### UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE HONDURAS EN EL VALLE DE SULA UNAH-VS



### CÁLCULO DEL SEGUNDO Y TERCER COEFICIENTE DEL VIRIAL CON EL POTENCIAL DE LENNARD JONES

### TESIS PRESENTADA POR: MARCO ANTONIO REYES PAGOADA

### ASESOR: MSc. ALEJANDRO GALO ROLDAN

### EN OPCIÓN AL TITULO DE MÁSTER EN FÍSICA

# SAN PEDRO SULA, CORTÉS JUNIO 2015

#### AUTORIDADES DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE HONDURAS

### JUNTA DE DIRECCIÓN UNIVERSITARIA:

MSC. ALEYDA LIZETH ROMERO ESCOBAR LIC. MANUEL TORRES RUBI ABOG. MARTA ARGUIJO BERTRAND MSC. MELBA BALTODANO MOLINA LIC. JUAN CARLOS RAMIREZ DR. VALERIO GUTIERREZ LOPEZ SR. RAMÓN ANTONIO ROMERO

RECTORÍA UNAH: LICDA. JULIETA CASTELLANOS

VICERECTORÍA ACADÉMICA UNAH: DRA. RUTILIA CALDERÓN PADILLA

VICERECTORÍA ASUNTOS ESTUDIANTILES UNAH: ABOG. AYAX LEMPIRA IRIAS CUELLO

VICERECTORÍA RELACIONES INTERNACIONALES UNAH: MSC. JULIO CESAR RAUDALES TORRES

SECRETARIA GENERAL UNAH: ABOG. ENMA VIRGINIA RIVERA

DECANO FACULTAD DE CIENCIAS DR. NABIL KAWAS

DIRECTOR UNAH-VS: DR. FRANCISCO JOSE HERRERA

SECRETARIA UNAH-VS: DRA. JESSICA SÁNCHEZ Dedicada: A mis padres, mi esposa e hijos

Agradecimientos:

Gracias al Dr. Armando Euceda por hacer realidad la maestría en Física en UNAH-VS y sus enseñanzas amenas y muy didácticas.
Gracias al profesor Alejandro Galo por su amistad y enseñanzas, extraordinario profesional.
A mi estimada amiga Brenda Hulse, por concretar junto al Dr. Euceda, la maestría en San Pedro Sula
Muy agradecido con todos los profesores que tuvimos a lo largo de la maestría.

1					
Т	-	コ	•	~	~
L	II	u		C	е
_			_	_	_

1.	Resumen	9
2.	Objetivos	10
3.	Introducción	11
4.	Marco Teórico4.1. Función de partición4.2. Los modelos de potencial4.3. Gases reales4.4. Desarrollo clásico en cúmulos4.5. Coeficientes del virial en el limite clásico.4.6. Cálculo analítico de algunos coeficientes viriales utilizando potenciales clásicos4.7. Potencial de Lennard-Jones4.8. Propiedades de los gases en términos de los coeficientes viriales4.10. Estados correspondientes	<b>12</b> 12 15 21 26 31 34 40 42 50 52
5.	Alcances y definición del Problema	56
6.	Metodología         6.1.       Integración numérica	<b>57</b> 57 59 60 62 62 63 64
7.	Desarrollo del tema7.1. Argón7.1.1. Tablas y ajuste de funciones de $B_2$ 7.1.2. Tablas y ajuste de funciones de $B_3$ 7.1.3. Aplicaciones de la ecuación de estado7.2. Dióxido de Carbono7.2.1. Tablas y ajuste de funciones de $B_2$ 7.2.2. Tablas y ajuste de funciones de $B_3$ 7.3. Metano7.3.1. Tablas y ajuste de funciones de $B_2$ 7.3.2. Tablas y ajuste de funciones de $B_2$ 7.3.4. Comparación de $B_2$ calculado con tres potenciales diferentes7.4. Comparación de $B_2$ y $B_3$ reducidos	<ul> <li>69</li> <li>70</li> <li>70</li> <li>76</li> <li>81</li> <li>89</li> <li>94</li> <li>99</li> <li>99</li> <li>103</li> <li>108</li> </ul>

9.	9. Anexos		
	9.1.	Expansión de la ecuación de estado virial en función de la presión	. 113
	9.2.	Expansión virial de algunas ecuaciones de estado	114
	9.3.	Calculo de $B_3$ para esferas duras, usando el método de traslape $\ldots \ldots \ldots \ldots$	. 116
	9.4.	Calculo de $B_3$ con LJ utilizando el volumen de traslape de dos moléculas $\ldots \ldots$	118
	9.5.	Corrección cuántica del segundo coeficiente virial	121
	9.6.	Algunos de los programas utilizados	124
	9.7.	Applets adicionales	138
10	.Refe	erencias	143

# Índice de cuadros

1.	Parámetros del potencial de Kihara con núcleo esférico[21]	21
2. 3.	Paramètros del potencial LJ calculados a partir de datos experimentales de $B_2$ Constantes críticas y constantes reducidas de los parámetros del potencial de Lennard-	41
	Jones [16]	54
4.	Segundo Coeficiente Virial del Argón, experimental y teórico en función de la tem-	
_	peratura y temperatura reducida, parte I	70
5.	Segundo Coeficiente Virial del Argón, experimental y teórico en función de la tem-	71
6.	$B_2$ teórico y $B_2$ con corrección cuántica en términos de la temperatura y temperatura	11
	reducida para el Argón	73
7.	$B_3$ experimental y $B_3$ calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y	
	temperatura reducida para el Argón, parte I	77
8.	$B_3$ experimental y $B_3$ calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y	
	temperatura reducida para el Argón, parte II	78
9.	Calores específicos molares a $25^{\circ}C$ y 1 atm, $C/(J/mol.K)$ [3]	82
10.	Datos experimentales del Argón, volumen molar versus presión [42]	84
11.	Transformación de los datos experimentales del Argón	84
12.	Datos experimentales de la isoterma 247K para el Argón [39]	86
13.	Segundo coeficiente virial del Dióxido de carbono, experimental y teórico en función	
	de la temperatura y temperatura reducida	90
14.	$B_2$ teórico y $B_2$ con corrección cuántica en términos de la temperatura y temperatura	
	reducida para el $CO_2$	94
15.	$B_3$ experimental y $B_3$ calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y	
	temperatura reducida para el Dióxido del Carbono	95
16.	Segundo coeficiente virial del Metano, experimental y teórico en función de la tem-	
	peratura y temperatura reducida	99
17.	Segundo coeficiente virial del Metano, experimental y teórico en función de la tem-	
	peratura y temperatura reducida	100
18.	$B_3$ experimental y $B_3$ calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y	
	temperatura reducida para el metano, parte I	104
19.	$B_3$ experimental y $B_3$ calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y	
	temperatura reducida para el metano, parte II	105
20.	Valores experimentales de P, $V_m$ , $Z_{experimental}$ y Z calculado con la ecuación del virial,	100
01	para el metano con $T=200K$	108
21.	Coefficientes de la expansión en serie $(97), [21] \dots \dots$	120
22.	Contribución de varios términos cuánticos al segundo coeficiente virial, [16]	124

# Índice de figuras

1.	(a) Potencial de esfera dura, (b) Potencial de pozo cuadrado, (c) potencial triangular	
	v (d) potencial de Lennard-Jones [8]	19
2.	Gráfico de cúmulos con diez partículas [25]	27
3.	Cúmulos sin partículas conectadas [25]	27
4.	Cúmulos con una línea de conexión $\begin{bmatrix} 25 \end{bmatrix}$	27
5.	Gráfico de cúmulos con N=14, $[43]$	27
6.	Gráfico pV para un gas no ideal con isotermas con temperaturas mayores y menores	
	que la crítica [19] $\ldots$	51
7.	Particiones o paneles para calcular numéricamente la integral $f(x)$ [22]	59
8.	Condiciones de frontera periódicas. Los círculos llenos representan posiciones inicia-	
	les de los átomos y los círculos vacíos sus posiciones después de desplazarse [41].	67
9.	Gráfica de $B_2$ experimental y el ajustado con mínimos cuadrados ponderados para	
	el Argón	71
10.	$B_2$ experimental y teórico ajustado versus la temperatura, para el Argón $\ldots$	72
11.	$B_2$ teórico ajustado con barras de errores experimentales para el Argón $\ldots \ldots \ldots$	73
12.	$B_2$ reducido para el Argón en función de la temperatura reducida $\ldots$	74
13.	$B_3$ experimental con barras de error experimental versus temperatura en Kelvin $\ldots$	79
14.	$B_3$ experimental y $B_3$ calculado con el potencial de LJ versus temperatura $\ldots$	79
15.	$B_{3red}$ calculado con LJ y su ecuación ajustada versus temperatura reducida	80
16.	Los valores experimentales y calculados para el Argón. Las líneas continuas incluyen	
	la corrección de no aditividad de Axilrod-Teller. Las líneas discontinuas muestran	
	los valores calculados suponiendo aditividad. Los círculos representan los datos ex-	
	perimentales $[1]$	81
17.	Ajuste por mínimos cuadrados de los datos $V_m - p$ experimentales del Argón	85
18.	Factor de compresibilidad vr presión para la isoterma 247K del Argón	86
19.	Gráficas de propiedades termodinámicas en base a $B_2$	87
20.	$B_2$ experimental del Dióxido de carbono junto a la ecuación ajustada versus tem-	
	peratura	91
21.	$B_2$ experimental y $B_2$ calculado con LJ del Dióxido de Carbono versus temperatura	91
22.	$B_2$ calculado con LJ para el $CO_2$ y barras de error experimental versus temperatura	92
23.	$B_2$ reducido para el $CO_2$ versus temperatura reducida	93
24.	$B_3$ experimental del Dióxido de Carbono versus temperatura	96
25.	$B_3$ experimental y $B_3$ calculado con el potencial de LJ para el $CO_2$	96
26.	$B_3$ reducido calculado el potencial de LJ y gráfica de su respectiva ecuación ajustada	~ -
~ -	para el $CO_2$	97
27.	$B_3$ reducido, experimental y ajustado para el $CO_2$	98
28.	Gráfica de los datos experimentales del metano $B_2$ en $cm^3/mol$ versus temperatura	100
29.	$B_2$ experimental y calculado con LJ para el metano	101
30.	Gráfica de $B_2$ calculado con LJ y su ecuación ajustada con mínimos cuadrados	102
31.	Gráfica de la ecuación ajustada de $B_2$ reducido junto con $B_{2red}$ calculados con LJ .	102
32.	$B_2$ experimental y ecuación ajustada del metano vrs temperatura $\ldots$	103
33. ⊇₄	$B_3$ experimental y calculado con LJ para el metano	106
34. 25	$B_3$ experimental con barras de error del metano	105
<u>ა</u> ე.	$B_3$ reducido versus temperatura reducida calculado con LJ y su ecuación ajustada .	107
30.	Comparación de $Z_{experimental}$ y Z calculado con la ecuación virial, para el metano	100
	$\operatorname{con} 1 = 200 \mathrm{K}$	108

37.	Comparación de $B_2$ calculado con tres potenciales diferentes y los valores experi-
	mentales
38.	Menu de los applets
39.	Pantalla del applet que calcula $B_2$
40.	Pantalla del applet que calcula $B_3$
41.	Dominio de integración para calcular $B_3$ con traslape de esferas duras [31] 117
42.	Dominio de integración para calcular $B_3$ , [21]
43.	Applet que estudia el potencial de Lennard-Jones
44.	Applet de la simulación de dinámica molecular
45.	Pantalla inicial para el applet de equilibrio térmico
46.	Segunda pantalla para el applet de equilibrio térmico
47.	Pantalla del Applet LJ-2D-Molecular Dynamics
48.	Pantalla del applet LJ-2D Metropolis
49.	Pantalla del applet Medidas de temperatura

# 1. Resumen

En este trabajo se modela la ecuación de estado virial utilizando el potencial de Lennard Jones, usando el enfoque clásico, ya que los gases que se consideraron en este estudio tienen una longitud de onda térmica menor que el diámetro de colisión ( $\Lambda < \sigma$ ) así el efecto cuántico es despreciable. Está ecuación de estado es una ecuación en serie de potencias que puede estar en términos de la densidad numérica, volumen especifico o la presión, nuestra ecuación se trunco hasta el tercer término.

La ecuación de estado virial esta fundamentada en la mecánica estadística, por medio de esta ciencia estudiamos las interacciones entre las partículas, esto requiere de una energía potencial, con la cuál planteamos la función de partición correspondiente y con está se realiza el desarrollo en cúmulos de Mayer. Cada término de la serie tiene un coeficiente al cual se le llama coeficiente del virial, estos coeficientes dependen de la temperatura.

Se calcularon el segundo y tercer coeficiente virial con el potencial de Lennard Jones utilizando métodos numéricos, y estos se compararon con los coeficientes experimentales que están disponibles en la literatura científica. El calculo del segundo coeficiente del virial es sumamente parecido a los datos experimentales de hecho esta dentro del error experimental reportado en los datos experimentales [26], el tercer coeficiente del virial calculado con el potencial de Lennard-Jones si difiere significativamente de los valores experimentales.

Con los coeficientes viriales podemos predecir muchas propiedades termodinámicas de los gases, en nuestro caso calculamos temperatura y volumen crítico para varios gases puros, mediante el segundo coeficiente del virial. Para el Argón los errores porcentuales son de 5 % para la temperatura y de 12 % para el volumen, estos cálculos se realizaron con la ecuación de McGlashan y Potter, se utilizo sólo el segundo coeficiente del virial con el potencial de Lennard-Jones ya que este es bien pronosticado. Además el segundo coeficiente virial obtenido con el potencial de Lennard-Jones se compara con otros potenciales en forma gráfica y los datos experimentales lo cual deja en evidencia que el mejor ajuste se obtiene con el potencial de Lennard-Jones, eso si con los potenciales seleccionados, finalmente se desarrollaron applets que calculan  $B_2$  y  $B_3$ .

# 2. Objetivos

Objetivo General

Calcular el segundo y tercer coeficiente virial de algunos gases puros utilizando el potencial de Lennard-Jones.

Objetivos específicos:

- 1. Calcular el segundo coeficiente del virial con el potencial de Lennard Jones utilizando métodos numéricos.
- 2. Comparar  $B_2$  calculado con Lennard Jones con otros potenciales.
- 3. Obtener ecuaciones ajustadas para datos experimentales y calculados con el potencial de Lennard Jones para  $B_2$ .
- 4. Calcular el tercer coeficiente del virial con el potencial de Lennard Jones utilizando métodos numéricos.
- 5. Obtener ecuaciones ajustadas para datos experimentales y calculados con el potencial de Lennard Jones para  $B_3$ .
- 6. Calcular algunas propiedades críticas para alguno gases puros, utilizando los coeficientes viriales.
- 7. Desarrollar applets que calculen el segundo y tercer coeficiente virial.

# 3. Introducción

El objeto de estudio de esta tesis son los gases reales, el cuál se puede enfocar en forma clásica o cuántica, ambos enfoques pueden arrojar resultados correctos dependiendo de la longitud de onda térmica  $\Lambda$  y del potencial molecular que se utilice. En mi caso voy a trabajar con el enfoque clásico ya que los gases considerados en este trabajo cumplen que  $\Lambda < \sigma$ , donde  $\sigma$  es el diámetro de colisión y así los efectos cuánticos son despreciables.

Las propiedades de un gas se pueden determinar de dos maneras, por medio de tablas de datos experimentales existentes, donde las mediciones se realizan en forma directa, o indirectamente a través de ecuaciones de estado, ya sean estas empíricas o teóricas.

Las ecuaciones de estado describen al gas o fluido por las relaciones entre cantidades termodinámicas tales como:presión, densidad,energía interna,entropía, etc. En la práctica modelos diferentes de ecuaciones de estado se usan para aplicaciones diferentes y no hay modelos generales ajustables para todas las aplicaciones.

Una ecuación de estado eficiente requiere una generalidad en los modelos de los potenciales moleculares.

La ecuación de estado de un gas ideal se aplica bastante bien a los gases reales en densidades suficientemente bajas. Pero no se les aplica exactamente en cualquier densidad y su desviación es cada vez mayor al aumentar la densidad.

Un método muy útil para describir los gases reales es la expansión virial:

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + B_4 \rho^4 + \dots$$
(1)

Donde  $B_2, B_3, \ldots, B_n$  son los denominados coeficientes viriales, son funciones de la temperatura y se vuelven cada vez más pequeños al avanzar la serie, $\rho$  es la densidad numérica, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en Kelvin. Claro que, en densidades molares pequeñas  $(n/V \rightarrow 0)$ , la ecuación anterior se reduce a la ley del gas ideal. Así debe ser con todas las ecuaciones de estado de los gases.

El coeficiente  $B_2$  se obtiene al considerar que las moléculas colisionan sólo por pares;  $B_3$  da cuenta de las interacciones simultáneas entre ternas de moléculas y así sucesivamente para los demás coeficientes. Cuando estamos interesados en estudiar las interacciones en pares es suficiente con estudiar la región del gas diluido, truncando la serie virial hasta el segundo término; con ello las relaciones entre las cantidades macroscópicas y las microscópicas está dada por el segundo coeficiente virial. Los coeficientes viriales son muy útiles para estudiar las propiedades termodinámicas y transiciones de fase [38].

La ecuación de estado virial tiene una fundamentación teórica rigurosa de la mecánica estadística, que provee relaciones entre los coeficientes viriales y las interacciones entre las moléculas mediante el potencial intermolecular, en mi caso voy a utilizar el potencial de Lennard-Jones para calcular los coeficientes viriales, los cuales voy a comparar con los coeficientes experimentales.

En el marco teórico voy a realizar una revisión de algunos conceptos de la mecánica estadística y el uso de otros potenciales clásicos para calcular los coeficientes viriales.

# 4. Marco Teórico

## 4.1. Función de partición

Consideremos un sistema con  $N_i$  partículas en cualquiera de los  $g_i$  estados cuánticos asociados a la energía  $\varepsilon_i$ . Una partícula cualquiera tendría  $g_i$  opciones para ocupar  $g_i$  estados cuánticos distintos. Una segunda partícula tendría las mismas  $g_i$  opciones, y así sucesivamente. El número total de modos según los cuales podrían distribuirse  $N_i$  partículas distinguibles entre  $g_i$  estados cuánticos sería, por consiguiente  $g_i^{N_i}$ .

La población  $N_i$  del nivel i de energía es:

$$N_i = \frac{N}{Q} e^{-\beta\varepsilon_i} \tag{2}$$

siendo

$$Q = \sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \tag{3}$$

La función de partición Q contiene lo esencial de la información estadística acerca de las partículas del sistema. Está es la llamada función de partición canónica, la suma se extiende sobre todos los posibles microestados [32].

Si el sistema puede estudiarse según la aproximación clásica, entonces su energía  $E(q_1, q_2, ..., q_f, p_1, p_2, ..., p_f)$  depende de f coordenadas generalizadas determinadas

y f momentos determinados. Si el espacio de fases se subdivide en celdas de volumen  $h_0^f$ , la función de partición puede calcularse primero respecto al número de celdas del espacio de fase:

$$(dq_1, dq_2, ..., dq_f, dp_1, dp_2, ..., dp_f)/h_0^f$$

que pertenecen al elemento de volumen  $(dq_1, dq_2, ..., dq_f, dp_1, dp_2, ..., dp_f)$  en el punto  $(q_1, q_2, ..., q_f, p_1, p_2, ..., p_f)$  y luego sumando sobre todos los elementos de volumen. Así, se obtiene con la aproximación clásica:

$$Q = \int \dots \int e^{-\beta E(q_1,\dots,p_f)} \frac{dq_1\dots dp_f}{h_0^f} \tag{4}$$

La densidad del espacio de fase dentro de un ensamble denota la densidad de probabilidad de encontrar un sistema en un cierto microestado compatible con el macroestado dado. Un ensamble microcánonico describe un sistema cerrado dados E,V y N, mientras que el ensamble canónico describe sistemas en contacto con un baño térmico dado T,V y N.

En el caso general si consideramos sistemas abiertos aqui, T,V y  $\mu$  son variables independientes, el ensamble a utilizar es el ensamble macrocanónico o gran canónico [30],[17].

La relación entre la función de partición gran canónica y la función de partición canónica es:

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left( exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\} \right)^N Q(T,V,N)$$
(5)

El factor de peso  $z = exp\left\{\frac{\mu}{kT}\right\}$  es la fugacidad. La función de partición macrocanónica  $\Xi$  resulta de la suma de todas las funciones de partición canónicas Q a la temperatura T, volumen V y número de partículas N multiplicado por el factor de peso. Sin embargo el número de partículas no necesariamente es fijo, se tiene que trabajar con valores medios de N y el potencial químico tiene un valor fijo para un baño térmico en particular.

Para enumerar clásicamente las partículas es necesario introducir el factor de correción de Gibbs 1/N!; con lo cuál el número de microestados es:

$$\Omega_d = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \qquad \Omega_{ind} = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N!h^{3N}} \tag{6}$$

donde  $\Omega_d$  es el número de microestados distinguibles y  $\Omega_{ind}$  es el número de microestados indistinguibles.

La función de partición Q es:

$$Q_{ind} = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta H}}{N! h^{3N}}$$
(7)

Donde H es el hamiltoniano, para el caso particular de un gas ideal H es:

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$
(8)

El hamiltoniano no depende de las coordenadas, así la integral  $\int d^{3N}q$  dá el factor  $V^N$ , donde V es el volumen contenedor.

$$Q = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} exp\left\{\frac{-\beta p_i^2}{2m}\right\} dp_i \tag{9}$$

Con la sustitución  $x = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} p_i$  todas las integrales se reducen a:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

y el resultado final es:

$$Q = \frac{V^{N}}{N!h^{3N}} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{V^{N}}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^{2}}\right)^{\frac{3N}{2}}$$
(10)

El resultado anterior se puede escribir en términos de la longitud de onda térmica:

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad Q = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \tag{11}$$

# 4.2. Los modelos de potencial

La mecánica estadística requiere conocer el potencial U del sistema de interés. Para esto hay tres tres caminos a seguir:

(a) Calcular directamente las fuerzas intermoleculares a partir de la mecánica cuántica.

(b) Estudiar interacciones de las moléculas mediante experimentos de dispersión de haces moleculares.

(c) Medir propiedades macróscopicas, principalmente aquellas directamente relacionadas con el potencial e invertir los datos experimentales para obtener el potencial.

Si se considera la opción de la mecánica cuántica, debemos resolver la ecuación de Schrodinger conjuntamente para los electrones y los núcleos atómicos presentes en el sistema, cuidando que la solución tenga las propiedades de simetría. Esto es una tarea difícil, por lo que conviene introducir aproximaciones [28].

Las interacciones en pares,  $u_{ij}$  dan la contribución más importante a la energía total. Los potenciales en pares se pueden clasificar en dos grupos: los de ligadura o enlace químico y los intermoleculares. Por un lado el oxigeno molecular  $O_2$ , da un ejemplo de un potencial de ligadura, tal que al aproximar dos átomos de oxigeno, estos quedan ligados químicamente y forman una mólecula. Los potenciales intermoleculares tienen la característica de que, por ejemplo, cuando se acerca un par de átomos de gas noble, una distancia menor que la que presenta un diámetro atómico, el potencial binario se incrementa abruptamente y el par de átomos se repelen fuertemente, pero cuando los átomos se alejan mas de un diámetro atómico estos se atraen [18].

Los potenciales intermoleculares se pueden clasificar: de corto alcance y largo alcance . Los de corto alcance, tienen que ver con los efectos que se presentan cuando se traslapan las nubes electrónicas de un par de moleculas y su entendimiento se logra a través de la mecánica cuántica. Mientras que los potenciales de largo alcance decaen como  $r^{-n}$ . En este grupo entran los electrostáticos, los de inducción y los de dispersión [18].

Los potenciales electrostáticos se deben a la distribución estática de la carga eléctrica de las moléculas. Los potenciales de inducción se deben a la distorción de la distribución estática de la carga en las moléculas debido al campo eléctrico de las moléculas vecinas, aparecen fuerzas no aditivas por pares. Los potenciales de dispersión se originan por las fluctuaciones cuánticas de los electrones de los átomos, estas fluctuaciones se correlacionan al acercarse los átomos entre si dando origen a una atracción tipo London <br/>, $\propto r^{-6}$ [18].

Si no existiesen las fuerzas atractivas los gases no condensarían para formar líquidos y en ausencia de fuerzas repulsivas, la materia condensada no mostraría resistencia a comprimirse. Las propiedades configuracionales de la materia pueden considerarse como un compromiso entre las fuerzas que tienden a acercar las moléculas y las que tienden a apartarlas; se denominan propiedades configuracionales a las propiedades que dependen de las interacciones entre las moléculas más, que de las características de las moléculas aisladas. Por ejemplo, la energía de vaporización de un liquido es una propiedad configuracional, pero el calor específico de un gas a baja presión no lo es. El concepto de polaridad se conoce desde hace mucho tiempo, pero hasta 1930 no se había encontrado una explicación adecuada para las fuerzas que actúan entre moléculas no polares. Resultaba desconcertante por ejemplo, que una molécula no polar como el argón presentase grandes desviaciones de las leves de los gases ideales, a presiones moderadas. London demostró en 1930, que las moléculas denominadas no polares cuando se examinaba en un cierto periodo de tiempo: si se tomase una fotografía instantánea de una de estas moléculas se encontraría que, en un instante dado, las oscilaciones de los electrones en torno al núcleo, habían originado una distorsión de la distribución electrónica suficiente para causar un momento dipolar temporal. Este momento dipolar con magnitud y dirección muy cambiantes, tiene un valor medio nulo en un periodo de tiempo pequeño: sin embargo, estos dipolos que varían rápidamente producen un campo eléctrico que induce dipolos en las moléculas vecinas. El resultado de esta inducción es una fuerza atractiva denominada fuerza dipolo inducido-dipolo inducido [4].

Las fuerzas intermoleculares de moléculas no esféricas depende no solo de la distancia entre los centros de las partículas pero también de la orientación de las moléculas. El efecto de la forma molecular es mas significante a bajas temperaturas cuando la distancia intermolecular es pequeña especialmente en el estado condensado.

Por supuesto se han realizado algunos estudios sobre potenciales no aditivos en pares, los cuales han resultado tener buenos resultados especialmente para mezclas [34].

El potencial de dispersión siempre está presente en las interacciones intermoleculares. El potencial de tres cuerpos es en parte el resultado de las fuerzas de dispersión entre tres moléculas, su contribución a la energía potencial total, aunque es pequeña, es importante para lograr una descripción de las propiedades termodinámicas de la materia.

Los detalles de las interacciones son complicadas y solo se conocen para unas

cuantas moléculas, un camino viable en la predicción de las propiedades termodinámicas, son los modelos de potencial.

Estos potenciales, a través de fórmulas matemáticas, reproducen de forma simplificada la interacción molecular. En el primer orden de desviación del gas ideal, esto es, hasta el término con  $\rho^2$  en la ecuación (1), no podemos despreciar la energía potencial total, siendo relevante el potencial binario que se presenta explícitamente en el segundo coeficiente virial. A este orden, en el desarrollo virial de la ecuación de estado, los modelos de potencial esféricos, con parte atractiva y repulsiva, han mostrado dar predicciones satisfactorias para una gran cantidad de sustancias.

Las fórmulas propuestas para modelar de forma sencilla los potenciales de interacción entre átomos o moléculas es muy diversa, veamos algunos modelos de potencial esférico.

**Esfera dura**: es el modelo más simple de potencial, matemáticamente (ver figura 1, gráfica (a)), se expresa:

$$u\left(r\right) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$
(12)

Este modelo considera que el tamaño de las moléculas no es cero, pero desprecia las fuerzas atractivas. Considera las moléculas como bolas de billar; no existen fuerzas para las moléculas tratadas como esferas duras, cuando sus centros están separados por una distancia mayor que el diámetro de la esfera  $\sigma$ , pero las fuerzas de repulsión se hacen infinitamente grandes, cuando se tocan, a separación igual a  $\sigma$ .

El modelo de las esferas duras da una imagen excesivamente simplificada de las moléculas reales, porque predice un segundo coeficiente virial, independiente de la temperatura, para cualquier gas. Estos resultados están en clara discrepancia con los resultados experimentales, pero da una primera aproximación del comportamiento de las moléculas simples, a temperaturas muy por encima de la crítica. Por ejemplo el helio y el hidrógeno tienen fuerzas de atracción muy débiles a temperaturas próximas al ambiente, cuando las energías cinéticas de estas moléculas son mucho mayores que sus energías potenciales, el tamaño de las moléculas es el factor mas importante que contribuye a las desviaciones del comportamiento gas ideal. Por consiguiente, a temperaturas reducidas altas, el modelo de esferas duras, proporciona una razonable aproximación [4]. La esfera dura es la referencia en muchas teorías de perturbaciones y las primeras simulaciones moleculares se hicieron con este potencial.

**Pozo cuadrado**: este potencial es extensión directa del potencial de esfera dura para considerar la interacción atractiva repulsiva entre moléculas. Tiene una región de esfera dura, con la cual se asume que las moléculas a lo más se pueden aproximar una distancia  $\sigma$  y una región atractiva entre  $\sigma$  y  $\lambda\sigma$ , ver figura1 (b). Esto es:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda \sigma \\ 0 & r > \lambda \sigma \end{cases}$$
(13)

Este potencial tiene discontinuidades, pero su simplicidad matemática y su flexibilidad le hacen útil para cálculos prácticos. La flexibilidad se debe a los tres parámetros ajustables del potencial de pozo cuadrado: el diámetro de colisión,  $\sigma$ , la profundidad del pozo,  $\epsilon$  (energía potencial mínima), y la anchura del pozo  $\lambda$ . El modelo de pozo cuadrado tiene una pared repulsiva de pendiente infinita y no predice el máximo del segundo coeficiente virial. Con sus tres parámetros ajustables, se suele conseguir una buena concordancia entre los valores experimentales y calculados del segundo coeficiente virial [4]. Este potencial explica correctamente la separación de fases liquido-vapor.

**Pozo triangular**: nuevamente la parte atractiva se encuentra entre  $\sigma$  y  $\lambda \sigma$  y tiene una parte de esfera dura  $r \leq \sigma$ .

Su parte atractiva que da descrita por la función lineal que pasa por los puntos  $(\sigma,-\varepsilon)$  y  $(\lambda\sigma,0)$  ver figura 1 (c)

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ \frac{\varepsilon}{\sigma(\lambda - 1)} \{r - \lambda\sigma\} & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases}$$
(14)

El potencial de pozo triangular es un modelo de interacción entre partículas en el cual la energía varia linealmente en función de la distancia. Es un modelo adecuado para estudiar transiciones de fase y propiedades de fluidos reales, especialmente algunos hidrocarburos lineales [9].

