

00362



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

“SEGREGACIÓN EN MEZCLAS BINARIAS  
DE ESFERAS DURAS ADITIVAS”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

SAÚL DELGADO MORANTE

DIRECTOR DE TESIS: DR. MARIANO LÓPEZ DE HARO

COMITÉ TUTORAL: DR. ANTONIO DEL RÍO PORTILLA  
DR. HERNÁN LARRALDE RIDAURA



posgrado en ciencias físicas  
u n a m

MÉXICO, D.F.

2005

m. 340407



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.



A mi esposa e Hija:  
Areli Gutiérrez Ríos y Doramitzi Delgado Gutiérrez

A mis padres:  
Julia Morante Sánchez y Justino Delgado Velázquez

A mis Hermanos:

Leticia

Eva

Noé

Martha

Jonathan

Rachel

Areli

## AGRADECIMIENTOS

Agradesco al Dr. Mariano López de Haro, por haber dirigido el trabajo de tesis, por el apoyo brindado, tanto en lo personal con sus importantes consejos y comprensiones como en lo profesional, y sobre todo por su amistad.

Al Dr. Hernan Larralde Ridaura y al Dr. Antonio del Río Portilla, por su gran apoyo en la revisión de la tesis y por las sugerencias realizadas durante el desarrollo de este trabajo en ausencia de mi tutor.

A los profesores que integran mi jurado: Dr. Hernán Larralde Ridaura, Dr. Víctor Romero Rochín, Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila, Dr. Gustavo Martínez Meckler, por sus valiosos comentarios que contribuyeron a mejorar el trabajo escrito.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología(CONACyT) y ala Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP), por las becas otorgadas para la realización de esta tesis.

Al Centro de Investigación en Energía (CIE) de la UNAM, por todas las facilidades otorgadas durante mi estancia en este lugar.

Agradesco también el apoyo y la amistad de mis compañeros Miller, Daniel, Alejandro y todas las peronas que han estado conmigo.

Deseo agradecer en forma especial a mi familia por su cariño y apoyo, muy especialmente a mi esposa, mis padres y mi hermana Leticia a quienes admiro y respeto. A mis hermanos que han compartido momentos difíciles conmigo y que en verdad quiero. A mis cuñadas y sobrinos que quiero mucho.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Importancia de las ecuaciones de estado . . . . .	1
1.2. Ecuaciones de estado de esferas duras . . . . .	4
1.3. Ecuación de Van der Waals . . . . .	5
1.4. Segregación fluido-fluido . . . . .	7
<b>2. Valores de contacto de la función de distribución radial</b>	<b>11</b>
2.1. Definición del sistema . . . . .	11
2.2. Serie del virial . . . . .	12
2.3. Función de distribución radial . . . . .	13
2.4. Propuestas para determinar los valores de contacto de la función de distribución radial . . . . .	14
2.4.1. Propuesta de D. Viduna y W. R. Smith . . . . .	14
2.4.2. Propuesta de A. Santos, S. B. Yuste y M. López de Haro . . . . .	15
2.4.3. Propuesta de C. Barrio y J. R. Solana . . . . .	18
<b>3. Curvas binodales, espinodales y punto crítico consolutivo</b>	<b>20</b>

II

3.1. Curvas binodales y espinodales . . . . .	20
<b>4. Resultados</b>	<b>24</b>
4.1. Determinación de las ecuaciones de estado . . . . .	24
<b>5. Comentarios finales y algunas conclusiones</b>	<b>33</b>
A.	35
B.	36
C.	37
D.	38
E.	39

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Importancia de las ecuaciones de estado

Para la descripción termodinámica completa de un sistema, es necesario disponer de la relación fundamental o de las ecuaciones de estado que describen el sistema. Por ejemplo, si consideramos la entropía  $S$  de un fluido de  $r$  componentes en función de los parámetros extensivos  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ , siendo  $U$  la energía interna,  $V$  el volumen y  $N_i$  el número de moles de la componente  $i$ -ésima, esto es a lo que llamamos relación fundamental. Otra alternativa de la relación fundamental es tener la energía interna en función de los parámetros extensivos  $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ . Aplicando transformaciones de Legendre a la relación fundamental  $S$  obtenemos los conocidos potenciales termodinámicos entre los cuales están la energía libre de Helmholtz, la entalpía y la energía libre de Gibbs, que igualmente contienen toda la información termodinámica del sistema y que se emplean dependiendo de la situación física de que se trate. Los parámetros intensivos, que en el caso considerado son la temperatura  $T$ , la presión  $p$  y los potenciales químicos  $\mu_i$ , pueden ser escritos en términos de  $S, U, V, N_1, \dots, N_r$  de la forma  $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots, N_r}$ ,  $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N_1, \dots, N_r}$  y  $\frac{\mu_i}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, V, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_r}$  en la representación de la entropía. Tales relaciones son conocidas como ecuaciones de estado. Dada la relación de Euler, el conocimiento de las ecuaciones de estado lleva directamente a la relación fundamental y de hecho no es necesario conocer todas puesto que la ecuación de Gibbs-Duhem permite eliminar alguna de ellas en favor de las otras.

Desde el punto de vista de la Mecánica Estadística, las propiedades termodinámicas de un sistema se obtienen a partir de la función de partición del mismo de acuerdo con



el conjunto estadístico elegido para describirlo. Para el conjunto canónico, el potencial termodinámico correspondiente es la energía libre de Helmholtz y, en el caso de mezclas multicomponentes de fluidos, las ecuaciones de estado se pueden expresar de la siguiente manera [1]:

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T + 2\pi N\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^\infty V_{ij}(r_{ij}) g_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (1.1)$$

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3k_B T} \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^\infty \frac{dV_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} g_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^3 dr_{ij} \quad (1.2)$$

$$\frac{\mu_i}{k_B T} = \ln \lambda_i^3 \frac{N_i}{V} + \frac{4\pi N_i}{k_B T V} \sum_j x_j \int_0^1 \int_0^\infty \frac{\partial V_{ij}(r_{ij}, \zeta)}{\partial \zeta} g_{ij}(r_{ij}, \zeta) r_{ij}^2 dr_{ij} d\zeta \quad (1.3)$$

Aquí,  $N = \sum N_i$ ,  $\rho = \frac{N}{V}$  es la densidad de número,  $x_i = \frac{N_i}{N}$  es la fracción molar,  $V_{ij}$  es el potencial de interacción entre una molécula de la especie  $i$  y otra de la especie  $j$ ,  $g_{ij}$  es la función de distribución radial entre las especies  $i$  y  $j$ , y  $\lambda_i = \frac{h}{(2\pi m_i k_B T)^{1/2}}$  es la longitud térmica de de Broglie de la especie  $i$ -ésima, siendo  $m_i$  su masa molecular,  $h$  la constante de Planck y  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Sin embargo, sólo para pocos sistemas ideales la forma explícita de las ecuaciones de estado es conocida. Por tal motivo, muchos investigadores han propuesto aproximaciones empíricas o semi-empíricas de las ecuaciones de estado. En el caso especial de mezclas binarias de esferas duras, no se ha podido determinar la relación fundamental más que de manera formal. Como se muestra en el apéndice A, debido a la forma del potencial de interacción, en este tipo de sistemas las expresiones generales anteriores para las ecuaciones de estado se simplifican y únicamente aparecen los valores de contacto de las funciones de distribución radial. Adicionalmente, de la relación termodinámica  $p = \frac{\rho^2 \partial f}{\partial \rho}$ , siendo  $f$  la energía libre de Helmholtz por partícula, y notando que en el caso de esferas duras  $T$  es solamente un factor de escala, la energía libre de Helmholtz por partícula de la mezcla binaria de esferas duras  $f \equiv f_{id} + f_{id}$ , está dada por donde  $Z \equiv \frac{p}{\rho k_B T}$  es el factor de compresibilidad y  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ .

El gas ideal es sólo una idealización de un fluido real. Los sistemas reales tienen fuerzas intermoleculares, además, las partículas que lo constituyen tienen un cierto volumen. Por esta razón, consideramos un modelo simple que toma en cuenta algunas características de los sistemas físicos reales. El primer ajuste que podemos hacer al gas ideal, es la incorporación de un término que considere el volumen molecular, esto nos lleva al modelo de esferas duras. En este modelo los átomos o moléculas de un fluido son tratados

como esferas de diámetro  $\sigma$ , que pueden colisionar elásticamente con otras esferas, siendo éste el único tipo de interacción entre las esferas. Entre las colisiones, las esferas se mueven como partículas libres, es decir, en línea recta. El potencial de esfera dura es

$$V_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & r_{ij} > \sigma_{ij} \\ \infty & r_{ij} \leq \sigma_{ij} \end{cases} \quad (1.4)$$

donde  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ , en el caso de un sistema monocomponente los diámetros  $\sigma_i$  y  $\sigma_j$  son iguales, y en el caso de una mezcla son diferentes. Del potencial vemos que las esferas no pueden traslaparse, ya que el potencial es infinito al contacto. Por lo que los sistemas monocomponentes o mezclas de esferas duras son de los modelos más simples de un fluido real, pero por ser un modelo simple no quiere decir que su estudio así lo sea, y hay preguntas que responder acerca de este modelo.

Para los sistemas de esferas duras no se conocen ecuaciones de estado exactas, por lo que el estudio del diagrama de fases es limitado. Algunos problemas como el de segregación líquido-líquido son temas abiertos a la investigación. Por lo anterior, se hacen propuestas de las ecuaciones de estado que sean capaces de describir de manera adecuada el sistema que representan y de aquí determinar ciertas propiedades de los fluidos.

Para obtener la ecuación de estado para una mezcla binaria de esferas duras aditivas, es primordial contar con los valores de contacto de la función de distribución radial, siendo la función de distribución radial la que nos dice cual es el número de esferas cuyo centro esta a una distancia  $r$  de una esfera a la que tomamos como referencia, y los valores de contacto son los valores que toma la función de distribución radial para  $r = \sigma$ , donde  $\sigma$  es el diámetro. En el caso de un sistema monocomponente, si se conoce la ecuación de estado, se pueden inferir los valores de contacto de la función de distribución radial  $g(\sigma)$ . En contraste, si se cuenta con la ecuación de estado de una mezcla binaria, tales valores de contacto no pueden ser determinados de forma única y existen diversas alternativas para poder conocerlos.

Hasta el momento no existen expresiones exactas para los valores de contacto de estos sistemas, por lo que se suelen usar aproximaciones [2]. En este trabajo utilizamos algunas aproximaciones para determinar los valores contacto de una mezcla binaria de esferas duras aditivas y posteriormente construimos la ecuación de estado correspondiente, con la cual podemos determinar completamente la termodinámica del sistema.

Las propuestas que se han hecho para ecuaciones de estado de mezclas son importantes ya que nos sirven en la modelación de sistemas fluidos, tales como las suspensiones coloidales que bajo ciertas condiciones se comportan como esferas duras. Recientemente se han utilizado las mezclas binarias de esferas duras con una baja concentración de esferas de diámetro grande inmersas en esferas de diámetro pequeño, como modelos simples de

sistemas coloidales. A este tipo de sistemas de esferas duras se le conoce como el límite coloidal de una mezcla binaria.

## 1.2. Ecuaciones de estado de esferas duras

Una ecuación de estado es definida como la relación matemática entre el volumen, presión, temperatura y composición del sistema. En el caso de fluidos clásicos (por ejemplo el gas ideal), la expresión para la ecuación de estado es la relación entre la presión, la densidad y la temperatura total del fluido. Sin embargo, sólo para casos especiales, la forma explícita para la ecuación de estado es conocida en forma exacta y en la gran mayoría de los casos es necesario utilizar ecuaciones de estado aproximadas.

Las teorías modernas del estado líquido se sustentan en buena parte en el conocimiento de las propiedades termodinámicas y estructurales de los sistemas modelos. Debido a su relativa simplicidad (que permite obtener expresiones analíticas para las propiedades termodinámicas y estructurales) y a que se sabe que a altas temperaturas el estado y las propiedades termodinámicas de los sistemas reales dependen casi exclusivamente de las fuerzas de repulsión entre las moléculas, el modelo más estudiado es el de esferas duras. Considerando que la energía potencial de un sistema real se puede escribir como una parte no perturbada debida a las fuerzas repulsivas y una perturbación debida a la existencia de interacciones atractivas entre las moléculas, es usual utilizar un sistema de esferas duras como sistema de referencia para la parte no perturbada en las llamadas teorías de perturbación de líquidos. En este caso la idea es escribir el potencial del sistema que queremos estudiar como el potencial de esfera dura más el potencial de perturbación y aprovechar las expresiones existentes para las propiedades termodinámicas y estructurales de este sistema de referencia que aparecen en los resultados del cálculo perturbativo [3].

Debido a la importancia de la teoría del estado líquido, diversos investigadores[2]-[4] han propuesto ecuaciones de estado para esferas duras empíricas o semi-empíricas de varios grados de complejidad. Desde los trabajos pioneros de van der Waals, han surgido nuevas propuestas para las ecuaciones de estado, que han servido como una herramienta poderosa para describir la termodinámica de diversos sistemas.

En el caso especial de esferas duras monocomponentes una de las ecuaciones de estado que destaca es la de Carnahan-Starling[5], la cual no es compleja pero sí es precisa en comparación con simulaciones computacionales. Cabe mencionar que esta es sólo una de las muchas propuestas de ecuaciones de estado conocidas en la literatura. En el caso de mezclas de esferas duras, son varias las propuestas que han surgido, pero son

pocas en comparación con las del monocomponente. Una de las más destacadas es la de Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (BMCSL)[6], que es precisa en comparación con simulaciones computacionales y es una de las más utilizadas. Recientemente Coussaert y Baus[2] propusieron una ecuación de estado para mezclas binarias de esferas duras, en la cual incorporaron los primeros cinco coeficientes del virial que se conocen, en forma exacta. Con esta ecuación obtuvieron segregación a altas presiones ( $\beta p \sigma_1^3 \sim 10^3$ ) en el sistema, por lo cual dicen los autores que es metaestable con respecto a la transición fluido-sólido.

