéneo sin confinamiento, al modificar el diámetro de la partícula, $\sigma=1.0, 0.8$ y 0.6 , manteniendo constante la densidad de bulto, $\rho_B = 0.8$.

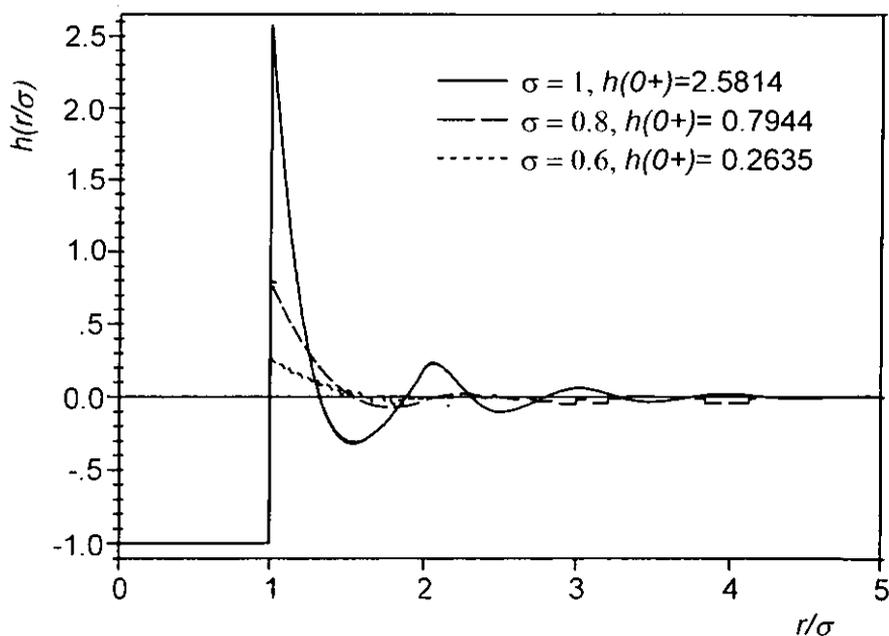


Fig. 3.3.- Función de correlación total para un fluido homogéneo de esferas duras, con parámetros de $\rho = 0.8$.

En la gráfica que se muestra en la figura 3.3 se puede observar que las amplitudes de las oscilaciones de la función de correlación total disminuyen al reducir el diámetro de la partícula.

3.2.2.- INFLUENCIA DEL CONFINAMIENTO

En la figura 3.4 se muestra el perfil de densidad de un fluido homogéneo con relación a otro frente a una pared, bajo las mismas condiciones de densidad, $\rho_B = 0.8$ y diámetro de la partícula, $r/\sigma = 1.0$.