Lennard-Jones: este potencial entra dentro de la categoría de potenciales realistas, ya que su potencial se expresa con una función suave y su parte atractiva tiene un exponente característicos de los potenciales intermoleculares. Este potencial supera por mucho a los potenciales anteriores, matemáticamente este se expresa:

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\}$$
(15)

 $\varepsilon$  es la altura del pozo de potencial (mínimo de energía) y  $\sigma$  es el diámetro de colisión es decir, la distancia cuando u = 0. La ecuación (15) nos da el potencial, probablemente más conocido para moléculas pequeñas y no polares, con solo dos parámetros. En la fórmula de Lennard-Jones, la pared repulsiva no es vertical sino que tiene una pendiente finita; esto implica que si dos moléculas tienen energías cinéticas muy altas, pueden interpenetrarse hasta distancias menores que el diámetro de colisión,  $\sigma$ . Las funciones potenciales con esta propiedad se denominan potenciales de esferas blandas.

Los segundos coeficientes del virial, así como otras propiedades termodinámicas y de transporte de muchos gases, se han podido interpretar y correlacionar con éxito, el potencial de Lennard-Jones. Desafortunadamente, se ha observado frecuentemente que, para un gas determinado, puede obtenerse un juego de parámetros ( $\varepsilon, \sigma$ ) a partir de datos de una propiedad (por ejemplo el segundo coeficiente del virial), mientras que si se usa otra propiedad (por ejemplo, la viscosidad), se obtiene un juego de parámetros diferentes. Si el potencial de Lennard-Jones fuese el potencial verdadero, los parámetros  $\varepsilon$  y  $\sigma$  deberían ser los mismos para todas las propiedades de una misma sustancia. Pero, incluso limitando nuestra atención al segundo coeficiente virial, hay buenas razones para pensar que el potencial de Lennard-Jones es solamente una aproximación, aunque muy buena en algunos casos.

Michels et al.(1958) demostrarón que sus datos del segundo coeficiente virial para el argón, datos extremadamente precisos en el intervalo de -140 y  $150^{0}C$ , no podían ser correlacionados con el potencial de Lennard-Jones dentro del margen de error experimental, usando un solo juego de parámetros.



Figura 1: (a) Potencial de esfera dura, (b) Potencial de pozo cuadrado, (c) potencial triangular y (d) potencial de Lennard-Jones [8]

### El Potencial de Kihara

Según el modelo de Kihara, las moléculas están formadas por centros puntuales rodeados de una nube electrónica blanda(es decir penetrable). Una imagen alternativa seria pensar que las moléculas poseen un núcleo impenetrable rodeado de una nube electrónica penetrable. En términos mecánicos, el modelo de Kihara (para moléculas con simetría esférica) considera una molécula como una bola de billar con un recubrimiento de goma elástica; una molécula de Lennard-Jones, por el contrario seria una bola blanda hecha exclusivamente de goma elástica.

Kihara propuso una función potencial idéntica a la de Lennard-Jones, salvo que la distancia intermolecular no se considera como la distancia entre centros moleculares, sino como la distancia entre las superficies de los núcleos moleculares. El potencial de Kihara, para moléculas con núcleos esféricos, es

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < 2a \\ 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{6} \right] & r \ge 2a \end{cases}$$

donde a es el radio del núcleo molecular esférico,  $\varepsilon$  es la altura del pozo de energía y  $\sigma$  es el diámetro de colisión, es decir, la distancia r entre los centros moleculares cuando u=0.

La ecuación anterior es para el caso especial de una molécula con núcleo esférico, pero Kihara desarrollo una expresión mas general, valida para todo tipo de núcleos con formas convexas, tales como cilindros, tetraedros, prismas. Hay resultados numéricos basados en el potencial de Kihara para el segundo coeficiente del virial para distintas geometrías del núcleo y, en particular, para tamaños de núcleo reducido esférico,  $a^*$ , definido como  $a^* \equiv \frac{2a}{\sigma - 2a}$ 

Cuando  $a^* = 0$ , los resultados son idénticos a los obtenidos con el potencial de Lennard-Jones. Como el potencial de Kihara es una función de tres parámetros, es capaz de ajustar los datos termodinámicos de un gran número de fluidos no polares, incluyendo algunas sustancias complejas cuyas propiedades se representan mal con el potencial de Lennard-Jones [21],[4].

Gas	a*	$\sigma\left(A\right)$	$\varepsilon/k$
Ar	0.121	3.317	146.52
Kr	0.144	3.533	213.73
Xe	0.173	3.880	298.15
$CH_4$	0.283	3.565	227.13
$N_2$	0.250	3.526	139.2
$O_2$	0.308	3.109	194.3
$CO_2$	0.615	3.760	424.16

Cuadro 1: Parámetros del potencial de Kihara con núcleo esférico[21]

#### El Potencial de Sutherland

Este potencial tiene una pared infinita al igual que el potencial de esferas duras, las fuerzas de repulsión se hacen infinitamente grandes, cuando las moléculas se tocan, tiene un término proporcional a  $r^{-6}$  que decae con la distancia, de tal manera que tiene el componente de atracción a diferencia del potencial de esfera dura, la siguiente gráfica punteada muestra el potencial de Sutherland [19].



Utilizando este potencial se pueden predecir transiciones de fase liquido vapor y calcular algunas propiedades de algunos fluidos reales [43].

#### 4.3. Gases reales

En está sección vamos a estudiar los gases reales considerando como interactúan sus componentes en virtud de un potencial  $u_{ik}$  de dos partículas. El Hamiltoniano es:

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p_i}^2}{2m} + \sum_{i,k,i < k} u_{ik} \left( | \vec{r_i} - \vec{r_k} | \right)$$
(16)

a condición que  $u_{ik}$  depende sólo de la distancia  $|\vec{r_i} - \vec{r_k}|$  entre las partículas. Ahora la función de partición es:

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int exp\left\{\frac{-\beta}{2m}\sum_{i=1}^{N}\vec{p_i}^2\right\} d^{3N}p \int exp\left\{-\beta\sum_{i,k,i< k} u_{ik}\right\} d^{3N}r \qquad (17)$$

Las integrales sobre momentos no causan dificultades y su valor es

$$\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2}$$

por lo que:

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}} \int exp\left\{-\beta \sum_{i,k,i< k} u_{i,k}\right\} d^{3N}r$$
(18)

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \int \prod_{i,k,i< k} exp\left\{-\beta u_{ik}\right\} d^{3N}r$$
(19)

Falta evaluar:

$$Z_N = \int \prod_{i,k,i< k} \exp\left\{-\beta u_{ik}\right\} d^{3N}r$$
(20)

La ecuación (18) es la función de partición configuracional y (20) es la integral configuracional. Sí  $u_{ik} = 0$ , entonces  $Z_N = V^N$  y obtenemos el resultado para un gas ideal. Con el fin de dar una aproximación para Q en el caso  $u_{ik} \neq 0$ , se debe cumplir que para distancias pequeñas las fuerzas deben ser repulsivas y atractivas para distancias grandes entre partículas, la gráfica muestra como debería comportarse el potencial [43]:



Es razonable expandir Q alrededor del caso límite del gas ideal, sí  $\beta u_{ik} \ll 1$ , entonces  $e^{-\beta u_{ik}} \approx 1$  y de aquí definimos:

$$f_{ik} = (e^{-\beta u_{ik}} - 1)$$
;  $f_{ik} \ll 1$  (21)

Esto es apropiado para está expansión ya que  $f_{ik} \to 0$  para  $\langle r_{ik} \rangle \to \infty$  o cuando la temperatura tiende a valores grandes  $T \to \infty$ . Ahora los siguientes productos tienen que ser calculados:

$$\prod_{i,k,i< k} (1+f_{ik}) = 1 + \sum_{i,k,i< k} f_{ik} + \sum_{i,k,l,m} f_{ik} f_{lm} + \dots$$
(22)

En la siguiente sección vamos a retomar está serie, por ahora consideremos los primeros dos términos, insertando (22) en la ecuación (20) se obtiene:

$$Z_N(V,T) = \int \left( 1 + \sum_{i,k,i
$$Z_N = V^N + V^{N-2} \sum_{i,k,i(23)$$$$

El primer término  $V^N$  es idéntico con el resultado de  $Z_N$  en el caso del gas ideal. El siguiente término representa la corrección debido a la interacción  $u_{ik}$ . Sustituyendo coordenadas de centro de masa  $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r_i} + \vec{r_k})$  y coordenadas relativas  $\vec{r} = \vec{r_i} - \vec{r_k}$  en la ecuación (23).

$$Z_N = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int \left( \exp\left\{ -\beta u(r) \right\} - 1 \right) d^3r + \dots$$
(24)

porque hay  $\frac{N(N-1)}{2}$  parejas con i < ky todas dan la misma contribución a Z. Definamos:

$$a(T) = \int \left(\exp\left\{-\beta u(r)\right\} - 1\right) d^3r = 4\pi \int_0^\infty \left(\exp\left\{-\beta u(r)\right\} - 1\right) r^2 dr \qquad (25)$$
$$N(N-1) = N^2$$

Sí  $N \gg 1$ ,  $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$  la ecuación (19) quedá:

$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkt}{h^2}\right)^{3N/2} \left[V^N + V^{N-1}\frac{N^2}{2}a(T) + \dots\right]$$
$$Q(T, V, N) = \frac{1}{N!}\frac{V^N}{\Lambda^{3N}} \left[1 + \frac{N^2a(T)}{2V} + \dots\right]$$
(26)

La ecuación de estado del gas la podemos obtener a partir de la energía libre F:

$$P(T, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_{T, N} = \frac{\partial}{\partial V} \left(kT \ln Z\right) = \frac{NkT}{V} - kT \frac{\frac{a}{2} \frac{N^2}{V^2}}{1 + \frac{a}{2} \frac{N^2}{V}}$$
$$p \approx \frac{NkT}{V} \left(1 - \frac{aN}{2V}\right)$$
(27)

En el análisis anterior solo se consideraron los primeros dos términos de la ecuación (26) y a(T) es una pequeña corrección, con la cual podemos llegar al conocido resultado de la ecuación de estado de Van der Waals.

La ecuación de estado (27) depende de a(T), y está a la vez depende del potencial que escojamos, consideremos el potencial de Sutherland para evaluar a(T).

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \ge r_0 \end{cases}$$

Aquí los átomos son considerados como esferas sólidas con radios  $r_0/2$ , r denota la distancia relativa  $|\vec{r_i} - \vec{r_k}|$ . La distancia mínima  $r_0$  entre las esferas sólidas es justo dos veces el radio de una esfera. Para  $r > r_0$ , el potencial es atractivo y proporcional a  $r^{-6}$ , de aquí que la ecuación (25) quede:

$$a(T) = 4\pi \int_0^{r_0} (-1)r^2 dr + 4\pi \int_{r_0}^\infty \left( exp\left\{ \beta u_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right\} - 1 \right)$$

En el límite de altas temperaturas podemos suponer que,  $\beta u_0 \ll 1$  así podemos desarrollar en una serie de Taylor el término exponencial y tomar los términos que

consideremos relevantes y evaluar fácilmente la integral:

$$exp\left\{\beta u_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6\right\} \approx 1 + \beta u_0\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 + \dots$$
$$a(T) \approx -\frac{4\pi}{3}r_0^3 + 4\pi\beta u_0\int_{r_0}^\infty \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 r^2 dr$$
$$a(T) \approx -\frac{4\pi}{3}r_0^3 \left(1 - \beta u_0\right)$$

Usando está expresión se obtiene:

$$p = \frac{NkT}{V} \left\{ 1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v} \left( 1 - \frac{u_0}{kT} \right) \right\}$$
  

$$\cos v = \frac{V}{N}$$
  

$$\left( p + \frac{2\pi r_0^3 u_0}{3v^2} \right) = \frac{kT}{v} \left( 1 + \frac{2\pi r_0^3}{3v} \right) \approx \frac{kT}{v} \left( 1 - \frac{2\pi r_0^3}{3v} \right)^{-1}$$
(28)

En está última aproximación se ha utilizado el hecho que el volumen propio de un átomo  $4\pi r_0^3/3$  es pequeño comparado con el volumen por partícula v, siempre que la densidad no sea muy alta. La ecuación (28) corresponde a la ecuación de estado de van der Waals.

 $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = kT$  Así hemos calculado los paramétros a y b(no confundir

está a con a(T) de la ecuación (20) son diferentes) de van der Waals:

$$a = \frac{2\pi}{3}r_0^3 u_0$$
$$b = \frac{2\pi}{3}r_0^3$$

El parámetro a depende de la profundidad del potencial  $u_0$ , y mide la fuerza de atracción entre partículas, mientras que b es llamado covolumen. Esta última constante no es exactamente idéntica con el volumen de las partículas, debido a su distancia mínima  $r_0$  y no  $r_0/2$ , el cual es el radio [43].

#### 4.4. Desarrollo clásico en cúmulos

La integral configuracional en términos de  $f_{ik}$  es:

$$Z_N = \int \prod_{i,k,i< k}^{N} \exp\left\{-\beta u_{ik}\right\} d^{3N}r = \int \prod_{i,k,i< k}^{N} \left(1 + f_{ik}\right) d^{3N}r$$
(29)

Esto lleva al desarrollo en cúmulos de Ursell y Mayer, donde el integrando es el producto de  $\frac{1}{2}N(N-1)$  términos, uno para cada par de partículas distinto. Para un gas diluido, este desarrollo es muy práctico ya que la serie converge. Poco tiempo tiempo después que Mayer desarrollará la teória matemática de los cúmulos, Frenkel y Band [46] independientemente formularon expresiones para las distribuciones de cúmulos en vapor.

Una manera conveniente de enumerar todos los términos en el desarrollo de la integral (29) es asociar cada término con un gráfico, definido como sigue:

Un gráfico de N partículas es una colección de N distintos círculos numerados 1, 2, ..., N, con cualquier número de líneas uniendo los distintos pares de círculos. Si los distintos pares unidos por las líneas son los pares  $\alpha, \beta, ..., \gamma$ , entonces el gráfico representa el término

$$\int f_{\alpha} f_{\beta} \dots f_{\gamma} d^3 r_1 \dots d^3 r_N$$

Si el conjunto de distintos pares  $\{\alpha, \beta, ..., \gamma\}$  está unido por líneas en un gráfico dado, al reemplazar este conjunto por  $\{\alpha', \beta', ..., \gamma'\}$ , distinto a  $\{\alpha, \beta, ..., \gamma\}$ , resulta en un gráfico que es considerado distinto del original, aunque las integrales representadas por los respectivos gráficos tienen el mismo valor numérico [27].

Se puede considerar un gráfico como una forma esquemática de escribir la integral configuracional (29). La manera en la que los círculos y las líneas estan dispuestos no es de importancia, ademas las líneas se pueden cruzar. El tamaño del cúmulo está definido por el número de moléculas que tiene. La integral (29) puede ser interpretada de la siguiente manera:

 $Z_N =$  es la suma de todos los gráficos de N partículas

Por ejemplo, para N = 10:

Figura 2: Gráfico de cúmulos con diez partículas [25]

Pero iniciemos con el primer término, sin ninguna línea de conexión:

(1) (2) (3) .... (N) 
$$= \int d^{3N}r 1 = V^N$$

Figura 3: Cúmulos sin partículas conectadas [25]

Ahora el segundo término, con una partícula conectada a otra:



Figura 4: Cúmulos con una línea de conexión [25]

Como ya se menciono anteriormente estas dos integrales son iguales. Consideremos una representación para N = 14:



Figura 5: Gráfico de cúmulos con N=14, [43]

Se ordeno, poniendo las partes conectadas en corchetes, cada término  $f_{ik}$  corresponde a un corchete.

En general un diagrama de N partículas consiste en  $m_1$  cúmulos de 1 partícula,  $m_2$  cúmulos de 2 partículas,...,  $m_N$  cúmulos de N partículas. Estos números  $m_l$ tienen que cumplir con la condición

$$\sum_{l=1}^{N} m_l l = N \tag{30}$$

Cada gráfico de N partículas se puede clasificar por un conjunto fijo  $\{m_1, ..., m_N\}$ . La suma sobre todos los gráficos de N partículas que pertenecen al conjunto fijo  $\{m_1, ..., m_N\}$  se denota como  $S\{m_1, ..., m_N\}$ .Si se realizan todas las  $S\{m_1, ..., m_N\}$  sobre cada posible conjunto  $\{m_1, ..., m_N\}$ , que cumplen con la condición de la ecuación (30), se registrarán todos los posibles gráficos de N partículas, considerando lo anterior (20) se puede escribir:

$$Z_N(V,T) = \sum_{\{m_1,...,m_N\}} S\{m_1,...,m_N\}$$
(31)

El enfoque más simple para deducir los coeficientes del virial es aplicando la función de partición gran canónica (5) a los cúmulos

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q(N, V, T)$$
(32)

$$\Xi(T, V, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Q(N, V, T)$$
(33)

De la mecánica estadística sabemos que la ecuación de estado se puede escribir en términos de  $\Xi$  [28], [33].

$$pV = kT ln\Xi \tag{34}$$

y el número promedio de moléculas en el sistema es

$$N = kT \left(\frac{\partial ln\Xi}{\partial \mu}\right)_{V,T} = z \left(\frac{\partial ln\Xi}{\partial z}\right)_{V,T}$$
(35)

El procedimiento estándar para eliminar  $ln\Xi$  es obtener series de potencias de  $ln\Xi$ en algún parámetro conveniente y entonces eliminar este parámetro entre (34) y (35), la selección más evidente es eliminar z. Pero es más conveniente definir  $z_{\lambda}$ proporcional a z tal que  $z_{\lambda} \to \rho$  y  $\rho \to 0$ , donde  $\rho$  es la densidad numérica. Tomando el límite  $z \to 0$  en la ecuación (35) encontramos que

$$N = z \left(\frac{\partial l n \Xi}{\partial z}\right) = z Q_1 \tag{36}$$

Entonces si  $z \to 0$ , la densidad  $\rho \to zQ_1/V$  y así definimos  $z_{\lambda} = zQ_1/V$ . En términos de este nuevo coeficiente de actividad, tenemos

$$\Xi(T, V, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \left(\frac{Q_N V^N}{Q_1^N}\right) z_{\lambda}^N$$
(37)

Es conveniente definir la cantidad  $Z_N$  como

$$Z_N = N! \left(\frac{V}{Q_1}\right)^N Q_{N\lambda} \tag{38}$$

Con estas definiciones la ecuación (33) se convierte en

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N(T, V)}{N!} z_{\lambda}^N$$
(39)

Esto nos da  $\Xi$  como series de potencias de  $z_{\lambda}$ . Ahora asumamos que la presión puede ser desarrollado en series de potencias de  $z_{\lambda}$  de acuerdo a

$$p = kT \sum_{j=1}^{\infty} b_j z_{\lambda}^j \tag{40}$$

ahora necesitamos determinar los coeficientes desconocidos  $b_j$  en términos de los  $Z_N$  de la ecuación (38), esto se puede hacer directamente por sustitución de la ecuación (40) en  $\Xi = exp(pV/kT)$ , expandiendo el término exponencial, agrupando los términos de  $z_{\lambda}$  e igualando los coeficientes con ecuación (39) y resolviendo para los  $b_j$ , el resultado de esta álgebra es

$$b_{1} = (1!V)^{-1} Z_{1} = 1$$

$$b_{1} = (2!V)^{-1} (Z_{2} - Z_{1}^{2})$$

$$b_{1} = (3!V)^{-1} (Z_{3} - 3Z_{2}Z_{1} + 2Z_{1}^{3})$$

$$b_{1} = (4!V)^{-1} (Z_{4} - 4Z_{3}Z_{1} - 3Z_{2}^{2} + 12Z_{2}Z_{1}^{2} - 6Z_{1}^{4})$$
(41)

Es importante notar que el calculo de  $b_2$  involucra el calculo de  $Z_2$  y  $Z_1$ , esto es esencialmente la función de partición de dos y una partícula, respectivamente. Similarmente  $b_3$  envuelve determinar la función de partición de máximo tres partículas. Entonces hemos reducido el problema original de N cuerpos a una serie de problemas de pocos cuerpos. Todavía no hemos terminado el análisis pues realmente queremos expandir la presión en términos de la densidad numérica  $\rho$  y no en términos del coeficiente de actividad  $z_{\lambda}$ , pero no sólo tenemos la presión en términos de  $z_{\lambda}$ , también tenemos la densidad ya que la presión y la densidad están conectadas por  $ln\Xi$  a través de las ecuaciones (34) y (35), entonces podemos escribir

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{z}{V} \left(\frac{\partial ln\Xi}{\partial z}\right)_{V,T} = \frac{z_{\lambda}}{V} \left(\frac{\partial ln\Xi}{\partial z_{\lambda}}\right)_{V,T} = \frac{z_{\lambda}}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial z_{\lambda}}\right)_{V,T}$$
(42)

de la cual tenemos

$$\rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z_{\lambda}^j \tag{43}$$

Ahora tenemos la presión y la densidad numérica como series de potencias del coeficiente de actividad  $z_{\lambda}$ , ahora vamos a eliminar  $z_{\lambda}$ 

$$z_{\lambda} = a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots \tag{44}$$

Sustituyendo la ecuación (45) en la (44) e igualando como potencias de  $\rho$  en ambos lados de la ecuación obtenemos

$$a_1 = 1$$
  
 $a_2 = -2b_2$   
 $a_3 = -3b_3 + 8b_2^2$ 
(45)

Ya que tenemos  $z_{\lambda}$  como series de potencias de  $\rho$ , sustituimos en la ecuación de la presión (40) y así obtenemos p como serie de potencias de  $\rho$ :

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots$$
(46)

donde

$$B_2(T) = -b_2 = -(2!V)^{-1} \left(Z_2 - Z_1^2\right)$$
(47)

$$B_{3}(T) = 4b_{2}^{2} - 2b_{3}$$

$$B_{3}(T) = -\frac{1}{3V^{2}} \left[ V \left( Z_{3} - 3Z_{2}Z_{1} + 2Z_{1}^{3} \right) - 3 \left( Z_{2} - Z_{1}^{2} \right)^{2} \right]$$
(48)

En resumen, tenemos un método para calcular los coeficientes del virial que surgen de la serie de potencias de p en función de  $\rho$  en términos de la función de partición.

### 4.5. Coeficientes del virial en el limite clásico.

Consideremos el caso N = 1, en ausencia de fuerzas externas U = 0, la función de partición es:

$$Q_1(T,V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda}$$
(49)

donde

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m kT}\right)^{1/2}$$

Para N > 1 todavía podemos integrar sobre los momentos, dando

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{Q_1}{V}\right)^N Z_N \tag{50}$$

donde  $Z_N$  es la integral configuracional, pero de acuerdo a la ecuación (49), podemos escribir esto como

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{Q_1}{V}\right)^N Z_N \tag{51}$$

Comparando la ecuación (50) con la (38), vemos que  $Z_N$  es en ambas, la integral configuracional, por eso se utilizo esa notación para ambas cantidades. Para calcular el segundo coeficiente del virial necesitamos

$$Z_1 = \int d\vec{r_1} = V \tag{52}$$

$$Z_2 = \int \int e^{-U_2/kT} d\vec{r_1} d\vec{r_2}$$
 (53)

у

$$Z_3 = \int \int \int e^{-U_3/kT} d\vec{r_1} d\vec{r_2} d\vec{r_3}$$
(54)

Podemos derivar la ecuación para  $B_2$  en términos de  $u(r_{12})$ , sustituyendo  $Z_2 \ge Z_1$ en la ecuación (47) para obtener

$$B_2(T) - \frac{1}{2V} \left( Z_2 - Z_1^2 \right) = -\frac{1}{2V} \int \int \left[ e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right] d\vec{r_1} d\vec{r_2}$$
(55)

Termodinamicamente estamos interesados solo en el caso donde  $V \to \infty$ , la integración sobre  $d\vec{r_1}$  nos da el volumen y para  $d\vec{r_{12}}$  podemos escribir  $4\pi r^2 dr$  para obtener el resultado final

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty \left[ e^{-\beta u(r)} - 1 \right] r^2 dr$$
 (56)

Para obtener el tercer coeficiente del virial necesitamos el potencial  $U_3(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \vec{r_3})$ , vamos asumir aditividad por pares

$$U_3(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \vec{r_3}) \approx u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23})$$
(57)

Necesitamos calcular  $b_3$ , el cuál esta dado por

$$6Vb_3 = Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3$$

De la ecuación (41), tenemos para  $Z_3$ 

$$Z_{3} = \int \int \int (1+f_{12}) (1+f_{13}) (1+f_{23}) d\vec{r_{1}} d\vec{r_{2}} d\vec{r_{3}}$$
$$Z_{3} = \int \int \int \int [f_{12}f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12} + f_{13} + f_{23} + 1]) d\vec{r_{1}} d\vec{r_{2}} d\vec{r_{3}}$$
(58)

El siguiente paso es restar  $3Z_2Z_1$  de la ecuación (51), donde  $Z_1 = V$ 

$$Z_1 Z_2 = V \int \int \int (f_{12} + 1) \, d\vec{r_1} d\vec{r_2} = \int \int \int \int (f_{12} + 1) \, d\vec{r_1} d\vec{r_2} d\vec{r_3} \tag{59}$$

En la ecuación anterior el volumen se escribió como una integral,  $Z_1Z_2$  pueden escribirse también como

$$Z_1 Z_2 = V \int \int \int (f_{31} + 1) \, d\vec{r_1} \vec{r_3} = \int \int \int \int (f_{13} + 1) \, d\vec{r_1} d\vec{r_2} d\vec{r_3}$$

o de forma equivalente

$$Z_1 Z_2 = V \int \int (f_{23} + 1) d\vec{r_2} \vec{r_3} = \int \int \int \int (f_{23} + 1) d\vec{r_1} d\vec{r_2} d\vec{r_3}$$
$$Z_3 - 3Z_1 Z_2 = \int \int \int \int [f_{12} f_{23} f_{13} + f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23} - 2] d\vec{r_1} d\vec{r_2} d\vec{r_3}$$

el término  $2Z_1^3$  lo agregamos a la ecuación anterior para obtener  $6Vb_3$ , agreguemos

$$2\int\int\int d\vec{r_1}d\vec{r_2}d\vec{r_3}$$

para obtener

$$6Vb_3 = \int \int \int \left[ f_{12}f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} \right] d\vec{r_1} d\vec{r_2} d\vec{r_3}$$
(60)

Ahora  $B_3(T) = 4b_2^2 - 2b_3$  va ser escrita de tal manera de mantener el factor 6V con  $b_3$ 

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \left( 6Vb_3 - 12Vb_2^2 \right)$$

El término  $6Vb_3$  esta dado por la ecuación (60) y ahora escribimos en forma conveniente  $12Vb_2^2$  para restarlo de  $6Vb_3$ . Sabemos que

$$b_2 = \frac{1}{2} \int f_{12} d\vec{r_{12}}$$

podemos escribir

$$4b_2^2 = \left[\int f_{12}d\vec{r_{12}}\right]^2 = \left[\int f_{13}d\vec{r_{13}}\right] \left[\int f_{12}d\vec{r_{12}}\right]$$

0

$$4Vb_2^2 = \int d\vec{r_1} \int f_{12}d\vec{r_{12}} \int f_{13}d\vec{r_{13}}$$
$$4Vb_2^2 = \int \int \int \int f_{12}f_{13}d\vec{r_1}d\vec{r_2}d\vec{r_3}$$

Claramente los subindices de las funciones f son arbitrarias y podemos derivar otras dos expresiones alternativas para  $4Vb_2^2$  una con  $f_{13}f_{23}$  y otra con  $f_{12}f_{23}$ . Estos tres términos hacen  $12Vb_2^2$ , la cantidad a substraer de  $6Vb_3$  para obtener  $B_3$ , finalmente tenemos

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \int \int \int f_{12} f_{13} f_{23} d\vec{r_1} d\vec{r_2} d\vec{r_3}$$
(61)

El coeficiente virial  $B_3$  involucra tres partículas y  $f_{ij} \rightarrow 0$  cuando las partículas i y j están separadas, el producto  $f_{12}f_{13}f_{23}$  desaparece a menos que las tres partículas estén simultáneamente cerca una de la otra.

Los coeficientes viriales de orden superior se pueden escribir en términos de las integrales de cúmulos y la complejidad de las integrales aumenta considerablemente [15]. Los coeficientes viriales  $B_n$  en función de  $b_j$  de acuerdo a Hellman y Bich, están dados por:

$$B_n = \frac{n-1}{n!} \sum_m \left[ (-1)^{\sum_{j=2}^n m_j} \left( n + \sum_{j=2}^n m_j - 2 \right)! \prod_{j=2}^n \frac{1}{m_j!} \left( \frac{b_j}{j-1} \right)^{m_j} \right]$$
(62)

$$\sum_{j=2}^{n} (j-1) m_j = n-1 \tag{63}$$

Desarrollemos expresiones para algunos coeficientes viriales utilizando (62) y (63).

Para  $B_3$ :

$$B_{3} = -\frac{1}{3} [b_{3} - 3b_{2}^{2}]$$
Para  $B_{4}$ :  

$$B_{4} = -\frac{1}{8} [b_{4} - 12b_{3}b_{2} + 20b_{2}^{3}]$$
Para  $B_{5}$  y  $B_{6}$ :  

$$B_{5} = -\frac{1}{30} [b_{5} - 20b_{4}b_{2} - 15b_{3}^{2} + 180b_{3}b_{2}^{2} - 210b_{2}^{4}]$$

$$B_{6} = -\frac{1}{144} [b_{6} - 30b_{5}b_{2} - 60b_{4}b_{3} + 420b_{4}b_{2}^{2} + 630b_{3}^{2}b_{2} - 3360b_{3}b_{2}^{3} + 3024b_{2}^{5}]$$

## 4.6. Cálculo analítico de algunos coeficientes viriales utilizando potenciales clásicos

Es muy usual cálcular  $B_2(T) = -b_2(T) \lambda^3/r_0$  que es un número sin dimensiones que depende de los parámetros  $kT/u_0$ .En está sección vamos a utilizar algunos potenciales clásicos para encontrar en forma exacta los respectivos  $B_2$ 

### A. Potencial de esferas duras

El potencial de esferas duras tiene la forma

$$u\left(r\right) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases}$$
(64)

Este potencial no tiene parte atractiva, pero simula la parte repulsiva de los potenciales realistas. Este es el potencial más simple y se ha logrado calcular hasta el séptimo coeficiente virial, se suele utilizar por los físicos teóricos. Consideremos el calculo de  $B_2$  para este potencial.

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^{r_0} (-) 4\pi r^2 dr = \frac{2\pi r_0^3}{3}$$
(65)

Es cuatro veces el volumen de una esfera y es independiente de la temperatura.