La ecuación de Van der Waals es una de las ecuaciones de estado más conocida, que nos servirá para introducir algunos conceptos como son las curvas binodales y espinodales, que presentamos en la siguiente sección.

### 1.3. Ecuación de Van der Waals

La idea de representar un líquido por medio de un sistema de esferas duras puede ser encontrada en el trabajo de van der Waals; su famosa ecuación de estado, que describe cualitativamente el fenómeno de licuefacción, además de la existencia de un punto crítico líquido-vapor.

Como ya hemos mencionado, en general, la ecuación de estado de un fluido no se ha podido expresar en términos de funciones conocidas. Tampoco existen funciones sencillas que representen con suficiente precisión las propiedades de un fluido, en todo su intervalo de existencia. Sin embargo, hay muchas ecuaciones que representan cualitativamente el comportamiento en ciertas regiones. Mencionaremos una de estas ecuaciones propuesta por van der Waals, y su forma es la siguiente

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT, \quad (1.5)$$

donde  $p$  es la presión,  $n$  es el número de moles,  $V$  el volumen total,  $T$  es la temperatura y  $R$  es la constante de los gases. En esta expresión  $a$  y  $b$  son constantes para cada gas. Su significado físico es que  $b$  representa una corrección al volumen del gas debida al volumen finito de las moléculas, y  $a$  es una corrección a la presión debida a las fuerzas atractivas entre moléculas. En realidad esto es cierto, pero sólo en forma aproximada. La ecuación de van der Waals es importante porque reproduce muy bien el comportamiento cualitativo de los gases reales, pero no es precisa cuantitativamente, y para una elección de  $a$  y  $b$  se puede usar en una región del diagrama  $p - V$ .

En la siguiente figura vemos dos isotermas y se observa que esta ecuación imita bien el comportamiento de gases reales, excepto por las oscilaciones en la región de coexistencia 1-5.

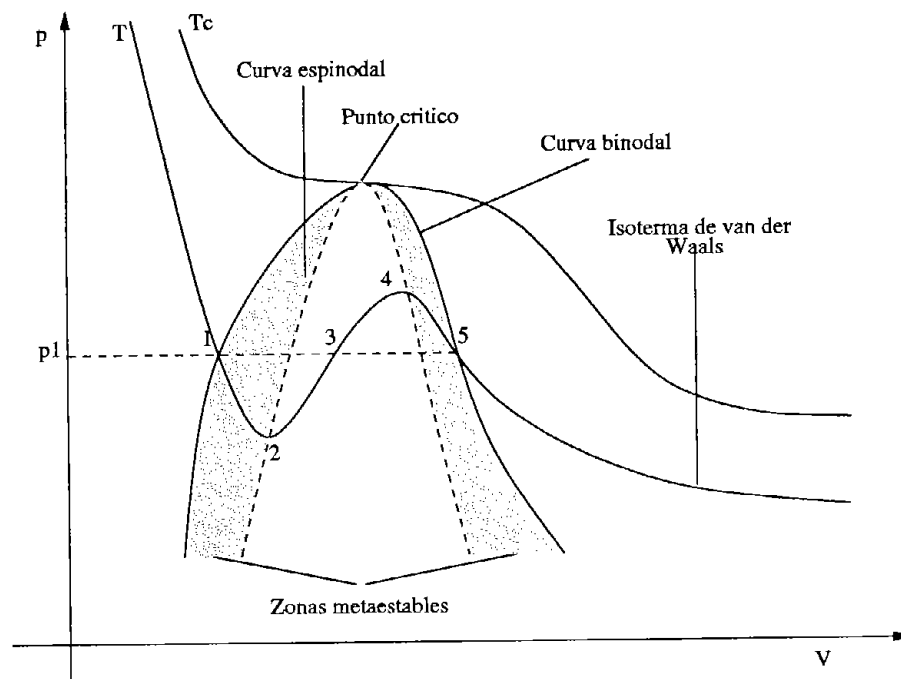


Figura 1.1: Representación esquemática de la ecuación de estado de van der Waals y de la construcción de Maxwell.

Las oscilaciones de las isotermas de van der Waals se deben remplazar por una línea horizontal, Maxwell[7] sugirió que la línea se debe trazar de manera que el área contenida entre los puntos 5-4-3-5 debe ser igual al área contenida en 3-2-1-3, tal línea esta representada por la línea a trazos que pasa por 1-3-5.

A medida que consideramos temperaturas más elevadas, la parte oscilatoria de la isoterma se hace más angosta y la amplitud de las oscilaciones decrece, de manera que los puntos correspondientes a 4-3-2 se aproximan entre sí. Finalmente, se llega a una temperatura para la cual la pendiente de la isoterma se anula en un punto, que es el punto crítico.

Podemos determinar la posición del punto crítico, de la condición de que se trata

de un máximo y de un punto de inflexión

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0. \quad (1.6)$$

La curva continua delimita la región dentro de la cual hay coexistencia líquido-vapor, esta es conocida como curva binodal. La parte de 1-2 corresponde al estado metaestable del líquido y la parte 5-4, al estado metaestable del vapor. En cuanto a la parte 2-3-4 de la curva ondulada que está delimitado por la línea a trazos llamada curva espinodal, donde se cumple que  $(\partial p/\partial V) > 0$ , corresponde a estados inestables ya que para un aumento del volumen también la presión aumenta, comportamiento físicamente no aceptable.

Es evidente que la espinodal puede definirse como la curva que delimita la región de estados dentro de la cual no existe sustancia en estado monofásico. Por otra parte, la binodal puede definirse como la curva que delimita de la región de estados fuera de la cual no puede existir una sustancia en estado bifásico. Las zonas sombreadas en la figura 1.1, corresponden a regiones en las que es posible la existencia de estados metaestables.

Nosotros determinaremos las curvas binodales y espinodales para un par de ecuaciones que hemos obtenido, que sirven para modelar un fluido esferas duras aditivas. En realidad no estamos interesados en estudiar la transición líquido-vapor en mezclas binarias de esferas duras, que es la transición de fase que predice la ecuación de van der Waals, sino la separación de fases líquido-líquido.

Introducir estos conceptos por medio del diagrama de fases obtenido con una ecuación de las más conocidas, como es la de van der Waals es muy valioso, porque es una ecuación que ha sido bastante estudiada y su comportamiento es bien conocido. Además, los conceptos sobre las espinodales, binodales y los criterios de estabilidad no cambian, lo que nos servirá para explicar algunos conceptos en fluidos de esferas duras que veremos en capítulos posteriores.

## 1.4. Segregación fluido-fluido

En los primeros días de la física del estado líquido no era claro si la atracción entre moléculas era necesaria para que ocurriera una transición de congelamiento en fluidos simples. En 1957 Wood y Jacobson[8] mostraron por medio de simulaciones computacionales que un sistema puramente repulsivo, como lo es el sistema de esferas duras, tiene una transición de congelamiento bien definida. Estos resultados fueron discutidos por un tiempo, pero ahora son generalmente aceptados.

Sabemos que un sistema de esferas duras idénticas tiene una transición de fase fluido-sólido, esto es debido completamente a la entropía, ya que ésta es más alta en la fase cristalina que en la fase fluida a densidades suficientemente altas. Esto puede ser entendido de la siguiente manera, si colocamos las esferas en un arreglo cristalino, este confinamiento produce un decremento de la entropía, pero a densidades suficientemente altas las moléculas de la fase fluida tienen menor volumen libre que las de la fase sólida, donde las moléculas pueden moverse con cierta libertad dentro de las celdas. Este incremento del volumen libre da como resultado una ganancia de la entropía, por lo que se tiene mayor entropía en la fase cristalina. También se sabe que las esferas idénticas no tienen una transición de fase líquido-gas, ya que esto requiere una interacción atractiva entre ellas de lo cual carecen.

El sistema de esferas duras binarias juega un papel similar al del monocomponente, ya que sirve como un modelo de mezclas coloidales[9]. Para el sistema de mezclas de esferas duras la situación es diferente en comparación con el monocomponente, debido a que el diagrama de fases no está totalmente determinado. Estamos interesados en el diagrama de fases, ya que cabe la posibilidad de la existencia de una separación de fases líquido-líquido, y es de gran interés porque es debido a efectos puramente entrópicos, es decir, debido a la diferencia en tamaño de las esferas[10]. No hay efectos en la energía interna ya que la función de partición de esferas duras no depende de la temperatura (ver apéndice A), solo del volumen y del número de partículas. Este tipo de comportamiento en el sistema de esferas duras binario ha sido estudiado por décadas y hasta el momento no es totalmente entendido.

En 1964 Lebowitz y Rowlinson[11] mostraron que, usando la cerradura de Percus-Yevick de las ecuaciones de Ornstein-Zernike, la fase fluida de la mezcla binaria de esferas grandes y pequeñas es estable y no existe segregación, sin importar la razón entre los diámetros, composición o presión. La misma conclusión se obtiene de utilizar la más conocida de las ecuaciones de estado para mezclas de esferas duras BMCSL, es decir, no existe ninguna inestabilidad espinodal en la fase fluida [6]. Por tanto se creía que una mezcla binaria de esferas duras nunca se separa en dos fases fluidas.

Sin embargo, en 1991 Biben y Hansen[12], mostraron que con la cerradura de Rogers-Young, la cual se sabe que para esferas duras idénticas es más precisa que la cerradura de Percus-Yevick, tiene una inestabilidad espinodal en la fase fluida cuando la razón entre los diámetros es  $\leq 0.2$  [12]. Ellos atribuyeron la inestabilidad espinodal en la fase fluida al llamado efecto de depleción.

El mecanismo de depleción en una mezcla binaria de esferas duras está basado en la ganancia de volumen libre debido al agrupamiento de las esferas grandes. Para ser más precisos, en el caso en que dos esferas grandes se encuentren lejos una de otra, la presión

neta que ejercen las esferas pequeñas sobre ellas es la misma; cuando las esferas grandes están cerca del contacto el volumen accesible de las esferas pequeñas aumenta, y también lo hace la entropía. Entonces se genera una fuerza efectiva de atracción entre las esferas grandes, lo que provoca un agrupamiento de estas esferas, dando como resultado dos fases, una rica en esferas grandes y otra en esferas pequeñas.

Para hacer un análisis teórico sobre segregación en mezclas binarias de esferas duras contamos con algunas alternativas, como proponer alguna cerradura a las ecuaciones de Orstein-Zernike. Sin embargo, ésta muy probablemente no proporcione resultados analíticos. Por tal motivo han surgido diversas propuestas para ecuaciones de estado una de las cuales es la de Coussaert y Baus[2], que predice segregación en el fluido a altas presiones.

Debe quedar claro que los resultados teóricos obtenidos hasta la fecha son, en el mejor de los casos, confusos y que la alternativa de la simulación no ha permitido tampoco obtener conclusiones firmes. Por lo tanto, la existencia o no de segregación en mezclas binarias de esferas duras aditivas continúa aún como un problema abierto. En este trabajo nuestro objetivo es tratar de añadir nuevos elementos a la discusión de este problema. Para empezar, propondremos un par de ecuaciones de estado nuevas para la mezcla binaria y las evaluaremos comparando sus predicciones con los resultados disponibles tanto de factores de compresibilidad como de los coeficientes viriales y con los que se desprenden de otras ecuaciones de estado teóricas. Estas propuestas están basadas en una metodología general para obtener ecuaciones de estado de mezclas a partir de aquéllas del sistema monocomponente[13]. Posteriormente, aprovechando el carácter analítico de estas propuestas, investigaremos si conducen a segregación líquido-líquido y, en caso afirmativo, haremos un análisis de las condiciones en que ésta se presenta. De dicho análisis y de otros resultados conocidos extraeremos las conclusiones pertinentes para el problema en cuestión.



El desarrollo de la tesis es de la siguiente forma:

En el capítulo 2, abordamos en forma breve algunas de las propuestas que han surgido para determinar los valores de contacto de la función de distribución radial, para tener un panorama más amplio de las propuestas que existen en la literatura. Además, describimos el método que utilizamos para determinar los valores de contacto de una mezcla binaria de esferas duras a partir de la ecuación de estado de un sistema monocomponente, para después construir la ecuación de estado para la mezcla.

En el capítulo 3, definimos las características que debe tener una mezcla binaria de esferas duras aditivas para que haya segregación líquido-líquido en este sistema. Además definimos la forma en cómo debemos determinar las curvas binodales, espinodales y el punto crítico consolutivo.

En el capítulo 4, presentamos los resultados que obtenemos mediante las ecuaciones de estado que hemos construido. Finalmente en el capítulo 5 damos los comentarios y observaciones que consideramos más relevantes de los resultados obtenidos.

## Capítulo 2

# Valores de contacto de la función de distribución radial

### 2.1. Definición del sistema

Consideraremos un sistema de  $N_i$  esferas de diámetro  $\sigma_i$  contenidas en un volumen  $V$  a la temperatura de equilibrio  $T$ . En este trabajo nos concretaremos a estudiar sistemas de mezclas binarias ( $i = 1, 2$ ). Sólo esferas duras aditivas serán consideradas, es decir, la distancia de contacto  $\sigma_{ij}$  entre las especies  $i$  y  $j$  están relacionadas con sus diámetros por  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ , donde  $\sigma_i$  y  $\sigma_j$  son los diámetros de cada componente.