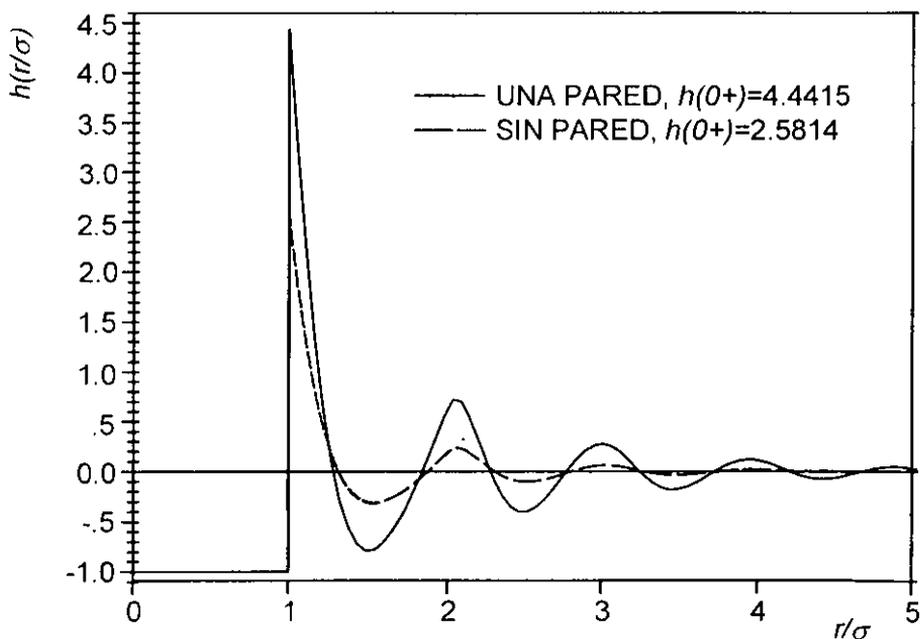


Fig. 3.4.- Función de correlación total para un fluido homogéneo y frente a una pared, con parámetros de $\rho = 0.8$ y $\sigma = 1$.

En esta figura 3.4 se observa que el cambio abrupto finito es mayor en el fluido frente a una pared que en el fluido homogéneo, otra observación es que las amplitudes de las oscilaciones son mayores frente a una pared para un mismo valor de r/σ . También se puede apreciar que, a diferencia de las gráficas anteriores, los valores máximos y mínimos para ambos casos se ubican en las mismas magnitudes de r/σ .

3.2.3.- SISTEMA CONFINADO ENTRE PLACAS

En la figura 3.5 se muestran los perfiles de densidad para un fluido confinado al variar la longitud de placas, $L=10.0, 5.0, 3.0, 2.5, 2.0$ y 1.5 , manteniendo constante el diámetro de la partícula, $\sigma = 1$, y la densidad de bulto, $\rho_B = 0.8$.

En esta serie de gráficas se puede observar que mientras disminuye la distancia entre placas, para valores de r/σ enteros, el cambio abrupto finito en los extremos es mayor; sin embargo al disminuir la distancia entre placas, en valores de r/σ fraccionarios, el cambio abrupto finito en los extremos es menor.

En lo que concierne a las oscilaciones, éstas van disminuyendo conforme la distancia entre las placas decrece. Otra de las observaciones se presenta en la gráfica (a) de la figura 3.5, en donde se puede ver que a grandes distancias entre placas el fluido se comporta como si estuviese frente a una pared.