### B. Potencial de pozo cuadrado

Este potencial es una extensión del potencial de esferas duras ya que incluye un término de atracción, su forma es:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < r_0 \\ -\varepsilon & r_0 < r < r_1 \\ 0 & r > r_1 \end{cases}$$
(66)

$$B_{2} = \frac{2\pi}{3} \left[ -\int_{0}^{r_{0}} r^{2} dr + \int_{r_{0}}^{r_{1}} r^{2} \left( e^{\beta \varepsilon} - 1 \right) dr \right]$$
$$B_{2} = \frac{2\pi}{3} \left[ r_{1}^{3} - e^{\beta \varepsilon} \left( r_{1}^{3} - r_{0}^{3} \right) \right]$$

Una temperatura que resulta de interés es la temperatura de Boyle, está ocurre cuando  $B_2 = 0$ , ahora vamos a encontrar una expresión para la temperatura de Boyle para este potencial, sabiendo que  $\beta = 1/kT$ .

$$\frac{2\pi}{3} \left[ r_1^3 - e^{\beta \varepsilon} \left( r_1^3 - r_0^3 \right) \right] = 0$$

Despejando para T se tiene:

$$\frac{\varepsilon}{kT_B} = ln\left(\frac{r_1^3}{r_1^3 - r_0^3}\right)$$
$$T_B = \frac{\varepsilon}{k \ln\left[\frac{r_1^3}{r_1^3 - r_0^3}\right]} \tag{67}$$

### C. Potencial inverso de r con potencia n

Este potencial es muy importante para modelar la parte repulsiva entre moléculas, el potencial tiene la forma:

$$u\left(r\right) = \frac{\alpha}{r^n} \tag{68}$$

Donde  $\alpha$  y n son positivos. Primero  $B_2$  es igual a:

$$B_2(T) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left\{ 1 - exp\left[\frac{-u(r)}{kT}\right] \right\} 4\pi r^2 dr$$
(69)

Integrando por partes (69):

$$B_2(T) = -\frac{2\pi}{3kT} \int_0^\infty e^{-u(r)/kT} \frac{du}{dr} r^3 dr$$
(70)

Sustituyendo (68) en (70) se tiene:

$$B_2(T) = \frac{2\pi n\alpha}{3kT} \int_0^\infty exp\left(\frac{-\alpha}{r^n kT}\right) \frac{dr}{r^{n-2}}$$
(71)

haciendo  $x = \frac{\alpha}{r^n kT}$  la integral (71) quedá:

$$B_2(T) = \frac{2\pi n\alpha}{3kT} \left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{\frac{3}{n}} \int_0^\infty e^{-x} x^{-3/n} dx \tag{72}$$

La integral (72) se puede expresar en términos de la función  $\Gamma$ , finalmente  $B_2$  es igual a:

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right) \left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{3/n}$$
(73)

La ecuación (73) nos da una forma de calcular de forma exacta el segundo coeficiente del virial, para el potencial inverso con potencia n.

Por lo visto anteriormente sabemos que tres partículas interactuantes bajo la hipotésis de fuerzas intermoleculares aditivas por pares, la energía potencial se puede escribir

$$U(r_1, r_2, r_3) = u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23}) + u(r_{12}, r_{13}, r_{23})$$

Los primeros tres términos del lado derecho dan la energía potencial como la suma de tres pares de partículas interactuantes, el último término representa la corrección a la hipótesis de aditividad por pares, este término toma en cuenta la distorsión de la nube de electrones de los átomos debido a la proximidad de otros átomos. En esta tesis se desprecia este término ya que su contribución es pequeña a excepción de fluidos muy densos [33].
Con la ecuación (61), vamos a calcular  $B_3$ , la cuál podemos escribir como:

$$B_3(T) = -\frac{1}{3} \int \int f_{12} f_{13} f_{23} d\vec{r_{12}} d\vec{r_{13}}$$
(74)

 $B_3$  lo vamos a calcular usando la transformada de Fourier [25],[28],[13],[20], definiendo la convolución  $\gamma(r_{12})$  de  $f_{23}$  y  $f_{31}$  como:

$$\gamma_{12} = \int f_{13} f\left( \mid \vec{r_{12}} - \vec{r_{13}} \mid \right) d^3 \vec{r_{13}}$$
$$B_3 = -\frac{1}{3} \int f_{12} \gamma_{12} d^3 \vec{r_{12}}$$

El teorema de Parseval afirma que si  $p(\vec{r}) \ge q(\vec{r})$  son funciones complejas  $\ge p^*(\vec{r})$  es el complejo conjugado de  $p(\vec{r})$  entonces la integral del producto  $(p^*q)$  da el mismo resultado si se evalúa en el espacio de Fourier o en el espacio de las posiciones, es decir

$$\int p^*\left(\vec{r}\right) q\left(\vec{r}\right) d^3\vec{r} = \int \hat{p}^*\left(\vec{k}\right) \hat{q}\left(\vec{k}\right) d^3\vec{k}$$
(75)

donde  $\hat{p}\left(\vec{k}\right)$  es la transformada de Fourier de  $p\left(\vec{r}\right)$ 

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int \hat{f}\left(\vec{k}\right) \hat{\gamma}\left(\vec{k}\right) d^3\vec{k}$$

Aplicando el teorema de la convolución

$$\hat{\gamma}(k) = \left[\hat{f}(k)\right]^2$$

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int \left[\hat{f}\left(\vec{k}\right)\right]^3 d^3\vec{k}$$
(76)

donde

$$\hat{f}(k) = \frac{i}{k} \int_{-\infty}^{\infty} rf(r) e^{2\pi i k r} dr$$

es la transformada de Fourier de la función de Mayer f(r) en coordenadas esféricas. La ecuación anterior se puede escribir [2] como

$$\hat{f}(k) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty rf(r) \,\frac{sen(kr)}{k} dr \tag{77}$$

Finalmente el tercer coeficiente virial queda:

$$B_{3} = \frac{-4\pi \left(2\pi\right)^{3/2}}{3} \int_{0}^{\infty} k^{2} \left[\hat{f}\left(k\right)\right]^{3} dk \tag{78}$$

La función de Mayer para el potencial de pozo cuadrado (66) se puede escribir:

$$f(r) = \begin{cases} 1 & r < \sigma \\ h & \sigma < r < \lambda \sigma \\ 0 & r > \lambda \sigma \end{cases}$$
(79)

Sustituyendo (79) en (77) se tiene:

$$\gamma(k) = \frac{-4\pi}{k} \int_0^\sigma rsen(kr) dr + \frac{4\pi h}{k} \int_\sigma^{\lambda\sigma} rsen(kr) dr$$
(80)

Reemplazando (80) en (78) y utilizando Mathematica o Maxima, el tercer coeficiente virial quedá:

$$\begin{aligned} \frac{B_3}{b_0^2} &= -\frac{1}{8} \left\{ -5 + h \left[ \frac{1}{2} \lambda^6 - \frac{1}{2} \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \lambda^6 - 9\lambda^4 \right. \\ &+ 9 \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \lambda^4 + 16\lambda^3 - 16 \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \lambda^3 \right. \\ &+ 16 \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \right] + h^2 \left[ \lambda^6 - \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \lambda^6 - 18\lambda^4 \right. \\ &+ 18 \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \lambda^4 - 32 \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \lambda^3 + 18\lambda^2 + 16 \right. \\ &+ 32 \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \right] + h^3 \left[ \frac{11}{2} \lambda^6 - \frac{1}{2} \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \lambda^6 - 9\lambda^4 \right. \\ &+ 9 \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \lambda^4 - 16\lambda^3 - 16 \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \lambda^3 + 18\lambda^2 + 10 \right. \\ &+ 16 \quad \operatorname{sign} \left( \lambda \sigma - 2\sigma \right) \right] \end{aligned}$$

En el resultado anterior la función sign(x) devuelve la unidad con el mismo signo de x. El operando  $(\lambda \sigma - 2\sigma)$  será positivo para un ancho mayor que el diámetro de la esfera dura  $(\lambda > 2)$  y negativo para una anchura inferior  $(\lambda < 2)$ . Evaluando se obtiene:

Para  $\lambda < 2$ 

$$\frac{B_3}{b_0^2} = -\frac{1}{8} \left\{ -5 + h \left[ \lambda^6 - 18\lambda^4 + 32\lambda^3 - 15 \right] + h^2 \left[ 2\lambda^6 - 36\lambda^4 + 32\lambda^3 + 18\lambda^2 - 16 \right] + h^3 \left[ 6\lambda^6 - 18\lambda^4 + 18\lambda^2 - 6 \right] \right\}$$

Para  $\lambda > 2$ :

$$\frac{B_3}{b_0^2} = -\frac{1}{8} \left\{ -5 + 17h + h^2 \left[ -32\lambda^3 + 18\lambda^2 + 48 \right] + h^3 \left[ 5\lambda^6 - 32\lambda^3 + 18\lambda^2 + 26 \right] \right\}$$

Calculemos ahora  $B_3$  para el potencial de esferas duras, otra vez utilizando la transformada de Fourier. El potencial en términos de la función de Mayer es:

$$f(\rho) = \begin{cases} -1 & 0 < \rho < 1\\ 0 & \rho < 1 \end{cases}$$
(81)

Recordemos que  $B_3$  se puede escribir como:

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int \int f(|\vec{\rho_2}|) f(|\vec{\rho_3}|) f(|\vec{\rho_3} - \vec{\rho_2}|) d\vec{\rho_2} d\vec{\rho_3}$$
(82)

Tomemos la transformada de Fourier de  $f(|\vec{\rho}|)$ :

$$\gamma(t) = \gamma\left(|\vec{t}|\right) = (2\pi)^{-3/2} \int f\left(|\vec{\rho}|\right) e^{-i\vec{t}\cdot\vec{\rho}} d\vec{\rho}$$
(83)

$$\gamma(t) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty \rho f(\rho) \,\frac{sent\rho}{t} d\rho \tag{84}$$

Tomando la transformada inversa:

$$f(\rho) = (2\pi)^{-3/2} \int \gamma\left(|\vec{t}|\right) e^{i\vec{t}\cdot\vec{\rho}} d\vec{t}$$
(85)

$$f(\rho) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty t\gamma(t) \,\frac{sen\rho t}{\rho} dt \tag{86}$$

De acuerdo a (84):

$$\gamma(t) = \sigma^3 \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left\{ \frac{\cos\left(\sigma t\right)}{\left(\sigma t\right)^2} - \frac{\sin\left(\sigma t\right)}{\left(\sigma t\right)^3} \right\}$$
(87)

$$\gamma\left(t\right) = \sigma^{3} \frac{J_{3/2}\left(\sigma t\right)}{\left(\sigma t\right)^{3/2}} \tag{88}$$

Donde  $J_{3/2}$  es una función de Bessel. De la ecuación (85) se tiene:

$$f(|\vec{\rho_3} - \vec{\rho_2}|) = (2\pi)^{-3/2} \int \gamma(t) e^{i\vec{t}.\vec{\rho_3} - i\vec{t}.\vec{\rho_2}} d\vec{t}$$
(89)

y sustituyendo en (82):

$$B_{3} = -\frac{(2\pi)^{-3/2}}{3} \int \int \int \gamma(t) f(\rho_{2}) f(\rho_{3}) e^{i\vec{t}.\vec{\rho_{3}} - i\vec{t}.\vec{\rho_{2}}} d\vec{\rho_{2}} d\vec{\rho_{3}} d\vec{t}$$
(90)

$$B_{3} = -\frac{(2\pi)^{-3/2}}{3} \int \gamma \left(\vec{t}\right)^{3} d\vec{t}$$
(91)

$$B_{3} = -\frac{(2\pi)^{-3/2}}{3}\sigma^{3}\int_{0}^{\infty} 4\pi t^{2} \frac{\left[J_{3/2}\left(\sigma t\right)\right]^{3/2}}{\left(\sigma t\right)^{9/2}} dt$$
(92)

$$B_{3} = -\frac{4\pi \left(2\pi\right)^{-3/2} \sigma^{6}}{3} \int_{0}^{\infty} \left[J_{3/2}\left(x\right)\right]^{3} x^{-5/2} dx \tag{93}$$

En la integral (92) se hizo un cambio de variable de t pasamos a  $x = \sigma t$ , con lo cual se llega a la ecuación (93). La integral (93) no es fácil de evaluar, Katsura evaluó este tipo de integrales en su paper [20],[28] llegando al siguiente resultado:

$$B_3 = \frac{4\pi (2\pi)^{3/2} \sigma^6}{3} \frac{5}{48 (2\pi)^{1/2}} = \frac{5\pi^2 \sigma^6}{18} = \frac{5}{8} b_0^2$$

donde  $b_0$  es el segundo coeficiente del virial de esferas duras.

## 4.7. Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard-Jones es muy utilizado para estudiar las interacciones moleculares. El segundo coeficiente virial para este potencial es:

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \left[ exp\left\{ \frac{-4\varepsilon}{kT} \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \right\} - 1 \right] 4\pi r^2 dr \tag{94}$$

Para evaluar (94) hay que utilizar métodos numéricos, pero antes conviene escribirla en forma reducida, definamos  $x = r/\sigma$  y  $T^* = kT/\varepsilon$ . El segundo coeficiente virial en forma reducida,  $B_2^*/b_0$  queda:

$$B_2^* = -3\int_0^\infty \left[ exp\left\{ -\frac{4}{T^*} \left( x^{-12} - x^{-6} \right) \right\} - 1 \right] x^2 dx \tag{95}$$

Una forma de calcular  $\sigma$  y  $\varepsilon$  es mediante datos experimentales de  $B_2$ , se seleccionan dos temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  y se calcula la razón:

$$k_B = \frac{B_2(T_2)}{B_1(T_1)}$$
$$k_B = \frac{B_2^*(kT_2/\varepsilon)}{B_2^*(kT_1/\varepsilon)}$$

Por ensayo y error con los valores de tablas de  $B_2^*$  se calcula  $\varepsilon$ ; en cuanto a  $\sigma$  se calcula de:

$$\frac{B_2^*\left(kT_2/\varepsilon\right)}{B_2^*\left(kT_1/\varepsilon\right)} = b_0 = \frac{2\pi\sigma^3}{3}$$

Suponiendo que  $\sigma$  y  $\varepsilon$  son independiente de las temperaturas seleccionadas  $T_1$  Y  $T_2.$ 

Para los cálculos voy a utilizar los datos de  $\sigma$  y  $\varepsilon$  calculados por Prausnitz [37], la tabla 1 muestra las constantes de interés para diferentes sustancias.

Sustancia	$\sigma\left(A^{0}\right)$	$\varepsilon/k(K)$
Argón	3.504	117.7
Kriptón	3.827	164
Metano	3.783	148.9
Xenon	4.099	222.3
Tetrafloruro de metano	4.744	151.5
Nitrogeno	3.745	95.2
Dioxido de carbono	4.328	198.2
Benzeno	8.569	242.7

Cuadro 2: Paramétros del potencial LJ calculados a partir de datos experimentales de  $B_2$ 

La integral (95) se puede evaluar usando diferentes métodos numéricos, pero en principio se puede encontrar una expresión analítica para  $B_2$ . Tomemos la ecuación (70) y sustituyamos en ella el potencial de Lennard-Jones con lo cual  $B_2$ queda:

$$B_2(T) = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left(\frac{4}{T^*}\right) \int x^2 \left(\frac{12}{x^{12}} - \frac{6}{x^6}\right) exp\left\{-\frac{4}{T^*}\left[\frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6}\right]\right\} dx$$
(96)

Expandiendo el término  $exp\left(\frac{4}{T^*x^6}\right)$  en términos de  $\frac{4}{T^*x^6}$  en la ecuación (96) nos lleva a:

$$B_2(T) = -\frac{2\pi\sigma^3}{3} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^{j-3/2}}{j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right) (T^*)^{-\frac{(2j+1)}{4}}$$
(97)

Evaluando (97) para encontrar los primeros términos se tiene:

$$B_2(T^*) = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left[ \frac{1,73}{T^*} - \frac{2,56}{(T^*)^{3/4}} - \frac{0,87}{(T^*)^{5/4}} - \dots \right]$$

Con la ecuación anterior podemos calcular  $B_2$  reducido en términos de la temperatura reducida  $T^*$  y el parámetro  $\sigma$  característicos del potencial de Lennard-Jones.

#### 4.8. Propiedades de los gases en términos de los coeficientes viriales

La propiedades termodinámicas de los gases pueden ser fácilmente calculadas a partir del conocimiento de los coeficientes viriales y su dependencia con la temperatura. Para los cálculos a presiones no mucho mayor que 1bar, el conocimiento del segundo coeficiente virial es suficiente, a presiones más altas la contribución del tercer coeficiente virial se hace más significativa [26]. A continuación presento ecuaciones de la funciones termodinámicas en forma general para su uso con los datos reales de PVT o cualquier ecuación de estado, posteriormente en términos de los coeficientes viriales.

## Energía Interna: $U_m$

La energía interna molar de los gases ideales se puede escribir:

$$U_m - U_m^0 = \int_{V_m}^{\infty} \left\{ T \frac{\partial P}{\partial T}_{V_m} + P \right\} dV_m \tag{98}$$

En términos de los coeficientes viriales:

$$U_m - U_m^0 = -RT\left(\frac{C_2}{V_m} + \frac{C_3}{2V_m} + \dots\right)$$
(99)

donde

$$C_2 = T \frac{dB_2}{dT}$$
$$C_3 = T \frac{dB_3}{dT}$$

# Entalpía: $H_m$

La diferencia entre la entalpia de un gas real y el correspondiente gas ideal bajo las mismas condiciones es la diferencia en la energía interna:

$$H_m - H_m^0 = U_m - U_0 = PV - RT (100)$$

En términos de los coeficientes viriales:

$$H_m - H_m^0 = RT \left[ \frac{B_2 - C_2}{V_m} + \frac{2B_3 - C_3}{2V_m^2} + \dots \right]$$
(101)

## Calor específico a volumen constante: $C_{v,m}$

Está propiedad para un gas real está dada por:

$$C_{v,m} - C_{v,m}^{0} = -T \int_{V_m}^{\infty} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_{V_m} dV_m \tag{102}$$

En términos de los coeficientes viriales:

$$C_{v,m} - C_{v,m}^{0} = -R \left[ \frac{2C_2 + D_2}{V_m} + \frac{2C_3 + D_3}{2V_m^2} + \dots \right]$$
(103)

donde:

$$D_2 = T^2 \left(\frac{d^2 B_2}{dT^2}\right)$$
$$D_3 = T^2 \left(\frac{d^2 B_3}{dT^2}\right)$$

## Calor específico a presión constante: $C_{p,m}$

Está propiedad para gases reales está dada por:

$$C_{p,m} - C_{p,m}^{0} = -R - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_{m}}^{2}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V_{m}}\right)_{T}} - T \int_{V_{m}}^{\infty} \left(\frac{\partial^{2} P}{\partial T^{2}}\right)_{V_{m}} dV_{m}$$
(104)

En términos de los coeficientes viriales:

$$C_{p,m} - C_{p,m}^{0} = -R \left\{ \frac{D_2}{V_m} - \frac{(B_2 - C_2) - (D_3/2)}{V_m^2} + \dots \right\}$$
(105)

# Entropía: $S_m$

Partiendo de un gas ideal, la entropía se puede escribir:

$$S_m - S_m^0 = -Rln(p) + Rln\left(\frac{PV_m}{RT}\right) - \int_{V_m}^{\infty} \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) - \frac{R}{V_m} \right\} dV_m$$
(106)

En términos de los coeficientes viriales:

$$S_m - S_m^0 = -R \left\{ ln(p) + \frac{C_2}{V_m} + \frac{(B_2^2 - B_3 + C_3)}{2V_m^2} + \dots \right\}$$
(107)

# Energía de Helmholtz: $A_m$

$$A_m - A_m^0 = \int_{V_m}^{\infty} \left( P - \frac{RT}{V_m} \right) dV_m - RT ln\left(\frac{PV_m}{RT}\right) + RT ln(P)$$
(108)

En términos de los coeficientes viriales:

$$A_m - A_m^0 = RT \left\{ ln(P) + \left( B_2^2 - \frac{B_3}{2V_m^2} \right) + \dots \right\}$$
(109)

Energía De Gibbs:  $G_m$ 

$$G_m - G_m^0 = A_m - A_m^0 + PV_m - RT$$
(110)

En términos de los coeficientes viriales:

$$G_m - G_m^0 = RT \left\{ ln(P) + \frac{B_2}{V_m} + \frac{(B_2^2 + B_3)}{2V_m^2} + \dots \right\}$$
(111)

Fugacidad

El potencial químico se define como la cantidad de trabajo necesario para agregar 1 mol de una substancia al sistema que contiene esa misma substancia [45].

$$dW_{rev} = -pdV + \mu dn$$

Donde  $\mu$  es el potencial químico, es deseable expresar el potencial químico en términos de una función auxiliar que pueda ser identificada más fácilmente. Esta función auxiliar es la fugacidad. Para un gas ideal se tiene

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

sustituyendo la ecuación del gas ideal

$$V_m = \frac{RT}{p}$$

e integrando a temperatura constante

$$\mu - \mu^0 = RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \tag{112}$$

El verdadero mérito de la ecuación (112) es que relaciona de modo simple una abstracción matemática con una magnitud intensiva común del mundo real, G. N. Lewis definió la función f, llamándole fugacidad, escribiendo el cambio isotérmico de cualquier componente de cualquier sistema, sólido o gas, puro o mezclado, ideal o no.

$$\mu - \mu^0 = RT \ln\left(\frac{f}{f^0}\right) \tag{113}$$

Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión, y para el componente i de una mezcla de gases ideales es igual a su presión parcial. El concepto de la fugacidad por consiguiente ayuda a llevar a cabo la transición desde la termodinámica pura a la teoría de las fuerzas intermoleculares.

La fugacidad se puede escribir como  $f=\gamma p$ 

$$\mu = \mu^{0} + RT \ln\left(\frac{p}{p^{0}}\right) + RT \ln\left(\gamma\right)$$

Para todos los gases el comportamiento se vuelve ideal cuando la presión se aproxima a  $p_0$ , así  $f \to p$ ,  $\gamma \to 1$ ,  $ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \to 0$  y  $\mu \to \mu^0$ . La fugacidad z puede ser definida en términos de la energía molar de Gibbs:

$$G_m - G_m^0 = RT ln\left(\frac{z}{z^0}\right) = \int_{p^0}^p V_m dP \tag{114}$$

De la ecuación :

$$\mu = \left(\frac{\partial n G_m}{\partial n}\right) = G_m$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\int_{p'}^p V_m dp = \mu - \mu' = RT \ln \left(\frac{f}{f'}\right) \tag{115}$$

$$\int_{p'}^p W_m dp = 0 \qquad 0' \qquad PTH \left(\frac{p}{f'}\right)$$

$$\int_{p'}^{p} V_m dp = \mu^0 - \mu^{0'} = RT \ln\left(\frac{p}{p'}\right)$$
(116)

La diferencia de las ecuaciones (115) y (116) es:

$$\int_{p'}^{p} \left(V_m - V_m^0\right) dp = RT \left(ln\frac{f}{f'} - ln\frac{p}{p'}\right)$$
$$ln\left(\frac{fp'}{pf'}\right) = \frac{1}{RT} \int_{p'}^{p} \left(V_m - V_m^0\right) dp$$

consider ando que  $\frac{p^{'}}{f^{'}} \rightarrow 1, \quad p^{'} \rightarrow 0$ 

$$ln\left(\frac{f}{p}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_m - V_m^0\right) dp$$

 $\gamma = \frac{f}{p}$ 

$$\ln\left(\gamma\right) = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_m - V_m^0\right) dp$$

Para un gas ideal  $V_m^0 = \frac{RTZ}{p}$ , donde Z es el factor de compresión.

$$ln\left(\gamma\right) = \int_{0}^{p} \left(\frac{Z-1}{p}\right) dp \tag{117}$$

Esta es una ecuación explicita para el coeficiente de fugacidad para cualquier presión. Para evaluar  $\gamma$  necesitamos datos experimentales del factor de compresión, esta información algunas veces se puede encontrar en tablas numéricas, en tal caso la integral (117) tiene que ser evaluada numéricamente, en otras ocasiones se tiene expresiones algebraicas de Z y esto hace posible evaluar la integral analíticamente. Reemplazando la ecuación de estado del virial truncada en términos de la expandido en términos de p hasta  $B'_3$  da:

$$ln \gamma = B_{2}^{'}P + \frac{1}{2}B_{3}^{'}P^{2} + \dots$$

Ver anexo 9.1

$$Z = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} = 1 + B'_2 p + B'_3 p^2 + \dots$$
$$B'_2 = \frac{B_2}{RT} \qquad B'_3 = \frac{B_3 - B_2^2}{R^2 T^2}$$

la fugacidad en términos de los coeficientes viriales

$$ln(\gamma) = \frac{Bp}{RT} + \frac{(B_3 - B_2^2)p^2}{2R^2T^2} + \dots$$

## Curvas de inversión

En un proceso Joule-Thompson un gas es forzado a moverse desde una cámara de alta presión a otra cámara a baja presión a través de una pared porosa y que separa ambas cámaras [29].

Si el proceso toma lugar a entalpía constante, el cambio de temperatura infinitesimal para el gas esta dado por

$$dT = \mu_J dP$$

donde  $\mu_J$  es el coeficiente de Joule-Thompson

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H,N} = \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} - V \right]$$

cuando  $\mu_J = 0$  se obtiene la curva de inversión de Joule-Thompson. Usando los primeros tres términos de la ecuación de estado virial

$$P = \frac{Nk_BT}{V} \left( 1 + B_2 \frac{N}{V} + B_3 \left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots \right)$$

asumamos que T = T(S, P), entonces

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{H} + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S}$$

usando

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{H} = -\frac{V}{T}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P}}$$

y la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

se obtiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H} = \frac{1}{C_{p}} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} - V \right]$$

ya que  ${\cal C}_p$  siempre es positivo, el punto de inversión de la temperatura está dado por

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) - V = 0$$

haciendo dP=0en la ecuación de estado virial

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} = \frac{V}{T} \left[\frac{1 + n\left(TB_{2}\right)' + n^{2}\left(TB_{3}\right)'}{1 + 2B_{2}n + 3B_{3}n^{2}}\right]$$

donde  $n = \frac{N}{V}$ 

y las cantidades primadas indican diferenciación con respecto a T. Sustituyendo en la ecuación de inversión para la temperatura se tiene

$$0 = T\frac{dB_2}{dT} - B_2 + n\left[T\frac{dB_3}{dT} - 2B_3\right]$$

para convertir la ecuación anterior en una curva de inversión en P-T, debemos invertir la expansión virial y escribir

$$n = \beta P + a (\beta P)^{2} + b (\beta P)^{3} + \dots$$

y resolver para los coeficientes a y b. El orden más bajo en  $\beta P$  es

$$\beta P = \frac{B_2 - T \frac{dB_2}{dT}}{T \frac{dB_3}{dT} - 2B_3}$$

El coeficiente de Joule-Thomson se puede escribir en términos del segundo coeficiente virial, la ecuación de estado virial se puede expresar así:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{nB_2}{V}$$

usando la conocida relación

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{H} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{p} = -1$$

identificamos que

$$\frac{1}{\mu_J} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H \qquad \frac{1}{C_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$$
$$\mu_J C_p = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = T^2 \left(\frac{\partial V}{\partial T T}\right)_P$$

La ecuación de estado se puede convertir a

$$\left(\frac{p}{nRT}\right)V^2 - V - nB_2 = 0$$
$$V = \frac{nRT}{2p}\left\{1 + \left(1 + \frac{4pB_2}{RT}\right)^{1/2}\right\}$$

haciendo el cambio de variable

 $\xi = \left(1 + \frac{4pB_2}{RT}\right)^{1/2}, \text{ entonces}$ 

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{2p} \left(1 + \xi\right)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{V}{T}\right)_p = \frac{nR}{2p}\left(\frac{\partial\xi}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{2p}\frac{4p}{R}\frac{1}{2\xi}\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{B_2}{T}\right)_p = \frac{n}{\xi}\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{B_2}{T}\right)_p$$

de aqui que

$$\mu_J C_p = \frac{nT^2}{\xi} \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{B_2}{T} \right)_p$$
  
si  $\frac{4pB_2}{RT} \ll 1 \quad \xi \approx 1 \text{ y} \quad \mu_J C_p \approx nT^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{B_2}{T} \right)_p$   
 $\mu_J = \frac{T^2}{C_p} \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{B_2}{T} \right)_p$  (118)

Así la ecuación (118) nos da el coeficiente de Joule-Thompson en términos del segundo coeficiente del virial.

### 4.9. Puntos críticos

La figura 6 muestra una gráfica pV para un gas que no obedece la ecuación del gas ideal. A temperaturas por debajo de  $T_c$  las isotermas tienen regiones planas en las que podemos comprimir el material sin aumentar la presión. La observación del gas revela que se esta condensando de la fase de vapor a la de líquido. Las partes en la parte sombreada de la figura representan condiciones de equilibrio de fase líquido-vapor. Al disminuir el volumen, más y más material pasa de vapor a líquido, pero la presión no cambia. Si comprimimos un gas así a temperatura constante , es vapor hasta llegar al punto frontera de la curva sombreada, donde comienza a licuarse; al reducir más el volumen más material se licua, y tanto la presión como la temperatura permanecen constantes. Cualquier compresión posterior causa un aumento muy rápido en la presión, porque los líquidos en general son mucho menos compresibles que los gases.

A temperaturas mayores que  $T_c$ , no ocurren transiciones de fase al comprimirse el material; a temperaturas mas altas, las curvas se parecen a las del gas ideal. Llamamos a  $T_c$  la temperatura critica del material, el volumen y presión en ese punto también se les llama puntos críticos.



Figura 6: Gráfico pV para un gas no ideal con isotermas con temperaturas mayores y menores que la crítica [19]

La ecuación de estado virial truncada hasta el tercer coeficiente se puede escribir

$$p = RT \left[ \frac{1}{V_m} + \frac{B_2}{V_m^2} + \frac{B_3}{V_m^3} \right]$$
(119)

Donde  $V_m$  es el volumen molar, volumen entre el número de moles. Para encontrar los puntos críticos tenemos que realizar las siguientes derivadas de la ecuación (119)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

Con lo cual que da un sistema de ecuaciones, recordando que  $B_2$  y  $B_3$  son funciones de temperatura. Tomando las derivadas de la ecuación (119) se tiene:

$$\frac{\partial p}{\partial V_m} = RT \left( -V_m^{-2} - 2V_m^{-3}B_2 - 3V_m^{-4}B_3 \right) = 0$$

que se puede simplificar a:

$$1 + \frac{2B_2}{V_m} + \frac{3B_3}{V_m^2} = 0$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} = RT \left( 2V_m^{-3} + 6V_m^{-4}B_2 + 12V_m^{-5}B_3 \right) = 0$$
(120)

simplificando queda

$$1 + \frac{3B_2}{V_m} + \frac{6B_3}{V_m^2} = 0 \tag{121}$$

Resolviendo las ecuaciones (120) y (121) se llega a los siguientes resultados:

$$B_2 = -V_m \tag{122}$$

$$B_3 = \frac{1}{3}B_2 \tag{123}$$

Con la ecuación (123) podemos calcular la temperatura crítica y luego con la ecuación (122) el volumen crítico y finalmente con la ecuación (119) la presión crítica [44].