Las propiedades de esta mezcla pueden ser descritas en términos de la densidad parcial de número,  $\rho_i = N_i/V$  y las fracciones molares  $x_i = N_i/N = \rho_i/\rho$ , donde  $\rho = N/V$  y  $N = \sum_i N_i$  es el número total de esferas tal que,  $\sum_i x_i = 1$ . Es también conveniente introducir densidades adimensionales en la forma de fracciones de empaquetamiento parciales  $\eta_i = \pi \rho_i \sigma_i^3/6$ , o la fracción de empaquetamiento total,  $\eta = \sum_i \eta_i = \pi \rho \xi_3/6$ , con  $\eta_i = V_i/V$ ,  $\xi_k = x_1 \sigma_1^k + x_2 \sigma_2^k$  y  $V_i = \pi \rho_i \sigma_i^3 N_i/6$  que es el volumen total de las  $N_i$  esferas.

La cantidad termodinámica central es el factor de compresibilidad de la mezcla binaria ( $Z \equiv p/\rho k_B T$ ). De  $Z$  podemos obtener la energía libre de Helmholtz por partícula como la suma de la energía de exceso más la contribución ideal, de la siguiente manera[3]

$$f_{ex} = \int_0^\eta \frac{Z(\eta') - 1}{\eta'} d\eta', \quad (2.1)$$

$$f_{id} = \ln(6\eta/\pi) - 1 - x_1 \ln(x_1) + (1 - x_1) \ln(1 - x_1) - \ln(\xi_3(x_i, \sigma_i)). \quad (2.2)$$

Es claro que la energía libre de Helmholtz la escribimos como  $f = f_{ex} + f_{id}$ . En este trabajo utilizaremos la energía libre de Gibbs como potencial termodinámico, lo podemos escribir como

$$\beta g(p, x, \gamma) = \beta f(\eta(p, x, \gamma), x, \gamma) + Z(\eta(p, x, \gamma), x, \gamma), \quad (2.3)$$

debemos tener  $\eta$  en función de  $p, x$  y  $\gamma$ , donde  $\gamma$  es el cociente entre los diámetros  $\sigma_2/\sigma_1$ . Vemos que teniendo únicamente el factor de compresibilidad, podemos conocer completamente la termodinámica del sistema. Como ya hemos mencionado no hay una expresión exacta para el factor de compresibilidad, por lo que en este trabajo proponer algunos es uno de los principales objetivos.

## 2.2. Serie del virial

El factor de compresibilidad puede desarrollarse en una serie de potencias de la densidad o en forma alternativa de la fracción de empaquetamiento, de la siguiente forma

$$Z = \sum_{k=0}^{\infty} B_k \rho^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} b_k \eta^{k-1}, \quad (2.4)$$

donde  $b_n$  y  $B_n$  se relacionan de la siguiente forma

$$b_n = \frac{B_n}{\left(\frac{\pi}{6} \xi_3\right)^{n-1}}. \quad (2.5)$$

Una forma de obtener la ecuación de estado o en forma alternativa el factor de compresibilidad, es el desarrollo del virial. Sin embargo, este converge suavemente por lo que necesitamos muchos términos de la serie para tener precisión a altas densidades. Desafortunadamente, para fluidos monocomponentes de esferas duras sólo los primeros ocho coeficientes están disponibles. La situación para mezclas binarias de esferas duras aditivas es similar, sólo el segundo y tercer coeficiente del virial son conocidos en forma analítica, mientras que del cuarto al séptimo coeficiente han sido determinados numéricamente para diferentes razones de diámetros  $\gamma = \sigma_2/\sigma_1$ . Los coeficientes del virial conocidos no son suficientes para tener buena precisión en la determinación de la ecuación de estado, por lo que siguen surgiendo diversas alternativas para determinar la ecuación de estado en forma aproximada. La determinación de los coeficientes del virial siguientes es un problema abierto, y está siendo estudiado por diversos investigadores.

## 2.3. Función de distribución radial

En un sistema fluido de esferas duras, éstas se encuentran en constante movimiento, por lo que la noción de estructura tiene sentido sólo si la pensamos como un promedio. Hay diversas formas de cuantificar la estructura. La función de distribución radial  $g(r)$  es una de ellas y una de las más utilizadas. La función de distribución radial nos contesta la pregunta, dado que tengo una esfera en una posición, ¿cuántos centros de esferas espero encontrar una distancia  $r$  de ésta?, más precisamente nos da el número de centros de esferas que se encuentran entre la distancia  $r$  y  $r + dr$ , como se muestra enseguida

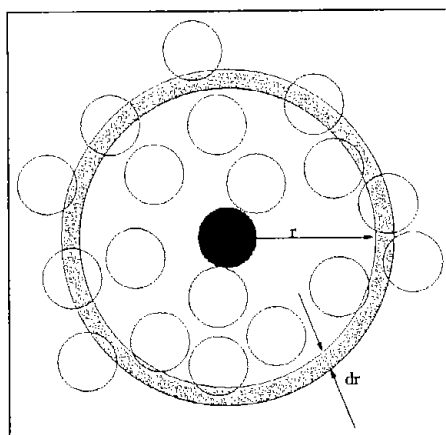


Figura 2.1:

la esfera más oscura es la de referencia y sólo contamos las esferas con centro dentro del anillo; en tres dimensiones en lugar de anillo tendríamos un cascarón esférico y nos daría el número de centros dentro del cascarón.

Para obtener la ecuación de estado para la presión o en forma adimensional el factor de compresibilidad, necesitamos en lugar de la función de distribución radial, sólo los valores de contacto de esta función que se denotan como  $g_{ij}(\sigma_{ij})$  (ver el apéndice B), siendo esto último válido para un sistema de esferas duras. En el caso de mezclas binarias de esferas duras los valores de contacto de la función de distribución radial nos dicen el número de esferas que se esperamos encontrar entre  $\sigma_{ij}$  y  $\sigma_{ij} + d\sigma$ , donde  $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$  corresponde al diámetro promedio de las esferas en contacto, en el caso que tenemos un sistema monocomponente  $\sigma_{ij}$  corresponde con el diámetro  $\sigma$  de las esferas. Sólo se toma en cuenta aquellas esferas que estén en contacto o muy cercanas al contacto, y por supuesto que su centro esté dentro del cascarón esférico.

## 2.4. Propuestas para determinar los valores de contacto de la función de distribución radial

Ambas propiedades, termodinámicas y estructurales, están íntimamente relacionadas con la función de distribución radial, o en forma análoga con los valores de contacto de esta función, por lo que se han hecho grandes esfuerzos por determinar expresiones analíticas en este sentido, que brinden mejores resultados en comparación con los reportados en la literatura.

### 2.4.1. Propuesta de D. Viduna y W. R. Smith

Viduna y Smith[14] proponen un nuevo método para determinar los valores de contacto de la función de distribución radial, partiendo de la ecuación de estado de la mezcla de esferas duras aditivas, aplicándolo en especial a un sistema binario de esferas duras.

El potencial químico de exceso lo definimos como la diferencia entre el potencial químico de interés y el del gas ideal, bajo las mismas condiciones termodinámicas. La forma que tiene la primera derivada del potencial químico de exceso  $\mu_{m+1}^{e,\infty}$  (donde  $m+1$  corresponde al número de componentes, si  $m=1$  se tienen dos componentes,  $\infty$  simboliza que la componente es infinitamente diluida) con respecto al diámetro fue desarrollada por Smith y Labík[15](ver el apéndice C), tiene la siguiente forma

$$\left( \frac{\partial(\beta\mu_{m+1}^{e,\infty})}{\partial\sigma_{m+1,m+1}} \right)_{V,T,N_j,\sigma_{jj\neq,m+1,m+1}} = \frac{12\eta}{\xi_3} \sum_{j=1}^m x_j \sigma_{j,m+1}^2 g_{j,m+1}^\infty(\sigma_{j,m+1}), \quad (2.6)$$

la cual relaciona la ecuación de estado de la mezcla mediante el potencial químico de exceso  $\mu_{m+1}^{e,\infty}$  y el valor de contacto de la función de distribución radial  $g_{j,m+1}^\infty(\sigma_{j,m+1})$  de la componente  $m+1$ . Por otro lado el trabajo requerido para insertar una esfera de diámetro  $\sigma_{m+1,m+1}$  dentro de este sistema puede ser aproximado como una función cúbica(ver apéndice D) de  $\sigma_{m+1,m+1}$ [16]

$$\beta\mu_{m+1}^{e,\infty} = a_0 + a_1\sigma_{m+1,m+1} + a_2\sigma_{m+1,m+1}^2 + a_3\sigma_{m+1,m+1}^3, \quad (2.7)$$

donde los coeficientes dependen de la densidad, la composición de la mezcla y de los diámetros. Tomando la primera derivada de esta cantidad e introduciéndola en la ecuación (2.6) obtenemos

$$a_1 + 2a_2\sigma_{m+1,m+1} + 3a_3\sigma_{m+1,m+1}^2 = \frac{12\eta}{\xi_3} \sum_{j=1}^m x_j \sigma_{j,m+1}^2 g_{j,m+1}^\infty(\sigma_{j,m+1}). \quad (2.8)$$

Ahora se pueden separar los términos del lado izquierdo de (2.8), y tomamos solamente el término  $j$  de la ecuación para obtener

$$b_{0,j} + b_{1,j}\sigma_{m+1,m+1} + b_{2,j}\sigma_{m+1,m+1}^2 = \frac{12\eta}{\xi_3} x_j \sigma_{j,m+1}^2 g_{j,m+1}^\infty(\sigma_{j,m+1}), \quad (2.9)$$

los coeficientes  $b_{k,j}$  están relacionados con los  $a_k$  de la expresión anterior. Despejando los valores de contacto obtenemos la siguiente expresión

$$g_{j,m+1}^\infty(\sigma_{j,m+1}) = \frac{c_{0,j} + c_{1,j}\sigma_{m+1,m+1} + c_{2,j}\sigma_{m+1,m+1}^2}{\sigma_{j,m+1}^2}, \quad (2.10)$$

los coeficientes  $c_{k,j}$  están relacionados con los coeficientes de la ecuación (2.9). Recordemos que los coeficientes dependen de los diámetros de manera que podemos reescribir ecuación (2.10) de la siguiente forma

$$g_{j,m+1}^\infty(\sigma_{j,m+1}) = A + B \left( \frac{\sigma_{m+1,m+1}\sigma_{j,j}}{\sigma_{j,m+1}} \right) + C \left( \frac{\sigma_{m+1,m+1}\sigma_{j,j}}{\sigma_{j,m+1}} \right)^2. \quad (2.11)$$

Notemos que los coeficientes  $A, B, C$  dependen de los diámetros, de la densidad y de la fracción molar. Finalmente, tomando  $\sigma_{m+1,m+1} = \sigma_{i,i}$ , es decir la partícula que se inserta es como una más del solvente, por lo cual podemos omitir que sea infinitamente diluida obteniendo

$$g_{i,j}(\sigma_{i,j}) = A + B \left( \frac{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}{\sigma_{i,j}} \right) + C \left( \frac{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}{\sigma_{i,j}} \right)^2. \quad (2.12)$$

La última expresión corresponde a los valores de contacto de la función de distribución radial, en la cual tenemos tres coeficientes desconocidos, que pueden ser determinados mediante las ecuaciones (2.6) y (2.12). Veamos que para construir los valores de contacto mediante esta aproximación es indispensable contar con el factor de compresibilidad del sistema, para poder determinar el potencial químico de exceso.

#### 2.4.2. Propuesta de A. Santos, S. B. Yuste y M. López de Haro

Santos, Yuste y López de Haro[13] proponen determinar los valores de contacto de la función de distribución radial para una mezcla de esferas duras aditivas, utilizando resultados límites.

Por ejemplo si una de las especies, digamos  $i$ , la hacemos una partícula puntual, es decir,  $\sigma_i \rightarrow 0$ . En tal caso no ocupa ningún volumen, tenemos que  $g_{ii}(\sigma_i)$  toma los valores

de contacto del gas ideal excepto por la fracción disponible de volumen (ver apéndice E), y tenemos

$$\lim_{\sigma_i \rightarrow 0} g_{ii}(\sigma_i) = \frac{1}{1 - \eta}, \quad (2.13)$$

donde  $\eta$  es la fracción de empaquetamiento. Por otro lado, si todas las esferas tienen el mismo tamaño,  $\{\sigma_k\} \rightarrow \sigma$ , el sistema es equivalente al monocomponente. Por tanto,

$$\lim_{\{\sigma_k\} \rightarrow \sigma} g_{ij}(\sigma_{ij}) = g(\sigma), \quad (2.14)$$

donde  $g(\sigma)$  es el valor de contacto de la función de distribución radial del sistema monocomponente. Otra condición que se debe satisfacer para mezclas binarias es, por ejemplo si las esferas  $i = 1$ , son mucho más grandes en comparación con la otra especie, es decir,  $\sigma_1/\sigma_2 \rightarrow \infty$  pero ocupan un volumen despreciable, es decir,  $x_1(\sigma_1/\sigma_2)^3 \rightarrow 0$ . En tal caso las esferas de la especie 1 son vistas como una pared por las esferas de la especie 2[17], y se satisface que

$$\lim_{\sigma_1/\sigma_2 \rightarrow \infty, x_1(\sigma_1/\sigma_2)^3 \rightarrow 0} [g_{12}(\sigma_{12}) - 4\eta g_{22}(\sigma_2)] = 1. \quad (2.15)$$

Entonces se hacen aproximaciones sobre  $g_{ij}(\sigma_{ij})$  satisfaciendo las ecuaciones (2.13)-(2.15), además se supone que la dependencia  $g_{ij}(\sigma_{ij})$  sobre los parámetros  $\{\sigma_k\}$  y  $\{x_k\}$  es sólo a través de la cantidad  $z_{ij} \equiv (\sigma_i \sigma_j / \sigma_{ij}) \frac{\xi_2}{\xi_3}$ . Más específicamente,

$$g_{ij}(\sigma_{ij}) = G(\eta, z_{ij}). \quad (2.16)$$

Se pide que los valores de contacto dependan de  $z$  en esta forma, porque la solución de Percus Yevick (PY)[18], la aproximación hecha por Grundke, Henderson, Lee y Levesque BGHLL[19] y la teoría de partícula escalada (SPT)[20] dan como resultado valores de contacto que dependen de  $z_{ij}$  en forma lineal o cuadrática. Así, sea

$$G(\eta, z_{ij}) = \frac{1}{1 - \eta} + \frac{9}{16} \frac{\eta}{(1 - \eta)^2} z_{ij} + \lambda \frac{\eta^2}{(1 - \eta)^3} z_{ij}^2. \quad (2.17)$$

Si hacemos en la expresión anterior  $\lambda_{PY} = 0$ ,  $\lambda_{SPT} = \frac{3}{4}$  y  $\lambda_{BGHLL} = \frac{1}{2}$  obtenemos las tres aproximaciones de los valores de contacto. Por esta razón es que se pide que los valores de contacto dependan de  $z$  en la forma mencionada, de manera que la función  $G(\eta, z)$  es universal en el sentido de que es la misma para todos los pares  $\{ij\}$ .