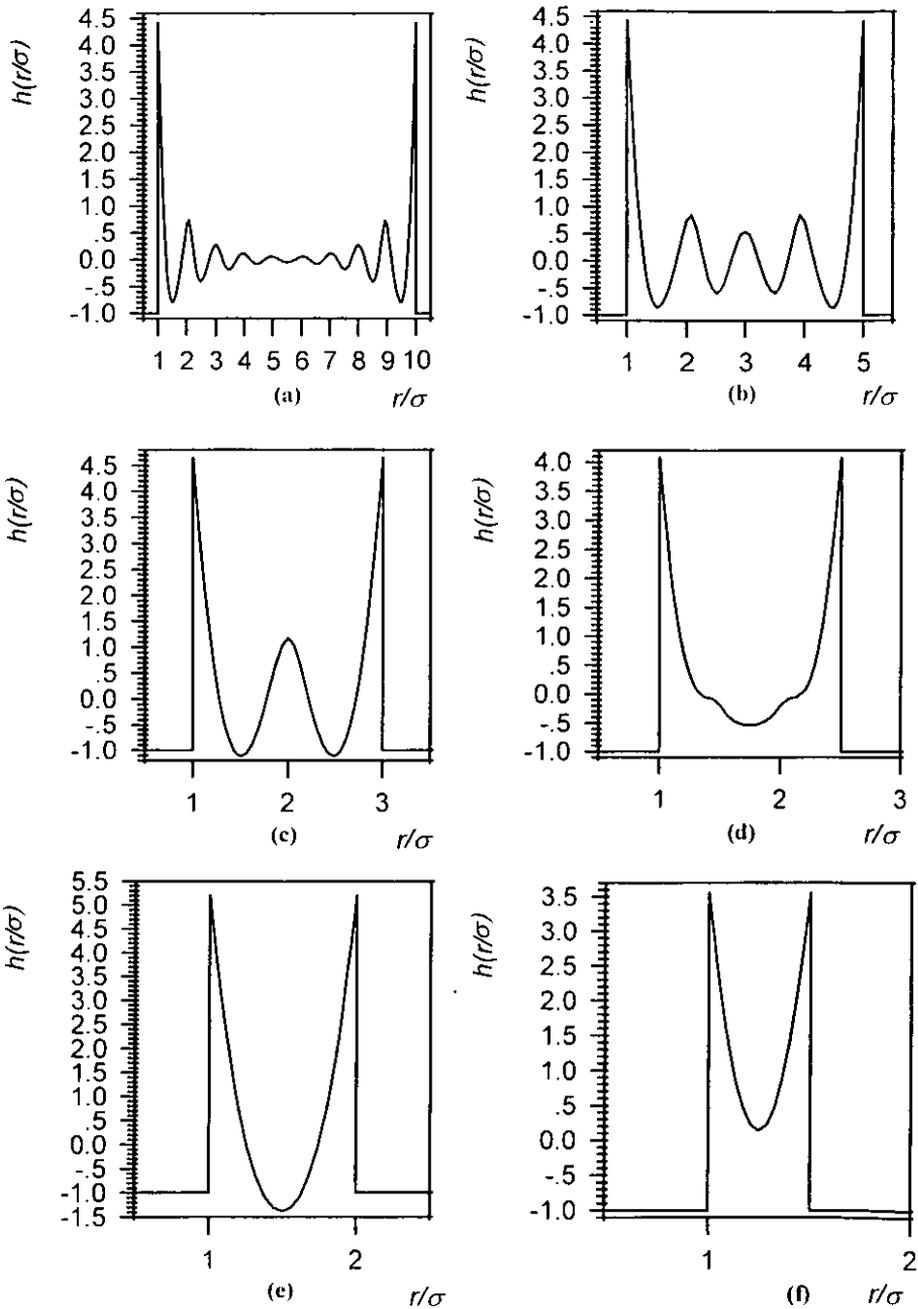


Fig. 3.5.- El fluido confinado. Variación de la distancia entre placas

3.2.4.- LA ADSORCIÓN EN EL SISTEMA CONFINADO ENTRE PLACAS.

En la figura 3.6 se observa el perfil de densidad de exceso para un fluido homogéneo confinado, para una densidad de bulto, $\rho_B = 0.8$, y un diámetro de partícula, $\sigma = 0.9085$.