Una alternativa para calcular la temperatura crítica y el volumen crítico es la ecuación de McGlashan y Potter (1962), ellos representaron en coordenadas reducidas, los segundos coeficientes del virial del metano, argón, kriptón y xenón.

$$\frac{B_2}{v_c} = 0.43 - 0.886 \left(\frac{T_c}{T}\right) - 0.694 \left(\frac{T_c}{T}\right)^2$$

Tomando dos valores de  $B_2$  y sus respectivas temperaturas podemos obtener las cantidades críticas.

#### 4.10. Estados correspondientes

La teoría clásica de los estados correspondientes fue establecida por Van der Waals a partir de su conocida ecuación de estado. Sin embargo, puede demostrarse que la deducción de Van der Waals no esta asociada a una determinada ecuación sino que puede aplicarse a cualquier ecuación de estado con dos constantes arbitrarias ademas de la constante R de los gases. A partir del principio de continuidad de fase líquida- y gaseosa Van der Waals demostró que en el punto crítico

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0$$

Estas relaciones condujeron a Van der Waals al resultado general de la existencia de una función universal de las variables  $V_m$ , T y P tal que

$$F\left(\frac{V_m}{V_c}, \frac{T}{T_c}, \frac{P}{P_c}\right) = 0$$

Esta ecuación es válida para todas las sustancias; el subíndice c se refiere al punto crítico. Otra manera de enunciar este resultado es afirmando que la ecuación de estado de un fluido se escribe utilizando coordenadas reducidas, es decir  $V_m/V_c$ ,  $T/T_c$ ,  $P/P_c$ , esta ecuación es válida para otro fluido cualquiera.

La teoría clásica de los estados correspondientes se basa en las propiedades matemáticas de las ecuaciones de estado macroscópicas. La teoría molecular de los estados correspondientes se basa en las propiedades matemáticas de la función de energía potencial [8].

La función potencial con potencias inversas como el de Lennard-Jones representa con buena aproximación las fuerzas intermoleculares de muchas sustancias, la variable independiente en esta función potencial es la distancia entre moléculas. Si esta variable se hace adimensional, la función potencial puede expresarse de forma general y de manera que el potencial adimensional sea una función universal de U de la distancia adimensional entre las moléculas:

$$U = \sum_{i,j} u(r_{ij}) = \sum_{ij} \varepsilon \phi\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right)$$

donde  $\varepsilon_i$  es el parámetro energético y  $\sigma_i$  es un parámetro de distancia, característicos ambos de la interacción entre dos moléculas de la especie i. Para relacionar las teorías microscópicas y macroscópicas de los estados correspondientes, es deseable establecer una conexión entre los parámetros de ambas teorías. En la teoria microscópica hay dos parámetros independientes  $\sigma$  y  $\varepsilon$ . En la teoría macroscópica hay tres  $V_c$ ,  $T_c$  y  $P_c$ , pero sólo dos de ellas son independientes porque el factor de compresibilidad en el punto crítico es el mismo para todos los fluidos [31].

El potencial adimensional no se restringe solo al potencial de Lennard-Jones, sin embargo asumimos que el potencial  $\phi$  es el mismo para todas las moléculas, con este supuesto la integral configuracional es

$$Q_N = \int \dots \int e^{-U/kT} d\vec{r_1} \dots d\vec{r_N}$$
$$Q_N = \sigma^{3N} \int \dots \int exp \left\{ -\frac{\varepsilon}{kT} \sum_{i,j} \phi\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right) \right\} d\left(\frac{\vec{r_{ij}}}{\sigma^3}\right) \dots d\left(\frac{\vec{r_N}}{\sigma^3}\right)$$
$$Q_N = \sigma^{3N} f\left(T^*, \frac{V}{\sigma^3}, N\right)$$

donde la función f es la misma para todas las moléculas. Hemos escrito  $V/\sigma^3$  como una de las variables de f donde las distancias han sido reducidas por  $\sigma$ . La presión se puede escribir [28]

$$p = kT \left(\frac{\partial lnZ}{\partial V}\right)_{N,T}$$
$$p = \frac{kT}{N\sigma^3} \left(\frac{\partial lnZ}{\partial (v/\sigma^3)}\right)_{N,T^*}$$
$$p = \frac{kT}{\sigma^3} \left(\frac{\partial lnZ}{\partial (v/\sigma^3)}\right)_{T^*}$$

con lo cuál se llega a

$$\frac{pv}{kT} = \left(\frac{v}{\sigma^3}\right) \left(\frac{\partial \ln g}{\partial \left(v/\sigma^3\right)}\right)_{T^*} \tag{124}$$

La tabla 3 muestra los parámetros reducidos para varias sustancias.

gas	$T_{c}\left(K\right)$	$v_c \left( cm^3/mol \right)$	$p_c(atm)$	$T_c^*$	$V_c/N\sigma^3$	$p_c v_c / kT_c$
He	5.3	57.8	2.26	0.52	5.75	0.300
Ne	44.5	41.7	25.9	1.25	3.33	0.296
Ar	151	75.3	48.0	1.28	2.90	0.292
Kr	209	91.3	54.3	1.27	2.71	0.289
Xe	290	118.7	58.0	1.30	2.86	0.289
$N_2$	126	90.0	33.5	1.32	2.84	0.292
$CO_2$	304	94.0	72.8	1.53	1.93	0.274
$CH_4$	191	100.0	45.8	1.28	3.07	0.292
Benzeno	563	260.0	48.6	2.32	0.68	0.274

Cuadro 3: Constantes críticas y constantes reducidas de los parámetros del potencial de Lennard-Jones [16]

A medida que la presión de un gas se incrementa en el caso de una temperatura dada, las moléculas se acercan cada vez más. Esto origina el comportamiento no ideal provocado por fuerzas adicionales que actúan sobre las moléculas. Despejando para la ecuación de los gases ideales se tiene

$$\frac{pv}{RT} = 1$$

Sin embargo, si el gas no es ideal lo anterior no valdrá la unidad, sino cierto número  $Z,\,{\rm tal}$  que

$$Z = \frac{pv}{RT}$$

Dicho número Z recibe el nombre de factor de compresibilidad. Para altas presiones todos los gases se comportan con Z > 1, esto significa que tienen un mayor volumen molar que los gases ideales. Las fuerzas repulsivas ahora son dominante.

# 5. Alcances y definición del Problema

Alcances: este trabajo tiene como fin calcular el segundo y tercer coeficiente virial así como revisar algunas aplicaciones de estos coeficientes viriales.

Para desarrollar este trabajo se utilizo el potencial de Lennard-Jones, en mi caso seleccione como gases de estudio Argón,  $CO_2$  y el Metano. El objetivo principal es calcular  $B_2$  y  $B_3$  con el potencial de Lennard-Jones y compararlos con los valores experimentales disponibles en la literatura científica [26], desde un principio en este estudio nos limitamos a los mencionados coeficientes ya que no existen valores experimentales para los coeficientes de  $B_4$  en adelante, los cálculos están fundamentados en los conceptos de la mecánica estadística y los métodos numéricos.

Se calcularon: el segundo y tercer coeficiente virial para modelar la ecuación de estado virial truncada, se generaron tablas de los coeficientes de virial para los gases seleccionados, se realizaron ajustes de curvas para los coeficientes viriales ya que son funciones de temperatura, con esta ecuación de estado se calcularon los puntos críticos para algunos gases y se calculo el segundo coeficiente virial con otros potenciales para compararlos con los obtenidos con el de Lennard-Jones, finalmente se generaron applets que calculan los coeficientes viriales, considerando lo anterior el problema se puede definir como:

Modelación de la ecuación de estado virial truncada utilizando el potencial de Lennard Jones.

# 6. Metodología

Para los cálculos de los coeficientes viriales a partir del modelo teórico se emplearon métodos numéricos, específicamente integración numérica, transformada rápida de Fourier, ajuste de curvas y para encontrar los puntos críticos se resolvieron ecuaciones no lineales, lo anterior se realizo usando Matlab y programas en Java, hoy en día existen muchos programas computacionales con los cuales se pueden realizar los cálculos numéricos como Fortran, C y C++, para todos estos programas existen librerías gratis que se llaman durante la corrida del programa. Se desarrollo una simulación de los gases de estudio utilizando la metodología de la dinámica molecular.Para validar nuestro modelo teórico, se va a comparar los coeficientes viriales obtenidos con el potencial de Lennard-Jones con los coeficientes viriales experimentales, los puntos críticos obtenidos con Lennard-Jones también se van a comparar con los valores experimentales. En esta sección se va describir el algoritmo utilizado en cada método y en los anexos están algunos de los programas.

## 6.1. Integración numérica

Para calcular el segundo y tercer coeficiente virial se utilizo: el método de Simpson adaptativo y la regla del trapecio a continuación una descripción de cada método [48],[24].

### 6.1.1. Integración adaptativa con la regla de Simpson

Las reglas compuestas de cuadratura necesitan nodos equiespaciados; típicamente, se usa un incremento pequeño h de manera uniforme en todo el intervalo de integración. Este proceso no tiene en cuenta el hecho de que en algunas porciones de la curva pueden aparecer oscilaciones más pronunciadas que en otras, y en consecuencia, requieren incrementos más pequeños para lograr la misma precision. La regla de Simpson utiliza dos subintervalos en  $[a_k, b_k]$ :

$$S(a_k, b_k) = \frac{h}{3} \left( f(a_k) + 4f(c_k) + f(b_k) \right)$$
(125)

donde  $c_k = \frac{1}{2} (a_k + b_k)$  es el centro de  $[a_k, b_k]$  y  $h = (b_k - a_k)/2$ 

Se puede refinar el método considerando más subintervalos, si  $[a_k, b_k]$  se obtiene dividiendo este intervalo en dos subintervalos del mismo tamaño  $[a_{k1}, b_{k1}]$  y  $[a_{k2}, b_{k2}]$  y aplicando la fórmula (125) en cada trozo, para lo cual sólo necesitamos dos evaluaciones adicionales def(x):

$$S(a_{k1}, b_{k1}) + S(a_{k2}, b_{k2}) = \frac{h}{6} \left[ f(a_{k1}) + 4f(c_{k1}) + f(b_{k1}) \right] + \frac{h}{6} \left[ f(a_{k2}) + 4f(c_{k2}) + f(b_{k2}) \right]$$
(126)

donde  $a_{k1} = a_k$ ,  $b_{k1} = a_{k2} = c_k$ ,  $b_{k2} = b_k$ ,  $c_{k1}$  es el punto medio de  $[a_{k1}, b_{k1}]$  y  $c_{k2}$ es el punto medio de  $[a_{k2}, b_{k2}]$  en la fórmula (126) el incremento es h/2, razón por la cual aparece h/6 en el miembro derecho de la fórmula. Es más, si  $f \in C^4[a, b]$ , entonces existe un valor  $d_2 \in [a_k, b_k]$  tal que

$$\int_{a_k}^{b_k} f(x) \, dx = S\left(a_{k1}, b_{k1}\right) + S\left(a_{k2}, b_{k2}\right) - \frac{h^5}{16} \frac{f^{(4)}\left(d_2\right)}{90} \tag{127}$$

Supongamos que especificamos una tolerancia  $\varepsilon_k > 0$  para la aproximación de la integral en el intervalo  $[a_k, b_k]$ . Si

$$\frac{1}{10} \left| S\left(a_{k1}, b_{k1}\right) + S\left(a_{k2}, b_{k2}\right) - S\left(a_{k}, b_{k}\right) \right| < \varepsilon_{k}$$
(128)

Entonces aceptamos que

$$\int_{a_{k}}^{b_{k}} f(x) \, dx - S(a_{k1}, b_{k1}) - S(a_{k2}, b_{k2}) \, \bigg| < \varepsilon_{k} \tag{129}$$

En consecuencia, aplicamos la regla de Simpson (126) para aproximar la integral

$$\int_{a_k}^{b_k} f(x) \, dx \approx S(a_{k1}, b_{k1}) + S(a_{k2}, b_{k2}) \tag{130}$$

El proceso de integración adaptativa se construye aplicando las reglas de Simpson (125) y (126) de la siguiente manera: partimos  $\{[a_0, b_0], \varepsilon_0\}$ , donde  $\varepsilon_0$  es la tolerancia para la cuadratura numérica en  $[a_0, b_0]$ . Este intervalo se divide en sus dos mitades, que etiquetamos como  $[a_{01}, b_{01}]$  y  $[a_{02}, b_{02}]$ . Si el criterio de exactitud (122) se verifica, entonces la fórmula de cuadratura (125) se aplica en el intervalo  $[a_0, b_0]$  y hemos terminado. Por el contrario, si el criterio de exactitud (129) no se verifica, entonces ambos subintervalos se vuelven a etiquetar como  $[a_1, b_1]$  y  $[a_2, b_2]$ , en los que usamos como tolerancias  $\varepsilon_1 = \frac{1}{2}\varepsilon_0$  y  $\varepsilon_2 = \frac{1}{2}\varepsilon_0$ , respectivamente, en el anexo1 9.6 se tiene el programa de este método en Matlab.

#### 6.1.2. Regla del trapecio

La regla del trapecio forma parte de las formulas de Newton-Cotes, aquí dividimos el rango de integración (a,b) en n-1 subintervalos de longitud  $h = \frac{b-a}{n-1}$ , cada una de las áreas o paneles forman un trapecio [22] ver figura 7.



Figura 7: Particiones o paneles para calcular numéricamente la integral f(x) [22]

La función f(x) a ser integrada es aproximada por una línea recta en cada panel, un área típica seria

$$I_{i} = [f(x_{i}) + f(x_{i+1})] \frac{h}{2}$$

De aquí que el área que representa a  $\int_{a}^{b} f(x) dx$  es

$$I = \sum_{i=1}^{n-1} I_i = \left[ f(x_1) + 2f(x_2) + 2f(x_3) + \dots + 2f(x_{n-1}) + f(x_n) \right] \frac{h}{2}$$
(131)

El error de truncamiento en el área de un panel típico es

$$E_i = -\frac{h^3}{12} f''(\xi_i)$$

donde  $\xi_i$  esta en  $(x_i, x_{i+1})$ , el error de truncamiento total es:

$$E = \sum_{i=1}^{n-1} E_i = -\frac{h^3}{12} \sum_{i=1}^{n-1} f''(\xi_i)$$

Consideremos la recursividad de la regla del trapecio,  $I_k$  es la integral evaluada con la regla del trapecio usando  $2^{k-1}$  paneles, notar que si k crece en 1 el numero de paneles se duplica.

$$H = b - a$$

si k=1, (1 panel)  

$$I_1 = [f(a) + f(b)] \frac{H}{2}$$
  
k=2, (2 paneles)  
 $I_2 = \left[ f(a) + 2f\left(a + \frac{H}{2}\right) + f(b) \right] \frac{H}{4} = \frac{I_1}{2} + f\left(a + \frac{H}{2}\right) \frac{H}{2}$   
k=3 (4 paneles)  
 $I_3 = \left[ f(a) + 2f\left(a + \frac{H}{4}\right) + 2f\left(a + \frac{H}{2}\right) + 2f\left(a + \frac{3H}{4}\right) + f(b) \right] \frac{H}{8}$   
 $I_3 = \frac{1}{2}I_2 + \left[ f\left(a + \frac{H}{4}\right) + f\left(a + \frac{3H}{4}\right) \right] \frac{H}{4}$   
para  $k > 1$  se tiene

$$I_{k} = \frac{1}{2}I_{k-1} + \frac{H}{2^{k-1}}\sum_{i=1}^{2^{k-1}} f\left[a + \frac{(2i-1)H}{2^{k-1}}\right]$$

En el anexo 9.6, se proporciona un programa para la regla del trapecio en Matlab.

## 6.2. Transformada de Fourier

Para calcular  $B_3$  vamos a utilizar el método de la transformada de Fourier, pero no es posible calcular la transformada de Fourier de la función de Mayer en forma analítica, así que la vamos a obtener en forma numérica, primero tenemos que discretizar la función de Mayer y luego calcular la transformada discreta de Fourier, revisemos el método.

Las funciones seno, coseno y exponenciales imaginarias tienen la propiedad de ortogonalidad sobre una serie de intervalos discretizados igualmente espaciados sobre un periodo. Consideremos un grupo de 2N valores

$$x_k = 0, \frac{T}{2N}, \frac{3T}{2N}, \dots, \frac{2N-1}{2N}T$$

para el intervalo (0, T). Entonces

$$x_k = \frac{kT}{2N}; \quad k = 0, 1, 2, ..., 2N - 1$$

$$\sum_{k=0}^{2N-1} \left[ exp\left(\frac{2\pi i p x_k}{T}\right) \right]^* exp\left(\frac{2\pi i q x_k}{T}\right) = 2N\delta_{p,q\pm 2nN}$$

donde n, p y q son enteros, definamos la frecuencia angular:

$$\omega_p = \frac{2\pi p}{T}, \quad p = 0, 1, 2, ..., 2N - 1$$

Consideremos una función de x, con valores discretos  $x_k$ , entonces la transformada de Fourier discreta es:

$$F(\omega_p) = \frac{1}{2N} \sum_{k=0}^{2N-1} f(x_k) e^{i\omega_p x_k}$$

Empleando la relación de ortogonalidad, se tiene

$$\frac{1}{2N}\sum_{p=0}^{2N-1} \left(e^{i\omega_p x_m}\right)^* e^{i\omega_p x_k} = \delta_{mk}$$

y luego reemplazando los subindices m por k encontramos  $f(x_k)$ 

$$f(x_k) = \sum_{p=0}^{2N-1} F(\omega_p) e^{i\omega_p x_k}$$

De acuerdo a la ecuación (77) la transformada seno de Fourier es la que necesitamos para encontrar  $B_3$ , en Matlab ya esta programada esta transformada y también su inversa. La función dst implementa la siguiente ecuación

$$y(k) = \sum_{n=1}^{N} x(n) \operatorname{sen}\left(\frac{\pi kn}{N+1}\right), \quad k = 1, 2, ..., N$$

Para mejorar el desempeño en la rapidez del calculo, el número de filas en x debe ser  $2^m - 1$ , donde m es un entero. La función idst implementa la siguiente ecuación:

$$y(k) = \frac{2}{N+1} \sum_{n=1}^{N} x(n) \operatorname{sen}\left(\frac{\pi kn}{N+1}\right), \quad k = 1, 2, ..., N$$

## 6.3. Métodos de ajuste de curvas

### 6.3.1. Método de mínimos cuadrados

Para ajustar el  $B_2$  obtenido con el potencial de Lennard Jones se utilizo el método de mínimos cuadrados, al realizar el gráfico de dispersión de  $B_2$  contra la temperatura es evidente que la relación es no lineal, el comportamiento es más de la forma

$$B_2 = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \frac{a_3}{T^3}$$

a pesar de ello podemos linealizar la ecuación anterior haciendo algunos cambios de variables

$$x_1 = \frac{1}{T}$$
  $x_2 = \frac{1}{T^2}$   $x_3 = \frac{1}{T^3}$ 

Con lo cual el segundo coeficiente virial se puede representar

$$B_2 = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3$$

Revisemos el método de mínimos cuadrados, al ajustar un modelo de regresión múltiple es conveniente expresar las operaciones matemáticas en forma matricial. Supóngase que existen k variables de regresión y n observaciones  $(x_{i1}, x_{i2}, ..., x_{ik}, y_i)$ , i = 1, 2, ..., n y que el modelo que relaciona los regresores con la respuesta es

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_k x_{ik} + \epsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Este modelo es un sistema de n ecuaciones que puede expresarse en notación matricial como

$$y = X\beta + \epsilon$$

donde  $\epsilon$  son los residuos y

En general, **y** es un vector de observaciones de  $(n \times 1)$ , **X** es una matriz de  $(n \times p)$ de los niveles de las variables independientes,  $\beta$  es un vector de  $(p \times 1)$  formado por los coeficientes de regresión y  $\epsilon$  es un vector de  $(n \times 1)$  de errores aleatorios. Se desea encontrar el vector de estimadores de mínimos cuadrados,  $\hat{\beta}$ , que minimiza [47],[6]

$$L = \sum_{i=1}^{n} \epsilon_{i}^{2} = \epsilon' \epsilon = (\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}\boldsymbol{\beta})' (\boldsymbol{y} - \boldsymbol{X}\boldsymbol{\beta})$$

El estimador de mínimos cuadrados  $\hat{\boldsymbol{\beta}}$  es la solución para  $\boldsymbol{\beta}$  en las ecuaciones

$$\frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{\beta}} = \boldsymbol{0}$$

las ecuaciones resultantes que es necesario resolver son

$$\boldsymbol{X'}\boldsymbol{X}\boldsymbol{\hat{\beta}} = \boldsymbol{X'}\boldsymbol{y} \tag{132}$$

Las ecuaciones anteriores son las ecuaciones normales de mínimos cuadrados en forma matricial, para resolver las ecuaciones normales se multiplican ambos miembros de la ecuación (132) por la inversa de X'X. Por consiguiente, el estimador de mínimos cuadrados de  $\beta$  es

$$\boldsymbol{\beta} = \left(\boldsymbol{X}'\boldsymbol{X}\right)^{-1}\boldsymbol{X}'\boldsymbol{y} \tag{133}$$

#### 6.3.2. Mínimos cuadrados ponderados

Hay ocasiones en las cuales la precision de los datos cambia de un punto a otro, bajo esta condición es necesario un factor de peso en cada punto, en este trabajo el factor de peso son los errores experimentales luego se procede a minimizar la suma de los cuadrados de los residuales ponderados

$$r_i = W_i \left[ y_i - f \left( x \right) \right]$$

donde  $W_i$  son los pesos, aquí la función a minimizar es

$$S(a_1, a_2, ..., a_n) = \sum_{i=1}^n W_i^2 [y_i - f(x)]^2$$
(134)

Este procedimiento obliga a la función de ajuste f(x) a que se acerque más a los puntos que tienen pesos más altos.

Consideremos el ajuste de una linea recta f(x) = a + bx, usando la ecuación (134)

$$S(a,b) = \sum_{i=1}^{n} W_i^2 (y_i - a - bx)^2$$

La condición de minimizar es

$$\frac{\partial S}{\partial a} = -2\sum_{i=1}^{n} W_i^2 (y_i - a - bx_i) = 0$$
$$\frac{\partial S}{\partial b} = -2\sum_{i=1}^{n} (y_i - a - bx_i) x_i = 0$$

0

$$a\sum_{i=1}^{n} W_i^2 + b\sum_{i=1}^{n} W_i^2 x_i = \sum_{i=1}^{n} W_i^2 y_i$$
(135)

$$a\sum_{i=1}^{n} W_i^2 x_i + b\sum_{i=1}^{n} W_i^2 x_i^2 = \sum_{i=1}^{n} W_i^2 y_i x_i$$
(136)

Dividiendo las ecuaciones (128) y (129) por  $\sum W_i^2$  e introduciendo los promedios ponderados

$$\hat{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} W_i^2 x_i}{\sum_{i=1}^{n} W_i^2} \qquad \hat{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n} W_i^2 y_i}{\sum_{i=1}^{n} W_i^2}$$

se obtiene

$$a = \hat{y} - b\hat{x}$$
$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} W_i^2 y_i (x_i - \hat{x})}{\sum_{i=1}^{n} W_i^2 x_i (x_i - \hat{x})}$$

en Matlab se realizo el calculo con la función lscov(A,b,w), donde w es el vector de los pesos que en nuestro caso son los errores experimentales.

## 6.4. Simulación con dinámica molecular

La dinámica molecular es una técnica para calcular propiedades de equilibrio y propiedades de transporte de sistemas clásicos de sistemas de muchos cuerpos. En este contexto la palabra clásica significa que las partículas constituyentes obedecen las leyes de la mecánica clásica. Solo cuando consideramos la traslación, rotación y vibración de átomos ligeros o moléculas con frecuencia f tal que  $hf > k_BT$ debemos a preocuparnos acerca del efecto cuántico [40].

Primero preparamos una muestra: seleccionamos nuestro sistema modelo consistente en N partículas y resolvemos las ecuaciones de movimiento para este sistema mientras las propiedades del sistema ya no cambien con el tiempo. Después que se alcanza el equilibrio, procedemos a realizar las mediciones. Para medir una cantidad observable debemos expresar esta cantidad como una función de la posición y momento lineal de las partículas del sistema. Uno de los parámetros de más interés es la temperatura, una definicion conveniente en sistemas de muchas partículas es hacer uso del teorema de equipartición sobre todos los grados de libertad del sistema. En particular para el promedio de la energía cinética por grado de libertad, se tiene

$$\left\langle \frac{1}{2}mv_{\alpha}^{2}\right\rangle =\frac{1}{2}k_{B}T$$

En las simulaciones, usamos esta ecuación como una definición operacional de la temperatura. En la practica , queremos medir la energía cinética total del sistema y dividir esta por el número de grados de libertad  $N_f = 3N - 3$ . Ya que la energía cinética fluctúa, la temperatura instantánea es:

$$T\left(t\right) = \sum_{i=1}^{N} \frac{m_{i} v_{i}^{2}\left(t\right)}{k_{B} N_{f}}$$

Las fluctuaciones relativas en la temperatura son del orden de  $1/\sqrt{N_f}$ . Como  $N_f$  es del orden de  $10^2 - 10^3$ , las fluctuaciones estadísticas en la temperatura son del orden de 5 - 10%

El algoritmo se escribe como sigue:

- 1. Necesitamos leer los parámetros que especifican las condiciones de la corrida (temperatura inicial, número de partículas, densidad, paso del tiempo)
- 2. Inicializamos el sistema, seleccionamos las posiciones y velocidades iniciales.
- 3. Calculamos las fuerzas sobre sobre todas las partículas.

- 4. Integramos las ecuaciones de movimiento. Este paso y el previo son el núcleo de la simulación. Estos se repiten mientras se realizan los cálculos deseados sobre toda la longitud del tiempo.
- 5. Después de completar el ciclo central, calculamos e imprimimos las cantidades promedios medidas y paramos.

Veamos cada uno de los pasos anteriores con más detalles.

1. Inicialización: para comenzar la simulación debemos asignar posiciones y velocidades a todas las partículas en el sistema. Las posiciones se escogieron de manera que fuera compatible con la estructura que queremos simular. En cualquier evento, las partículas no deben ser posicionadas tal que resulte en un apreciable traslape de los átomos o núcleo de los átomos. Usualmente esto se logra poniendo inicialmente las partículas en un enrejado cubico, similar a una estructura cristalina, para este tipo de sistemas es conveniente utilizar condiciones de frontera periódicas. El volumen que contiene las N partículas es tratada como la celda primitiva que contiene infinitas celdas idénticas que se repiten en el enrejado. Dada una partícula llamada i esta interacciona con las otras partículas en este sistema periódico infinito, todas las partículas interaccionan entre si. Si asumimos que todas las interacciones son aditivas por pares, la energía potencial total de las N partículas en cualquier celda es

$$u_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\vec{n}} u \left( |\vec{r_{ij}} + \vec{n}L| \right)$$

donde L es el diámetro de la caja periódica(asumido cúbico) y  $\vec{n}$  es un vector arbitrario, la suma debe excluir la posibilidad de i = j, esto se logra cuando  $\vec{n} = \vec{0}$ . En esta forma general las condiciones de frontera periódicas no son muy útiles , ya que tenemos que reescribir la energía potencial como una suma infinita, en la practica sin embargo se trabaja con interacciones de corto alcance, en estos casos es permisible truncar todas las interacciones mas haya de cierta distancia de corte  $r_c$ . Las condiciones de frontera periódicas proveen un método muy efectivo para modelar sistemas de muchas partículas y homogéneos [40],[41].



Figura 8: Condiciones de frontera periódicas. Los círculos llenos representan posiciones iniciales de los átomos y los círculos vacíos sus posiciones después de desplazarse [41].

En el contexto de simulaciones de sistemas con interacciones de corto alcance la energía potencial es dominada por las interacciones entre las partículas que se encuentran a cierta distancia de corte  $r_c$ . El error que resulta se puede minimizar tomando un  $r_c$  suficientemente grande. Si el potencial intermolecular no es cero para  $r \ge r_c$  el truncamiento produce un error sistemático en  $u_{tot}$ . Si el potencial decae rápidamente, uno puede corregir adicionando una contribución de cola a  $u_{tot}$ :

$$u_{tot} = \sum_{i < j} u_c \left( r_{ij} \right) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} u\left( r \right) \left( 4\pi r^2 dr \right)$$

donde  $u_c$  es la energía potencial truncada y  $\rho$  es la densidad numérica. Para el caso del potencial de Lennard-Jones el efecto de cola es:

$$u_{cola} = \frac{1}{2} \left(4\pi\rho\right) \int_{r_c}^{\infty} r^2 u\left(r\right) dr = \frac{1}{2} \left(16\pi\rho\varepsilon\right) \int_{r_c}^{\infty} r^2 \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] dr$$
$$u_{cola} = \frac{8\pi\rho\sigma^3}{3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^3\right]$$

Hay varias maneras de truncar un potencial, las más comunes son: truncamiento simple y potencial con truncamiento y desplazamiento. El truncamiento simple es el método más sencillo, el potencial que se usa en las simulaciones es

$$u_{trunc} = \begin{cases} u_{LJ}(r) & r \le r_c \\ 0 & r \ge r_c \end{cases}$$

En las simulaciones de la dinámica molecular el potencial con truncamiento y desplazamiento es el más utilizado, este se define así:

$$u_{trunc} = \begin{cases} u_{LJ}(r) - u_{LJ}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases}$$

En este caso no hay discontinuidades en el potencial intermolecular y no hay necesidad de hacer corrección impulsiva a la presión, la ventaja principal es que las fuerzas intermoleculares son siempre finitas.

En las simulaciones es usualmente conveniente expresar las cantidades como temperatura, densidad, presión en términos de cantidades reducidas. El potencial de Lennard-Jones en unidades reducidas se expresa

$$u\left(r^{*}\right) = 4\left[\left(\frac{1}{r^{*}}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r^{*}}\right)^{6}\right]$$

Con esta convención podemos definir las siguientes cantidades reducidas: la energía potencial,  $u^* = u\varepsilon^{-1}$ , la presión,  $P^* = P\sigma^3\varepsilon^{-1}$ , la densidad  $\rho^* = \rho\sigma^3$  y la temperatura  $T^* = k_B T \varepsilon^{-1}$ .

2. Calculo de fuerzas: en esta parte se calcula la fuerza sobre cada una de las partículas, voy a considerar un modelo de interacciones aditivas por pares, se considera la fuerza sobre la partícula i debida a todos sus vecinos. Si tenemos en cuenta sólo la interacción entre una partícula y la imagen más cercana de otra partícula, esto implica que para un sistema de N particulas, debemos evaluar  $N \times (N-1)/2$  par de distancias.