Los límites propuestos en las ecuaciones (2.13)-(2.15), nos dan importantes restricciones sobre la dependencia de  $z$  en  $G$ . Primeramente si,  $z_{ii} \rightarrow 0$  en el límite  $\sigma_i \rightarrow 0$ , sustituyendo la ecuación (2.13) en (2.16) tenemos

$$G(\eta, 0) = \frac{1}{1 - \eta}. \quad (2.18)$$

Por otro lado, si todos los diámetros son iguales,  $z_{ij} \rightarrow 1$ , lo cual implica que

$$G(\eta, 1) = g(\sigma). \quad (2.19)$$

Por último, en el límite considerado en (2.15), tenemos que  $z_{22} \rightarrow 1$  y  $z_{12} \rightarrow 2$ . Por tanto,

$$G(\eta, 2) = 1 + 4\eta G(\eta, 1). \quad (2.20)$$

Las ecuaciones (2.18)-(2.20) nos dan información completa sobre la función  $G$  en  $z = 0$ ,  $z = 1$  y  $z = 2$ , en términos sólo del valor de contacto de la función de distribución radial del sistema monocomponente.

Se pueden proponer formas simples de  $G$  que satisfagan las condiciones (2.18)-(2.19), puede ser por ejemplo una función lineal en  $z$  de la forma

$$G(\eta, z) = \frac{1}{1-\eta} + \left[ g(\sigma) - \frac{1}{1-\eta} \right] z. \quad (2.21)$$

Por supuesto hay otras formas de  $G$  que satisfacen las condiciones límites, por ejemplo una función cuadrática en  $z$

$$G(\eta, z) = G_0(\eta) + G_1(\eta)z + G_2(\eta)z^2, \quad (2.22)$$

donde los coeficientes se determinan de las condiciones límites y están dados por

$$\begin{aligned} G_0(\eta) &= \frac{1}{1-\eta}, \\ G_1(\eta) &= 2(1-\eta)g(\sigma) - \frac{2-\eta/2}{1-\eta}, \\ G_2(\eta) &= \frac{1-\eta/2}{1-\eta} - (1-2\eta)g(\sigma). \end{aligned}$$

Otra forma es como cociente de dos funciones lineales en  $z$

$$G(\eta, z) = \frac{1 + [A_1(\eta) - 1]z}{B_0(\eta) + B_1(\eta)z} \quad (2.23)$$

En este trabajo utilizamos las tres formas de  $G$  (lineal, cuadrática y cociente), pero sólo mediante la aproximación mostrada en (2.21) obtuvimos ecuaciones de estado que predicen segregación en el sistema, que es una de las principales características que pedíamos de las ecuaciones obtenidas.



### 2.4.3. Propuesta de C. Barrio y J. R. Solana

Recientemente Barrio y Solana[21], propusieron una forma de determinar los valores de contacto de la función de distribución radial. El factor de compresibilidad de una mezcla de esferas duras puede ser escrito de la forma

$$Z_m = 1 + B^{(2)}\rho + B^{(3)}\rho^2 + B^{(4)}\rho^3 + B^{(5)}\rho^4 + \dots, \quad (2.24)$$

donde los coeficientes, son conocidos como coeficientes del virial. Por otro lado, la misma ecuación puede ser escrita en términos de los valores de contacto

$$Z_m = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3 g_{ij}(\sigma_{ij}). \quad (2.25)$$

Los valores de contacto  $g_{ij}(\sigma_{ij})$ , deben satisfacer ciertas condiciones de consistencia, por ejemplo, si  $x_1 = 1$  o  $x_2 = 0$  entonces la mezcla se reduce al monocomponente, y por tanto los valores de contacto

$$g_{11}(\sigma_{11}) = g_{22}(\sigma_{22}) = g(\sigma), \quad (2.26)$$

donde  $g(\sigma)$  son los valores de contacto del monocomponente, cuando hacemos los diámetros iguales nuevamente la mezcla se reduce al monocomponente, por lo que si  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$  tenemos

$$g_{11}(\sigma_{11}) = g_{22}(\sigma_{22}) = g_{12}(\sigma_{12}) = g(\sigma). \quad (2.27)$$

En el límite en que  $\sigma_{22}/\sigma_{11} = 0$  tenemos una mezcla de esferas con partículas puntuales  $\sigma_{22} = 0$

$$g_{12}(\sigma_{12}) = \frac{1}{1 - \eta_m}, \quad g_{11}(\sigma_{11}) = g(\sigma), \quad g_{22}(\sigma_{22}) = \frac{1}{1 - \eta_m}, \quad (2.28)$$

en el límite coloidal, el cual corresponde a  $x_1 \rightarrow 0$  y  $\sigma_{11} \rightarrow \infty$  tenemos

$$g_{12}(\sigma_{12}) = Z(\eta_2), \quad (2.29)$$

donde  $\eta_2 = x_2(\pi/6)\rho\sigma_{22}^3$ . Los valores de contacto de una mezcla binaria deben satisfacer la siguiente relación[22]

$$x_1^2 \sigma_{11}^2 \frac{\partial g_{11}(\sigma_{11})}{\partial \sigma_{22}} + x_1 x_2 \sigma_{12}^2 \frac{\partial g_{12}(\sigma_{12})}{\partial \sigma_{22}} = x_2^2 \sigma_{22}^2 \frac{\partial g_{22}(\sigma_{22})}{\partial \sigma_{11}} + x_1 x_2 \sigma_{12}^2 \frac{\partial g_{12}(\sigma_{12})}{\partial \sigma_{11}}. \quad (2.30)$$

Por otro lado, los valores de contacto están relacionados a la energía libre de Helmholtz  $f$ , mediante las siguientes relaciones[23]

$$g_{ij}(\sigma_{ij}) = \frac{1}{2\pi kT(2 - \delta_{ij})N\rho x_i x_j \sigma_{ij}^2} \left( \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}} \right), \quad (2.31)$$

## Capítulo 3

# Curvas binodales, espinodales y punto crítico consoluto

### 3.1. Curvas binodales y espinodales

Una manera estándar de describir los estados termodinámicos de equilibrio en la que las fases coexisten son los diagramas de fases, que pueden obtenerse a partir de cualquiera de los potenciales termodinámicos. El método a seguir para obtener tales diagramas depende del potencial termodinámico que se considere. Para describir la separación de fases líquido-líquido en una mezcla binaria de esferas duras, se puede hacer por medio de la energía libre de Gibbs, la cual, en este caso es función de la fracción molar, la presión y el cociente entre los diámetros de ambas componentes.

Existen líquidos como el fenol y el agua, que se comportan de la siguiente manera; si agregamos pequeñas cantidades de fenol en agua, al principio el fenol se disuelve para dar una sola fase, sin embargo, en algún momento el agua se satura y una adición posterior de fenol propicia dos fases, una rica en agua y otra rica en fenol.

En mezclas binarias de esferas duras algo parecido puede ocurrir, según algunas ecuaciones de estado como la de Coussaert y Baus[2] y simulaciones computacionales[25], que predicen segregación en este tipo de sistemas. Por lo que esperamos determinar las condiciones para las cuales la mezcla se separa en dos fases.

Además en la región de coexistencia tanto la presión  $p$  como los potenciales químicos  $\mu$  se igualan, es decir

$$\begin{aligned}\mu_1(p, x', \gamma) &= \mu_1(p, x'', \gamma) \\ \mu_2(p, x', \gamma) &= \mu_2(p, x'', \gamma)\end{aligned}\quad (3.1)$$

siendo  $x'$  y  $x''$  las fracciones molares de las esferas grandes en la coexistencia, siendo esta la condición termodinámica del equilibrio. Veamos la siguiente figura

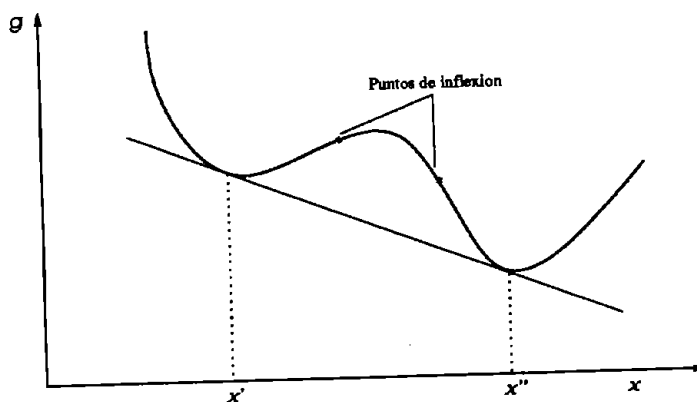


Figura 3.1: Isobara de la energía libre de Gibbs, mostramos dos puntos con una tangente común, a lo largo de la línea recta que une estos puntos tanto la presión como el potencial químico de cada una de las componentes es el mismo.

Debido a que el sistema de esferas duras la energía libre de Gibbs no depende de la temperatura y en la coexistencia de fases la presión es la misma, la energía libre de Gibbs depende sólo de la fracción molar  $x$ , para una razón fija de diámetros  $\gamma$ . Además como el potencial químico es la derivada de la energía libre de Gibbs, la isóbara  $g(x)$  tiene una tangente común en los puntos

$$(x', g(x')), (x'', g(x'')), \quad (3.2)$$

debido a que el potencial químico en tales puntos se iguala. Notemos que a lo largo de la recta que une estos dos puntos ver figura 3.1, tanto la presión como el potencial químico son constantes. Si mapeamos los puntos que aparecen en (3.2) al plano  $(x, p_r)$  (donde  $p_r$  es la presión reducida  $\beta p \sigma_1^3$ ) tenemos los puntos

$$(x', p_r), (x'', p_r), \quad (3.3)$$

veamos que conforme variamos la presión los puntos  $(x, p_r)$ , también lo hacen. Finalmente si unimos tales puntos, la curva que obtenemos es la curva binodal, que mostramos en la siguiente figura

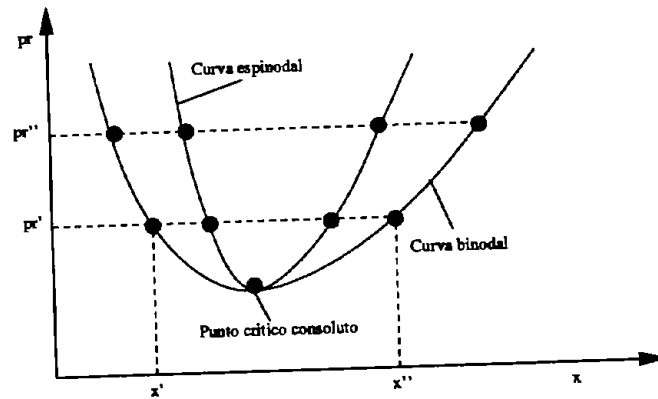


Figura 3.2: Curva binodal, hemos graficado los puntos  $(x, p_r)$ .

Entre los puntos mostrados en (3.2), existe una región convexa la cual contiene dos puntos de inflexión, es decir, puntos que satisfacen que  $\partial^2 g / \partial x^2 = 0$ . Nuevamente conforme la presión varía también lo hacen estos puntos, si unimos estos puntos formamos lo que se conoce como curva espinodal. Las curvas binodal y espinodal tienen un mínimo común, en el cual la pendiente de la recta tangente a las curvas es cero, tal punto es conocido como punto crítico consolutivo.

Habiendo definido brevemente la forma en cómo deben determinarse las curvas binodal, espinodal y el punto crítico consolutivo, veremos cómo determinar estas curvas a partir de las ecuaciones de estado que hemos obtenido. Las variables que tenemos son la fracción de empaquetamiento  $\eta$ , la fracción molar  $x$  (la cual corresponde a las esferas grandes), la presión  $p$  y la razón entre diámetros  $\gamma$ . Pero podemos escribir la fracción de empaquetamiento en función de las otras tres variables, ésta puede ser despejada de la ecuación de estado obtenida, de forma que ahora la ponemos en función de las otras tres variables.