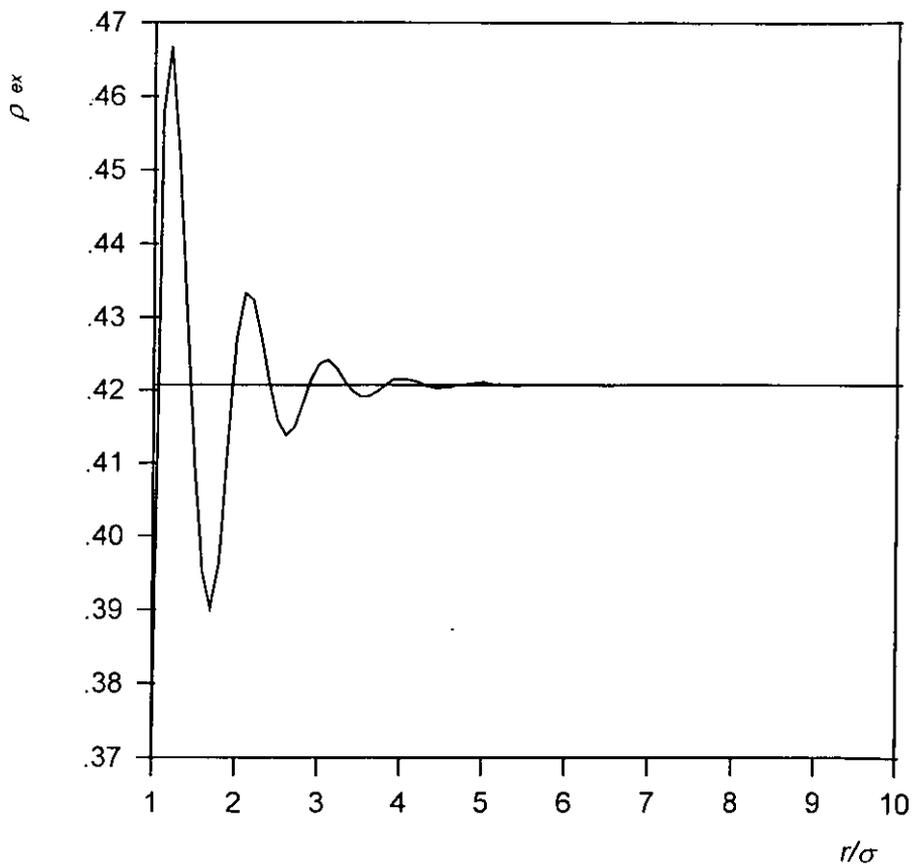


Fig. 3.6.- Densidad de exceso para un fluido homogéneo confinado.

La densidad de exceso se obtiene a partir de la diferencia entre la densidad local $\rho(r/\sigma)$ y la densidad de bulto. Los valores obtenidos muestran que la densidad de exceso es mayor a longitudes pequeñas entre placas.

3.2.5.- LA PRESIÓN EN EL SISTEMA CONFINADO ENTRE PLACAS.

En la figura 3.7 se observa el perfil de densidad de contacto para un fluido homogéneo confinado, para una densidad de bulto, $\rho_B=0.8$, y un diámetro de partícula, $\sigma=0.9085$.

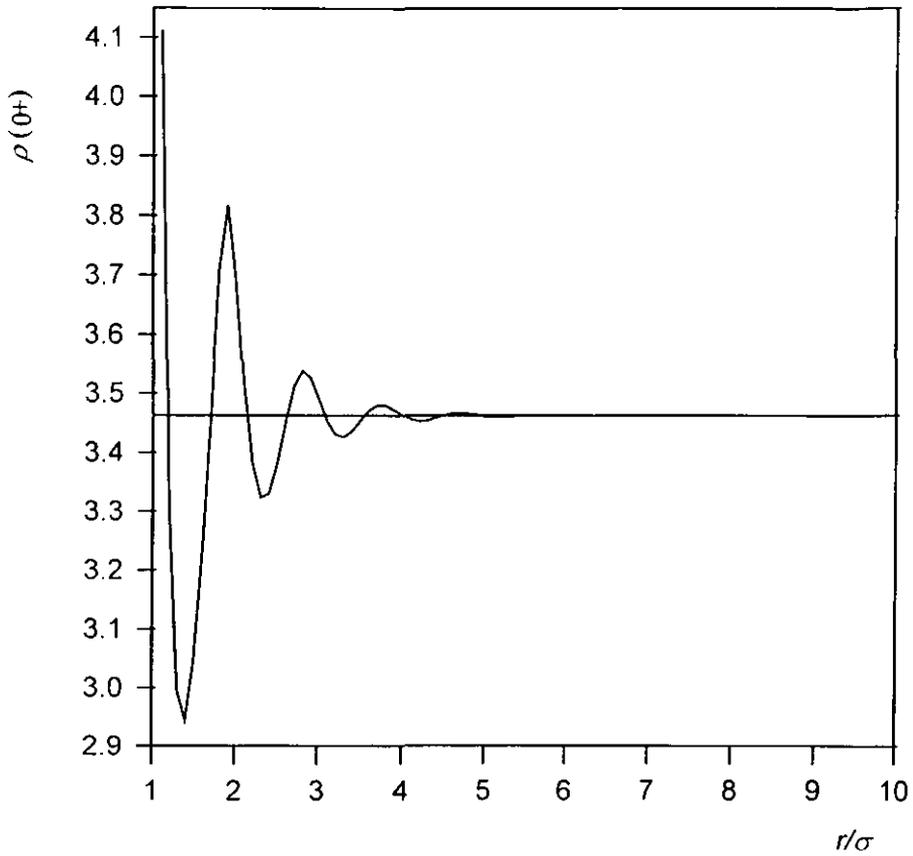


Fig. 3.7.- Perfil de densidad de contacto para un fluido homogéneo confinado

En esta gráfica se observa la fuerza que ejerce el fluido sobre las placas.

