

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA



**Teoría y simulación de las propiedades
de equilibrio de fluidos de
pozo cuadrado**

Julio Largo Maeso
Santander, 2003

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA



**Teoría y simulación de las propiedades
de equilibrio de fluidos de
pozo cuadrado**

Memoria presentada por

Julio Largo Maeso

**para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas**

Director

Dr. José Ramón Solana Quirós

Santander, 2003

D. J. Ramón Solana Quirós, Profesor Titular del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Cantabria, CERTIFICA:

Que el trabajo que se presenta en esta memoria titulada: “Teoría y simulación de las propiedades de equilibrio de fluidos de pozo cuadrado”, ha sido realizado por D. Julio Largo Maeso bajo mi dirección en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria, y emito mi conformidad para que dicha Memoria sea presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas y tenga lugar, posteriormente, la defensa de la misma ante el correspondiente Tribunal.

Santander, 2 de Octubre de 2003

Fdo.: Dr. J. Ramón Solana Quirós

Esta tesis ha sido realizada en el marco del Proyecto N^o. BFM2000-0014 financiado por la Dirección General de Investigación (DGI), del que es director el Dr. José Ramón Solana Quirós. Personalmente, he de agradecer al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la concesión de una beca predoctoral de Formación del Profesorado Universitario (FPU).

Quiero expresar mi agradecimiento al Director de esta tesis, por darme la oportunidad de trabajar a su lado, por guiarme y apoyarme durante todos estos años, así como a mi familia y amigos por estar siempre a mi lado. También quiero agradecer al Dr. Carlos Vega y su equipo su acogida y darles las gracias por todo lo que aprendí a su lado.

A mi abuelo

Índice general

1. Introducción	1
2. Simulación por Monte Carlo de fluidos de pozo cuadrado	7
2.1. Motivación para la Simulación molecular	7
2.2. Simulación de fluidos de pozo cuadrado, situación actual.	9
2.3. Simulación molecular por Monte Carlo	11
2.4. Simulación por Monte Carlo en el colectivo canónico NVT	12
2.5. Simulación por Monte Carlo NVT de fluidos de pozo cuadrado	16
2.5.1. Descripción del método de simulación de fluidos de pozo cuadrado	16
2.5.2. Detalles de las simulaciones realizadas	19
2.5.3. Resultados	24
3. Teorías de Perturbaciones	37
3.1. Introducción	37
3.2. Teoría de perturbaciones de Zwanzig	42
3.3. Teoría de Barker-Henderson	48
3.4. Teoría de Weeks-Chandler-Andersen	55
3.5. Otras teorías de perturbaciones	58

4. Expresiones analíticas de la función de distribución radial de un fluido de esferas duras	61
4.1. Introducción	61
4.2. Solución de la ecuación de Percus-Yevick	64
4.3. Correcciones empíricas a la solución de la ecuación de Percus-Yevick	73
4.4. Método de aproximantes de Padé para la transformada de Laplace de la función de distribución radial	75
4.5. Método del desarrollo perturbativo de la ecuación de Ornstein-Zernike	85
4.6. Comparación de las distintas teorías de la f.d.r de esferas duras con los datos de simulación	92
5. Teoría de perturbaciones para el fluido de pozo cuadrado	95
5.1. Teoría de Perturbaciones de Barker-Henderson para el fluido de pozo cuadrado	95
5.2. El número de coordinación del fluido de referencia	98
5.3. Simplificación de la expresión del número de coordinación de esferas duras	102
5.4. Resultados de la teoría de perturbaciones de segundo orden de Barker-Henderson para fluidos con potencial de pozo cuadrado.	106
5.5. Inclusión de los términos perturbativos de orden superior	122
6. Simulación por Monte Carlo de los términos perturbativos	123
6.1. Introducción	123
6.2. Términos perturbativos de orden cero y de primer orden de la función de distribución radial	124
6.3. Cálculo por Monte Carlo de los términos perturbativos de las funciones termodinámicas	127
6.4. Resultados	128