Después determinamos la energía libre de Helmholtz por medio de las ecuaciones (2.1)-(2.2) para posteriormente determinar la energía libre de Gibbs a partir de la ecuación (2.3). En términos de los potenciales químicos la energía libre de Gibbs se puede escribir de la siguiente forma

$$g(p, x, \gamma) = x\mu_1(p, x, \gamma) + (1-x)\mu_2(p, 1-x, \gamma), \quad (3.4)$$

donde  $\mu_1$  y  $\mu_2$  son los potenciales químicos de cada especie. Además, la relación de Gibbs-Duhem para este potencial a  $p$  y  $\gamma$  constantes es

$$x \frac{\partial \mu_1(p, x, \gamma)}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_2(p, 1-x, \gamma)}{\partial (1-x)} = 0, \quad (3.5)$$

derivando la ecuación (3.4), con respecto a  $x$  obtenemos lo siguiente

$$\frac{\partial g(p, x, \gamma)}{\partial x} = \mu_1(p, x, \gamma) - \mu_2(p, 1 - x, \gamma). \quad (3.6)$$

Mediante la ecuación (3.1), que expresa el equilibrio termodinámico y las ecuaciones (3.4) y (3.6) tenemos lo siguiente

$$\left[ \frac{\partial g(p, x, \gamma)}{\partial x} \right]_{x'} = \left[ \frac{\partial g(p, x, \gamma)}{\partial x} \right]_{x''}, \quad (3.7)$$

y

$$\left[ g(p, x, \gamma) - x \frac{\partial g(p, x, \gamma)}{\partial x} \right]_{x'} = \left[ g(p, x, \gamma) - x \frac{\partial g(p, x, \gamma)}{\partial x} \right]_{x''}, \quad (3.8)$$

las condiciones mostradas expresan la igualdad de los potenciales químicos en ambas fases y son suficientes para tener una inestabilidad de tipo binodal en el sistema. Por otro lado, para tener una inestabilidad de tipo espinodal la siguiente condición es necesaria para un valor fijo de  $\gamma$

$$\frac{\partial^2 g(p, x, \gamma)}{\partial x^2} = 0. \quad (3.9)$$

Además de satisfacer la ecuación (3.9), el punto crítico consoluto debe satisfacer que

$$\frac{\partial^3 g(p, x, \gamma)}{\partial x^3} = 0, \quad \frac{\partial^4 g(p, x, \gamma)}{\partial x^4} > 0, \quad (3.10)$$

es decir, el punto crítico es un mínimo en el plano  $x$  vs  $p_r$ . Por medio de las ecuaciones (3.7)-(3.10) podemos determinar las curvas binodales, espinodales y el punto crítico consoluto. Las curvas binodal y espinodal pueden ser determinadas para una razón fija de diámetros, de las cuales podemos analizar como varía la presión crítica y la fracción molar crítica con la razón entre diámetros.

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Determinación de las ecuaciones de estado

Como ya mencionamos, en mezclas de esferas duras, conocer los valores de contacto de la función de distribución radial  $g_{ij}(\sigma_{ij})$  es muy importante. Por ejemplo, los valores de contacto  $g_{ij}(\sigma_{ij})$  son suficientes para conocer la ecuación de estado de la mezcla vía la expresión del virial, que puede ser escrita de la forma

$$Z_m(\eta) = 1 + 4\eta \sum_{ij} x_i x_j \frac{\sigma_{ij}^3}{\xi_3} g_{ij}(\sigma_{ij}), \quad (4.1)$$

donde  $\xi_n = \xi_n(x_i, \sigma_i) = \sum_i x_i \sigma_i^n$ ,  $Z_m = p/\rho kT$  es el factor de compresibilidad de la mezcla,  $p$  es la presión,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. Para determinar la forma de los valores contacto de la mezcla binaria de esferas duras hemos elegido la propuesta mostrada en (2.21), como necesitamos los valores de contacto del sistema monocomponente los determinamos de la formula sencilla[3]

$$Z = 1 + 4\eta g(\sigma), \quad (4.2)$$

donde  $Z$  es el factor de compresibilidad del sistema monocomponente, hemos elegido para el sistema monocomponente la ecuación de estado de Baus y Colot [4]

$$Z_{BC} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - 0.63523\eta^3 - 0.86981\eta^4}{(1 - \eta)^3}, \quad (4.3)$$

que incorpora los primeros cinco coeficientes del virial en forma exacta, y la de Veverka y Malijevsky [24]

$$Z_{VM} = \frac{1 + 1.056\eta + 1.6539\eta^2 + 0.3262\eta^3}{(1 - \eta)^3(1 + 0.056\eta + 0.5979\eta^2 + 0.3076\eta^3)}, \quad (4.4)$$

que es la ecuación de estado monocomponente que mejor se ajusta a los datos de simulación. El factor de compresibilidad de la mezcla binaria lo construimos de la siguiente forma, proponemos que los valores de contacto  $g_{ij}(\sigma_{ij})$  sean de la forma mostrada en (2.21), tales valores de contacto se sustituyen en (4.1) y obtenemos lo siguiente

$$Z_m = 1 + [Z(\eta) - 1] \frac{\Delta_0}{4} + \frac{\eta}{1 - \eta} \left( 1 - \Delta_0 + \frac{1}{2}\Delta_1 \right), \quad (4.5)$$

donde  $Z(\eta)$  es el factor de compresibilidad del sistema monocomponente, con

$$\Delta_p \equiv \frac{\xi_{p+2}}{\xi_3^2} \sum_{m=p}^2 \frac{(p+2)!}{m!(p+2-m)} \xi_{m-p+1} \xi_{3-m}. \quad (4.6)$$

Vemos que la ecuación de estado de la mezcla de esferas duras depende de la ecuación de estado monocomponente que se utilice. Hay una gran variedad de ecuaciones de estado monocomponentes disponibles en la literatura, pero sólo elegimos algunas, de las cuales sólo nos quedamos con las que llevan a ecuaciones que predicen segregación, ya que analizar este fenómeno es uno de nuestros principales objetivos.

Hemos obtenido un par de factores de compresibilidad para mezclas binarias de esferas duras, que se obtienen de sustituir las ecuaciones (4.3) y (4.4) en (4.5), y los denotaremos como  $Z_m^B$  y  $Z_m^V$ . Antes de utilizar estos resultados para investigar si predicen segregación líquido-líquido, debe determinarse qué tan precisas son en cuanto a simulaciones computacionales[26]. Además de nuestras propuestas, vamos a utilizar para este análisis algunos otros factores de compresibilidad bastante precisos conocidos en la literatura.

El primer factor de compresibilidad a considerar es el de Hamad[27], quien utilizó una condición de consistencia que involucra derivadas de los valores de contacto de la función de distribución radial con respecto a  $\sigma_k$ . Él propone la siguiente ecuación de estado

$$Z_m^H(\eta) = Z(\eta) + \frac{3\eta}{(1 - \eta)^2} \left[ \frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} \eta + \frac{\xi_1 \xi_2}{\xi_3} (1 - \eta) - 1 \right], \quad (4.7)$$

donde H se refiere a Hamad. La siguiente ecuación de estado que utilizaremos es la propuesta por Barrio y Solana[28]

$$Z_m^{BS} = 1 + \frac{1}{4}(1 + \beta\eta) \left( 1 + 3 \frac{\xi_1 \xi_2}{\xi_3} \right) [Z_s(\eta) - 1] \quad (4.8)$$

donde  $\beta$  depende del tercer coeficiente del virial.

En la Tabla 1, presentamos una comparación de los resultados obtenidos con las ecuaciones de Hamad y Barrio y Solana, simulaciones y las ecuaciones de estado que hemos propuesto  $Z_m^B, Z_m^V$ . También incluimos la ecuación de estado (BMCSL)[6]. Como ilustración y debido a que no existen muchos más datos de simulación hasta donde sabemos, sólo hemos incluido los valores correspondientes a  $\gamma = 0.3$  y dos fracciones molares, aunque estos resultados son representativos de lo que ocurre en general.

Tabla 4.1: Comparación del factor de compresibilidad incluyendo nuestras propuestas con resultados de simulación ( $Z_{simul}$ ) en el caso de mezclas binarias de esferas duras aditivas, para una razón de diámetros  $\gamma = 0.3$ . Presentamos las desviaciones  $\Delta$  entre los resultados que brindan las ecuaciones de estado con respecto a la simulación.

$x_1$	$\eta$	$Z_{simul}^a$	$\Delta$ Eq. (4.7) <sup>b</sup>	$\Delta$ Eq. (4.8) <sup>c</sup>	$\Delta$ BMCSL <sup>d</sup>	$\Delta Z_m^B$	$\Delta Z_m^V$
0.0625	0.3	2.790	-0.061	-0.016	-0.014	0.002	0.003
	0.35	3.473	-0.112	-0.024	-0.020	0.010	0.013
	0.4	4.410	-0.210	-0.043	-0.035	0.015	0.024
	0.45	5.722	-0.385	-0.076	-0.063	0.020	0.043
	0.49	7.158	-0.603	-0.102	-0.081	0.037	0.084
0.75	0.3	3.554	-0.024	-0.010	-0.008	0.001	0.003
	0.35	4.601	-0.048	-0.021	-0.018	0.004	0.001
	0.4	6.045	-0.079	-0.027	-0.021	-0.005	0.009
	0.45	8.097	-0.129	-0.033	-0.022	0.013	0.025
	0.49	10.415	-0.210	-0.056	-0.037	-0.049	0.028

<sup>a</sup>Referencia [26]

<sup>b</sup>Referencia [27]

<sup>c</sup>Referencia [28]

<sup>d</sup>Referencia [6]

Podemos ver que salvo en el caso  $\eta = 0.49$  y  $x_1 = 0.75$ , la ecuación BMCSL es más precisa que la  $Z_m^B$ , las ecuaciones de estado que hemos propuesto  $Z_m^B, Z_m^V$  son las más precisas. Por otro lado, comparando sólo las ecuaciones de estado propuestas vemos que la ecuación  $Z_m^B$  brinda mejores resultados en cuanto a la simulación que la  $Z_m^V$ .

El factor de compresibilidad puede ser expresado como una serie en potencias de  $\eta$ , en la llamada serie del virial. Los coeficientes de dicha serie reciben el nombre de coeficientes del virial y sólo los primeros cinco coeficientes son conocidos para mezclas binarias de esferas duras. De hecho, la ecuación de estado propuesta por Coussaert y Baus[2] fue



construida de manera que reproduce los coeficientes viriales conocidos hasta el momento. Una forma adicional de evaluar la "bondad" de una ecuación de estado es examinando las predicciones que hace de dichos coeficientes. Así, lo que haremos aquí será comparar los primeros cinco coeficientes del virial arrojados por las ecuaciones de estado que hemos propuesto con los de la ecuación propuesta por Coussaert y Baus. La ecuación de estado de Coussaert y Baus tiene la siguiente forma

$$Z^{CB} = \frac{1 + c_2\eta + c_3\eta^2 + c_4\eta^3 + c_5\eta^4}{(1 - \eta)^3}, \quad (4.9)$$

donde  $c_n = b_n - 3b_{n-1} + 3b_{n-2} - b_{n-3}$ , los coeficientes  $b_n$  están dados por

$$b_1 = 1, \quad b_2 = 1 + 3\frac{\xi_1\xi_2}{\xi_3}, \quad b_3 = 1 + 6\frac{\xi_1\xi_2}{\xi_3} + 3\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2}, \quad (4.10)$$

$b_4$  y  $b_5$  han sido evaluados numéricamente.

Consideremos otra vez como ilustración el caso  $\gamma = 0.1$  y  $x = 0.01$ . Al desarrollar en serie de Taylor alrededor de  $\eta = 0$ , para cada uno de los factores de compresibilidad obtenemos lo siguiente

$$Z_4^{CB} = 1 + 1.59211\eta + 2.37996\eta^2 + 3.35839\eta^3 + 4.48196\eta^4 + O(\eta^5) \quad (4.11)$$

$$Z_4^B = 1 + 1.59211\eta + 2.37996\eta^2 + 3.47833\eta^3 + 4.773\eta^4 + O(\eta^5) \quad (4.12)$$

$$Z_4^V = 1 + 1.59211\eta + 2.37996\eta^2 + 3.47832\eta^3 + 4.772\eta^4 + O(\eta^5) \quad (4.13)$$

donde hemos truncado la serie hasta cuarto orden. Se ve claramente que los primeros tres coeficientes del virial son iguales mientras que a partir del cuarto se comienzan a ver ligeras desviaciones de nuestras ecuaciones con respecto a la de Coussaert y Baus. En la siguiente tabla mostramos el cuarto y quinto coeficientes del virial para algunos otros valores de  $\gamma$  y  $x$ .

El análisis de los datos anteriores indica que las ecuaciones de estado que hemos construido dan buenos resultados en cuanto a los coeficientes del virial: éstos difieren a lo más en un 3% respecto a los de la ecuación de Coussaert y Baus. Con lo cual podemos decir que ambas ecuaciones de estado que hemos propuesto resultan precisas en cuanto al factor de compresibilidad y predicen bien los coeficientes del virial.

Habiendo hecho una evaluación somera de las ecuaciones de estado propuestas, el siguiente paso es estudiar las propiedades termodinámicas de la mezcla binaria de esferas duras a partir de las mismas, en particular el diagrama de fases en la región fluida. En el capítulo 3 hemos descrito la forma de determinar las curvas binodales y espinodales y el punto crítico consoluta (en caso de que existan), a partir del factor de compresibilidad.

Tabla 4.3: Mostramos el cuarto y quinto coeficientes del virial obtenidos con la ecuación que hemos construido y los de la ecuación de Coussaert y Baus.