Dicha presión es mayor a distancias entre placas menores.

3.2.6.- LA DENSIDAD PROMEDIO EN EL SISTEMA CONFINADO ENTRE PLACAS.

En la figura 3.8 se observa el perfil de densidad promedio para un fluido homogéneo confinado, para una densidad de bulto, $\rho_B = 0.8$, y un diámetro de partícula, $\sigma = 0.9085$.

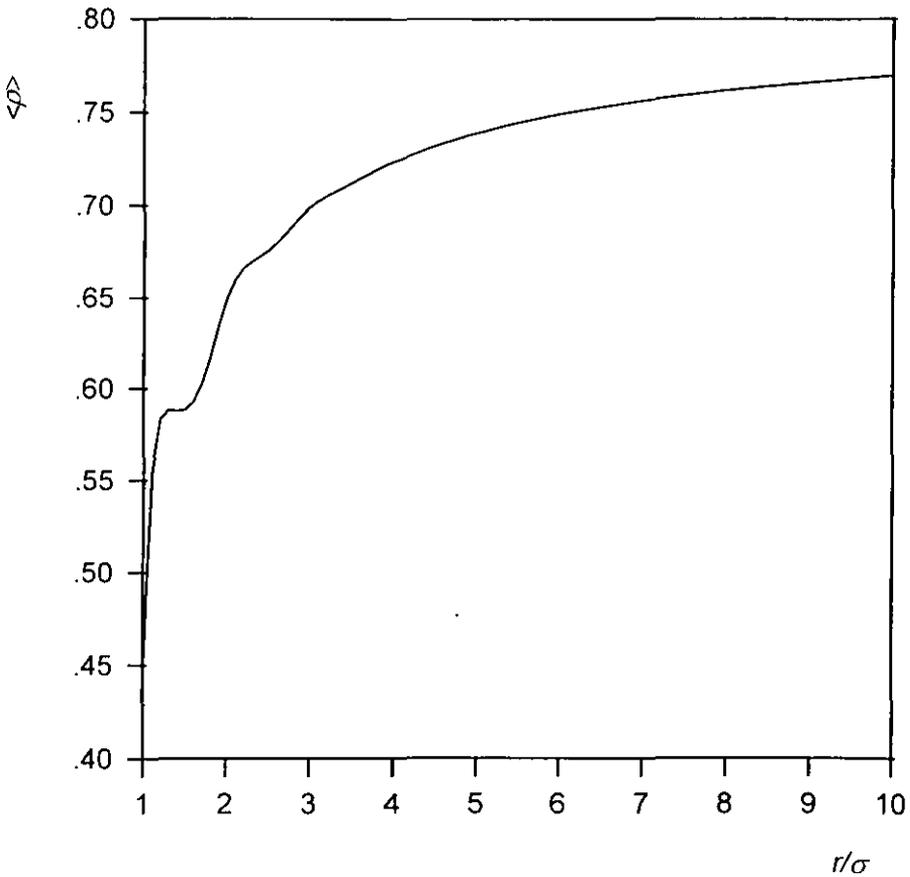


Fig. 3.8.- Perfil de densidad promedio para un fluido homogéneo confinado

En esta gráfica se observan las fluctuaciones de densidad local cerca de las paredes. Estas fluctuaciones de la densidad local van disminuyendo conforme la distancia de las partículas a las paredes es mayor, tendiendo así a una densidad de bulto.

3.3.- ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.3.1.- EL FLUIDO HOMOGÉNEO

El cambio abrupto finito que se observa en la figura 3.1, a un valor $r/\sigma=1$, denota el valor de contacto de la partícula central con otra que se puede encontrar, justamente, a un diámetro de distancia, tomando como origen al centro de la molécula. Este punto significa que la molécula central tiene una elevada probabilidad de estar en contacto con otra partícula vecina, tal y como se muestra en la figura 3.9.