6.5. Comparación de la teoría de perturbaciones obtenida mediante Monte Carlo con los datos de simulación para el fluido de pozo cuadrado	136
6.5.1. La función de distribución radial	136
6.5.2. Propiedades termodinámicas	144
6.5.3. Discusión de los resultados	158
7. Tratamiento avanzado del término perturbativo de segundo orden	159
7.1. Introducción	159
7.2. Cálculo aproximado del término de segundo orden	160
7.3. Aplicación al fluido de pozo cuadrado	161
7.4. Resultados numéricos para el potencial de pozo cuadrado	163
8. Teoría de perturbaciones basada en ecuaciones integrales	183
8.1. Introducción	183
8.2. Desarrollo perturbativo de la función de distribución radial	184
8.3. Expresiones analíticas de los términos perturbativos de las propiedades termodinámicas	186
8.4. Resultados	190
9. Teoría del número de coordinación para fluidos de pozo cuadrado de rango variable	203
9.1. Introducción	203
9.2. El modelo de red y la aproximación cuasiquímica	204
9.3. Modelos para el número de coordinación de fluidos de pozo cuadrado	208
9.4. Nuevo modelo para el número de coordinación de fluidos de pozo cuadrado	212
9.5. Resultados y discusión	214

10. Teoría generalizada de van der Waals para las propiedades termodinámicas de fluidos de pozo cuadrado	229
10.1. Introducción	229
10.2. Teoría generalizada de van der Waals	230
10.3. Resultados y discusión	233
Conclusiones	247
Futuras líneas de trabajo	255
A. Solución de la ecuación de Ornstein-Zernicke en la aproximación de Percus-Yevick para el fluido de esferas duras	261
A.1. Planteamiento	261
A.2. Obtención de $c(r)$ y la ecuación de estado	265
A.3. Cálculo de la función de distribución radial	268
B. Datos de simulación de la función de distribución radial de esferas duras	273
C. Comparación con otros autores de los datos de simulación	279
Bibliografía	291
Índice de tablas	297
Índice de figuras	301

Capítulo 1

Introducción

De entre los estados de agregación más comunes de la materia, sólido, líquido y gas, el estado líquido es quizás el que presenta mayores retos a la hora de su estudio teórico. En el caso de un gas real diluido, es posible definir un gas ideal que puede servir de sistema de referencia para el estudio del mismo, y la ecuación de estado del gas real se puede obtener mediante correcciones efectuadas sobre la ecuación de estado del gas ideal. De hecho, el desarrollo del virial de la ecuación de estado de un gas real consiste en introducir sucesivas correcciones de orden creciente en la densidad a la ecuación de estado del gas ideal. Alternativamente, ecuaciones de estado con base teórica, como la conocida ecuación de van der Waals, introducen correcciones a la ecuación de estado del gas ideal, para tener en cuenta el tamaño finito de las moléculas y la existencia de fuerzas intermoleculares, dando lugar a una ecuación compacta.

De forma similar, es posible definir un sólido ideal, como aquél en que las moléculas se encuentren situadas en los nodos de una red cristalina perfecta, pudiendo realizar oscilaciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. El modelo de sólido de Einstein, en el que se supone que todas las moléculas oscilan con la misma frecuencia, puede considerarse como un sólido cristalino ideal. A partir de este modelo pueden introducirse correcciones, por ejemplo considerando que, en lugar de una frecuencia única de oscilación, existe una distribución de frecuencias o modos de vibración de los osciladores. Se obtiene así el modelo de Debye u otros más sofisticados. Alternativamente, es posible en algunos casos tomar como referencia el sólido perfecto en el límite de altas densidades,

o límite de empaquetamiento regular compacto, e introducir sucesivas correcciones en potencias crecientes del volumen [1, 2, 3].