$\gamma$	$x$	$Z_m^{CB}$		$Z_m^V$		$Z_m^B$	
		$b_4$	$b_5$	$b_4$	$b_5$	$b_4$	$b_5$
0.0333	0.06	2.3700	3.0895	2.3989	3.1679	2.39895	3.1679
	0.08	2.7089	3.6225	2.7371	3.6987	2.7372	3.6988
0.05	0.05	2.4052	3.1160	2.4482	3.2325	2.4481	3.2326
	0.14	3.9032	5.4758	3.9414	5.5781	3.9415	5.5782
0.1	0.29	6.9285	10.1861	6.9853	10.3338	6.9853	10.3339
	0.33	7.5698	11.1987	7.6234	11.3371	7.6234	11.3373
0.2	0.4	9.8117	14.6773	9.8870	14.8653	9.8870	14.8654
	0.45	10.5119	15.7882	10.5807	15.9589	10.5808	15.9591

En este caso elegimos las razones de diámetros  $\gamma = 3/10, 1/4, 1/5, 1/10, 1/20, 1/30$ . La idea es ver cómo cambian la presión y fracción molar críticas (esto es, la presión y la fracción molar en el punto crítico consolutivo) al variar la razón entre los diámetros. Mediante el procedimiento mencionado antes determinamos las curvas binodal y espinodal que resultan de la ecuación de estado de la mezcla binaria, obtenida a partir de la ecuación de Veverka y Malijevsky para el sistema monocomponente, que hemos denotado como  $Z_m^V$ . Como resultados representativos en las siguientes gráficas presentamos los correspondientes a  $\gamma = 1/5$  y  $\gamma = 1/20$

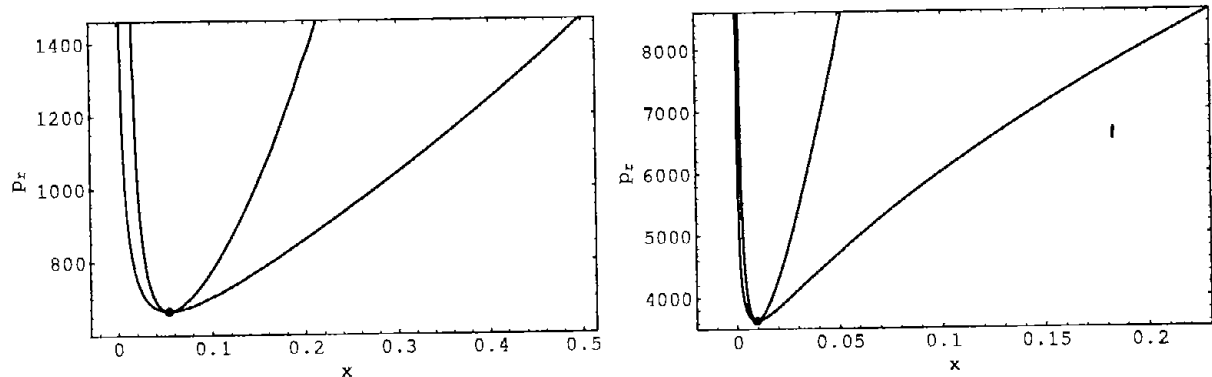


Figura 4.1: Curvas binodal y espinodal, además vemos el punto crítico. Izquierda: El cociente entre los diámetros  $\gamma = 1/5$ . Derecha: El cociente entre los diámetros  $\gamma = 1/20$

Las curvas interiores corresponden a las curvas espinodales y las exteriores a las binodales y en ambos casos hemos incluido también el punto crítico consolutivo. Nótese

que en el eje vertical se ha tomado la presión  $p_r$  que es la presión reducida ( $\beta p \sigma_1^3$ ) y sin perder generalidad en los cálculos se ha hecho  $\beta = 1$ ,  $\sigma_1 = 1$ . El comportamiento de la presión crítica, la fracción molar crítica y la fracción de empaquetamiento crítica en función de la razón entre los diámetros  $\gamma$  se muestra en las figuras 4.2 y 4.3 mientras que la tabla 4.4 contiene la información relativa a la región de coexistencia.

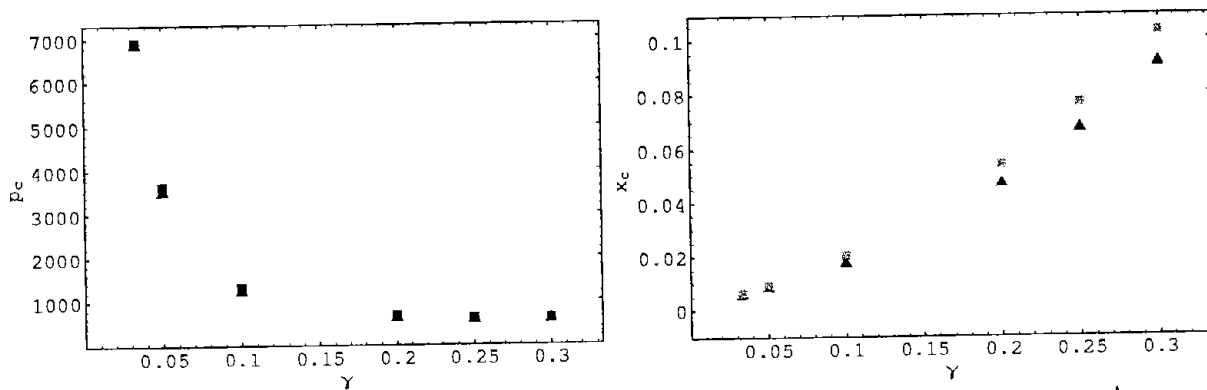


Figura 4.2: Mostramos el comportamiento de la presión y la fracción molar crítica en función de  $\gamma$ . Los cuadros corresponden a la ecuación de estado  $Z_m^V$  y los triángulos a  $Z_m^B$ .

y para la fracción molar crítica tenemos

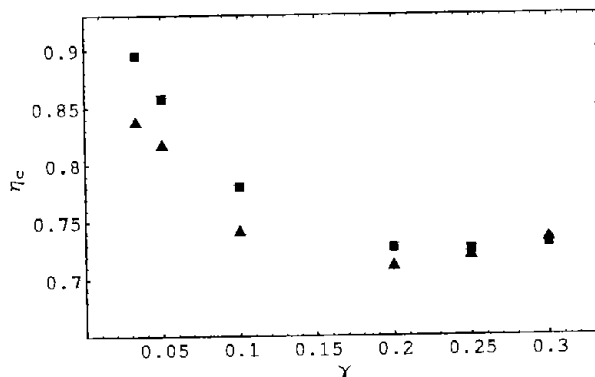


Figura 4.3: Mostramos el comportamiento de la fracción de empaquetamiento crítica en función de  $\gamma$ . Los cuadros corresponden a la ecuación de estado  $Z_m^V$  y los triángulos a  $Z_m^B$ .

Debe hacerse notar que, como no se conoce la fracción de empaquetamiento máxima en el caso de mezclas de esferas duras, los valores reportados para  $x_{\max}$  en la tabla 4.4 corresponden a  $\eta = 1$ .

En este caso, conforme  $\gamma$  disminuye, la región de coexistencia se hace más angosta. Por ejemplo para los casos mostrados en las gráficas anteriores si  $\gamma = 1/5$  la fracción

molar  $x$  va de 0.002 a 0.496 mientras que para  $\gamma = 1/20$  el intervalo va de 0.00019 a 0.229, es decir que disminuye considerablemente. Veamos la siguiente tabla

Tabla 4.4: Mostramos el intervalo de coexistencia de la fracción molar y la presión, ambos extremos corresponden a la curva binodal para distintas  $\gamma$ .

$\gamma$	$Z_m^{VM}$		$Z_m^{BC}$	
	$x_{min} - x_{max}$	$p_{min} - p_{max}$	$x_{min} - x_{max}$	$p_{min} - p_{max}$
0.0333	0.00029-0.0820	6861.84-12000	0.00019-0.0739	6861.84-12000
0.05	0.00019-0.2298	3631.47-8600	0.00009-0.2174	3500.21-8600
0.1	0.00104-0.29321	1324.32-2900	0.00031-0.3082	1220.29-3000
0.2	0.00238-0.4942	665.31-1460	0.00195-0.3942	608.304-1256
0.25	0.01224-0.3765	604.1247-970	0.01045-0.3241	560.79-1000
0.3	0.03523-0.31223	595.88-720	0.02203-0.2868	566.79-730

Para tener una imagen pictórica de lo que sucede consideremos lo siguiente. Supongamos que a una presión mayor que la crítica, digamos  $p_{rb}$ , tenemos un fluido de esferas monocomponentes pequeñas y añadimos a estas pequeñísimas porciones de esferas grandes. Recordemos que  $x$  representa la fracción molar de las esferas grandes; lo que vemos al principio es que tenemos una sola fase, es decir una mezcla de esferas duras homogénea, como ilustra la siguiente figura

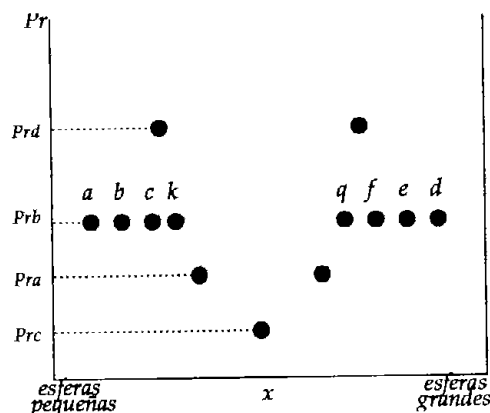


Figura 4.4: Sistema de esferas duras, el extremo izquierdo corresponde a un sistema homogéneo de esferas pequeñas y el derecho a uno de esferas grandes.

Conforme vamos agregando esferas grandes al fluido vamos incrementando la fracción molar  $x$ , los puntos  $a, b, c$  en la figura 4.4, representan la fracción molar después de haber agregado tres porciones de esferas grandes al fluido monocomponente de esferas pequeñas. Tales puntos están fuera de la curva binodal. Finalmente, llegamos a un límite

punto k en el que si agregamos más esferas, el fluido se separa en dos fases, justo pasando la curva binodal.

Lo mismo ocurre si comenzamos del lado derecho de la figura 4.4, tenemos un sistema monocomponente de esferas grandes a las que agregamos porciones de esferas pequeñas, primeramente obtenemos un sistema homogéneo puntos d, e, f. El límite en que tenemos sólo una fase corresponde al punto q. En la región entre k y q coexisten dos fases. Si se hiciera el mismo ejercicio para presiones más altas o bajas pero siempre mayores a la presión crítica  $p_{rc}$  (por ejemplo las indicadas por  $p_{ra}$  y  $p_{rd}$  en la figura 4.4) obtendríamos diferentes límites para los cuales la mezcla se separa en dos fases que son los puntos que se han incluido en estos casos. La curva que une tales puntos es la curva binodal. Por debajo de la presión crítica, solamente hay una fase. La separación de fases predicha por el factor de compresibilidad  $Z_{VM}$  no ocurre para cualquier razón de diámetros. De hecho, para  $\gamma \geq 0.35$  no tenemos segregación. De manera que la separación de fases en este sistema está fuertemente ligada a la diferencia de tamaño de las esferas.

Los resultados obtenidos mediante la ecuación de estado de la mezcla binaria que fue determinada a partir de la ecuación de estado del sistema monocomponente de Baus y Colot que denotamos como  $Z_m^B$ , se muestran en las figura 4.5 y en la tabla 4.5

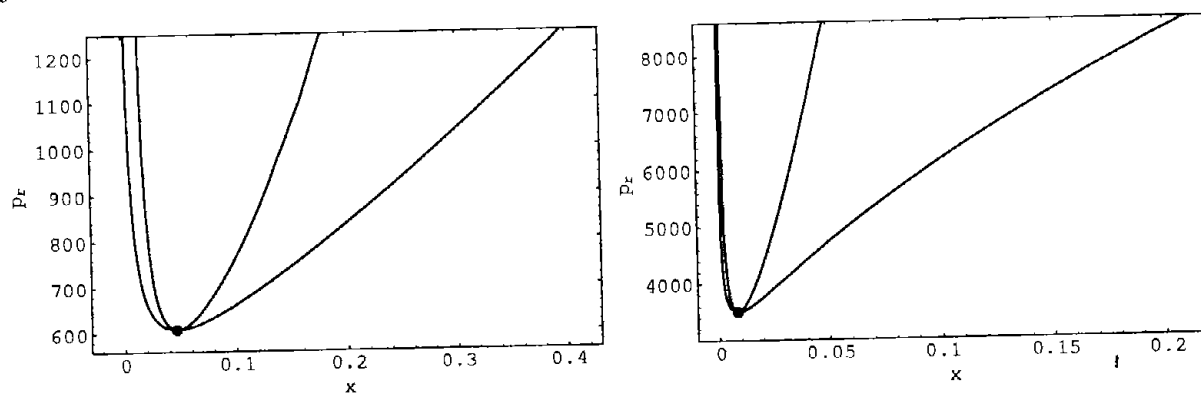


Figura 4.5: Curvas binodal y espinodal y punto crítico consoluta empleando  $Z_{BC}$ . Izquierda: El cociente entre los diámetros  $\gamma = 1/5$ . Derecha: El cociente entre los diámetros  $\gamma = 1/20$ .

Vemos que el comportamiento de la presión y la fracción molar críticas con la razón entre diámetros es muy similar al observado en las gráficas correspondientes a  $Z_{VM}$ , pero los puntos críticos  $(x_c, p_c)$  son diferentes, por lo que las propiedades críticas muestran una dependencia de la ecuación de estado que utilizemos para describir el sistema.

Lo mismo sucede con las regiones de coexistencia. Los datos correspondientes están en la tabla 4.5. Además hay algunas otras diferencias cualitativas. Por ejemplo, mientras el comportamiento de la fracción molar con  $\gamma$  es monótono, no pasa lo mismo con la

Tabla 4.5: Mostramos la posición de los puntos críticos consolutos que presentan las ecuaciones que hemos construido para distintas razones de diámetros.