Primero calculamos la distancia en la direccion x, y y z entre cada par de particulas i y j. Por ejemplo en la componente x se tiene:

$$F_x = -\frac{\partial u(r)}{\partial x} = -\left(\frac{x}{r}\right)\left(\frac{\partial u(r)}{\partial x}\right)$$

para el potencial de Lennard-Jones en unidades reducidas

$$F_x = \frac{48x}{r^2} \left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{0.5}{r^6}\right)$$

3. Integración de las ecuaciones de movimiento: para integrar las ecuaciones de movimiento utilice el algoritmo de Verlet, este algoritmo es uno de los mas simples y usualmente es el mejor[40]. Para derivarlo, empezamos con la expansión de Taylor de las coordenadas de las partículas

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}(\Delta t)^{2} + \frac{(\Delta t)^{3}}{3}\frac{d^{3}r}{dt^{3}} + O(\Delta t)^{4}$$

Similarmente se tiene

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{(\Delta t)^3}{3}\frac{d^3r}{dt^3} + O(\Delta t)^4$$

Sumando estas dos ecuaciones, se obtiene

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{F(t)}{m}(\Delta t)^{2} + O(\Delta t)^{4}$$

despejando

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m} (\Delta t)^2$$

La estimación de la nueva posición contiene un error del orden  $(\Delta t)^4$ , donde  $\Delta t$  es el paso del tiempo en el esquema de la dinámica molecular. Note que el algoritmo de Verlet no usa la velocidad para calcular la nueva posición, sin embargo se puede derivar la velocidad conociendo la trayectoria, usando

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + O(\Delta t)^{2}$$

0

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t)^2$$

# 7. Desarrollo del tema

A continuación se presentan los resultados obtenidos del segundo y tercer coeficiente virial para diferentes gases, así como las gráficas y ajustes de curvas respectivos.

# 7.1. Argón

# 7.1.1. Tablas y ajuste de funciones de $B_2$

Los siguientes coeficientes de  $B_2$  para el Argón fueron obtenidos usando integración adaptativa de Simpson:

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{2exp}\left(cm^{3}/mol\right)$	$\delta B_2 (cm^3/mol)$	$B_{2teorico} \left( cm^3/mol \right)$	$B_{2reducido}$
75	0.6372	-313.8	1	-301.80	-5.5619
80	0.6797	-276.7	1	-269.14	-4.960
90	0.7646	-221.4	0.3	-219.14	-4.0385
100	0.8496	-182.1	0.9	-182.64	-3.3658
110	0.9346	-152.9	1.3	-154.89	-2.8546
120	1.0195	-130.7	0.6	-133.15	-2.454
125	1.0620	-121.0	0.4	-123.94	-2.2841
130	1.1045	-113.0	0.3	-115.62	-2.1309
135	1.1469	-105.4	0.3	-108.10	-1.992
140	1.1895	-98.5	0.3	-101.23	-1.8655
145	1.2319	-92.2	0.3	-94.96	-1.7501
150	1.2744	-86.0	0.2	-89.20	-1.6439
155	1.3169	-81.2	0.3	-83.90	-1.5462
160	1.3594	-76.3	0.3	-78.99	-1.4559
165	1.4019	-71.8	0.3	-74.46	-1.3722
170	1.4443	-67.6	0.3	-70.25	-1.2947
175	1.4868	-63.8	0.3	-66.33	-1.22
180	1.5293	-60.2	0.3	-62.66	-1.1548
188.15	1.5986	-54.3	1	-57.18	-1.0538
190	1.6142	-53.7	0.3	-56.03	-1.0325
200	1.6992	-47.9	0.1	-50.16	-0.9246
205	1.7417	-45.5	0.2	-47.50	-0.8752
220	1.8691	-38.5	0.3	-40.33	-0.7431
248.15	2.1083	-28.3	1.0	-29.56	-0.5446
250	2.1240	-27.7	0.1	-28.94	-0.5334
265	2.6514	-23.4	0.3	-24.37	-0.4490

Cuadro 4: Segundo Coeficiente Virial del Argón, experimental y teórico en función de la temperatura y temperatura reducida, parte I

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{2exp}\left( cm^{3}/mol\right)$	$\delta B_2 \left( cm^3/mol \right)$	$B_{2teorico} \left( cm^3/mol \right)$	$B_{2reducido}$
273.15	2.3207	-21.1	1.0	-22.1171	-0.4076
280.0	2.3789	-19.6	0.3	-20.3458	-0.375
295	2.5063	-16.3	0.3	-16.7970	-0.3096
300	2.5488	-15.2	0.1	-15.7035	-0.2894
310	2.6338	-13.3	0.3	-13.6378	-0.2513
323.0	2.7443	-11.1	1	-11.17	-0.2059
340	2.8887	-8.3	0.3	-8.2708	-0.1524
348.15	2.9579	-7.3	1.0	-6.9956	-0.1289
355	3.016	-6.4	0.1	-5.975	-0.1101
373.15	3.1703	-3.9	1.0	-3.4766	-0.0641
398.15	3.3827	-1.2	1.0	-0.459	-0.0085
400	3.3984	-1.1	0.1	-0.253	-0.0047
423.15	3.5952	1.4	1.0	-2.1547	0.0397
450	3.8232	3.3	0.1	4.5915	0.0846
473.15	4.0199	5.1	0.1	6.4404	0.1187
500	4.2481	7.0	0.1	8.34	0.1537
573.15	4.8696	10.8	0.1	12.48	0.2301
600	5.097	11.8	0.1	13.7148	0.2528
673.15	5.7192	14.20	0.1	16.4887	0.3039
700	5.9473	15.1	0.1	17.3364	0.3195
773.15	6.5688	17.1	0.1	19.2932	0.3556

Cuadro 5: Segundo Coeficiente Virial del Argón, experimental y teórico en función de la temperatura y temperatura reducida, parte II



Figura 9: Gráfica de  $B_2$  experimental y el ajustado con mínimos cuadrados ponderados para el Argón

La siguiente gráfica muestra  $B_2$  calculado con el potencial de Lennard-Jones y los valores experimentales.



Figura 10:  $B_2$  experimental y teórico ajustado versus la temperatura, para el Argón

La gráfica de la figura 9, muestra  $B_2$  experimental ajustado usando mínimos cuadrados pesados, la ecuación que se obtuvo es la siguiente:

$$B_2 = 35,31 - \frac{1,4010794 \times 10^4}{T} - \frac{2,469482 \times 10^5}{T^2} - \frac{6,850981 \times 10^7}{T^3} + \frac{1,516137 \times 10^9}{T^4}$$

Igualando está ecuación a cero y resolviendo con Mathematica obtuve T = 423,56K, la cual es la temperatura de Boyle para el Argón.

La gráfica de la figura 10, muestra  $B_2$  teórico ajustado usando mínimos cuadrados, la ecuación que se obtuvo es la siguiente:

$$B_2 = 36,51 - \frac{1,16756 \times 10^4}{T} - \frac{1,3565 \times 10^6}{T^2} + \frac{5,9057 \times 10^7}{T^3} - \frac{2,5821 \times 10^9}{T^4}$$

Ahora calculemos la temperarura de Boyle utilizando la ecuación de  $B_2$  teórica ajustada, siempre resolviendo con Mathematica, el resultado es T = 403,09.

Es interesante observar que  $B_2$  teórico ajustado cae dentro del error experimental, la siguiente gráfica lo muestra.


Figura 11:  $B_2$  teórico ajustado con barras de errores experimentales para el Argón

La siguiente tabla muestra los cálculos de  $B_2$  teórico,  $B_2$  con corrección cuántica en función de la temperatura y la temperatura reducida.

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{2reducido}$	$B_2(cm^3/mol)$	Corrección-cuant $(cm^3/mol)$	$B_2$ con corrección cuant
75	0.6372	-5.5616	-301.78	$-6,79  imes 10^{-7}$	-301.78
90	0.7647	-4.038	-219.108	$-2.73 \times 10^{-7}$	-219.108
120	1.0195	-2.4536	-133.14	$-6,48 \times 10^{-8}$	-133.14
140	1.1895	-1.8655	-101.23	$-2,99 \times 10^{-8}$	-101.23
160	1.3594	-1.4559	-78.99	$-1,537 \times 10^{-8}$	-78.99
175	1.4868	-1.2223	-66.32	$-9,82 \times 10^{-9}$	-66.32
190	1.6143	-1.0344	-56.02	$6,50 \times 10^{-9}$	-56.02
200	1.699	-0.9245	-50.16	$-5,03 \times 10^{-9}$	-50.16
250	2.124	-0.533	-28.94	$-1,65  imes 10^{-9}$	-28.94
280	2.3789	-0.3794	-20.34	$-9,36  imes 10^{-10}$	-20.34
295	2.5464	-0.3095	-16.79	$-7,21 \times 10^{-10}$	-16.79
323	2.74	-0.20588	-11.17	$-4,58 \times 10^{-10}$	-11.17
355	3.0161	-0.1101	-5.97	$-2,85 \times 10^{-10}$	-5.97
400	3.3985	-0.00464	-0.252	$-1,57 \times 10^{-10}$	-0.252
450	3.823	0.0846	4.592	$-8,71 \times 10^{-11}$	4.592
500	4.248	0.15369	8.3398	$-5,15 \times 10^{-11}$	8.3398
573	4.868	0.2299	12.477	$-2,609 \times 10^{-11}$	12.477
600	5.0977	0.2527	13.71	$-2,07 \times 10^{-11}$	13.71
673.15	5.7192	0.3038	16.488	$-1,16  imes 10^{-11}$	16.488
700	5.9473	0.3194	17.336	$-9,587 \times 10^{-11}$	17.336

Cuadro 6:  $B_2$  teórico y  $B_2$  con corrección cuántica en términos de la temperatura y temperatura reducida para el Argón

Para encontrar la temperatura critica necesitamos  $B_2$  y  $B_3$  pero es más fácil resolver cuando están en unidades reducidas. Veamos el gráfico de  $B_2$  reducido versus temperatura reducida.



Figura 12: $B_{\rm 2}$ reducido para el Argón en función de la temperatura reducida

Se puede observar que la ecuación obtenida se ajusta perfectamente a los datos calculados con el potencial de Lennard-Jones, la ecuación de  $B_2$  ajustada con mínimos cuadrados es:

$$B_2 = 0,684 - \frac{1,89529}{T_r} - \frac{1,677838}{T_r^2} + \frac{0,5713097}{T_r^3} - \frac{0,222203}{T_r^4}$$
(137)

La siguiente tabla muestra los calculos de  $B_2$  y su primera y segunda derivada [33].

T*	B* ]	[*(dB*/dT*)	T*^2(d^2B*/dT*^2)	
0.30	-27.8794	4 76.6074	-356.8820	
0.40	-13.7978	30.2665	-116.3662	
0.50	-8.7193	16.9230	-57.3388	
0.60	-6.1972	2 11.2482	-34.9178	
0.70	-4.7093	8.2566	-24.0617	
0.80	-3.7336	6.4536	-17.9410	
0.90	-3.0465	5 5.2645	-14.1147	
1.00	-2.5375	5 4.4278	-11.5391	
1.10	-2.1459	3.8103	-9.7067	
1.20	-1.8355	3.3371	-8.3463	
1.30	-1.5837	2.9639	-7.3016	
1.40	-1.3754	2.6623	-6.4772	

1.50	-1.2005	2.4138	-5.8117
1.60	-1.0515	2.2057	-5.2643
1.70	-0.9233	2.0290	-4.8069
1.80	-0.8117	1.8771	-4.4193
1.90	-0.7138	1.7451	-4.0871
2.00	-0.6273	1.6295	-3.7993
2.10	-0.5503	1.5273	-3.5477
2.20	-0.4814	1.4364	-3.3261
2.30	-0.4194	1.3550	-3.1294
2.40	-0.3633	1.2817	-2.9536
2.50	-0.3123	1.2154	-2.7958
2.60	-0.2659	1.1550	-2.6532
2.70	-0.2233	1.0999	-2.5238
2.80	-0.1843	1.0493	-2.4059
2.90	-0.1483	1.0028	-2.2980
3.00	-0.1150	0.9599	-2.1989
3.10	-0.0842	0.9201	-2.1076
3.20	-0.0556	0.8831	-2.0231
3.30	-0.0289	0.8487	-1.9448
3.40	-0.0041	0.8166	-1.8721
3.50	0.0192	0.7866	-1.8042
3.60	0.0409	0.7584	-1.7408
3.70	0.0614	0.7320	-1.6815
3.80	0.0805	0.7070	-1.6258
3.90	0.0986	0.6836	-1.5735
4.00	0.1156	0.6614	-1.5242
4.10	0.1317	0.6404	-1.4777
4.20	0.1469	0.6205	-1.4337
4.30	0.1613	0.6016	-1.3921
4.40	0.1749	0.5837	-1.3527
4.50	0.1878	0.5667	-1.3153
4.60	0.2001	0.5504	-1.2797
4.70	0.2118	0.5349	-1.2459
4.80	0.2229	0.5201	-1.2136
4.90	0.2334	0.5060	-1.1829
5.00	0.2435	0.4925	-1.1535

En los anexos sección 9.6 aparece el script que genera la tabla anterior.

# 7.1.2. Tablas y ajuste de funciones de $B_3$

Ahora presento los resultados obtenidos de  $B_3$  para el Argón calculados con la transformada de Fourier e integrando con la regla del trapecio.

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{3exp} \times 10^3  (cm^6/mol^2)$	$\delta B_3 \times 10^3 (cm^6/mol^2)$	$B_{3reduc}$	$B_3 (cm^6/mol^2)$
101.20	0.860	-6.95	1.37	-0.84	-559.138
110.04	0.935	1.52	0.20	1.054	701.585
116.42	0.986	1.61	0.04	1.779	1184.174
120.0	1.019	2.13	0.20	2.042	1359.237
130	1.104	2.67	0.12	2.458	1636.1431
135	1.147	2.67	0.07	2.550	1697.382
138.15	1.172	2.42	0.10	2.580	1717.351
140.0	1.189	2.62	0.07	2.593	1726.005
143	1.215	2.58	0.07	2.6032	1732.790
145	1.232	2.39	0.15	2.605	1733.992
148	1.257	2.49	0.07	2.601	1731.329
150	1.274	2.42	0.15	2.5941	1726.736
152.91	1.299	2.24	0.60	2.5805	1717.684
155	1.317	2.35	0.06	2.568	1709.364
157.0	1.334	2.31	0.07	2.555	1700.710
158.15	1.344	2.23	0.22	2.546	1694.719
160.0	1.359	2.25	0.07	2.533	1686.066
163.15	1.386	2.10	0.10	2.507	1068.826
165.0	1.402	2.15	0.07	2.491	1658.109
170.0	1.444	2.06	0.07	2.446	1628.155
173.15	1.471	2.02	0.10	2.416	1608.186
175.0	1.487	1.96	0.10	2.398	1596.204
180	1.529	1.90	0.07	2.351	1564.919
183.15	1.556	1.29	0.20	2.321	1544.950
186.10	1.581	1.57	0.50	2.293	1526.312
188.15	1.598	1.79	0.10	2.274	1513.665
190.0	1.614	1.76	0.10	2.257	1502.349
200.0	1.699	1.65	0.07	2.169	1443.773
203.15	1.726	1.37	0.06	2.142	1425.800
205.0	1.742	1.59	0.10	2.127	1415.816
215.43	1.830	1.04	0.50	2.047	1362.565
220.0	1.869	1.47	0.07	2.015	1351.265
223.15	1.896	1.75	0.20	1.993	1326.621
250.0	2.124	1.29	0.07	1.8395	1224.444
265.0	2.251	1.22	0.07	1.773	1180.179
273.15	2.321	1.69	0.03	1.741	1158.879
295.0	2.506	1.15	0.10	1.669	1110.953
298.15	2.533	1.47	0.07	1.660	1104.960
300.0	2.549	1.08	0.20	1.655	1101.634

Cuadro 7:  $B_3$  experimental y  $B_3$  calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y temperatura reducida para el Argón, parte I

T(K)	Treducida	$B_{3exp} \times 10^3  (cm^6/mol^2)$	$\delta B_3 \times 10^3 (cm^6/mol^2)$	$B_{3reduc}$	$B_3 (cm^6/mol^2)$
303.15	2.576	1.06	0.01	1.647	1096.309
310.0	2.634	1.09	0.08	1.629	1084.327
323.15	2.745	1.27	0.06	1.5997	1064.824
325.0	2.761	1.05	0.08	1.5958	1062.228
340.0	2.889	21.02	0.08	1.567	1043.057
348.15	2.958	1.14	0.06	1.553	1033.738
355.0	3.016	1.06	0.10	1.542	1026.416
373.15	3.170	1.12	0.15	1.517	1009.776
398.15	3.383	0.82	0.04	1.488	990.472
400	3.398	1.02	0.10	1.4868	989.673
423.15	3.595	0.97	0.15	1.4656	975.561
443.0	3.764	0.58	0.20	1.4504	965.444
447.15	3.779	0.84	0.20	1.447	963.181
450	3.823	1.00	0.10	1.446	962.515
473.15	4.021	0.99	0.12	1.431	952.531
478.0	4.061	0.59	0.20	1.428	950.534
553.0	4.528	0.62	0.20	1.4022	933.36
573.15	4.869	0.61	0.12	1.387	923.24
585.0	4.970	0.69	0.20	1.3831	920.646
635.0	5.395	0.57	0.20	1.368	910.595
673.15	5.719	0.59	0.01	1.358	903.939
684.0	5.811	0.55	0.20	1.355	901.942
731.0	6.210	0.71	0.20	1.3435	894.287
773.15	6.569	0.85	0.30	1.334	887.963
777.0	6.601	0.66	0.20	1.333	887.290
831.0	7.060	0.57	0.20	1.3214	879.576
876.0	7.443	0.53	0.20	1.312	873.3319
923.15	7.843	0.83	0.30	1.303	867.328
975.0	8.283	0.52	0.20	1.2924	860.273
1024	8.700	0.33	0.20	1.2830	854.016
1073.15	9.118	0.78	0.30	1.274	848.025
1223.15	9.542	0.75	0.30	1.264	841.369

Cuadro 8:  $B_3$  experimental y  $B_3$  calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y temperatura reducida para el Argón, parte II

El comportamiento de  $B_3$  es más complicado que  $B_2$ , observemos la gráfica de la figura 13,  $B_3$  experimental versus la temperatura, así como las barras del error experimental respectiva.

El gráfico de la figura 14 muestra  $B_3$  experimental y  $B_3$  calculado con LJ, versus la temperatura.



Figura 13:  $B_3$  experimental con barras de error experimental versus temperatura en Kelvin



Figura 14:  $B_3$  experimental y  $B_3$  calculado con el potencial de LJ versus temperatura

Se puede observar que el tercer coeficiente virial no se ajusta tan bien a los datos experimentales, eso si gráficamente las formas son muy parecidas, a temperaturas bajas y muy altas difieren notablemente, solamente para temperaturas intermedias son sumamente parecidos.

Para el ajuste de  $B_3$  experimental y  $B_3$  calculado con el potencial de Lennard-Jones, utilice mínimos cuadrados, similar al ajuste de  $B_2$ , pero tomando más términos, este coeficiente es más difícil de ajustar, Boltachev [7] represento  $B_3$  reducido como combinación lineal de potencias inversas con exponenciales, tomando esto como precedente, el  $B_3$  que propongo es de la forma

$$B_{3red} = \frac{c_1}{T_r} \left( 1 - \frac{1,85}{T_r^{0,5}} \right) + \frac{c_2}{T_r^{1,5}} + \frac{c_3}{T_r^2} + \frac{c_4}{T_r^{2,5}} + c_5 T_r^{1,5} exp\left( \frac{3}{T_r} - 5,6T_r^{1,5} \right) \left( 1 + \frac{7}{3}T_r \right)$$
(138)

Para linealizar la ecuación (138) hacemos los siguientes cambios de variables

$$x_{1} = \frac{1}{T_{r}} \left( 1 - \frac{1,85}{T_{r}^{0,5}} \right), \quad x_{2} = \frac{1}{T_{r}^{1,5}}, \quad x_{3} = \frac{1}{T_{r}^{2}}, \quad x_{4} = \frac{1}{T_{r}^{2,5}},$$
$$x_{5} = T_{r}^{1,5} exp \left( \frac{3}{T_{r}} - 5,6T_{r}^{1,5} \right) \left( 1 + \frac{7}{3}T_{r} \right)$$

con lo cuál tenemos un modelo de regresión lineal múltiple

 $B_{3red} = c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3 + c_4 x_4 + c_5 x_5$ 

La ecuación ajustada obtenida con mínimos cuadrados para  $B_{3red}$  es

$$B_{3red} = \frac{7,8246}{T_r} \left( 1 - \frac{1,85}{T_r^{0,5}} \right) - \frac{10,79211}{T_r^{1,5}} + \frac{30,79211}{T_r^2} - \frac{12,68}{T_r^{2,5}} - 0,949732T_r^{1,5} \left( 1 + \frac{7}{3}T_r \right) exp\left( \frac{3}{T_r} - 5,6T_r^{1,5} \right)$$

Al graficar la ecuación anterior junto con  $B_{3red}$  de la tabla 7 y 8 versus la temperatura reducida se obtiene



Figura 15:  $B_{3red}$  calculado con LJ y su ecuación ajustada versus temperatura reducida

Se puede observar que el ajuste es bastante bueno, calcule  $R^2$  utilizando Minitab resultando 0.921 esto nos indica que en el 92.1 por ciento de los casos el ajuste es bueno.

En el calculo de  $B_3$  con el potencial de Lennard-Jones se ha supuesto la aditividad de los pares moleculares, en parte esto explica porque difieran mucho los valores teóricos con los experimentales. Se han hecho algunos intentos para incluir correcciones de no aditividad en los calculos de  $B_3$  [37], estas correcciones se basan en una relación mecánico cuántica deducida por Axilrod Teller(1943) para el potencial de tres moléculas esféricas, apolares a distancias que dominan las fuerzas de dispersión de London. La corrección de no aditividad es una función de la polarizabilidad que es importante a bajas temperaturas, su efecto global duplica aproximadamente el tercer coeficiente del virial en su máximo, y desplaza a este hacia valores menores de temperatura reducida.

Barker y Henderson (1976) presentaron un estudio muy completo sobre  $B_3$  del Argón, sus resultados se muestran en la figura 16 para varios potenciales e incluyen la corrección de no aditividad [1].



Figura 16: Los valores experimentales y calculados para el Argón. Las líneas continuas incluyen la corrección de no aditividad de Axilrod-Teller. Las líneas discontinuas muestran los valores calculados suponiendo aditividad. Los círculos representan los datos experimentales [1]

#### 7.1.3. Aplicaciones de la ecuación de estado

Ahora vamos a calcular cantidades críticas para el Argón, con la ecuación de McGlashan, tomando dos valores de la tabla (5) :

$$\frac{-13.6}{v_c} = 0.430 - 0.886 \left(\frac{T_c}{310}\right) - 0.694 \left(\frac{T_c^2}{310^2}\right)$$
$$\frac{-8.3}{v_c} = 0.430 - 0.886 \left(\frac{T_c}{340}\right) - 0.694 \left(\frac{T_c^2}{340^2}\right)$$

Al resolver las ecuaciones anteriores en forma numérica con Mathematica, la temperatura crítica da  $T_c = 158,6$ , la temperatura crítica experimental es 151K, el valor teórico calculado con el potencial de Lennard-Jones difiere 5% del valor experimental, con respecto al volumen crítico teórico se obtiene  $66,23cm^3/mol$  versus el experimental  $75,3cm^3/mol$ , lo cual da una variación del 12%.

Para mejorar el calculo de las cantidades críticas tendríamos que calcular los coeficientes de orden superior por ejemplo Barker y Monaghan calcularon hasta el cuarto coeficiente virial con el potencial de Lennard Jones [5], la temperatura y presión crítica que calcularon están de acuerdo dentro del 5 % y el volumen crítico dentro del 15 %. Ademas Schultz y Kofke calcularon los coeficientes viriales de orden superior hasta  $B_8$  con el potencial de Lennard-Jones utilizando Monte Carlo [35] y obtuvieron resultados parecidos a los de Barker y Monaghan.

Ahora vamos a mostrar como podemos calcular el coeficiente Joule-Thomson  $\mu$  para el Argón, mediante los coeficientes viriales. También necesitamos el calor especifico a presión constante, para esto tomamos los valores de  $C_p$  que están en Atkins [3] a  $25^0C$  y una atmósfera.

	$C_v$	$C_p$
Ar	12.48	20.79
$CO_2$	28.46	37.11
He	12.48	20.79
$N_2$	20.74	29.12

Cuadro 9: Calores específicos molares a  $25^{\circ}C$  y 1 atm, C/(J/mol.K) [3]

$$\mu_J = \frac{T^2}{C_p} \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{B_2}{T} \right)_p$$

Utilizando los valores de la tabla 5, podemos aproximar la derivada, tomando valores antes y despues de 298K, los valores son a 295K y 300K, procedamos a evaluar

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B_2}{T}\right) \approx \frac{\frac{B_{300}}{300} - \frac{B_{295}}{295}}{300 - 295} = \frac{\frac{-15,70}{300} - \frac{(-16,80)}{295}}{5} = 9,2 \times 10^{-4} \frac{cm^3}{K^2 mol}$$
$$\mu_J = \frac{(298)^2 \left(9,2 \times 10^{-10}\right)}{20,78} = 3,93 \times 10^{-6} \frac{K}{Pa}$$

En la sección 4.8 se demostró que la fugacidad en términos de los coeficientes viriales es:

$$ln(\gamma) = \frac{Bp}{RT} + \frac{(B_3 - B_2^2)p^2}{2R^2T^2} + \dots$$

Consultemos  $B_2$  y  $B_3$  calculados con el potencial de Lennard-Jones de las tablas 5 y 7 para el Argón, tomemos 300K y 1atm, la fugacidad da:

$$B_{2} = -15,7cm^{3}/mol = -15,7 \times 10^{-3}L/mol$$
  

$$B_{3} = 1101,6cm^{6}/mol^{2} = 1,1 \times 10^{-3}L/mol^{2}$$
  

$$R = 8,206 \times 10^{-2}Latm/molK$$

$$ln \ \gamma = \frac{-15.7 \times 10^{-3}}{(8,206 \times 10^{-2}) (300)} + \frac{\left(1.1 \times 10^{-3} - \left(-15.7 \times 10^{-3}\right)^2\right)}{2 (8,206 \times 10^{-2})^2 (300)^2}$$
$$ln \ \gamma = -6.086 \times 10^{-4}$$
$$\gamma = 0.9994 atm$$

Steward y Jacobsen midieron algunas propiedades termodinámicas del Argón [42], usando los datos experimentales para la isoterma de 300K, podemos calcular el segundo y tercer coeficiente del virial, utilizando mínimos cuadrados.

$P\left(MPa\right)$	$V_m \left( dm^3/mol \right)$
0.4000	6.2208
0.5000	4.9736
0.6000	4.1423
0.8000	3.1031
1.000	2.4795
1.500	1.6483
2.000	1.2328
2.5000	0.98357
3.000	0.81746
4.000	0.60998

Cuadro 10: Datos experimentales del Argón, volumen molar versus presión [42]

La ecuacion del virial truncada es:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2}$$

haciendo los cambios de variable  $x = \frac{1}{V_m}, \quad Z = \frac{pV_m}{RT}$ 

$$Z = 1 + B_2 x + B_3 x^2$$

Transformemos los datos

P(MPa)	$V_m \left( dm^3/mol \right)$	Z	х
0.4000	6.2208	0.9976	0.1608
0.5000	4.9736	0.9970	0.2011
0.6000	4.1423	0.9964	0.2414
0.8000	3.1031	0.9952	0.3223
1.000	2.4795	0.9941	0.4033
1.500	1.6483	0.9912	0.6067
2.000	1.2328	0.9885	0.8112
2.5000	0.98357	0.9858	1.017
3.000	0.81746	0.9832	1.223
4.000	0.60998	0.9782	1.639

Cuadro 11: Transformación de los datos experimentales del Argón

La figura (17) muestra el ajuste de los datos transformados, el ajuste es excelente, de hecho  $R^2 = 1$ , esto significa que todos los datos experimentales quedan sobre la curva ajustada.



Figura 17: Ajuste por mínimos cuadrados de los datos  $V_m - p$  experimentales del Argón

La ecuación que se obtiene es

$$Z = 1 - 0.0153x - 0.001072x^2$$

De esta manera obtenemos  $B_2=0,0153\ dm^3/mol$  y  $B_3=0,001072\ dm^6/mol^2$ 

Para estudiar el comportamiento del Argón vamos a tomar los datos experimentales reportados por Simon y McQuarrie [39], la tabla 12 muestra el volumen molar y presión para la isoterma de 247K.

$V_m\left(L/mol\right)$	P(atm)
40.506	0.500
10.106	2.00
1.999	10.00
0.9857	20.00
0.4795	40.00
0.3114	60.00
0.2279	80.00
0.1787	100.00
0.1462	120.00
0.1076	160.00
0.0863	200.00
0.07348	240.00
0.06208	300.00
0.05626	350.00
0.05219	400.00
0.04919	450.00
0.04687	500.00
0.04348	600.00
0.041108	700.00

Cuadro 12: Datos experimentales de la isoterma 247K para el Argón [39]

La figura 18 muestra que el Argón tiene comportamiento no ideal, hay valores de presión que provocan un Z cercano a 1 pero en la mayor parte de los valores de presión es mayor o menor que 1.



Figura 18: Factor de compresibilidad vr presión para la isoterma 247K del Argón

Con el segundo coeficiente del virial podemos calcular algunas propiedades termodinámicas como se vio en la sección 4.8, utilizando  $B_2$  reducido y sus derivadas calculadas con ljs.m, junto con el script termovirial.m, ver anexos, se calculo: factor de compresibilidad, energía interna, entalpía, coeficiente de fugacidad y entropía, los siguientes gráficos reflejan los resultados [33].



Figura 19: Gráficas de propiedades termodinámicas en base a ${\cal B}_2$ 

Finalmente si estudiamos la interacción de un conjunto de partículas mediante el potencial de Lennard-Jones utilizando el método de la dinámica molecular para calcular la energía potencial, energía cinética y energía potencial, obtenemos los siguiente valores de energía.