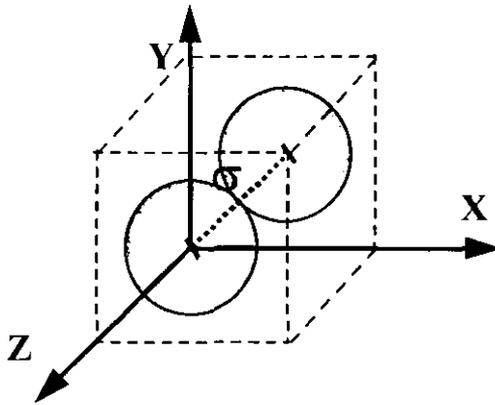


Figura 3.9.- Modelo para una partícula que se ubica en el origen de las coordenadas, en contacto con una molécula vecina.

La amplitud de las oscilaciones en un líquido, que están directamente relacionadas con la probabilidad de encontrar una partícula, irá decreciendo conforme la distancia, r , desde la partícula central aumente. Esto es, a gran distancia de la partícula central las partículas están menos sujetas a las fuerzas restrictivas de ésta (fuerzas de largo alcance), en comparación con las primeras capas, así que la estructura en capas es menos favorecida. Claramente se puede observar que cerca de la partícula central todavía existe un resto de orden (fuerzas de corto alcance), esto se explica al obtener valores altos de probabilidad.

En la magnitud que va de $r/\sigma = 0$ a $r/\sigma = 1$ se observa un valor constante de $h(r/\sigma) = -1$, esto se puede explicar mediante la cerradura de Percus-Yevick, la cual nos dice que los potenciales de interacción, $u(r)$, son infinitos cuando r es menor a σ y por lo tanto $g(r) = 0$, esto es, que no existe distribución de densidad en este intervalo.

La regularidad de las oscilaciones del perfil de densidad, tal y como se indica en el recuadro de la gráfica, puede ser explicada a la luz del significado de $h(r)$. Es decir $h(r)$ está relacionada con la probabilidad de que se encuentre una partícula en r , en consecuencia, la regularidad en las oscilaciones, como lo es el caso de los cristales, indica que en esas posiciones es muy claro encontrar una partícula, lo que físicamente indica la formación de una estructura en capas. En líquidos los valores de $h(r/\sigma)$ indican la probabilidad de encontrar una partícula a una determinada r .

En la figura 3.2 es evidente que, conforme la densidad de bulto disminuye se va perdiendo la estructura del fluido cerca de la partícula central y esto se puede corroborar en los valores de contacto. Lo anterior quiere decir que se va perdiendo la correlación entre partículas que se

encuentran en el seno del fluido y la partícula central. Tal comportamiento puede ser explicado haciendo referencia a lo siguiente:

$$\lim_{\rho_B \rightarrow 0} h(r) = 0,$$

y recordando que

$$h(r) = g(r) - 1$$

es indiscutible que al disminuir la densidad de bulto el perfil de distribución de densidad, $h(r/\sigma)$, tiende a ser constante; es decir el sistema tiende a adoptar la condición de homogeneidad.

Para la figura 3.3 se tiene un análisis similar al de la figura 3.2, toda vez que conforme el diámetro de la partícula disminuye se va perdiendo estructura del fluido.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

3.3.2.- INFLUENCIA DEL CONFINAMIENTO

En la figura 3.4 se puede observar que el valor de contacto es afectado de manera considerable frente a una pared, dado que existe una mayor estructura en este caso que un fluido homogéneo no confinado. La diferencia entre los valores de contacto es $\Delta h(0+) = 1.8601$. La ganancia de estructura se debe a que las partículas tienen mayor contacto con la pared. Lo anterior indica que existe una mayor probabilidad de encontrar una molécula frente a una pared que frente a una partícula central, esto se debe a la gran diferencia de áreas. El modelo de la figura 3.10 ilustra lo anterior.