$\gamma$	$Z_m^{CB}$			$Z_m^{VM}$		
	$p_r^c$	$x_c$	$\eta_c$	$p_r^c$	$x_c$	$\eta_c$
0.0333	6861.84	0.00570	0.83653	6915.46	0.00642	0.89483
0.05	3500.19	0.00816	0.81665	3631.39	0.00946	0.85740
0.1	1220.59	0.01722	0.74119	1324.31	0.02047	0.78017
0.2	608.30	0.04634	0.71087	665.31	0.05407	0.72739
0.25	560.79	0.06685	0.71966	604.17	0.07669	0.72534
0.3	566.70	0.09092	0.73449	595.83	0.10300	0.73089

fracción de empaquetamiento  $\eta$ : primero decrece y después se incrementa. Como en el caso de  $Z_{VM}$ , también aquí la segregación desaparece si  $\gamma \geq 0.35$ .

## Capítulo 5

# Comentarios finales y algunas conclusiones

En este trabajo hemos introducido dos nuevas ecuaciones de estado para una mezcla binaria de esferas duras aditivas  $Z_{VM}$  y  $Z_{BC}$ . Dichas ecuaciones de estado fueron obtenidas mediante el método propuesto por Santos, Yuste y Haro, para determinar los valores de contacto de las funciones de distribución radial de la mezcla a partir de la ecuación de estado de un fluido monocomponente. El criterio para elegir la ecuación de estado del sistema monocomponente (para el cual además de las señaladas se usaron otras como una reciente propuesta por López de Haro y Robles[29]) fue el de precisión respecto a datos de simulación (ecuación de estado de Malijevsky-Veverka) o la incorporación de coeficientes del virial exactos (ecuación de Baus y Colot) y que condujeran a una ecuación de estado para la mezcla que predijera segregación.

La evaluación de la utilidad de las ecuaciones de estado propuestas se llevó a cabo mediante la comparación contra datos de simulación y otros resultados teóricos para el factor de compresibilidad y los coeficientes viriales. Dicha comparación indicó que ambas propuestas son muy precisas con una ligera ventaja para  $Z_{VM}$  y en general mejores que otras ecuaciones de estado conocidas. Con cada una de ellas obtuvimos las curvas binodal y espinodal así como el punto crítico consoluta correspondiente para distintos valores de la razón de tamaños  $\gamma$ .

Es interesante observar que, como ya habían señalado Coussaert y Baus[2], pequeñas diferencias entre los valores que arrojan diversos factores de compresibilidad e incluso respecto a las predicciones que hacen del cuarto y quinto coeficiente del virial pueden producir comportamientos cualitativos tan distintos, desde la ausencia de segregación

(BMCSL) hasta segregación con una gran dispersión en los resultados para las constantes críticas [30]. En nuestro caso, los valores resultantes para la presión y la fracción de empaquetamiento críticas indican que, aún existiendo segregación, ciertamente ésta será metaestable respecto a una transición fluido-sólido, problema que aquí no hemos analizado pero que sería también interesante investigar. Por otra parte, el hecho de que los valores de las constantes críticas y la amplitud de la región de coexistencia e inclusive algunas características cualitativas dependan de la elección de la ecuación de estado, no es satisfactorio.

Por el momento no estamos en condiciones de decir por qué una ecuación predice segregación y otra no. Evidentemente un requisito indispensable cuando uno propone una ecuación de estado para la mezcla de esferas duras es que ésta dé un buen acuerdo con los resultados para el factor de compresibilidad que se obtienen con simulación. Así que no es sorprendente que todas las ecuaciones que hemos mencionado en este trabajo cumplan con este requisito. Por lo tanto esto no sirve como criterio para decidir respecto al problema de segregación. De igual forma, se ha sugerido que el comportamiento de los coeficientes del virial podría estar asociado con la segregación pero, nuevamente, las diferencias entre los valores que se obtienen para los coeficientes del virial que surgen de las distintas ecuaciones, en comparación con los resultados conocidos para los mismos, tampoco permiten discriminar una situación u otra. Finalmente, también se ha apuntado como posibilidad para que una ecuación de estado de mezcla de esferas duras prediga segregación que los valores de contacto de las funciones de distribución radial con las que se construyeron satisfagan los resultados exactos conocidos. No obstante y como hemos ilustrado en este trabajo, tampoco este criterio arroja conclusiones al respecto.

Finalmente, en ausencia de resultados de simulación confiables y dado que todos los otros enfoques en los que se ha encontrado segregación en mezclas binarias de esferas duras involucran algún tipo de aproximación, lo único que se puede concluir es que el problema de si existe segregación líquido-líquido en estos sistemas sigue siendo interesante y se mantiene abierto.



## Apéndice B

La ecuación de la presión para un fluido en general es

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \int_0^\infty r \frac{dV(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (\text{B.1})$$

Para el caso de esferas duras, la derivada del potencial es una función discontinua y vemos que

$$\exp \left\{ -\frac{V(r)}{kT} \right\} = \begin{cases} 0 & r \leq \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

y la derivada del potencial

$$\frac{dV(r)}{dr} = \begin{cases} -\infty & r = \sigma \\ 0 & r \neq \sigma \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

La derivada de  $\exp \{-V(r)/kT\}$  con respecto a  $r$  es

$$\frac{d}{dr} (\exp \{-V(r)/kT\}) = -\frac{1}{kT} \frac{dV(r)}{dr} \exp \{-V(r)/kT\} = \delta(r - \sigma), \quad (\text{B.4})$$

de lo cual se ve fácilmente que

$$\frac{dV(r)}{dr} = -kT \exp \{V(r)/kT\} \delta(r - \sigma). \quad (\text{B.5})$$

Sustituyendo la derivada del potencial en la ecuación (B.1) obtenemos finalmente

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 + \frac{2\pi\rho\sigma^3}{3} g(\sigma). \quad (\text{B.6})$$

De esta ecuación vemos que la ecuación de estado sólo depende de los valores de contacto  $g(\sigma)$ , de la función de distribución radial.

## Apéndice C

Consideremos una mezcla de esferas duras de  $m$  componentes, adicionamos a la mezcla una esfera de radio  $\sigma$ , el potencial químico de exceso esta denotado como  $\mu_\sigma^\infty$ . Si el diámetro de esta esfera crece una cantidad  $\delta\sigma$ , el cambio en el potencial químico es

$$\beta\delta\mu_\sigma^\infty = \beta\delta w_\sigma, \quad (\text{C.1})$$

donde  $\delta w_\sigma$  es el trabajo reversible para expandir la esfera. Este trabajo esta dado por la presión ejercida por otras esferas de la mezcla que se encuentran alrededor de la esferas en cuestión, a una distancia  $d_{i\sigma} = (d_{ii} + \sigma)/2$ , con grosor  $\delta\sigma/2$ . Multiplicando por el volumen del cascaron obtenemos

$$\delta w_\sigma = kT4\pi\rho \sum_{i=1}^m x_i d_{i\sigma}^2 g_{i\sigma}(d_{i\sigma}) \delta\sigma/2, \quad (\text{C.2})$$

donde  $g_{i\sigma}(d_{i\sigma})$  es el valor de contacto de la función de distribución radial, en el límite en que  $\delta\sigma \rightarrow 0$ , tenemos

$$\frac{\partial(\beta\mu_\sigma^\infty)}{\partial\sigma} = 2\pi\rho \sum_{i=1}^m x_i d_{i\sigma}^2 g_{i\sigma}(d_{i\sigma}). \quad (\text{C.3})$$

Cuando la esfera que adicionamos es igual a uno de los componentes de la mezcla, la esfera es indistinguible de las demás y la ecuación anterior toma la siguiente forma

$$\left[ \frac{\partial(\beta\mu_i^\infty)}{\partial\sigma} \right]_{\sigma=d_{ii}} = 2\pi\rho \sum_{j=1}^m x_j d_{ij} g_{ij}(d_{ij}) \quad (\text{C.4})$$

que es la formula (2.6).

## Apéndice E

La condición mostrada en (2.13), puede verse de la siguiente forma. Supongamos que  $i = 1$  y  $\sigma_2 \rightarrow 0$ . La ecuación de estado para las  $N_2$  partículas puntuales en un volumen

$$V - N_1\pi\sigma_1^3/6 = V - x_1N\pi\sigma_1^3/6, \quad (\text{E.1})$$

es decir el volumen total menos el ocupado por las esferas de diámetro  $\sigma_1$ , es la siguiente

$$\frac{p(V - x_1N\pi\sigma_1^3/6)}{N_2kT} = 1, \quad (\text{E.2})$$

esto es

$$Z_2 = \frac{pV}{N_2kT} = \frac{1}{1 - \eta_1}, \quad (\text{E.3})$$

donde  $\eta_1 = \pi N_1\sigma_1^3/6V$ , la cual coincide con  $\eta$ . Para un fluido de esferas duras el factor de compresibilidad puede ser escrito como

$$Z = 1 + B(\eta)\eta g(\sigma), \quad (\text{E.4})$$

donde  $B(\eta)$  es el segundo coeficiente del virial, que en este caso es 1, despejando  $g(\sigma)$  de la expresión anterior y utilizando la ecuación (E.3) obtenemos la ecuación (2.13), que queremos mostrar.

## Bibliografía

- [1] T. Boublik, I.Ñezbeda, and K. Hiavatý. *Statistical Thermodynamics of simple liquids and their mixtures*. Elsevier scientific publishing company, 1980.
- [2] T. Coussaert and M. Baus. *J. Chem. Phys.*, **109**, 6012 (1998).
- [3] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper and Row, 1976.
- [4] M. Baus and J. L. Colot. *Phys. Rev. A*, **36**, 3912 (1987).
- [5] N. F. Carnahan and K. E. Starling. *App. Surf. Sci.*, **51**, 635 (1969).
- [6] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland Jr. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1535 (1971).
- [7] Claude Garrod. *Statistical Mechanics and Thermodynamics*. Oxford University Press, 1995.
- [8] W. W. Wood and J. D. Jacobson. *J. Chem. Phys.*, **27**, 1957 (1957).
- [9] A. D. Dinsmore, A. G. Yodh, and D. J. Pine. *Phys. Rev. E*, **52**, 4045 (1995).
- [10] T. Coussaert and M. Baus. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1881 (1997).
- [11] J. L. Lebowitz and J. S. Rowlinson. *J. Chem. Phys.*, **41**, 133 (1964).
- [12] T. Biben and J. P. Hansen. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2215 (1991).
- [13] A. Santos, S. B. Yuste, and M. López de Haro. *J. Chem. Phys.*, **117**, 5785 (2002).
- [14] D. Viduna and W. R. Smith. *J. Chem. Phys.*, **117**, 1214 (2002).
- [15] W. R. Smith and S. Labík. *Mol. Phys.*, **80**, 1561 (1933).
- [16] H. Reiss and H. L. Frisch. *J. Chem. Phys.*, **31**, 369 (1959).

- [17] D. Henderson, A. Malijevsky, S. Labík, and K. Y. Chan. *Mol. Phys.*, **87**, 273 (1996).
- [18] J. L. Lebowitz. *Phys. Rev. A*, **133**, 895 (1964).
- [19] E. W. Grundke and D. Henderson. *Mol. Phys.*, **24**, 269 (1972).
- [20] J. L. Lebowitz, E. Helfand, and E. Praestgaard. *J. Chem. Phys.*, **43**, 774 (1965).
- [21] C. Barrio and J. R. Solana. *J. Chem. Phys.*, **119**, 3826 (2003).
- [22] E. Z. Hamad. *J. Chem. Phys.*, **101**, 10195 (1994).
- [23] N. M. Tukur, E. Z. Hamad, and G. A. Mansoori. *J. Chem. Phys.*, **110**, 3463 (1999).
- [24] A. Malijevsky and J. Veverka. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4267 (1999).
- [25] R. Van Roij and B. Mulder. *Phys. Rev. E*, **59**, 5744 (1999).
- [26] A. Barosová, A. Malijevsky, S. Labik S., and W. R. Smith. *Molec. Phys.*, **87**, 423 (1996).
- [27] E. Z. Hamad. *J. Chem. Phys.*, **103**, 3733 (1995).
- [28] C. Barrio and J. R. Solana. *Molec. Phys.*, **97**, 797 (1999).
- [29] M. Robles and M. López de Haro. *Europhys. Lett.*, **62**, 56 (2003).
- [30] M. López de Haro and C. F. Tejero. *J. Chem. Phys.*, **121**, 6918 (2004).

## Capítulo 5

# Comentarios finales y algunas conclusiones

En este trabajo hemos introducido dos nuevas ecuaciones de estado para una mezcla binaria de esferas duras aditivas  $Z_{VM}$  y  $Z_{BC}$ . Dichas ecuaciones de estado fueron obtenidas mediante el método propuesto por Santos, Yuste y Haro, para determinar los valores de contacto de las funciones de distribución radial de la mezcla a partir de la ecuación de estado de un fluido monocomponente. El criterio para elegir la ecuación de estado del sistema monocomponente (para el cual además de las señaladas se usaron otras como una reciente propuesta por López de Haro y Robles[29]) fue el de precisión respecto a datos de simulación (ecuación de estado de Malijevsky-Veverka) o la incorporación de coeficientes del virial exactos (ecuación de Baus y Colot) y que condujeran a una ecuación de estado para la mezcla que predijera segregación.

La evaluación de la utilidad de las ecuaciones de estado propuestas se llevó a cabo mediante la comparación contra datos de simulación y otros resultados teóricos para el factor de compresibilidad y los coeficientes viriales. Dicha comparación indicó que ambas propuestas son muy precisas con una ligera ventaja para  $Z_{VM}$  y en general mejores que otras ecuaciones de estado conocidas. Con cada una de ellas obtuvimos las curvas binodal y espinodal así como el punto crítico consoluta correspondiente para distintos valores de la razón de tamaños  $\gamma$ .