EP	ЕКЕК	(EP+EK)
0.0000000000000000000000000000000000000	0.25786436361918341	0.25786436361918341
-0.48659528045125711	6.72636227571544870E-002	-0.41933165769410263
-0.50800606233022516	4.99866506323945678E-002	-0.45801941169783061
-0.50442426998881740	2.50948815613929004E-002	-0.47932938842742451
-0.50664069554318814	1.91142668537460682E-002	-0.48752642868944207
-0.50828896630973486	1.28694212641675704E-002	-0.49541954504556729
-0.50875406785391386	9.33719787558520177E-003	-0.49941686997832868
-0.50838091697526944	5.57394304809392602E-003	-0.50280697392717555
-0.5084444280602119	3.27302367147484004E-003	-0.50517141913454633
-0.50870380729687037	1.99108494183171739E-003	-0.50671272235503861

1.45360704821144806E-003 -0.50798499206620484 1.28295132219761522E-003 -0.50894811091390746 1.39899400409157384E-003 -0.50963206006796247 1.55011345360921626E-003 -0.51024480519672133 1.77683793767929670E-003 -0.51065879477981591 1.95113340292655440E-003 -0.51107865396326457 2.09729056358788678E-003 -0.50588046521634578 2.15533571437115466E-003 -0.51163973947376984 2.12556648353118358E-003 -0.51185036775028525 2.01874718883249434E-003 -0.51204681937174246 1.84568647672594456E-003 -0.51220660362211612 1.64649637632382812E-003 -0.51782922561967581 1.41372361187342690E-003 -0.51247378054714188 1.17341546205931954E-003 -0.51258258159940961 9.27402045779494150E-004 -0.51267792270712420 6.97896996876059498E-004 -0.51276130784176610 4.90146544374218452E-004 -0.51283888088670693 3.19891867305447666E-004 -0.51290868563340952 1.86772768067275478E-004 -0.51297789567949403 1.00235131253882212E-004 -0.51303773634784888 5.14151547808417231E-005 -0.51310018941950153 4.19663134096651477E-005 -0.51315419830127440 5.83760057055787755E-005 -0.51321182353283834 9.76003631236680710E-005 -0.51326190813111294 1.43532692093659706E-004 -0.51331247302123617 1.98615829722039388E-004 -0.51335510454435640 2.58406777923093976E-004 -0.51339694243546785 3.17689493964601712E-004 -0.51343466986120900 3.71027350452214622E-004 -0.51347171669864766 4.14336573303369796E-004 -0.51350685631100834 4.46010325003441687E-004 -0.51354048994584922 4.64470836324187614E-004 -0.51357258591944699 4.70002908961443457E-004 -0.51360301152067633 4.61736513318940494E-004 -0.51363344775936526 4.42659523229057932E-004 -0.51366225152643030 4.15095901949495108E-004 -0.51916932810797534 3.85475234154258515E-004 -0.50823652624756666 3.53045279732940606E-004 -0.50825928640692986 3.19011150094882336E-004 -0.50828081886100795

-0.50943859911441625-0.51023106223610504-0.51103105407205407-0.51179491865033055-0.51243563271749515-0.51302978736619109-0.50797775577993365-0.51379507518814105-0.51397593423381649-0.51406556656057500-0.51405229009884201-0.51947572199599967-0.51388750415901530-0.51375599706146891-0.51360532475290366-0.51345920483864216 -0.51332902743108111-0.51322857750071493-0.51316466844756126-0.51313797147910278-0.51315160457428233-0.51319616461468409-0.51327019953854391-0.51335950849423662-0.51345600571332983-0.51355372037407843-0.51365534921339095-0.51375235935517360-0.51384274404909991-0.51392119288431171-0.51398650027085269-0.51403705675577116 -0.51407301442963782-0.51409518427268419-0.51410491104965939 -0.51958442400992488-0.50862200148172088 -0.50861233168666276 -0.50859983001110287

De las energías obtenidas, se puede observar que la energía total se conserva, con esta técnica computacional se pueden simular otras propiedades, por ejemplo el calor especifico, energía libre y otras. En los applets se muestra el comportamiento de las partículas simuladas mediante animaciones, siempre utilizando el potencial de Lennard-Jones.

# 7.2. Dióxido de Carbono

### 7.2.1. Tablas y ajuste de funciones de $B_2$

Los siguientes coeficientes de  $B_2$  para el Dióxido de carbono fueron obtenidos usando integración adaptativa de Simpson

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{2exp}\left(cm^{3}/mol\right)$	$\delta B_2 (cm^3/mol)$	$B_{2teorico} \left( cm^3/mol \right)$	$B_{2reducido}$
217.00	1.0949	-255.4	1.0	-221.2997	-2.1643
220.0	1.11	-247.5	1.0	-215.9677	-2.1121
230	1.1604	-223.7	0.5	-199.457	-1.9506
240	1.2109	-202.8	0.4	-184.6605	-1.80059
250	1.2614	-184.8	0.3	-171.3269	-1.6755
260	1.3118	-168.9	0.3	-159.2519	-1.55748
273.15	1.3782	-151.2	1.0	-145.010	-1.41819
280.0	1.4127	-142.7	0.3	-138.234	-1.35199
290	1.4632	-131.6	0.3	-129.0354	-1.26196
293.2	1.4793	-128.0	0.5	-126.2519	-1.2347
298.1	1.5043	-123.2	0.2	-122.086	-1.1940
300.0	1.5136	-121.7	0.2	-120.57	-1.1791
303.1	1.5290	-119.5	1.0	-118.125	-1.1552
304.2	1.5348	-118.4	1	-117.22	-1.1464
305.2	1.5400	-117.3	1.0	-116.41	-1.1384
313.2	1.5802	-109.8	0.5	-110.387	-1.0795
320	1.6145	-104.7	0.2	-105.531	-1.03209
322.9	1.629	-103.5	1.0	-103.5615	-1.0128
323.15	1.6304	-102.3	0.3	-103.364	-1.01089
333.2	1.6811	-95.0	0.5	-96.77	-0.9464
340.0	1.7154	-90.6	0.3	-92.575	-0.9053
348.1	1.7566	-85.4	0.3	-87.798	-0.85866
353.2	1.7820	-83.1	0.5	-84.9687	-0.8309
372.9	1.8815	-73.7	1.0	-74.776	-0.7313
373.1	1.8827	-71.9	0.3	-74.665	-0.7313
398.1	2.008	-60.7	0.3	-63.443	-0.62047
413.0	2.0837	-55.8	1.0	-57.529	-0.5626
418.2	2.110	-54.0	1.0	-55.563	-0.5434
423.1	2.135	-51.4	0.3	-53.7512	-0.5256
448.1	2.2611	-43.5	0.1	-45.3029	-0.44306
473.2	2.3875	-36.7	2.3	-37.86329	-0.3703
623.2	3.1443	-9.4	1.0	-7.30826	-0.0714
673.2	3.396	-3.7	0.7	-0.521	-0.0714
723.2	3.6488	0.9	0.5	5.1997	0.0508
773.2	3.9011	4.8	0.3	10.08	0.0985

Cuadro 13: Segundo coeficiente virial del Dióxido de carbono, experimental y teórico en función de la temperatura y temperatura reducida

Veamos el gráfico de  $B_2$  experimental así como la ecuación ajustada utilizando mínimos cuadrados ponderados, con la misma metodología utilizada con el Argón.



Figura 20: B<sub>2</sub> experimental del Dióxido de carbono junto a la ecuación ajustada versus temperatura

La ecuación que resulto de ajustar los datos experimentales y que aparece graficada en la figura 20 es;

$$B_2 = 40,669 - \frac{8,28 \times 10^3}{T} - \frac{1,843 \times 10^7}{T^2} + \frac{3,24 \times 10^9}{T^3} - \frac{4,07749 \times 10^{11}}{T^4} \quad (139)$$

Como se puede observar en la figura 20, el ajuste es muy bueno, todos lo puntos experimentales quedan sobre la gráfica de la ecuación (139).

La figura 21 muestra la gráfica de  $B_2$  calculados con el potencial de Lennard-Jones y los valores experimentales versus la temperatura en Kelvin.



Figura 21:  $B_2$  experimental y  $B_2$  calculado con LJ del Dióxido de Carbono versus temperatura

El ajuste es muy bueno se puede observar que todos los puntos experimentales están sobre la curva ajustada con los coeficientes calculados con el potencial de Lennard-Jones, la ecuación ajustada es:

$$B_2 = 70,39 - \frac{3,7911 \times 10^4}{T} - \frac{7,591 \times 10^6}{T^2} + \frac{7,4539 \times 10^8}{T^3} - \frac{6,37366 \times 10^{10}}{T^4}$$
(140)

Para encontrar la temperatura de Boyle, igualamos a cero la ecuación (140) y resolvemos numéricamente.

$$70,39 - \frac{3,7911 \times 10^4}{T} - \frac{7,591 \times 10^6}{T^2} + \frac{7,4539 \times 10^8}{T^3} - \frac{6,37366 \times 10^{10}}{T^4} = 0$$

Al resolver numéricamente con el programa Mathematica, la temperatura de Boyle da  $T_B = 677,587K$ , lo cuál tiene mucho sentido observando los valores experimentales de  $B_2$ .

El segundo coeficiente virial  $B_2$  calculado con el potencial de Lennard-Jones para el Dióxido de Carbono se ajusta muy bien al error experimental, todos los puntos de la curva ajustada de  $B_2$  están incluidos dentro de las barras del error experimental, como muestra la figura 22.



Figura 22:  $B_2$  calculado con LJ para el  $CO_2$  y barras de error experimental versus temperatura

Para calcular las propiedades criticas conviene nuevamente trabajar los coeficientes viriales en unidades reducidas, la figura 23, muestra  $B_2$  reducido para el Dióxido de Carbono.



Figura 23:  $B_2$  reducido para el  $CO_2$  versus temperatura reducida

En la figura 23, se puede observar que el ajuste de  $B_2$  es muy bueno, todos los puntos caen dentro de la ecuación ajustada, calculada con mínimos cuadrados. La ecuación utilizada en la figura 23 es:

$$B_{2red} = 0,6403 - \frac{1,46905}{T_r} - \frac{3,054389}{T_r^2} + \frac{2,33129}{T_r^3} - \frac{0,991192}{T_r^4}$$
(141)

La siguiente tabla muestra los cálculos de  $B_2$  teórico,  $B_2$  con corrección cuántica en función de la temperatura y la temperatura reducida.

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{2reducido}$	$B_2(cm^3/mol)$	Corrección-cuant $(cm^3/mol)$	$B_2$ con corrección cuant
217	1.09	-2.164	-221.299	$-4,53 \times 10^{-8}$	-221.29
220	1.11	-2.112	-215.967	$-4,23 \times 10^{-8}$	-215.967
230	1.16	-1.951	-199.457	$-3,39  imes 10^{-8}$	-199.457
240	1.21	-1.806	-184.661	$-2,27 \times 10^{-8}$	-184.661
250	1.26	-1.557	-171.32	$-2,23 \times 10^{-8}$	-171.32
260	1.31	-1.557	-159.25	$-1,83 \times 10^{-8}$	-159.25
270	1.3623	-1.450	-148.27	$-1,52 \times 10^{-8}$	-148.27
280	1.413	-1.352	-138.23	$-1,26  imes 10^{-9}$	-138.23
290	1.463	-1.262	-129.03	$-1,00 \times 10^{-8}$	-129.03
300	1.510	-1.179	-120.57	$-8,97 \times 10^{-8}$	-120.57
320	1.614	-1.032	-105.53	$-6,50 \times 10^{-9}$	-105.53
340	1.715	-0.905	-92.57	$-4.8 \times 10^{-9}$	-92.57
372.9	1.881	-0.731	-74.776	$-3,02 \times 10^{-9}$	-74.77
413.0	2.11	-0.543	-55.56	$-1,81 \times 10^{-9}$	-55.56
448.1	2.261	-0.443	-45.303	$-1.2 \times 10^{-9}$	-45.30
523.2	2.639	-0.248	-25.437	$-5,5 \times 10^{-10}$	-25.437
673.2	3.397	-0.0051	-0.522	$-1,57 \times 10^{-10}$	-0.522
773.2	3.9	0.098	10.08	$-7,89 \times 10^{-11}$	10.08

Cuadro 14:  $B_2$  teórico y  $B_2$  con corrección cuántica en términos de la temperatura y temperatura reducida para el  $CO_2$ 

Del cuadro 14 se puede observar que el efecto cuántico es despreciable.

### 7.2.2. Tablas y ajuste de funciones de $B_3$

Ahora presento los resultados obtenidos de  $B_3$  para el Dióxido de Carbono calculados con la transformada de Fourier e integrando con la regla del trapecio.

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{3exp} \times 10^3  (cm^6/mol^2)$	$\delta B_3 \times 10^3 (cm^6/mol^2)$	$B_{3reduc}$	$B_3 (cm^6/mol^2)$
230	1.160	3.916	0.5	2.567	6.118
240	1.211	4.968	0.5	2.603	6.204
250	1.261	5.681	0.6	2.599	6.194
260	1.311	5.819	0.6	2.572	6.130
262.6	1.325	4.300	0.3	2.5613	6.124
270	1.362	5.883	0.6	2.5303	6.030
273.15	1.378	4.300	0.300	2.515	5.994
280.00	1.413	5.363	0.6	2.4793	5.9091
283.15	1.428	4.400	0.300	2.4633	5.8710
290.00	1.463	5.236	0.5	2.4292	5.7897
298.15	1.504	4.905	0.5	2.37898	5.6700
300.00	1.514	4.968	0.07	2.3677	5.6431
303.15	1.529	4.350	0.043	2.3508	5.6028
304.19	1.535	5.112	0.40	2.3441	5.587
305.23	1.540	4.902	0.40	2.3385	5.574
309.65	1.562	4.100	0.30	2.314	5.515
313.25	1.580	4.987	0.40	2.294	5.467
320.00	1.614	4.381	0.035	2.257	5.379
322.86	1.629	4.928	0.40	2.2410	5.341
323.15	1.630	4.390	0.087	2.2399	5.338
333.15	1.681	3.996	0.12	2.1869	5.2121
343.15	1.731	3.600	0.30	2.1375	5.0945
348.15	1.757	3.670	0.100	2.1128	5.0357
353.15	1.782	3.450	0.30	2.0898	4.9808
363.150	1.832	2.950	0.30	2.04579	4.876
372.92	1.882	4.154	0.40	2.0044	4.777
373.15	1.883	3.165	0.063	2.00368	4.775
398.15	2.009	3.200	0.32	1.9111	4.555
412.98	2.084	3.044	0.40	1.8631	4.441
418.20	2.110	3.084	0.4	1.8476	4.4035
423.15	2.135	2.658	0.20	1.8332	4.369
448.15	2.261	2.444	0.20	1.7679	4.2137
473.20	2.387	2.585	0.307	1.7131	4.0831
523.2	2.639	1.675	0.234	1.62799	3.8801
573.2	2.892	1.230	0.198	1.56637	3.7332
623.2	3.144	1.060	0.185	1.521167	3.6255
673.2	3.396	1.090	0.187	1.487	3.5442
723.2	3.648	1.240	0.199	1.4606	3.4813
773.2	3.901	1.485	0.219	1.4396	3.4312

Cuadro 15:  $B_3$  experimental y  $B_3$  calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y temperatura reducida para el Dióxido del Carbono

Tomando los datos experimentales que aparecen en la tabla 15, podemos observar el comportamiento de  $B_3$  experimental versus la temperatura en Kelvin, con las barras de errores.



Figura 24: B<sub>3</sub> experimental del Dióxido de Carbono versus temperatura

Ahora vamos a mostrar  $B_3$  experimental y calculado con Lennard-Jones versus temperatura, con los datos de la tabla 15.



Figura 25:  $B_3$  experimental y  $B_3$  calculado con el potencial de LJ para el  $CO_2$ 

El gráfico 25 muestra que  $B_3$  no es bien pronosticado con el potencial de Lennard-Jones.

La siguiente gráfica 26 muestra los coeficientes  $B_3$  reducidos versus temperatura reducida, calculados con el potencial de Lennard-Jones y su respectiva ecuación

ajustada con mínimos cuadros.



Figura 26:  $B_3$  reducido calculado el potencial de LJ y gráfica de su respectiva ecuación ajustada para el  $CO_2$ 

Se puede observar que el ajuste por mínimos cuadrados es muy bueno, todos los puntos calculados coinciden con la ecuación ajustada. La ecuación ajustada es:

$$B_{3red} = \frac{8,4169}{T_r} \left( 1 - \frac{1,85}{T_r^{0,5}} \right) - \frac{12,5584}{T_r^{1,5}} + \frac{35,3155}{T_r^2} - \frac{15,0168}{T_r^{2,5}} - 0,5857T_r^{1,5} \left( 1 + \frac{7}{3}T_r \right) exp\left( \frac{3}{T_r} - 5,6T_r^{1,5} \right)$$

Los datos experimentales de  $B_3$  reducidos se ajustaron con mínimos cuadrados ponderados, ya que el error absoluto experimental es un factor de peso que se tiene que considerar en el ajuste, la ecuación es

$$B_{3red} = \frac{-5,8620}{T_r} \left( 1 - \frac{1,85}{T_r^{0,5}} \right) + \frac{16,2776}{T_r^{1,5}} - \frac{39,9656}{T_r^2} + \frac{20,4615}{T_r^{2,5}} - \frac{10,7568T_r^{1,5}}{T_r^{2,5}} \left( 1 + \frac{7}{3}T_r \right) exp\left( \frac{3}{T_r} - 5,6T_r^{1,5} \right)$$

La gráfica de la ecuación anterior junto con los datos experimentales se muestra en la figura 27, el ajuste es muy bueno.



Figura 27:  $B_3$  reducido, experimental y ajustado para el  $CO_2$ 

Utilizando la ecuación de McGlashan para dos temperaturas de la tabla (15) se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{-116,41}{v_c} = 0,430 - 0,886 \left(\frac{T_c}{305,2}\right) - 0,694 \left(\frac{T_c^2}{305,2^2}\right)$$
$$\frac{-103,5}{v_c} = 0,430 - 0,886 \left(\frac{T_c}{322,9}\right) - 0,694 \left(\frac{T_c^2}{322,9^2}\right)$$

Al resolver con Mathematica se obtiene  $T_c = 291K$  comparado con la temperatura crítica experimental  $T_c = 304K$  se tiene un error de 4%, en cuanto a el volumen crítico se obtiene  $v_c = 110,6cm^3/mol$  y el experimental es  $v_c = 94cm^3/mol$  así el error porcentual en el calculo del volumen es de 17,6%

# 7.3. Metano

## 7.3.1. Tablas y ajuste de funciones de $B_2$

Se presentan los resultados de  $B_2$ utilizando el potencial de Lennard-Jones e integrando con cuadratura.

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{2red}$ LJ	$B_2 (cm^3/mol)$ LJ	$B_{2exper} (cm^3/mol)$	$\delta B_2 (cm^3/mol)$
110.83	0.744	-4.231	-288.93	-330.10	2.00
112.43	0.755	-4.127	-281.83	-319.90	2.00
114.45	0.769	-4.002	-273.25	-307.80	1.50
116.79	0.784	-3.864	-263.84	-295.50	1.50
121.25	0.814	-3.622	-247.29	-274.50	1.50
128.84	0.865	-3.261	-222.69	-244.30	1.50
136.75	0.918	-2.942	-200.91	-218.90	1.50
148.28	0.996	-2.557	-174.57	-187.70	1.50
155.89	1.047	-2.342	-159.93	-167.95	0.60
160.00	1.074	-2.237	-152.76	-160.37	0.50
162.29	1.089	-2.182	-148.97	-158.40	1.50
167.67	1.126	-2.059	-140.97	-146.55	0.50
178.41	1.198	-1.841	-125.71	-132.20	1.50
180.00	1.209	-1.812	-123.69	-128.45	0.30
181.86	1.221	-1.778	-121.39	-125.70	0.40
186.00	1.249	-1.706	-116.48	-120.61	0.30
189.00	1.269	-1.656	-113.09	-116.93	0.30
190.55	1.279	-1.631	-111.39	-115.08	0.30
192.64	1.294	-1.593	-109.14	-112.85	0.20
193.00	1.296	-1.593	-108.76	-112.26	0.30
196.00	1.316	-1.547	-105.66	-108.91	0.30
200.00	1.343	-1.489	-101.71	-104.66	0.30
202.49	1.359	-1.458	-99.34	-103.40	1.50
204.61	1.374	-1.426	-97.38	-100.15	0.20
207.00	1.390	-1.394	-95.23	-97.71	0.30
218.87	1.469	-1.251	-85.39	-87.15	0.20
220.00	1.478	-1.238	-84.52	-86.30	0.30
221.00	1.484	-1.226	-83.76	-85.80	1.00
225.00	1.511	-1.183	-80.79	-82.20	0.30
234.10	1.572	-1.091	-74.53	-70.90	0.20
240.00	1.612	-1.036	-70.72	-71.76	0.30
243.8	1.637	-1.002	-68.41	-70.30	1.00
248.5	1.669	-0.969	-65.63	-66.50	0.20
250.00	1.679	-0.949	-64.81	-65.40	0.25
260.00	1.746	-0.870	-59.42	-59.98	0.30

Cuadro 16: Segundo coeficiente virial del Metano, experimental y teórico en función de la temperatura y temperatura reducida

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{2red}$ LJ	$B_2 \left( cm^3/mol \right)  { m LJ}$	$B_{2exper} \left( cm^3/mol \right)$	$\delta B_2 \left( cm^3/mol  ight)$
263.10	1.767	-0.847	-57.82	-58.35	2.00
273.0	1.833	-0.778	-53.12	-53.37	0.80
275.00	1.847	-0.765	-52.21	-52.40	0.20
285.60	1.918	-0.697	-47.62	-47.58	1.00
291.40	1.957	-0.663	-45.31	-45.50	0.20
298.00	2.001	-0.626	-42.78	-42.77	0.80
300.00	2.015	-0.616	-42.04	-42.91	0.20
303.10	2.036	-0.599	-40.89	-40.91	0.20
320.00	2.149	-0.514	-35.23	-35.325	0.02
323.10	2.170	-0.501	-34.24	-34.23	0.20
325.00	2.183	-0.493	-33.67	-33.40	0.15
348.10	2.338	-0.398	-27.15	-27.11	0.08
350.00	2.351	-0391	-26.67	-2.40	0.10
373.10	2.506	-0.309	-21.15	-21.00	0.20
398.10	2.674	-0.234	-16.00	-15.97	0.08
423.10	2.842	-0.169	-11.54	-11.40	0.18
473.10	3.178	-0.062	-4.23	-4.16	0.15
498.10	3.345	-0.018	-1.202	-1.16	0.12
523.10	3.513	-0.022	-1.49	-1.49	0.12
548.10	3.681	0.057	-3.92	-3.89	0.12
573.10	3.849	0.089	6.10	5.98	0.12
598.10	4.096	0.131	8.94	7.88	0.12
623.1	4.185	0.144	9.86	9.66	0.12

Cuadro 17: Segundo coeficiente virial del Metano, experimental y teórico en función de la temperatura y temperatura reducida

Se muestra la gráfica de los datos experimentales de  $B_2$  del metano con las barras del error experimental.



Figura 28: Gráfica de los datos experimentales del metano  $B_2$  en  $cm^3/mol$  versus temperatura

Se muestra la gráfica de  $B_2$  experimental y calculado con el potencial del Lennard-Jones.



Figura 29:  $B_2$  experimental y calculado con LJ para el metano

Al ajustar  $B_2$  calculados con Lennard-Jones con mínimos cuadrados se obtiene

$$B_2 = 46,27 - \frac{1,804 \times 10^4}{T} - \frac{3,322 \times 10^6}{T^2} + \frac{3,029 \times 10^8}{T^3} - \frac{2,017 \times 10^{10}}{T^4}$$

Para calcular la temperatura de Boyle del metano, usando la ecuación anterior se tiene

$$46,27 - \frac{1,804 \times 10^4}{T} - \frac{3,322 \times 10^6}{T^2} + \frac{3,029 \times 10^8}{T^3} - \frac{2,017 \times 10^{10}}{T^4} = 0$$

Resolviendo numéricamente con Mathematica, se obtiene T = 400,36K La ecuación ajustada tiene un coeficiente de correlación muy cercano a 1, la gráfica (29) muestra que los  $B_2$  calculados con Lennard-Jones se ajustan a la ecuación de mínimos cuadrados.



Figura 30: Gráfica de  $B_2$  calculado con LJ y su ecuación ajustada con mínimos cuadrados

Usando la temperatura reducida y  $B_2$  reducido de las tabla 16 y 17, la ecuación ajustada con mínimos cuadrados que se obtiene es

$$B_{2red} = 0,6723 - \frac{1,773306}{T_r} - \frac{2,03258}{T_r^2} + \frac{0,891431}{T_r^3} - \frac{0,266578}{T_r^4}$$

La figura 31, muestra que la ecuación ajustada con mínimos cuadrados predice bien a  $B_2$  reducido teórico calculado con Lennard-Jones.



Figura 31: Gráfica de la ecuación ajustada de  $B_2$  reducido junto con  $B_{2red}$  calculados con LJ

Finalmente para  $B_2$  experimental presento la ecuación ajustada con mínimos cuadrados pesados y la figura 32 muestra ambos.



Figura 32:  $B_2$  experimental y ecuación ajustada del metano vrs temperatura

#### **7.3.2.** Tablas y ajuste de funciones de $B_3$

Ahora presento los resultados obtenidos de  $B_3$  para el metano calculados con la transformada de Fourier e integrando con la regla del trapecio.

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{3exp} \times 10^3  (cm^6/mol^2)$	$\delta B_3 \times 10^3 (cm^6/mol^2)$	$B_{3reduc}$	$B_3 (cm^6/mol^2)$
126.58	0.850	-20.400	2.800	-1.208	-361.79
131.93	0.886	-13.600	12.000	-0.024	-7.29
135.99	0.913	-1.497	0.29	0.638	190.97
147.58	0.991	1.950	0.640	1.800	539.21
155.89	1.047	3.720	0.500	2.224	666.12
158.91	1.067	3.580	0.110	2.325	696.48
167.67	1.126	4.190	0.300	2.511	752.42
173.15	1.163	4.900	0.100	2.571	769.92
180.00	1.209	4.406	0.250	2.602	779.29
186.00	1.249	4.319	0.250	2.603	779.52
189.00	1.269	4.264	0.250	2.596	777.60
192.00	1.294	4.181	0.250	2.528	773.45
193.00	1.296	4.181	0.250	2.582	773.45
196.00	1.316	4.114	0.250	2.569	769.38
200.00	1.343	4.400	0.400	2.547	762.93
203.16	1.364	4.518	0.500	2.528	757.20
207.00	1.390	23.855	0.250	2.503	749.66
213.15	1.431	3.860	0.100	2.459	736.68
215.00	1.444	4.169	1.500	2.446	732.62
218.87	1.469	3.550	0.100	2.417	724.00
220.00	1.477	3.552	0.250	2.409	721.47
225.00	1.511	3.240	0.300	2.371	710.17
233.15	1.566	3.450	0.090	2.309	691.82
240.00	1.611	3.147	0.250	2.259	676.75
243.16	1.633	2.147	1.500	2.237	669.95
248.16	1.667	13.515	0.500	2.202	659.44
253.38	1.702	3.050	0.090	2.166	648.82
260.00	1.746	2.834	0.250	2.123	635.89
273.15	1.834	3.047	0.300	2.044	612.13
275.00	1.847	2.530	0.100	2.033	608.99
283.15	1.902	2.565	0.060	1.989	595.75
286.65	1.925	2.440	0.200	1.971	590.34
291.41	1.957	2.490	0.100	1.947	583.27
293.15	1.969	4.524	0.100	1.939	580.76
294.27	1.976	2.368	0.300	1.934	579.16
298.00	2.001	2.406	0.200	1.916	573.96
300.00	2.014	2.394	0.050	1.907	571.25
303.15	2.036	2.320	0.020	1.893	567.08
310.00	2.082	2.160	0.100	1.864	558.42

Cuadro 18: $B_3$  experimental y  $B_3$  calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y temperatura reducida para el metano, parte I

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{3exp} \times 10^3  (cm^6/mol^2)$	$\delta B_3 \times 10^3 (cm^6/mol^2)$	$B_{3reduc}$	$B_3 \left( cm^6/mol^2 \right)$
313.15	2.103	2.390	0.080	1.852	554.62
320.00	2.149	2.205	0.050	1.825	546.74
323.15	2.170	2.430	0.240	1.814	543.28
325.00	2.183	2.100	0.100	1.807	541.29
327.60	2.200	1.749	0.300	1.798	538.56
333.15	2.237	2.250	0.070	1.779	532.94
344.27	2.312	1.558	0.300	1.744	522.95
348.15	2.338	2.410	0.240	1.733	519.15
350.00	2.351	1.960	0.100	1.728	517.58
353.15	2.372	2.140	0.070	1.719	514.96
360.94	2.424	1.540	0.300	1.669	508.81
373.15	2.506	2.232	0.220	1.669	500.00
375.00	2.518	1.840	0.100	1.665	498.00
377.6	2.536	1.513	0.300	1.659	497.02
393.15	2.640	1.880	0.070	1.628	487.50
394.27	2.647	1.468	0.300	1.625	486.86
398.15	2.674	1.750	0.180	1.618	484.70
410.94	2.759	1.446	0.300	1.596	478.07
423.15	2.842	1.656	0.170	1.577	472.37
427.60	2.872	1.475	0.300	1.571	470.43
444.27	2.984	1.451	0.300	1.548	463.77
448.15	3.009	1.585	0.020	1.544	462.34
460.94	3.096	1.457	0.300	1.528	457.92
473.15	3.177	1.514	0.020	1.616	454.09
477.60	3.207	1.437	0.300	1.512	452.78
494.27	3.319	1.426	0.300	1.496	448.22
498.15	3.345	1.465	0.020	1.493	447.24
510.94	3.431	1.401	0.300	1.483	444.24
523.15	3.513	1.420	0.020	1.474	441.48
548.15	3.681	1.385	0.020	1.458	436.58
573.15	3.849	1.360	0.020	1.444	432.4
598.15	4.071	1.345	0.020	1.432	428.73
623.15	4.185	1.330	0.020	1.421	425.52

Cuadro 19:  $B_3$  experimental y  $B_3$  calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y temperatura reducida para el metano, parte II

Comparemos gráficamente  $B_3$  experimental y calculado con Lennard-Jones, para el metano



Figura 33:  $B_3$  experimental y calculado con LJ para el metano

Es notable como difieren, un aspecto importante es que los valores experimentales de  $B_3$  tienen un error bastante grande, veamos el gráfico de  $B_3$  con sus barras de error.



Figura 34:  $B_3$  experimental con barras de error del metano

Al utilizar mínimos cuadrados se obtiene la siguiente ecuación para  $B_3$  reducido

$$B_{3red} = \frac{32,27}{T_r} \left( 1 - \frac{1,85}{T_r^{0,5}} \right) - \frac{42,327}{T_r^{1,5}} + \frac{122,73}{T_r^2} - \frac{49,97}{T_r^{2,5}} - 4,495T_r^{1,5} \left( 1 + \frac{7}{3}T_r \right) exp\left( \frac{3}{T_r} - 5,6T_r^{1,5} \right)$$

La ecuación anterior se ajusta perfectamente a los valores calculados con el potencial de Lennard-Jones, la gráfica 35 lo muestra



Figura 35:  $B_3$  reducido versus temperatura reducida calculado con LJ y su ecuación ajustada

Utilizando la ecuación de McGlashan para dos temperaturas de la tabla (17) se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{-47,6}{v_c} = 0,430 - 0,886 \left(\frac{T_c}{285}\right) - 0,694 \left(\frac{T_c^2}{285^2}\right)$$
$$\frac{-40,9}{v_c} = 0,430 - 0,886 \left(\frac{T_c}{303}\right) - 0,694 \left(\frac{T_c^2}{303^2}\right)$$

Al resolver con Mathematica se obtiene  $T_c = 204,8K$  comparado con la temperatura crítica experimental  $T_c = 191K$  se tiene un error de 7,2%, en cuanto a el volumen crítico se obtiene  $v_c = 84,2cm^3/mol$  y el experimental es  $v_c = 100cm^3/mol$ así el error porcentual en el calculo del volumen es de 15,8%

Usando los datos experimentales recopilados por Dymond [26] de P,  $V_m$ ,  $Z_{experimental}$ , podemos darnos cuenta que el factor Z calculado con los coeficientes viriales se ajustan bien a los datos experimentales para la isoterma de 200K.