En el caso de los líquidos y los gases densos, por el contrario, no puede definirse un sistema ideal propiamente dicho. En principio, podría pensarse que el desarrollo en serie del virial, válido para bajas densidades, podría extenderse a gases densos o líquidos sin más que tomar un número suficiente de términos. Sin embargo, dicho desarrollo converge lentamente y además no es posible obtener más que algunos de los primeros términos de dicho desarrollo, ocho en el más favorable de los casos y generalmente no más de cinco, lo que resulta insuficiente. Podría pensarse en utilizar alguno de los procedimientos desarrollados para acelerar la convergencia de la serie, como el método de aproximantes de Padé [4] o el denominado *desarrollo del virial reescalado* [5]. Tales procedimientos, sin embargo, no son apropiados para fluidos reales densos, ya que los coeficientes del virial a bajas temperaturas presentan variaciones abruptas con la temperatura.

Alternativamente, podría pensarse en tomar como referencia un sólido cristalino e introducir correcciones para tener en cuenta la no localización de las partículas en un fluido y el menor grado de orden. Aunque se han realizado intentos en este sentido, los resultados obtenidos no son suficientemente satisfactorios.

A pesar de todo, es posible definir un sistema de referencia para gases reales densos y líquidos. Consiste en un fluido constituido por partículas duras con una forma similar a la de las moléculas del fluido real de que se trate. En el caso más simple, en el que el fluido esté constituido por partículas que interaccionen entre sí mediante fuerzas de interacción que deriven de potenciales con simetría esférica, el fluido de referencia natural es el de esferas duras (HS). En éste último, las partículas interaccionan mediante un potencial de la forma:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.1)$$

donde σ es el diámetro de las esferas.

Las propiedades del fluido real pueden obtenerse como un desarrollo en serie de potencias de una magnitud adecuada. Esta es la base de las denominadas *teorías de perturbaciones*, dentro de cuyo contexto se centra gran parte de los temas que se abordan en

la presente tesis. El fundamento de este procedimiento se encuentra en el hecho de que los fluidos reales a altas temperaturas se comportan como sistemas constituidos por moléculas duras, o esferas duras como caso particular. Por otra parte, la estructura y propiedades de los fluidos reales están determinadas en gran parte por las interacciones repulsivas, o de volumen excluido, entre las partículas que los constituyen, mientras que las interacciones atractivas representan una contribución de menor importancia cuantitativa, de manera que puede tratarse como una perturbación de la contribución repulsiva. No obstante, es preciso tener en cuenta que ciertas propiedades, como la transición líquido-vapor, requieren de la presencia de interacciones atractivas para su existencia.

Las teorías de perturbaciones han gozado durante décadas de amplia aceptación por parte de los investigadores en el campo de la Mecánica Estadística del estado líquido. Ello es debido fundamentalmente a su relativa sencillez, la buena calidad de los resultados que proporcionan y la generalidad de su aplicación. En la actualidad, son de frecuente uso en el estudio de fluidos constituidos por moléculas poliatómicas. Naturalmente, los fluidos constituidos por partículas que interactúan mediante potenciales de simetría esférica, han sido profusamente estudiados. En estas circunstancias, cabría preguntarse cuál es el interés de realizar un trabajo como el que aquí se presenta, centrado precisamente en el estudio de dicho tipo de fluidos. Pues bien, se trata de realizar un estudio amplio y sistemático de la calidad de una de las teorías de perturbaciones más utilizadas, concretamente la de Barker-Henderson que se estudiará con detalle en un capítulo posterior, para determinar sus posibles limitaciones y las posibilidades de mejora, proponiendo soluciones alternativas en caso necesario y examinando la viabilidad de las mismas.

A tal fin, se considera un modelo de potencial con núcleo de esferas duras, el potencial de pozo cuadrado (SW), que es de la forma:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (1.2)$$

donde λ es el rango o alcance del potencial en unidades de σ , el diámetro de las esferas, y ε la profundidad del mismo.