Es interesante observar que, como ya habían señalado Coussaert y Baus[2], pequeñas diferencias entre los valores que arrojan diversos factores de compresibilidad e incluso respecto a las predicciones que hacen del cuarto y quinto coeficiente del virial pueden producir comportamientos cualitativos tan distintos, desde la ausencia de segregación

(BMCSL) hasta segregación con una gran dispersión en los resultados para las constantes críticas [30]. En nuestro caso, los valores resultantes para la presión y la fracción de empaquetamiento críticas indican que, aún existiendo segregación, ciertamente ésta será metaestable respecto a una transición fluido-sólido, problema que aquí no hemos analizado pero que sería también interesante investigar. Por otra parte, el hecho de que los valores de las constantes críticas y la amplitud de la región de coexistencia e inclusive algunas características cualitativas dependan de la elección de la ecuación de estado, no es satisfactorio.

Por el momento no estamos en condiciones de decir por qué una ecuación predice segregación y otra no. Evidentemente un requisito indispensable cuando uno propone una ecuación de estado para la mezcla de esferas duras es que ésta dé un buen acuerdo con los resultados para el factor de compresibilidad que se obtienen con simulación. Así que no es sorprendente que todas las ecuaciones que hemos mencionado en este trabajo cumplan con este requisito. Por lo tanto esto no sirve como criterio para decidir respecto al problema de segregación. De igual forma, se ha sugerido que el comportamiento de los coeficientes del virial podría estar asociado con la segregación pero, nuevamente, las diferencias entre los valores que se obtienen para los coeficientes del virial que surgen de las distintas ecuaciones, en comparación con los resultados conocidos para los mismos, tampoco permiten discriminar una situación u otra. Finalmente, también se ha apuntado como posibilidad para que una ecuación de estado de mezcla de esferas duras prediga segregación que los valores de contacto de las funciones de distribución radial con las que se construyeron satisfagan los resultados exactos conocidos. No obstante y como hemos ilustrado en este trabajo, tampoco este criterio arroja conclusiones al respecto.

Finalmente, en ausencia de resultados de simulación confiables y dado que todos los otros enfoques en los que se ha encontrado segregación en mezclas binarias de esferas duras involucran algún tipo de aproximación, lo único que se puede concluir es que el problema de si existe segregación líquido-líquido en estos sistemas sigue siendo interesante y se mantiene abierto.

## Apéndice A

La función de partición  $z$  en general depende del número de partículas  $N_a \dots N_r$ , del volumen  $V$  y de la temperatura  $T$ . Mostraré que  $z$  para el caso de esferas duras es independiente de  $T$ . La función de partición tiene la siguiente forma

$$z = \int \dots \int \exp\{-V(r)/kT\} dr_1 \dots dr_N, \quad (\text{A.1})$$

diferenciando con respecto a  $T$  tenemos

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{kT^2} \int \dots \int V(r) \exp\{-V(r)/kT\} dr_1 \dots dr_N. \quad (\text{A.2})$$

El potencial de esfera dura puede tener sólo dos valores 0 o  $\infty$ , cuando  $V(r) = 0$ , es claro que  $V(r) \exp\{-V(r)/kT\} = 0$ .

Cuando  $V(r) = \infty$  también  $V(r) \exp\{-V(r)/kT\} = 0$ , ya que el término exponencial tiende a cero más rápido que  $V(r) \rightarrow \infty$ , veamos lo siguiente

$$\frac{V(r)}{\exp\{-V(r)/kT\}} = \frac{V(r)}{1 + \frac{V(r)}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{V(r)}{kT}\right)^2 + \dots} = \frac{1}{\frac{1}{V(r)} + \frac{1}{kT} + \frac{1}{2} \frac{V(r)}{k^2 T^2}}. \quad (\text{A.3})$$

De esta última expresión vemos que el término  $V(r) \exp\{-V(r)/kT\} = 0$ , por tanto  $z$  es independiente de la temperatura.



## Apéndice B

La ecuación de la presión para un fluido en general es

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \int_0^\infty r \frac{dV(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (\text{B.1})$$

Para el caso de esferas duras, la derivada del potencial es una función discontinua y vemos que

$$\exp \left\{ -\frac{V(r)}{kT} \right\} = \begin{cases} 0 & r \leq \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

y la derivada del potencial

$$\frac{dV(r)}{dr} = \begin{cases} -\infty & r = \sigma \\ 0 & r \neq \sigma \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

La derivada de  $\exp \{-V(r)/kT\}$  con respecto a  $r$  es

$$\frac{d}{dr} (\exp \{-V(r)/kT\}) = -\frac{1}{kT} \frac{dV(r)}{dr} \exp \{-V(r)/kT\} = \delta(r - \sigma), \quad (\text{B.4})$$

de lo cual se ve fácilmente que

$$\frac{dV(r)}{dr} = -kT \exp \{V(r)/kT\} \delta(r - \sigma). \quad (\text{B.5})$$

Sustituyendo la derivada del potencial en la ecuación (B.1) obtenemos finalmente

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 + \frac{2\pi \rho \sigma^3}{3} g(\sigma). \quad (\text{B.6})$$

De esta ecuación vemos que la ecuación de estado sólo depende de los valores de contacto  $g(\sigma)$ , de la función de distribución radial.

## Apéndice C

Consideremos una mezcla de esferas duras de  $m$  componentes, adicionamos a la mezcla una esfera de radio  $\sigma$ , el potencial químico de exceso esta denotado como  $\mu_\sigma^\infty$ . Si el diámetro de esta esfera crece una cantidad  $\delta\sigma$ , el cambio en el potencial químico es

$$\beta\delta\mu_\sigma^\infty = \beta\delta w_\sigma, \quad (\text{C.1})$$

donde  $\delta w_\sigma$  es el trabajo reversible para expandir la esfera. Este trabajo esta dado por la presión ejercida por otras esferas de la mezcla que se encuentran alrededor de la esferas en cuestión, a una distancia  $d_{i\sigma} = (d_{ii} + \sigma)/2$ , con grosor  $\delta\sigma/2$ . Multiplicando por el volumen del cascaron obtenemos

$$\delta w_\sigma = kT4\pi\rho \sum_{i=1}^m x_i d_{i\sigma}^2 g_{i\sigma}(d_{i\sigma}) \delta\sigma/2, \quad (\text{C.2})$$

donde  $g_{i\sigma}(d_{i\sigma})$  es el valor de contacto de la función de distribución radial, en el límite en que  $\delta\sigma \rightarrow 0$ , tenemos

$$\frac{\partial(\beta\mu_\sigma^\infty)}{\partial\sigma} = 2\pi\rho \sum_{i=1}^m x_i d_{i\sigma}^2 g_{i\sigma}(d_{i\sigma}). \quad (\text{C.3})$$

Cuando la esfera que adicionamos es igual a uno de los componentes de la mezcla, la esfera es indistinguible de las demás y la ecuación anterior toma la siguiente forma

$$\left[ \frac{\partial(\beta\mu_i^\infty)}{\partial\sigma} \right]_{\sigma=d_{ii}} = 2\pi\rho \sum_{j=1}^m x_j d_{ij} g_{ij}(d_{ij}) \quad (\text{C.4})$$

que es la formula (2.6).

## Apéndice D

Consideremos que tenemos un fluido de esferas duras de  $m$  componentes, con diámetros  $\sigma_i$ , la interacción entre tales es por medio del potencial de esferas duras únicamente. Consideremos el trabajo  $\beta\mu_{m+1}^{e\infty}(\sigma, \sigma_i, \rho_i)$  para insertar en alguna posición del fluido una esfera de diámetro  $\sigma$ . Esto significa que una partícula  $i$  pueda estar tan cerca de la que insertamos como  $(\sigma + \sigma_i)/2$ . Consideremos primero el caso en que  $\sigma$  es muy grande en comparación con los diámetros de las esferas del fluido. Un término importante en el trabajo  $\beta\mu_{m+1}^{e\infty}$  es el de presión volumétrica ejercida por las partículas del fluido, que tiene la forma

$$\frac{4}{3}\pi p \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3, \quad (\text{D.1})$$

donde  $p$  es la presión del fluido. Además consideraciones termodinámicas sobre tensión superficial sugieren que para  $\sigma$  grande, el trabajo realizado debe contener términos proporcionales al área superficial y el diámetro de la esfera, es decir términos que vayan como el diámetro y el cuadrado de este.

Para  $\sigma$  pequeño en comparación con el diámetro de las esferas, podemos hacer una expansión en serie de Taylor en  $\sigma$  de  $\beta\mu_{m+1}^{e\infty}(\sigma, \sigma_i, \rho_i)$ , de la serie podemos determinar los primeros tres términos de la continuidad del potencial químico y de sus primeras derivadas alrededor de  $\sigma = 0$ .

De manera que una aproximación básica al trabajo de insertar una esfera en un fluido de esferas, propuesto por Reiss, Frish y Lebowitz, esta dado por un polinomio cúbico con tres coeficientes determinados por  $\beta\mu_{m+1}^{e\infty}(\sigma, \sigma_i, \rho_i)$  cerca de  $\sigma = 0$ .

## Apéndice E

La condición mostrada en (2.13), puede verse de la siguiente forma. Supongamos que  $i = 1$  y  $\sigma_2 \rightarrow 0$ . La ecuación de estado para las  $N_2$  partículas puntuales en un volumen

$$V - N_1\pi\sigma_1^3/6 = V - x_1N\pi\sigma_1^3/6, \quad (\text{E.1})$$

es decir el volumen total menos el ocupado por las esferas de diámetro  $\sigma_1$ , es la siguiente

$$\frac{p(V - x_1N\pi\sigma_1^3/6)}{N_2kT} = 1, \quad (\text{E.2})$$

esto es

$$Z_2 = \frac{pV}{N_2kT} = \frac{1}{1 - \eta_1}, \quad (\text{E.3})$$

donde  $\eta_1 = \pi N_1\sigma_1^3/6V$ , la cual coincide con  $\eta$ . Para un fluido de esferas duras el factor de compresibilidad puede ser escrito como

$$Z = 1 + B(\eta)\eta g(\sigma), \quad (\text{E.4})$$

donde  $B(\eta)$  es el segundo coeficiente del virial, que en este caso es 1, despejando  $g(\sigma)$  de la expresión anterior y utilizando la ecuación (E.3) obtenemos la ecuación (2.13), que queremos mostrar.

## Bibliografía

- [1] T. Boublik, I.Ñezbeda, and K. Hiavatý. *Statistical Thermodynamics of simple liquids and their mixtures*. Elsevier scientific publishing company, 1980.
- [2] T. Coussaert and M. Baus. *J. Chem. Phys.*, **109**, 6012 (1998).
- [3] Donald A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper and Row, 1976.
- [4] M. Baus and J. L. Colot. *Phys. Rev. A*, **36**, 3912 (1987).
- [5] N. F. Carnahan and K. E. Starling. *App. Surf. Sci.*, **51**, 635 (1969).
- [6] G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland Jr. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1535 (1971).
- [7] Claude Garrod. *Statistical Mechanics and Thermodynamics*. Oxford University Press, 1995.
- [8] W. W. Wood and J. D. Jacobson. *J. Chem. Phys.*, **27**, 1957 (1957).
- [9] A. D. Dinsmore, A. G. Yodh, and D. J. Pine. *Phys. Rev. E*, **52**, 4045 (1995).
- [10] T. Coussaert and M. Baus. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1881 (1997).
- [11] J. L. Lebowitz and J. S. Rowlinson. *J. Chem. Phys.*, **41**, 133 (1964).
- [12] T. Biben and J. P. Hansen. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2215 (1991).
- [13] A. Santos, S. B. Yuste, and M. López de Haro. *J. Chem. Phys.*, **117**, 5785 (2002).
- [14] D. Viduna and W. R. Smith. *J. Chem. Phys.*, **117**, 1214 (2002).
- [15] W. R. Smith and S. Labík. *Mol. Phys.*, **80**, 1561 (1993).
- [16] H. Reiss and H. L. Frisch. *J. Chem. Phys.*, **31**, 369 (1959).

- [17] D. Henderson, A. Malijevsky, S. Labík, and K. Y. Chan. *Mol. Phys.*, **87**, 273 (1996).
- [18] J. L. Lebowitz. *Phys. Rev. A*, **133**, 895 (1964).
- [19] E. W. Grundke and D. Henderson. *Mol. Phys.*, **24**, 269 (1972).
- [20] J. L. Lebowitz, E. Helfand, and E. Praestgaard. *J. Chem. Phys.*, **43**, 774 (1965).
- [21] C. Barrio and J. R. Solana. *J. Chem. Phys.*, **119**, 3826 (2003).
- [22] E. Z. Hamad. *J. Chem. Phys.*, **101**, 10195 (1994).
- [23] N. M. Tukur, E. Z. Hamad, and G. A. Mansoori. *J. Chem. Phys.*, **110**, 3463 (1999).
- [24] A. Malijevsky and J. Veverka. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 4267 (1999).
- [25] R. Van Roij and B. Mulder. *Phys. Rev. E*, **59**, 5744 (1999).
- [26] A. Barosová, A. Malijevsky, S. Labik S., and W. R. Smith. *Molec. Phys.*, **87**, 423 (1996).
- [27] E. Z. Hamad. *J. Chem. Phys.*, **103**, 3733 (1995).
- [28] C. Barrio and J. R. Solana. *Molec. Phys.*, **97**, 797 (1999).
- [29] M. Robles and M. López de Haro. *Europhys. Lett.*, **62**, 56 (2003).
- [30] M. López de Haro and C. F. Tejero. *J. Chem. Phys.*, **121**, 6918 (2004).