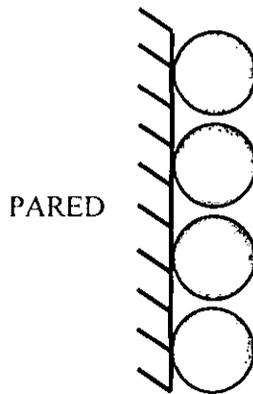


Figura 3.10.- Modelo de un fluido de esferas duras frente a una pared

3.3.3.- SISTEMA CONFINADO ENTRE PLACAS

Para el caso del fluido confinado, figura 3.5, se pueden realizar varias observaciones. En primer lugar podemos apreciar que mientras disminuye la distancia entre las placas, en diámetros enteros unitarios, es mayor el valor de contacto, esto quiere decir que existe mayor correlación entre las partículas del fluido cerca de las placas. Así también, mientras disminuye la distancia entre placas, en diámetros fraccionarios, el valor de contacto disminuye. Lo anterior se explica mediante la estructura del fluido; es evidente que en diámetros enteros exista una mayor estructuración o correlación entre las partículas y las placas (estructura más compacta), pero también es cierto que mediante la existencia de espacios, como lo es el caso de distancias entre placas que representan diámetros fraccionarios, la estructura del fluido se ve afectada en un decremento o pérdida de correlación de las moléculas frente a dicho confinamiento, precisamente por los espacios vacíos. Esto lo podemos representar mediante la figura 3.11.

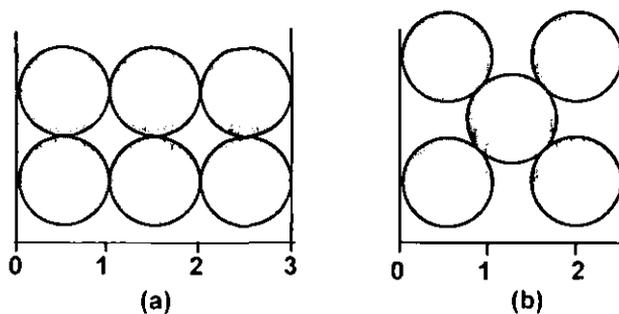


Fig. 3.11.- Distancia entre placas. En la figura (a) se observa mayor estructura que en la figura (b)

Otro aspecto que es evidente, es el hecho de que la conducta del fluido confinado o la correlación tiende ser semejante a la del fluido homogéneo sin confinamiento o similar al comportamiento frente a una pared conforme la distancia entre las superficies aumenta considerablemente. La diferencia o incremento del valor de contacto entre el fluido confinado a una separación de placas de 10 radios unitarios y el fluido sin confinamiento es $\Delta h(0+) = 1.8616$. Para el caso del fluido frente a una pared y el fluido confinado la diferencia es $\Delta h(0+) = 0.0015$.

3.3.3.1.- LA ADSORCIÓN EN EL SISTEMA CONFINADO ENTRE PLACAS.

En el caso de la figura 3.6 en donde las amplitudes de las oscilaciones son mayores mientras la distancia entre las placas es menor, se interpreta como otra manera de mostrar la estructuración causada por el confinamiento. Las fluctuaciones observadas son el resultado de la variación de la densidad local.

3.3.3.2.- LA PRESIÓN EN EL SISTEMA CONFINADO ENTRE PLACAS.

Para la figura 3.7 tenemos que la presión es mayor a distancias pequeñas entre placas, esto confirma, de alguna manera, el hecho que cuando r/σ es entero $\beta p(0+)$ sea mayor que cuando r/σ es fraccionario; es decir es más fácil “apachurrar” un arreglo “flojo” que uno compacto. Las oscilaciones nos llevan de arreglos “flojos”, presiones bajas, a arreglos “compactos”, presiones altas; fenómeno al cual se le llama *commensurabilidad*.

CONCLUSIONES

Del estudio del comportamiento del fluido monocomponente homogéneo y confinado, desde el punto de vista microscópico, se pueden desprender las siguientes conclusiones:

La metodología aquí desarrollada permite la determinación de propiedades del sistema tales como:

- La densidad local.
- La densidad promedio.
- Los perfiles de densidad.
- La presión sobre el fluido.

y su variación con la densidad promedio, tamaño de partícula y longitud del confinamiento.