Naturalmente, no existe en la naturaleza ningún fluido cuyas partículas interactúen mediante un potencial que tenga exactamente la forma (1.2), por lo que no existen

resultados experimentales con los que comparar las predicciones teóricas. Por ello se recurre a obtener tales propiedades mediante simulación en ordenador, en la forma que se detalla en un capítulo posterior. A los datos así obtenidos se les denomina en ocasiones datos pseudo-experimentales.

El fluido de pozo cuadrado ha sido ampliamente estudiado, tanto desde un punto de vista teórico como mediante simulación en ordenador. Ello es debido a que se trata del fluido más sencillo que posee contribuciones repulsivas y atractivas a las interacciones intermoleculares, y por tanto es capaz de reproducir, al menos cualitativamente, las propiedades de los fluidos reales. A pesar de ello, o quizás precisamente por su sencillez, es quizás más sensible a pequeñas inexactitudes de las teorías, tal como se verá más adelante. De ahí que sea particularmente apropiado para un análisis sistemático de las mismas y de sus posibilidades de mejora. Por lo que respecta a los datos de simulación existentes, aunque abundantes, no lo son tanto como para proceder al mencionado análisis sistemático, tal como se pondrá de manifiesto en un capítulo posterior. Esto justifica la realización, llevada a cabo, de extensas simulaciones para obtener las propiedades de equilibrio y estructurales de fluidos de pozo cuadrado para diversos rangos de potencial, y amplios rangos de temperatura y densidad.

El trabajo se estructura como sigue. En el Capítulo 2 se analizan los datos de simulación existentes para el fluido de pozo cuadrado. A continuación se introduce la técnica de simulación empleada y los resultados obtenidos para una serie de rangos de potencial. Además, en el Apéndice C se comparan los datos de simulación obtenidos en el presente trabajo con los de otros autores en aquellos casos en que existen datos de simulación.

En el Capítulo 3 se expone una introducción a las teorías de perturbaciones, prestando especial atención a la de Barker-Henderson que se utilizará más adelante. En el Capítulo 4 se presentan diversas formulaciones analíticas de $g_0(r)$, la función de distribución radial (f.d.r.) del fluido de referencia de esferas duras, aspecto crucial de las teorías de perturbaciones, y se analiza la precisión de las mismas por comparación con los datos de simulación existentes en la Bibliografía. En el mismo capítulo se presentan diversas ecuaciones de estado para el fluido de referencia. En el Capítulo 5, se comparan los resultados que proporciona la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson con los datos de simulación previamente obtenidos, se analizan las deficiencias y la influencia que so-

bre los resultados tiene la elección de la f.d.r. del fluido de referencia y la introducción de términos perturbativos de orden superior al segundo. En el Capítulo 6 se realizan simulaciones de los términos perturbativos de primer y segundo orden, comparando los resultados que proporciona una teoría de perturbaciones pseudoexperimental con los datos de simulación obtenidos previamente para el fluido de pozo cuadrado. Se pretende de esta manera discernir cuáles son las limitaciones de una teoría de perturbaciones de segundo orden debidas a su propia naturaleza y cuáles están asociadas a las aproximaciones introducidas por la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson. En el Capítulo 7 se analizan las prestaciones de una teoría de perturbaciones avanzada para el término perturbativo de segundo orden. En el Capítulo 8 se comparan los resultados que proporciona la teoría de perturbaciones de Tang y Lu basada en ecuaciones integrales con los términos perturbativos obtenidos por Monte Carlo.

En el Capítulo 9, se formula una teoría para el número de coordinación del fluido de pozo cuadrado y se contrastan los resultados que proporciona con los datos de simulación correspondientes. Dicha teoría, en combinación con una teoría de van der Waals Generalizada proporciona una vía alternativa, aunque emparentada con la teoría de perturbaciones, para obtener las propiedades de equilibrio del fluido de pozo cuadrado. Los resultados que proporciona esta teoría se analizan en el Capítulo 10.