P(MPa)	$V_m(cm^3/mol)$	$1 + B_2/V_m$	$1 + B_2/V_m + B_3/V_m^2$	$Z_{exp}$
0.2	20.100	0.98725	0.98731	0.9873
0.5	3219.00	0.96749	0.96788	0.96789
1	1553.70	0.93265	0.93431	0.93432
2	716.46	0.85349	0.86178	0.86170
3	431.840	0.75768	0.77924	0.77906
4	282.83		0.68028	0.68130
5	182.790		0.68028	0.68130
5.5	138.52		0.54785	0.54963
6	97.913		0.45409	0.45816

Cuadro 20: Valores experimentales de P,  $V_m$ ,  $Z_{experimental}$  y Z calculado con la ecuación del virial, para el metano con T=200K

La gráfica 36 muestra P versus  $Z_{virial}$  y P versus  $Z_{experimental}$ , básicamente ambas coinciden.



Figura 36: Comparación de  $Z_{experimental}$ y Z<br/> calculado con la ecuación virial, para el metano con T=200K

## 7.4. Comparación de $B_2$ calculado con tres potenciales diferentes

Hemos visto que el segundo coeficiente del virial calculado con el potencial de Lennard-Jones se ajusta muy bien a los datos experimentales disponibles, ahora comparemos estos datos experimentales de manera simultanea con  $B_2$  calculado con el potencial de esferas duras, pozo cuadrado y Lennard-Jones. El gas seleccionado para realizar la comparación es el Metano, pero los resultados son similares para el Argón, y  $CO_2$ . La figura 37 muestra el comportamiento de los potenciales mencionados y los valores experimentales.


Figura 37: Comparación de  $B_2$  calculado con tres potenciales diferentes y los valores experimentales

Se observa claramente que  $B_2$  calculado con el potencial de Lennard-Jones es el que mejor se ajusta a los datos experiemntales.

# 7.5. Applets que calculan $B_2$ y $B_3$ reducidos

Utilizando los programas de computo del segundo y tercer coeficiente virial en Java, se desarrollaron applets, con el único objetivo de generar recursos pedagógicos para los estudiantes de física, de esta manera ellos podrían calcular estos coeficientes viriales, obtener sus propias curvas ajustadas y así calcular algunas propiedades termodinámicas.

Se construyo un menú, ver figura 38, en donde se puede seleccionar ya sea el segundo o tercer coeficiente, pero este menú incluye algunas simulaciones relacionadas todas con el potencial de Lennard-Jones en el anexo 9.7 se describen las simulaciones adicionales [11].

<u>ی</u>		
Simulaciones		
Potencial LJ	LJ-2D Metropolis	
Dinámica Molecular	Segundo Coeficiente Virial	
Equilibrio Térmico	Tercer Coeficiente Virial	
LJ-2D-Molecular Dynamic	Medidas Temperatura	
Programacion Java		
Acerca De		

Figura 38: Menu de los applets

Al pinchar segundo coeficiente virial en el menú, se observa la siguiente pantalla

<b>\$</b>				
Temperatura Agregar Borrar Ultima				
Temperatura	B2 Reducido	Error		
El segundo coeficiente virial considera la interacción de dos partículas, se calcula utilizando el potencial de Lennard-Jones mediante mediante integracion numerica. Tiene unidades de cm ^3/mol				

Figura 39: Pantalla del applet que calcula  $B_2$ 

Aquí podemos escoger la temperatura e ir agregando mas temperaturas y el

applet va calculando  ${\cal B}_2$ 

Para calcular  $B_3$  en el menú seleccionamos tercer coeficiente virial y se muestra la siguiente pantalla.

<u>چ</u>			x	
Factor K Temperatura Agregar Borrar Ultuna				
Temperatura	Temperatura Reducida	B Reducido		
El tercer coeficiente virial considera la interacción de tres particulas, de forma aditiva, se calcula utilizando el potencial de Lennard-Jones mediante tranformada rapida de Fourier. Tiene unidades de cm^6/mol^2				

Figura 40: Pantalla del applet que calcula  ${\cal B}_3$ 

Al ingresar las temperaturas el applet calcula la temperatura reducida y el tercer coeficiente virial reducido.

# 8. Conclusiones

- 1. El segundo coeficiente virial calculado con el potencial de Lennard-Jones, predice bastante bien a los valores experimentales del Argon,  $CO_2$  y el Metano, esto significa que el potencial de Lennard-Jones es adecuado para estudiar las interacciones en pares, para los gases estudiados.
- 2. Al comparar  $B_2$  calculado con los potenciales de esferas duras, pozo cuadrado y Lennard-Jones, vemos que los valores obtenidos con LJ, se ajustan mejor a los datos experimentales, luego le sigue el potencial de pozo cuadrado y el que menos se ajusta a los datos es el potencial de esferas duras.
- 3. Se obtuvieron ecuaciones para  $B_2$  para los valores experimentales y calculados con el potencial de Lennard-Jones, en la mayoría de los casos el ajuste es perfecto, esto significa que  $R^2 = 1$ , asi los datos quedaban sobre la ecuación de mínimos cuadrados obtenidos.
- 4. El tercer coeficiente virial se calculo asumiendo solo aditividad en las interacciones, se utilizo la transformada de Fourier y se integro con regla del trapecio, los datos obtenidos no se ajustan bien a los valores experimentales, esto está de acuerdo a la literatura científica, es defecto del potencial de Lennard-Jones que no es adecuado para estudiar las interacciones o cúmulos de tres partículas.
- 5. Para obtener ecuaciones ajustadas de  $B_3$  se utilizaron unidades reducidas, los valores calculado con  $B_3$  utilizando el potencial de Lennard-Jones se ajustaron perfectamente a las ecuaciones obtenidas por mínimos cuadrados.
- 6. Se calculo la temperatura crítica y volumen crítico para el Argón,  $CO_2$  y Metano, usando la ecuación de McGlashan y Potter con el  $B_2$  calculado con el potencial de Lennard-Jones, los resultados son muy buenos ya que el error porcentual es bajo para los tres gases seleccionados.
- 7. Se desarrollaron applets que calculan el segundo y tercer coeficiente virial reducido.

# 9. Anexos

### 9.1. Expansión de la ecuación de estado virial en función de la presión

La ecuación de estado del virial también se puede expandir en función de la presión y en algunas ocasiones conviene tal como se observo al estudiar el concepto de fugacidad. La ecuación de estado virial en términos del volumen molar y también en términos de la presión:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots$$
(142)

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'_2 p + B'_3 p^2 + \dots$$
(143)

igualando las dos ecuaciones

$$B'_{2}p + B'_{3}p^{2} + \dots = \frac{B_{2}}{V_{m}} + \frac{B_{3}}{V_{m}^{2}} + \dots$$

multipliquemos por  $V_m$  la ecuación anterior

$$B_{2}'pV_{m} + B_{3}'p^{2}V_{m} + \dots = B_{2} + \frac{B_{3}}{V_{m}} + \dots$$

reemplacemos  $pV_m = RT \left[ 1 + \frac{B_2}{V_m} \right]$ 

$$B_{2}^{'}\left[1+\frac{B_{2}}{V_{m}}\right]RT + B_{3}^{'}pRT\left[1+\frac{B_{2}}{V_{m}}\right] = B_{2} + \frac{B_{3}}{V_{m}}$$

ahora  $p = \frac{RT}{V_m}$  es reemplazada en la ecuación anterior

$$B_{2}^{'}\left[1+\frac{B_{2}}{V_{m}}\right]RT+B_{3}^{'}\frac{\left(RT\right)^{2}}{V_{m}}\left[1+\frac{B_{2}}{V_{m}}\right]=B_{2}+\frac{B_{3}}{V_{m}}$$

eliminando los corchetes se tiene

$$RTB_{2}' + \frac{B_{2}'B_{2}RT}{V_{m}} + \frac{B_{3}'(RT)^{2}}{V_{m}} + \frac{B_{3}'(RT)^{2}B_{2}}{V_{m}^{2}} = B_{2} + \frac{B_{3}}{V_{m}}$$

igualando coeficientes

$$B_{2}' = \frac{B_{2}}{RT}$$
$$\frac{B_{2}'B_{2}RT}{V_{m}} + \frac{B_{3}'(RT)^{2}}{V_{m}} = \frac{B_{3}}{V_{m}}$$

al eliminar  $V_m$  y reemplazar  $B_2^{'}$ 

$$B_{3}^{'} = \frac{B_{3} - B_{2}^{2}}{\left(RT\right)^{2}}$$

de esta manera la ecuación (142) queda:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2}{RT}p + \frac{B_3 - B_2^2}{(RT)^2}p^2 + \dots$$

### 9.2. Expansión virial de algunas ecuaciones de estado

Existen muchas ecuaciones de estado para describir los gases reales y en la mayoría de ellas podemos realizar una expansión en serie de potencias para obtener la expansión virial correspondiente y partir de los coeficientes viriales experimentales o teóricos calcular los parámetros que caracterizan a la ecuación de estado de interés.

### Ecuación de estado de van der Waals

La ecuación de estado de van der Waals en términos del volumen molar se escribe:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Tomemos  $V_m$  de factor del primer denominador, la ecuación queda:

$$p = \frac{RT}{V_m \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)} - \frac{a}{V_m^2}$$

Haciendo el cambio de variable  $x = -\frac{b}{V_m}$ , nos damos cuenta que podemos desarrollar usando la serie de Taylor

$$(1+x)^{n} = 1 + nx + n(n-1)\frac{x^{2}}{2!} + n(n-1)(n-2)\frac{x^{3}}{3!} + \dots$$

 $\operatorname{con} n=-1$ 

reemplazando en la ecuación de estado, se tiene

$$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots \right) - \frac{a}{V_m^2}$$
$$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \left[ b - \frac{a}{RT} \right] \frac{1}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots \right)$$

comparando la ecuación anterior con

$$p = \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots \right)$$

así encontramos

$$B_2 = b - \frac{a}{RT} \quad y \quad B_3 = b^2$$

Con los datos generados en las tablas 5 y 7, tomamos  $B_2$  y  $B_3$  calculados con el potencial de Lennard-Jones, para evaluar los constantes de van der Waals para el Argón a 273.15K.

$$b = \sqrt{B_3} = \sqrt{1158,88} = 34,04cm^3/mol$$
  
$$a = RT (b - B_2) = (82,07) (273,15) (34,04 + 22,12) = 1,26 \times 10^6 (cm^6) atm/mol^2$$

# Ecuación de estado de Dieterici

La ecuación de estado es:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} e^{-a/RTV_m}$$

Factorizando el denominador se tiene

$$p = \frac{RT}{V_m \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)} e^{-a/RTV_m}$$

Usando las expansiones en series de potencias:

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots$$

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{1}{2}x^2 + \dots$$

se obtiene

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[ 1 + \frac{b}{V_m} + \frac{b^2}{V_m^2} + \dots \right] \left[ 1 - \frac{a}{RTV_m} + \frac{1}{2} \left( \frac{a}{RTV_m} \right)^2 + \dots \right]$$
$$p = \frac{RT}{V_m} \left[ 1 + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V_m} + \left( b^2 - \frac{ab}{RT} + \frac{a^2}{2R^2T^2} \right) \frac{1}{V_m^2} + \dots \right]$$

comparando con la ecuación virial se obtiene

$$B_2 = b - \frac{a}{RT} \quad B_3 = b^2 - \frac{ab}{RT} + \frac{a^2}{2R^2T^2}$$

Despejando para las constantes de la ecuación de Dieterice, se obtiene

$$b = (2B_3 - B_2^2)^{1/2}$$
  $a = RT(b - B_2)$ 

Evaluando nuevamente para el Argón a 273K, se obtiene

$$b = \left[2\left(1158,88\right) - \left(-22,12\right)^2\right]^{1/2} = 42,76cm^3/mol$$
  
$$a = (82,07)\left(273,15\right)\left(42,76+22,12\right) = 1,45 \times 10^6 (cm^6) atm/mol$$

### 9.3. Calculo de $B_3$ para esferas duras, usando el método de traslape

Vamos a ilustrar el método de traslape de volúmenes, este es un método geométrico que puede ser complicado dependiendo del potencial, el caso mas simple es considerar que los átomos o moléculas del gas son esferas duras de radio R, confinadas en una caja de volumen V [31].

 $B_3$  se puede escribir

$$B_{3} = -\frac{1}{3V} \int \int \int f(\vec{q_{1}}) f(\vec{q_{31}}) f(\vec{q_{32}}) d\vec{q_{1}} d\vec{q_{2}} d\vec{q_{3}}$$

Primero cambiamos de coordenadas  $(q_1, q_2, q_3) \longrightarrow (q_1, q_{21}, q_{31})$ donde  $q_{21} = q_2 - q_1$  y  $q_{31} = q_3 - q_1$ Calculemos el Jacobiano

$$\frac{\partial (q_1, q_2, q_3)}{\partial (q_1, q_{21}, q_{31})} = \begin{bmatrix} \frac{\partial q_1}{\partial q_1} & \frac{\partial q_1}{\partial q_{21}} & \frac{\partial q_1}{\partial q_{31}} \\ \frac{\partial q_2}{\partial q_1} & \frac{\partial q_2}{\partial q_{21}} & \frac{\partial q_2}{\partial q_{31}} \\ \frac{\partial q_3}{\partial q_1} & \frac{\partial q_3}{\partial q_{21}} & \frac{\partial q_3}{\partial q_{31}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} = 1$$

Hacemos el cambio de variables

$$q = q_{31} - q_{21} \text{ y } Q = \frac{1}{2} (q_{31} + q_{21})$$

El Jacobiano de está transformación también es uno. El tercer coeficiente virial toma la forma

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int \int f\left(\vec{Q} - \frac{1}{2}\vec{q}\right) f\left(\vec{Q} + \frac{1}{2}\vec{q}\right) f\left(\vec{q}\right) d\vec{q}d\vec{Q}$$
(144)

La integración sobre Q puede ser evaluada de acuerdo a la geometría de la figura 43



Figura 41: Dominio de integración para calcular  $B_3$  con traslape de esferas duras [31]

El circulo de la izquierda representa la esfera

$$Q \le R y \left| \vec{q} + \frac{1}{2} \vec{Q} \right| \le R$$

La esfera de la derecha cumple que  $\left| \vec{q} - \frac{1}{2} \vec{Q} \right| \le R$ 

La integración sobre Q en la ecuación (137) da el volumen compartido en la región de traslape. Este volumen es el doble de un casquete esférico de radio R y altura  $h = R - \frac{1}{2}q$ . El volumen de tal casquete es $\frac{1}{3}\pi h^2 (3R - h)$ . Entonces la integración sobre Q da

$$B_3 = \frac{4\pi R^3}{9} \int \left(1 - \frac{3q}{4R} + \frac{q^3}{16R^3}\right)$$
$$B_3 = \frac{5\pi^2 R^6}{18} = \frac{5}{8}b_0^2$$

# 9.4. Calculo de $B_3$ con LJ utilizando el volumen de traslape de dos moléculas

Para el tercer coeficiente virial Kiahara [21] desarrollo un método geométrico mucho más complicado que el método de la transformada de Fourier que se utilizo en esta tesis, expandió las integrales asociadas a  $B_3$  considerando el volumen de traslape de dos partículas que interactuan mediante un choque, revisemos su método, el potencial de Lennard-Jones se puede escribir en forma general como:

$$U(r) = \frac{\lambda}{r^n} - \frac{\mu}{r^m} = U_0 \left[ \frac{m}{n-m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left( \frac{r_0}{r} \right)^m \right]$$
(145)  
$$n > m > 3$$

La técnica de expansión en series también se puede aplicar al tercer coeficiente virial,  $B_3$ , haciendo el cambio de variable se puede escribir:

$$B_{3} = -4\pi^{2} \int_{0}^{3/4} \int_{1-(1-y^{2})^{1/2}}^{(1-y^{2})^{1/2}} \int_{0}^{\infty} f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23}) R^{5} dR dx d(y^{2})$$
(146)  
e  $R = r_{12}, \quad (x^{2} + y^{2}) R^{2} = r_{13}^{2}, \quad [(1-x)^{2} + y^{2}] R^{2} = r_{23}^{2}$ 

donde  $R = r_{12}$ ,  $(x^2 + y^2)R^2 = r_{13}^2$ ,  $[(1 - x)^2 + y^2]R^2 =$ 

Primero integramos por partes con respecto a R:

$$-\int_{0}^{\infty} f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23})R^{5}dR = \frac{1}{6}\int_{0}^{\infty} \frac{\partial f(r_{12}f(r_{13}f(r_{23}}{R}R^{6}dR))}{\partial R}$$
(147)

Aquí el producto de las f funciones puede ser escrito como la suma:

$$f(r_{12})f(r_{13})f(r_{23}) = f^{(0)} - f^{(1)} - f^{(2)} - f^{(3)} + f(r_{12}) + f(r_{13}) + f(r_{23})$$

Donde:

 $\lambda, \mu > 0,$ 

$$f^{(0)} = exp[-(kT)^{-1} \{U(r_{12}) + U(r_{13}) + U(r_{23})\}] - 1$$
  
$$f^{(1)} = exp[-(kT)^{-1} \{U(r_{12}) + U(r_{13})\}] - 1$$

$$f^{(2)} = exp[-(kT)^{-1} \{U(r_{12}) + U(r_{23})\}] - 1$$
  
$$f^{(3)} = exp[-(kT)^{-1} \{U(r_{13}) + U(r_{23})\}] - 1$$

Para m > 6, la integral de la suma de estos siete términos puede ser evaluado como la suma de siete integrales. El dominio de integración se muestra en la figura 42.



Figura 42: Dominio de integración para calcular  $B_3$ ,[21]

La integral (146) puede ser expandida en series de potencias:

$$-\frac{1}{n} \left(\frac{\lambda}{kT}\right)^{6/n} \sum_{t=0}^{\infty} B_{3t} y^t,$$
$$y = \frac{\mu}{kT} \left(\frac{kT}{\lambda}\right)^{m/n},$$

Donde:

 $\xi =$ 

$$B_{3t} = \frac{1}{t!} \Gamma\left(\frac{tm-6}{n}\right) \left[ (1+\xi^n+\eta)^{6/n} \left\{ \frac{1+\xi^m+\eta^m}{(1+\xi^n+\eta^n)^{m/n}} \right\}^t - (1+\xi^n)^{6/n} \left\{ \frac{1+\xi^m}{(1+\xi^n)^{m/n}} \right\}^t - (1+\eta^n)^{6/n} \left\{ \frac{1+\eta^m}{(1+\eta^n)^{m/n}} \right\}^t - (\xi^n+\eta^n)^{6/n} \left\{ \frac{\xi^m+\eta^m}{(\xi^n+\eta^n)^{m/n}} \right\}^t + 1+\xi^6+\eta^6 \right]$$
$$R/r_{13} = (x^2+y^2)^{-1/2}, \quad \eta = R/r_{23} = [(1-x)^2+y^2]^{-1/2}$$

Entonces se obtiene:

$$B_3 = -\frac{4\pi^2}{n} \left(\frac{\lambda}{kT}\right)^{6/n} \sum_{t=0}^{\infty} y^t \int_0^{3/4} \int_{1-(1-y^2)^{1/2}}^{(1-y^2)^{1/2}} B_{3t} dx dy^2$$
(148)

Tomando m = 6, el potencial es del tipo (6, n), con lo cual queda:

$$U(r) = U_0 \left[ \frac{6}{n-6} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n - \frac{n}{n-6} \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$
(149)

Finalmente el tercer coeficiente virial es igual a:

$$B_3 = 10v_0 \sum_{t=0}^{\infty} \gamma_t(n) \left(\frac{y}{2}\right)^t \tag{150}$$

Donde:

$$v_0 = \frac{\pi}{6} \left(\frac{\lambda}{kT}\right)^{3/n} = \frac{\pi}{6} r_0^3 \left(\frac{6}{n-6} \frac{U_0}{kT}\right)^{3/n}$$
$$\frac{y}{2} = \frac{1}{2} \frac{\mu}{kT} \left(\frac{kT}{\lambda}\right)^{6/n} = \frac{n}{12} \left(\frac{6}{n-6} \frac{U_0}{kT}\right)^{(n-6)/n}$$

Los valores de  $\gamma_t$ , fueron calculados por Kihara [21] por integración numérica, los resultados se muestran la tabla 21:

t	$\gamma_t(9)$	$\gamma_t(12)$
0	1.561	1.383
1	-2.940	-2.562
2	0.929	1.215
3	0.716	0.766
4	0.503	0.343
5	0.291	0.047
6	0.105	-0.112
7	-0.04	-0.168
8	-0.14	-0.164
9	-0.20	-0.134
10	-0.23	-0.098
11	-0.23	-0.067

Cuadro 21: Coeficientes de la expansión en serie (97),[21]

### 9.5. Corrección cuántica del segundo coeficiente virial

En esta sección vamos a considerar el formalismo de la mecánica cuántica para obtener valores mas exactos de  $B_2$ . Consideremos las ecuaciones generales:

$$Q = \sum_{j} e^{-\beta E_{j}}$$

$$\langle m \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{j} m_{j} e^{-\beta E_{j}}$$
(151)

Donde  $\langle m \rangle$  es el promedio del ensamblaje de la propiedad mecánica, y  $m_j$  es el valor esperado cuántico del operador  $\hat{m}$  en el j estado cuántico. Vamos a expresar Q y  $\langle m \rangle$  en términos del operador cuántico H y  $\hat{m}$ . Se tiene { $\psi_j$ } un grupo de funciones propias normalizadas de H y { $E_j$ } sus correspondientes valores propios, esto es:

$$H\psi_j = E_j\psi_J$$

Donde  $\psi_j$  es una función propia de H, también se puede escribir como

$$H^n \psi_j = E^n_j \psi_j \tag{152}$$

para la n integral. Esto nos permite definir una función analítica de H actuando sobre  $\psi_j$ . En particular, tenemos

$$e^{-\beta H}\psi_j = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} H^n\right)\psi_j = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} H^n\psi_j$$
$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^n}{n!} E_j^n\psi_j = e^{-\beta E_j}\psi_j$$

En general, funciones de operadores se definen por medio de su expansión en serie de MacLaurin. Así se tiene

$$e^{-\beta H}\psi_j = e^{-\beta E_j}\psi_j \tag{153}$$

Multiplicando ambos lados de esta ecuación por  $\psi_j^*$  e integrando sobre todos los valores de las coordenadas se tiene

$$e^{-\beta E_j} = \int \psi_j^* e^{-\beta H} \psi_j d\tau \tag{154}$$

donde se ha utilizado el hecho que  $exp(-\beta E_j)$  es solo un número y  $\psi_j$  esta normalizada. Q se puede escribir

$$Q = \sum_{j} e^{-\beta E_j} = \sum_{j} \int \psi_j^* e^{-\beta H} \psi_j d\tau$$
(155)

La integral (155) se puede escribir en forma matricial

$$\int \psi_i^* e^{-\beta H} \psi_j d\tau = \left(e^{-\beta H}\right)_{ij} \tag{156}$$

En esta representación, la función de partición canónica es

$$Q = \sum_{j} \left( e^{-\beta H} \right)_{jj} = Tr \left( e^{-\beta H} \right)$$
(157)

hemos utilizado la notación de representar una suma sobre los elementos diagonales de una matriz por Tr, que significa traza. Ahora hay un teorema estándar del álgebra matricial que dice que la traza de una matriz es independiente de la función particular  $\psi_j$  en la ecuación (156) para calcular los elementos de matriz. Tomemos  $\{\psi_j\}$  un grupo ortonormal de funciones propias de H y tomemos  $\{\phi_n\}$ otro grupo ortonormal de funciones que puede ser expandido en términos de  $\psi_j$ como

$$\phi_j = \sum_n a_{jn} \psi_n \tag{158}$$

donde las  $a_{jn}$  son constantes. Podemos calcular las  $a_{jn}$  multiplicando ambos lados de la ecuación (158) por  $\psi_k^*$ , e integrando sobre todos los valores de las coordenadas y usando el hecho que que las  $\psi_j$  son ortonormales:

$$a_{jn} = \int \psi_n^* \phi_j d\tau \tag{159}$$

Ya que las  $\phi_j$  están normalizadas, se tiene que las  $a_{jn}$  deben satisfacer la condición

$$\sum_{n} a_{jn}^* a_{jn} = 1 \tag{160}$$

también necesitamos expandir  $\psi_j$  en términos de las  $\phi$ 

$$\psi_s = \sum_t b_{st} \phi_t \tag{161}$$

Los  $b_{st}$  pueden relacionarse con los  $a_{jn}$  multiplicando ambos lados de la ecuación por  $\phi_t^*$  y el hecho que las  $\phi_t$  son ortonormales:

$$b_{st} = \int \phi_t^* \psi_s d\tau = a_{ts}^* \tag{162}$$

se utilizo la ecuación (159) para escribir la igualdad (162). Así los  $b_{ij}$  se obtienen de los  $a_{ij}$  revirtiendo los subíndices y tomando el conjugado complejo. Ya que las  $\psi$  están normalizadas, se tiene

$$\sum_{n} b_{jn}^* b_{jn} = \sum_{n} a_{nj}^* a_{nj} = 1$$
(163)

Considerando lo anterior la función de partición la podemos escribir:

$$Q = \sum_{j} \int \psi_{j}^{*} e^{-\beta H} \psi_{j} d\tau = \sum_{j} \int \phi_{j}^{*} e^{-\beta H} \phi_{j} d\tau$$
(164)

Renombremos la ecuación (164) por  $Q_N$ 

$$Q_N = \sum_m \int \psi_m^* e^{-\beta H} \psi_m d\vec{r_1} \dots d\vec{r_N}$$
(165)

La función de partición  $Q_N$  puede ser expandida en serie de potencia de h, siendo el término principal la función de partición clásica, sin tomar N! ya que no vamos a considerar el requerimiento de simetría de la función de onda. Se tiene

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int exp(-\beta H) w(\vec{p_1}, \dots, \vec{r_N}, \beta) d\vec{p_1} \dots d\vec{r_N}$$
  
con  $w_0 = 1$   
 $-i\beta^2 \frac{N}{m}$ 

$$w_{1} = \frac{-i\beta^{2}}{2m} \sum_{j=1}^{n} \vec{p_{j}} \cdot \nabla_{j} U$$

$$w_{2} = -\frac{1}{2m} \left\{ \frac{\beta^{2}}{2} \sum_{k=1}^{N} \nabla_{k}^{2} U - \frac{\beta^{3}}{3} \left[ \sum_{k=1}^{N} (\nabla_{k} U)^{2} + \frac{1}{m} \left( \sum_{k=1}^{N} \vec{p_{k}} \cdot \nabla_{k} \right)^{2} U \right]$$

$$+ \frac{\beta^{4}}{4m} \left( \sum_{k=1}^{N} \vec{p_{k}} \cdot \nabla_{k} U \right)^{2} \right\} \dots$$

Ahora sustituyamos esta serie en  $Q_N$  e integramos sobre los momentos para obtener

$$Q_N = \frac{\left(2\pi m k T\right)^{3N/2}}{h^{3N}} \int \int e^{-\beta U} \left\{ 1 - \frac{h\beta^2}{12m} \sum_{k=1}^N \left( \bigtriangledown_k^2 U - \frac{\beta}{2} \left( \bigtriangledown_k U \right)^2 \right) + \dots \right\} d\vec{r_1} \dots d\vec{r_N}$$
(166)

El segundo coeficiente virial se puede escribir

$$B_2(T) = \frac{1}{2V} \left( Q_2 - Q_1^2 \right) \tag{167}$$

donde

$$Q_1 = \int d\vec{r_1} = V$$
  $Q_2 = \int \int e^{-U_2/kT} d\vec{r_1} d\vec{r_2}$ 

La contribución de  $w_1$  desaparece al integrar ya que es una función impar de momento. Ahora dividimos esto por N! y sustituimos en (167) para obtener

$$B_{2} = -2\pi \int_{0}^{\infty} \left[ e^{-\beta u(r)} - 1 \right] r^{2} dr + \frac{h^{2}}{24\pi m \left( kT \right)^{3}} \int_{0}^{\infty} e^{-\beta u(r)} \left( \frac{du}{dr} \right)^{2} r^{2} dr + O\left( h^{3} \right)$$
(168)

La siguiente tabla muestra la contribución cuántica a  $B_2$  para varios gases a varias temperaturas y no solo la primera corrección que hemos considerado en esta sección.

gas	T(K)	$B_{clasico}$	$h^2$	$h^4$
He	27.3	-4.87	9.16	-4.05
He	83.5	8.87	1.82	019
He	256.0	11.13	0.48	-0.01
$H_2$	49.2	-47.1	20.68	-8.64
$H_2$	182.8	7.55	2.26	-0.19
$H_2$	592.0	15.7	0.49	-0.01
Ne	35.6	-66.2	3.80	-0.47
Ne	95	-6.23	0.55	-0.01
Ne	392	12.1	0.07	0

Cuadro 22: Contribución de varios términos cuánticos al segundo coeficiente virial,[16]

Claramente la corrección cuántica es menos importante a medida que la temperatura toma valores relativamente mas grande. El caso del He y el  $H_2$  es donde el efecto cuántico es más importante, pero siempre a temperaturas relativamente bajas [14].