Esto posibilita observar fenómenos comunes tales como la estructuración en capas en los fluidos homogéneos, la determinación de la presión del fluido de bulto y el decaimiento exponencial de la correlación entre placas con relación a su distancia entre ellas.

Otros fenómenos no tan comunes también pueden ser observados tales como la estructuración de fluidos confinados en poros de las dimensiones del diámetro de las esferas que componen el fluido bajo estudio. En tales situaciones es posible observar la diferencia entre la estructura de un fluido homogéneo y el confinado, que se atribuye a las así llamadas fuerzas de solvatación. Un análisis más profundo de este sistema revela que dichas fuerzas de solvatación sólo se manifiestan cuando la longitud entre placas es de algunos diámetros “moleculares” y que inclusive es susceptible de determinarse experimentalmente.

El fenómeno de conmensurabilidad es uno de los resultados más sobresalientes del presente estudio ya que la relación que existe entre la determinación (ρ vs L/r) y la inferencia de la estructura del fluido confinado es simplemente directa.

Aunque aquí se ha llevado a cabo el estudio de un sistema elemental, esto no quiere decir que la metodología no pueda aplicarse a otros sistemas más complejos tales como los fluidos dipolares, magnéticos, iónicos, etc. Y entonces encontrar otras propiedades de interés tales como la tensión superficial, la mojabilidad, la constante dieléctrica y otros parámetros útiles para caracterizar materiales.

El método promete el estudio adecuado de sistemas tan complejos como las emulsiones, las mezclas homogéneas y las heterogéneas y es casi seguro que también sea aplicable a sistemas dinámicos tales como la cinética de transiciones de fase, etc., de tal manera que se espera que el presente trabajo constituya una introducción al tratamiento de sistemas más elaborados.

BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ Atkins, P. W. *Físicoquímica*. Addison-Wesley, 25-26. (1991)
- ² Balzhiser, E. R. *Termodinámica*. , 60-61.
- ³ Balzhiser, Op. cit., 62-63.
- ⁴ Walas M. S. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Butterworth. 18. 60-68, 598-599.
- ⁵ Walas, Op. cit., 16.
- ⁶ Atkins, Op. cit., 691, (1991)
- ⁷ Hansen, J. P., *Theory of Simple Liquids*; Academic Press; London; 4. (1986)
- ⁸ Buck, R. Creibhton, *Advanced Calculus*; Mc Graw-Hill; Kogakusha Tokio. Second edition. (1965).
- ⁹ Elsgoltz, L.: *Ecuaciones diferenciales y cálculo variacional*; Editorial MIR; Moscú, Segunda Edición. (1977).
- ¹⁰ Evans, R.; *Advances in Physics*; 28; 2; (1979); p.143
- ¹¹ Callen, H. B.; *Thermodynamics*; J. Wiley; (1996); N.Y., U.S.A.
- ¹² Mc Quarrie, D. A.; *Statistical Thermodynamics*; Freeman; N.Y., U.S.A.
- ¹³ Perram, J. W., *Molecular Physics*; 30; 5; (1975); p. 1505-9.
- ¹⁴ Atkins, Op. cit., 693-7. (1991)

-
- ¹⁵ Contreras M. *Journal of Chemical Education.*, 63, 7-9.
- ¹⁶ Baxter, J. A. *Aust. J. Phys.*: 21: April; (1968); p. 563-9
- ¹⁷ Evans, R.: *Advances in Physics*: 28: 2; (1979); p.143
- ¹⁸ Baxter, Op. cit , p. 563-9
- ¹⁹ Perram Op. cit., p. 1505-9.
- ²⁰ Henderson, D.; Abraham, F.F. And Barker, J.A.: *Molecular Physics*; 31, 4, (1976), p. 1291.
- ²¹ Israelachvili, J.N.; Kott, S. J. And Gee, M.L.: *Macromoléculas*, [22], (1989), p 4247.
- ²² Arfken, G. *Mathematical Methods for physicist*; Academic Press; N.Y., pp 55-57, (1970).