### 9.6. Algunos de los programas utilizados

Para calcular el segundo coeficiente virial, se utilizo integración adaptativa, este es el script en Matlab para dicho método [48].

```
function [SRmat,quad,err]=adapt(f,a,b,tol)
% Datos
% -f es el integrando, dado como una cadena de caracteres
```

```
% a y b son los extremos inferior y superior del intervalo de integración
% tol es la tolerancia
% SRmat es la tabla de valores
% quad es la aproximación a la integral
% err es error estimado
% Inicialización de los valores
SRmat=zeros(30,6);
iterating=0;
done=1;
SRvec=zeros(1,6);
SRvec=srule(f,a,b,tol);
SRmat(1,1:6)=SRvec;
m=1;
state=iterating;
while(state==iterating)
n=m;
for j=n:-1:1
    p=j;
    SROvec=SRmat(p,:);
    err=SROvec(5);
    tol=SROvec(6):
    if (tol<=err)
    % se divide el intervalo, se aplica
    %la regla de Simpson y se determina el error
    state=done;
    SR1vec=SROvec;
    SR2vec=SR0vec;
    a=SROvec(1);
    b=SROvec(2);
    c=(a+b)/2;
    err=SROvec(5);
    tol=SROvec(6);
    tol2=tol/2;
    SR1vec=srule(f,a,c,tol2);
    SR2vec=srule(f,c,b,tol2);
    err=abs(SROvec(3)-SR2vec(3)-SR2vec(3))/10;
    % Criterio de exactitud
    if (err<tol)
        SRmat(p,:)=SROvec;
```

```
SRmat(p,4)=SR1vec(3)+SR2vec(3);
SRmat(p,5)=err;
else
        SRmat(p+1:m+1,:)=SR1vec(p:m,:);
        m=m+1;
        SRmat(p,:)=SR1vec;
        SRmat(p+1,:)=SR2vec;
        state=iterating;
        end
        end
        end
end
end
guad=sum(SRmat(:,4));
err=sum(abs(SRmat(:,5)));
SRmat=SRmat(1:m,1,6);
```

En el calculo de  $B_3$  se utilizo la regla del trapecio, este es el script en Matlab para integrar con dicho método [48].

```
function T=rctrap(f,a,b,n)
% Datos
% f es el integrando, dado como una cadena de caracteres
% a y b son los extremos inferior y superior del intervalo de integración
% n es el número de veces que se hace la recursión
% T es la lista de aproximaciones obtenidas
% con la regla recursiva del trapecio
M=1;
h=b-a;
T=zeros(1,n+1);
T(1)=h*(feval(f,a)+feval(f,b))/2;
for j=1:n
     M=2*M;
     h=h/2;
     s=0;
     for k=1:M/2
         x=a+h*(2*k-1);
         s=s+feval(f,x);
     end
```

### T(j+1)=T(j)/2+h\*s;

end

El siguiente script en Matlab genera una matriz luego calcula los coeficientes de la ecuación de regresión con mínimos cuadrados. En los vectores b1, b, w no se muestran todos los datos.

```
format long;
b1=[-2.1643,-1.9506,-1.8006,-1.5575,-1.4182,-1.35199,-1.26196,-1.1791];
b=[-255.4,-223.7,-202.8,-168.9,-155.1,-150.1,-142.7,-131.6,-121.7;
w=[1,0.5,0.4,0.3,0.3,0.3,0.2,0.5,0.3,0.3,0.5,1.0,0.3,1.0,0.3,0.1];
m=1;
for T=[1.0945,1.1604,1.2109,1.3118,1.3782,1.4127,1.4632,1.5136],
```

```
for k=1:5
         if k==1
             A(m,k)=1;
         elseif k==2
             A(m,k)=1/(T);
         elseif k==3
             A(m,k)=1/(T)^{2};
         elseif k==4
             A(m,k)=1/(T)^{3};
         elseif k==5
             A(m,k)=1/(T)^{4};
         else
         end
    end
   m=m+1;
end
x=lscov(A,b1')
size(A)
```

```
T=[1.0945,1.1604,1.2109,1.3118,1.3782,1.4127,1.4632,1.5136];
y=0.6403-(1.46905)./T-(3.054389)./T.^2+(2.33129)./T.^3-(0.991192)./T.^4;
plot(T,b1,':ok',T,y,'-b')
%errorbar(T,y,w)
```

```
xlabel('Temperatura reducida')
```

El siguiente script en Matlab calcula el segundo coeficiente virial utilizando el potencial de Lennard-Jones e integrando con la regla adaptativa de Simpson.

```
format long;
k = 1;
for T=[217,220,230,240,250,260,270,273.15,280,290,293.20,298.15],
    Tred=T./198.2;
    func=@(x)-3*(exp(-(4./Tred)*(x.^(-12)-x.^(-6)))-1).*x.^2;
y(k) = quad(func, 0, 100);
         B2red=y(k);
    B2=((2*3.1416*(6.022e23)*(4.328e-8)^3)/3)*y(k);
    fcuan=@(x)(-48./Tred<sup>5</sup>)*((-12*x.<sup>(-13)</sup>+6*x.<sup>(-7)</sup>).<sup>2</sup>).*
    ((exp(-(4./Tred)*(x.^(-12)-x.^(-6)))).^3).*x.^2;
    z(k)=quadl(fcuan,0.0000000001,100);
    Fcred=z(k);
    Bcuan=(2.4768e-005)*Fcred+B2;
k = k+1;
    fprintf('%5.1f %8.4f %12.6f %14.6f %16.3e%18.6f\n',T,Tred,
    B2red, B2, Fcred, Bcuan)
end
```

El siguiente script, calcula  $B_2$  y sus primera y segunda derivada [33].

```
function ljs(iflag0,TS)
%Lennard-Jones script
%Calcula B*, T*dB*/dT* y T*^2d^2B*/dT*^2
```

%0.5 to 5.0 Cambiar valores de m en el rango. warning off fprintf('Este programa calcula el segundo coeficiente del virial

```
y su primera y segunda derivada. \n');
%iflag0 = input('Seleccionar (0) para calcular un valor fijo T*
% o (1) en un rango > ');
delete('LJVirial.xls')
result=[0,0,0,0];
if iflag0 == 0
    %TS(1) = input('Ingresar el valor de T* = ');
    m = 1;
    E(m) = 1./TS(m);
    for k=1:1:2000
        r(k)=0.01*k+0.0001;
        y(k)=r(k)^{3};
        ud(k)=(y(k)^{(-4)}-y(k)^{(-2)});
        uy(k)=4*E(m).*ud(k);
        fy(k)=1-exp(-uy(k));
         intg1(k) = -4 \times E(m) \cdot \exp(-uy(k)) \times ud(k);
         intg2(k)=-8*exp(-uy(k))*(2*(ud(k)^2).*E(m).*E(m)-ud(k).*E(m));
    end
    B(m)=trapz(y,fy);
    TdBdT(m)=trapz(y,intg1);
    T2d2BdT2(m)=trapz(y,intg2);
    result=[TS(m),B(m),TdBdT(m),T2d2BdT2(m)];
end
if iflag0==1
    for m=1:48
        TS(m) = 0.1 \cdot *(m+2);
        E(m)=1./TS(m);
         for k=1:1:2000
             r(k)=0.01*k+0.0001;
             y(k)=r(k)^{3};
             ud(k) = (y(k)^{(-4)} - y(k)^{(-2)});
             uy(k)=4*E(m).*ud(k);
             fy(k)=1-exp(-uy(k));
             intg1(k) = -4 \times E(m) \cdot \exp(-uy(k)) \times ud(k);
             intg2(k)=-8*exp(-uy(k))*(2*(ud(k)^2).*E(m).*E(m)-ud(k).*E(m));
         end
         %plot(r,intg)
        B(m)=trapz(y,fy);
        TdBdT(m)=trapz(y,intg1);
```

```
T2d2BdT2(m)=trapz(y,intg2);
       result=[result; TS(m),B(m),TdBdT(m),T2d2BdT2(m)];
   end
end
%%
% Imprimir salida
[n,j]=size(result);
disp(' ')
            B* T*(dB*/dT*) T*^2(d^2B*/dT*^2)')
disp('
         T*
disp('-----')
for k=1:n
   fprintf('%8.2f%11.4f%12.4f%16.4f\n',result(k,:))
end
disp(' ')
%%
% Imprime una salida en excel
xlswrite('LJVirial',{'T*','B*','T*(dB*/dT*)','T*^2(d^2B*/dT*^2)'}
,'Data','A1')
xlswrite('LJVirial', result, 'Data', 'A2')
```

El siguiente script calcula y gráfica algunas propiedades termodinámicas, utilizando  $B_2$  y sus derivadas [33].

```
function tabla = termovirial
%Calcula propiedades termodinamicas para la
%ecuacion de estado del virial
%los valores de B2 y sus derivadas se calcularon por
%separado con el script ljs.m
tr(1)=1.35;
tr(2)=2.70;
tr(3)=4.05;
b(1)=-1.4748;, db(1)=2.8055;,d2b(1)=-6.8663;
b(2)=-0.2233;, db(2)=1.0999;,d2b(2)=-2.5238;
b(3)=+0.1238;, db(3)=0.6507;,d2b(3)=-1.5006;
for j=1:1:16
    pr(j)=0.05*(j-1);
end
for i=1:1:3
    bet=3./(2*3.14159*b(i));
```

```
for j=1:1:16
      c(j)=-pr(j)*0.142*bet/tr(i);
      if bet<0
      rho(i,j)=(1/2)*(-bet-(bet^2-4*c(j))^0.5);
      end
      if bet>0
         rho(i,j)=(1/2)*(-bet+(bet<sup>2</sup>-4*c(j))<sup>0.5</sup>);
      end
      table(1,i,j)=tr(i); table(2,i,j)=pr(j); table(3,i,j)=rho(i,j);
      z(i,j)=1.+b(i)*rho(i,j)*2*3.14159/3;
      dU(i,j)=tr(i)*db(i)*rho(i,j)*2.*3.14159/3.;
      dH(i,j)=dU(i,j)+z(i,j)-1.;
      fp(i,j)=exp(4*3.14159*rho(i,j)*b(i)/3.);
      dS(i,j)=-2*3.14159*rho(i,j)*db(i)/3.
      table(4,i,j)=z(i,j); table(5,i,j)=dU(i,j);table(6,i,j)=dH(i,j);
    end
end
    subplot(2,3,1)
     plot(pr(:),z(1,:),pr(:),z(2,:),pr(:),z(3,:))
     xlabel('P/Pc*')
     ylabel('Z')
     title('Factor Z')
    subplot(2,3,2)
     plot(pr(:),dU(1,:),pr(:),dU(2,:),pr(:),dU(3,:))
     xlabel('P/Pc*')
     ylabel('dU/NkT')
     title('Energia interna U/NRT')
    subplot(2,3,3)
     plot(pr(:),dH(1,:),pr(:),dH(2,:),pr(:),dH(3,:))
     xlabel('P/Pc*')
     ylabel('dH/NkT')
     title('Entalpia H/NRT')
    subplot(2,3,4)
     plot(pr(:),fp(1,:),pr(:),fp(2,:),pr(:),fp(3,:))
     xlabel('P/Pc*')
```

ylabel('f/p')

```
title('Coeficiente de fugacidad')
```

```
subplot(2,3,5)
plot(pr(:),dS(1,:),pr(:),dS(2,:),pr(:),dS(3,:))
xlabel('P/Pc*')
ylabel('\Delta S/Nk')
title('Entropia de partida, S/NR')
```

end

El siguiente script, calcula y gráfica  $B_2$  con tres potenciales diferentes junto con los valores experimentales versus temperatura.

```
"Segundo coeficiente virial de Dymond and E.B. Smith
"The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Oxford Uni-
%versity Press.
%
 T = [273.15 293.15 273.15 298.15 323.15 348.15 373.15 398.15 ...
      423.15 273.15 298.15 323.15 348.15 373.15 398.15 423.15 ...
      423.15 448.15 473.15 498.15 523.15 548.15 573.15 150.00 ...
      200.00 250.00 300.00 350.00 400.00 450.00 303.15 323.15 ...
      333.15 343.15 363.15 383.15 108.45 108.45 125.20 125.20 ...
      149.10 149.10 186.40 186.40 223.60 223.60 249.30 249.30 ...
      110.83 112.43 114.45 116.79 121.25 128.84 136.75 148.28 ...
      162.29 178.41 202.49 221.10 243.80 273.17 126.58 135.99 ...
      147.58 158.91 173.49 191.10];
 B = \begin{bmatrix} -53.91 & -48.68 & -54.07 & -43.38 & -34.72 & -27.87 & -21.74 & -16.09 & \dots \end{bmatrix}
      -11.46 -53.86 -43.34 -34.62 -27.73 -21.58 -16.36 -11.62 ...
              -7.5
                     -4.0 -0.9
                                     1.9
                                            4.5
      -11.4
                                                    6.8 -169.1 ...
      -100.1 -63.14 -43.32 -26.80 -15.33 -3.91
                                                  -38.2 -35.2 ...
      -33.9 -28.5 -22.7 -19.7 -370.0 -361.5 -268.0 -268.9 ...
      -188.0 -187.6 -126.1 -126.2 -82.62 -82.69 -69.53 -68.38 ...
      -330.1 -319.9 -307.8 -295.5 -274.5 -244.3 -218.9 -187.7 ...
      -158.4 -132.2 -103.4 -85.8 -70.3 -53.7 -242.3 -215.2 ...
      -185.0 - 161.5 - 137.6 - 114.3];
%
plot(T,B,'ob'); hold on
ylabel('Bvir [cm3/mol]'); xlabel('T [K]')
%
   = 1.96e-21; % Lennard-Jones energia de interaccion "epsilon" [J]
 е
   = 1.380658e-23;
                                        % constante de Boltzmann
                                                                    [J/k]
 k
```

```
% numero de Avogadro
 Av = 6.02213674e23;
                                                                [-]
 s = 3.783e-10; % Lennard-Jones diametro de colision "sigma" [m]
HS = 1e6*(2/3)*pi*Av*s^3; % coeficiente vir Esfera dura [cm3/mol]
                                               % temperatura [K]
 T = 90:10:800;
LJ = zeros(size(T)); % coef virial Lennard-Jones [cm3/mol]
fi = ['4*',num2str(e),'*(x.^(-4)-x.^(-2))'];
                                             % LJ-potencial
                % minimo (R/sigma) valor de la integracion numer
 x1 = 0.1;
                % maximo (R/sigma) valor de la integracion numer
 x2 = 100;
%
                Lennard-Jones (variable x=(R/sigma)^3)
%Integracion de
 for i=1:length(T)
        = ['1-exp(-',fi,'/',num2str(k),'/',num2str(T(i)),')']; %
  F
        = 4 * e/k/T(i);
                                                               %
   ekT
   iFdx = x1 \dots
                                             % limite de esfera dura
        + quadl(F,x1,x2) ...
                                         % integracion numerica
        + ekT*((1-ekT/2)*x2^(-3)/3-x2^(-1)); % expansion de Taylor
  LJ(i) = HS*iFdx; % Lennard-Jones coeficiente virial [cm3/mol]
 end
%
Tb = spline(LJ,T,0);
                                         % temperatura de Boyle [K]
ekT = exp(e/k/Tb);
                                          % factor de Boltzmann [-]
a3 = ekT/(ekT-1);
                                         % pozo cuadrado width [-]
    = HS*(1+(a3-1)*(1-exp(e/k./T))); % coef vir del pozo cuadrado
 SW
%
plot([0,max(T)],[HS,HS],'g',T,SW,'r',T,LJ,'b'); box on; grid on
plot([Tb,Tb],[0,-100],'k','LineWidth',0.2);text(Tb-25,-120,'Tb')
plot([300 400],[-200 -200],'-g');
                                         text(Tb-25,-200,'ED')
plot([300 400],[-275 -275],'-r');
                                          text(Tb-25,-275,'PC')
plot([300 400],[-350 -350],'-b'); hold off;text(Tb-25,-350,'LJ')
 axis([0 max(T),floor(min(B)/100)*100,ceil(max(B)/100)*100]);
title('Comparación de B_{2} calculado con tres potenciales diferentes')
```

El siguiente programa en FORTRAN 90, calcula energía cinética, energía potencial y energía total, para un conjunto de átomos que interactuan mediante el potencial de Lennard-Jones, estos cálculos se realizan utilizado dinámica molecular.

```
! MD.f90: Dinamica molecular para n atomos en 1D con el potencial Lennard-
! Algoritmo Verlet
```

```
İ
L
I _ _ _ _
! Natom - numero de atomos
! Nmax - numero maximo de atmos
! Nstep - numero de pasos
! Nprint - numero de intervalos de tiempo entre impresion
! L = tamanio de la caja
! h - paso del tiempo
! hover2 = h/2
! EP - energia potencial
! EK - energia cinetica
! T - temperatura
! fx[] - fuerza
! x[] - posiciones
! vx[] - velocidad
Program MD
Implicit none
Integer :: L, Natom=8, Nmax=513 , t1, t2, i, Itemp, t, Nstep=5000,ix,Nprint;
Real *8 :: h=0.004, hover2, EP, EK, Temp, Tinit=10.0,x(8),fx(8,2),vx(8),w
!salva posiciones, etc en MDrhl.dat
 Open(6,FILE='MDrhl.dat',STATUS='replace')
! open(unit=1,file='md.dat',status='new')
L = (1.*Natom)** 1/1.
Natom = L * * 1
!write(*,*) Natom,L
i = 0
!prepara el enrejado
do ix = 1,L
  i = i+1
  x(i) = ix
  !write(*,*) i,x(i)
!velocidades iniciales de acuerdo a la distribucion de Maxwell
```

```
vx(i) =(rand()+rand()+rand()+rand()+rand()+rand()&
+rand()+rand()+rand()+rand())/12.-0.5
vx(i) = vx(i)*sqrt(Tinit) !escala la velocidad con la temperatura
```

```
!write(*,*) vx(i)
end do
 !t, t+h indices
 t1 = 1
 t_2 = 2
 hover2 = h/2.0
 !w = 0.0!inicia el virial
 EP = 0.0
 w = 0.0
! inicia EK & EP via Fuerzas
 t = 0
 EK = 0.0
 do i = 1, Natom
 EK=EK+(vx(i)*vx(i))/2
 end do
write(*,*) '
                      EΡ
                                                   ΕK
write(*,*) '-----
write(*,*) EP , EK ,(EP+EK)
call Fuerzas(t1, EP,x,fx)
do i = 1, Natom - 1
!write(6,*) t,i,x(i)
!write(6,*) t,i,vx(i)
!write(6,*) t,i,fx(i,t1)
end do
!ciclo principal
   do t = 1, Nstep
   do i = 1, Natom - 1
   ! algoritmo velocity Verlet
     call Fuerzas(t1, EP,x,fx)
     x(i) = x(i) + h*(vx(i) + hover2*fx(i,t1))
   !condiciones de frontera periodicas
   if (x(i) \le 0.) then
   x(i) = x(i) + L
   endif
   if (x(i) \ge L) then
   x(i) = x(i) - L
   endif
   end do
```

```
EP = 0
  call Fuerzas(t2, EP,x,fx)
  EK = 0.
  w = 0.
  do i = 1,Natom-1
     vx(i) = vx(i) + hover2*(fx(i,t1) + fx(i,t2))
!write(6,*) t,i,fx(i,t1),fx(i,t2)
!write(6,*) t,i,vx(i)
!write(6,*) t,i,x(i)
   EK = EK + (vx(i)*vx(i))/2
   end do
  Temp = 2.*EP / (3.*Natom)
!incrementa los promedios
    if (modulo(t,Nprint) == 0) then
  write(*,*) EP , EK ,(EP+EK)
 do i=1,Natom
  !write(6,*) t,i,x(i)
 !write(6,*) t,i,vx(i)
  end do
     endif
   Itemp = t1 !tiempo t y t+h
   t1 = t2
   t2 = Itemp
 end do
  close(6)
 end program md
! Funcion Fuerzas
! Calcula fuerzas, EP, y Virial;
! V(r) = 4*(1/r**12 - 1/r**6)
subroutine Fuerzas( t, EP,x,fx)
implicit none
integer :::i,j,t,L,Natom=8
```

```
real *8 :: fijx, r2, invr2=0, dx, r2cut,EP,fx(8,2),x(8),x1
L = (1.*Natom)** 1/1.
r2cut = 9. !radio de corte final
! Inicializa fuerzas.
EP = 0.
do i=1,Natom
  fx(i,t) = 0.0
end do
!Calcula fuerzas
do i = 1, Natom-1
x1=x(i)
do j = i+1, Natom
dx = x1-x(j)
!criterio de la imagen minima
  if(abs(dx) > 0.50*L)then
   if(dx>=0) then
   dx = dx - abs(L)
   else
   dx=dx + abs(L)
   endif
  endif
  r2 = dx * * 2
! Corte final
  if(r2 < r2cut)then
    if(r2==0.) then
     r2=0.0001;
    endif
    invr2 = 1./r2
    fijx = 48.*(invr2**3-0.5)*(invr2**3)
    fijx = fijx*invr2*dx
    fx(i,t) = fx(i,t) + fijx
    fx(j,t) = fx(j,t) - fijx
    EP = EP + 4*invr2**3*( invr2**3 - 1.)
  endif
      end do
   end do
```

```
end
```

### 9.7. Applets adicionales

El menú de los applets tiene algunas simulaciones todas relacionadas el potencial de Lennard-Jones, estas simulaciones fueron desarrolladas por Harvey-Gould-Tobochnik, ellos han puesto a disposición de todo el publico sus librerías, este software libre tiene muchas aplicaciones relacionadas con la mecánica estadística, para ver el código fuente se puede consultar el texto [11], veamos una breve descripción de cada simulación. Al pinchar en el menu, Potencial LJ, se muestra la siguiente pantalla



Figura 43: Applet que estudia el potencial de Lennard-Jones

En esta simulación podemos variar la posición de la partícula directamente con el cursor, al activar el applet la partícula oscila entre las paredes del potencial si la energía no es suficiente para que escape, si la energía suministrada es grande la partícula puede escapar, al moverse la partícula la simulación registra la velocidad y posición y se puede desplegar una gráfica para r(t), ver figura 42 Al seleccionar Dinámica Molecular en el menú aparece la siguiente pantalla



Figura 44: Applet de la simulación de dinámica molecular

Al activar la simulación se muestra como interactúan las partículas en base a el potencial de Lennard-Jones y los algoritmos de la dinámica molecular, para ver los detalles de estos algoritmos recomiendo remitirse al libro de Harvey-Gould-Tobochnik y al de Dan Frenkel y Berend Smit[11],[40].

En el applet podemos variar la temperatura, se observa como cambia la energía cinética, potencial y total.

Al seleccionar equilibrio térmico en el menú, se despliega la siguiente pantalla

File Edit Display Help				
Input Parameters				
Name	Value			
length (L)	12.0			
number of red particles	81			
number of green particles	64			
Δt	0.01			
steps per display	1			
Initialize Step	Reset Contact			
Initialize Step	Reset Contact			
Initialize Step	Reset Contact			
Initialize Step	Reset Contact sages			
Initialize Step	Reset Contact sages			
Initialize Step	Reset Contact sages			
Initialize Step ▲. <del></del>	Reset Contact			
Initialize Step Mes	Reset Contact sages			
Initialize Step Mes	Reset Contact sages			
Initialize Step	Reset Contact			
Initialize Step A.T.	Reset Contact sages			
Initialize Step	Reset Contact			
Initialize Step Mes	Reset Contact sages			
Initialize Step	Reset Contact Sages			
Initialize Step	Reset Contact			

Figura 45: Pantalla inicial para el applet de equilibrio térmico

En la pantalla anterior definimos el número de partículas rojas y el número de

partículas verdes que van a interactuar, podemos definir la longitud de la caja, después de eso le damos al botón Initialize, después de lo anterior se despliega la siguiente pantalla.

File Edit Display Help					
	Inpi	It Parameters			
Nam	e			Value	
enath (L)	-	12.0			
number of red particles		81			
number of green particles		64			
∆t		0.01			
steps per display		1			
	Start Star	Now	Contact		
• •	Start Step	New	Contact	]	 
s. <del></del>	Start Step	New	Contact	]	 
<b>.</b>	Start Step	New	Contact	]	 
<b>.</b> .	Start Step	New	Contact		 
	Start Step	New	Contact		 
•	Start Step	New	Contact		 
<b></b>	Start Step	New Messages	Contact		 
	Start Step	New Messages	Contact		 
	Start Step	New Messages	Contact	]	 
*. <del>*</del>	Start Step	New Messages	Contact		 
	Start Step	New Messages	Contact		 

Figura 46: Segunda pantalla para el applet de equilibrio térmico

Al pinchar Start en la pantalla anterior se despliegan una serie de gráficas sobre la energía por partículas y la manera en la que interactúan las partículas rojas y verdes.

Al seleccionar LJ-2D-Molecular Dynamic, en el menú de las simulaciones, se despliega la siguiente pantalla



Figura 47: Pantalla del Applet LJ-2D-Molecular Dynamics

El applet genera gráficos sobre los siguientes tópicos:

- 1. Función de distribución radial.
- 2. Histograma de rapidez.
- 3. Variación de temperaturas.
- 4. Presión media.

Al seleccionar LJ-2D Metropolis, en el menú de simulaciones, se despliega la siguiente pantalla

UMCApp Controller				
File Edit Display Help				
Input Parameters				
Name	Value			
number of particles	64			
L	18			
Т	1			
step size	0.5			
initial configuration	triangular			
steps per display	10			
•				
Initialize Step	Reset Reset Data			
	essages			

Figura 48: Pantalla del applet LJ-2D Metropolis

Después de definir los parámetros de interés, se generan gráficos de la función de distribución radial, la presión y una pantalla donde las partículas interactúan entre si.

Finalmente al seleccionar medidas de temperatura en el menú de simulaciones se despliega la siguiente pantalla



Figura 49: Pantalla del applet Medidas de temperatura

Se tiene un número N de partículas que interactúan en base a el potencial LJ, el applet genera un gráfico de como cambia la temperatura media en función del tiempo y un gráfico de la distribución de energía.

# 10. Referencias

### Referencias

- [1] Barker J. A. and D. Henderson. *Rev. Mod. Phys.*, (48):587, 1976.
- [2] Arfken and Weber. Mathematical Methods for Physicist. Elsevier Academic Press, 2005.
- [3] Peter Atkins. *Physical Chemistry*. W.H. Freeman and Company, 4 edition, 1990.
- [4] Prausnitz; Lichtenthale; Azevedo. Termodinámica Molecular De Los Equilibrios de Fases. Prentice Hall, 2000.
- [5] J.A. Barker and J.J. Monaghan. Forth virial coefficients for the 12-6 potential. The Journal of Chemical Physics, 36, 1962.
- [6] R.J. Barlow. Statistical: A guide to the Use of Statistical Methods in the Physical Science. Jhon Wiley and Sons, 1989.
- [7] G. Sh. Boltachev and V.G. Baidakov. The second and third virial coefficients of simple fluids. *High Temperature*, 44(1), 2006.
- [8] José Alfredo Gonzales Calderón. Modelos esféricos y lineales del potencial de moléculas pequeñas no polares. PhD thesis, UAM, México, 2011.
- [9] Felix Francisco Betancourt Cardenas. Desarrollo de una ecuación de estado para fluidos puros y mezclas reales. PhD thesis, Instituto Politecnico Nacional, Mexico, 2008.
- [10] David Chandler. Introduction to Modern Statistical Mechanics. Oxford University Press.NY, 1987.
- [11] Harvey Gould; Tobochnik; Wolfgang Christian. An introduction to computer simulation methods. Pearson Addison Wesley, third edition, 2007.
- [12] Nils Dalarson; Mariana Dalarson and Leonardo Golubovic. Introductory Statistical Thermodynamics. Elsevier, 2011.
- [13] Nicholas Jerome Getter. Calculations of Virial Coefficients and Their Uses. PhD thesis, Stony Brook University, 2012.
- [14] Allan H. Harvey and Mattew P. Hodges. The effect of anisotropy on the second virial coefficient of hidrogen. *Journal of Chemical Physics*, 113(8), 2000.

- [15] Robert Hellman and Eckard Bich. A systematic formulation of the virial expansion for nonadditive interaction potential. *The Journal Chemical Physics*, (135), 2011.
- [16] J.O. Hirschfelder. Molecular Theory of Gases and Liquids. Wiley, New York, 1954.
- [17] Kerson Huang. Statistical Mechanics. John Wiley, NY, 1987.
- [18] Jacob N. Israelachvili. Intermolecular and surface force. Elsevier, Oxford, 2011.
- [19] Mehran Kardar. *Statistical Mechanics of Particles*. Cambridge University Press.NY, 2007.
- [20] S. Katsura. Virial coefficients. *Physic Review*, (115):1417, 1959.
- [21] Taro Kiahara. Virial coefficients and models of molecules in gases. Review of Modern Physics, 25(4), 1953.
- [22] Jaan Kiusalaas. Numerical Methods in Engineering with Matlab. University Press, 2005.
- [23] Ryogo Kubo. Statistical Mechanics: An Advanced Course with problems and solutions. North Holland Physics Publishing.Amsterdan, 1988.
- [24] G. Lindfield and J. Penny. Numerical Methods Using Matlab. Prentice, 3 edition, 1999.
- [25] Tonalli Rodríguez Lopez. Ecuación de estado virial de esferas suaves. Master's thesis, UAM, México, 2009.
- [26] J.H. Dymond; K.N. Marsh and K.C. Wong. R.C. Wilhoit. Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. Springer-Verlag. Berlin, 2002.
- [27] Barry M. McCoy. Advanced Statistical Mechanics. Oxford University Press,NY, 2010.
- [28] Donald McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper Collins Publishers, 1976.
- [29] Birger Bergersen Michael Plischke. *Equilibrium Statistical Physics*. World Scientific, 1994.
- [30] R. K. Pathria and Paul D. Beal. *Statistical Mechanics*. Elsevier, Oxford, 2011.
- [31] L. E. Reichl. A Modern Course In Statistical Physics. John Wiley & Sons, 2 edition, 1998.
- [32] F. Reif. Física Térmica y Estadística. Mcgraw-Hill, México, 1976.
- [33] Stanley Sandler. An Introduction to applied Statistical Mechanics. Wiley, Noviembre 2010.
- [34] Andrew J. Schult and David A. Kofke. Virial coefficients of lennard jones mixtures. *The Journal Of Chemical Physics*, (130), 2009.
- [35] Katherine R.S. Shaul; Andrew J. Schultz and David A. Kofke. The effect of truncations and shift on virial coefficients of lennard-jones potential. *Czech Chem*, 75(4), 2010.
- [36] Franz Schwabl. *Statistical Mechanics*. Springer.Berlin, 2006.
- [37] A. E. Sherwood and J.M. Prausnitz. Intermolecular potential functions and the second and third virial coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 41(2), 15 July 1964.
- [38] Daniel W. Siderius and Lev D. Gelb. Thermodynamics and structural properties of finely discretized on lattice hard-sphere fluids: virial coefficients, free energies and direct correlation function. *The Journal Of Chemical Physical*, (131), 2009.
- [39] Donald McQuarrie; John D. Simon. *Molecular Thermodynamics*. University Science Books, 1999.
- [40] Daan Frenkel; Berend Smit. Understanding molecular simulation from algorithms to applications. Academic Press, second edition, 2002.
- [41] Igor A. Stepanov. Modelling of fluid fragmentation by molecular dynamics. Master's thesis, The University of Sheffield, January 2013.
- [42] R. B. Steward and R.T. Jacobsen. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1989.
- [43] Walter Greiner; Ludwing Neise; Stocker. Thermodynamics and Statistical Mechanics, Springer. Thermodynamics and Statistical Mechanics, Springers, 2001.
- [44] Eric M. Mas; Victor F. Lotrich; Krzysztof Szalewicz. Third virial coefficients of argon. Journal of Chemical Physics, 110(14), 1999.
- [45] Mark E. Tuckerman. *Statistical Mechanics: theory and molecular simulation*. Oxford University Press, 2010.
- [46] Joonas Merikanto; Evgeni Zapadinsky; Antti Lauri; Ismo Napari Hanna Vehkamaki. Connection betwen the virial equation of state and physical cluster in low density vapor. *The Journal of Chemical Physics*, (127), 2007.

- [47] Douglas C. Montgomery y George Runger. *Probabilidad y Estadística*. McGraw-Hill, 1996.
- [48] Jhon H. Mathews y Kurtis D. Fink. *Métodos Numéricos con Matlab.* Prentice Hall, tercera edition, 2000.