La Memoria termina con una serie de Apéndices, algunos de los cuales están dedicados a ampliar ciertos detalles matemáticos relacionados con las teorías utilizadas, otros incluyen listados de datos de simulación complementarios de los aportados en los diferentes capítulos, y otros finalmente la comparación con los datos de simulación procedentes de la bibliografía, una lista de las principales conclusiones que se extraen del trabajo, un esbozo de las posibles líneas de investigación que podrían dar continuidad al trabajo realizado y, finalmente, un listado de la Bibliografía empleada.

Capítulo 2

Simulación por Monte Carlo de fluidos de pozo cuadrado

2.1. Motivación para la Simulación molecular

Tal y como se ha mencionado en el Capítulo 1, cuando se desea analizar las propiedades termodinámicas de un fluido que obedezca a una forma sencilla de potencial, como es el caso del potencial de pozo cuadrado, se presenta el problema de que no existe en la naturaleza ningún fluido cuyas fuerzas de interacción entre las moléculas obedezcan exactamente a dicho potencial, de manera que es imposible obtener datos experimentales de dichas propiedades termodinámicas para poder comparar los resultados que proporcione una teoría. En estas circunstancias se recurre a la simulación del modelo de fluido en un ordenador.

La simulación mediante ordenador tiene otras aplicaciones y ventajas. Por ejemplo, permite estudiar propiedades termodinámicas en regiones inaccesibles a la experimentación real, como es el caso de fluidos a presiones o temperaturas extraordinariamente elevadas. Además, no requiere más herramientas de trabajo que un ordenador, de manera que no se precisa del montaje de un costoso laboratorio experimental.

Por otra parte, la simulación mediante ordenador nos permite controlar diversos factores imposibles de controlar en la experimentación real, y de este modo reducir las

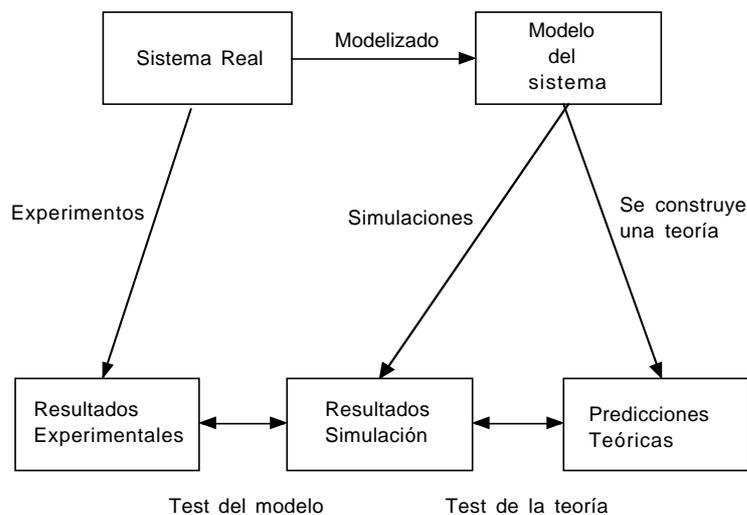


Figura 2.1: Ventajas de la simulación

posibles fuentes de error a la hora de contrastar los resultados teóricos. Así, por ejemplo, al prefijar una forma determinada del potencial de interacción eliminamos la fuente de incertidumbre inherente al hecho de que no conocemos exactamente el potencial de interacción de ningún fluido real. En principio, podríamos suponer que el fluido real obedece a una forma determinada del potencial y ajustar los parámetros del mismo a partir de ciertas propiedades termodinámicas medidas experimentalmente, pero nos encontraríamos con que diferentes propiedades termodinámicas conducen a diferentes valores de los parámetros e incluso una determinada propiedad puede proporcionar diferentes valores de los parámetros, dependiendo de la densidad o de la temperatura a que se mida dicha propiedad. La simulación nos permite soslayar este problema. Podemos, por otra parte, en las simulaciones simplificar las interacciones imponiendo que sean aditivas por pares. La simulación molecular nos va a permitir también estudiar efectos que ocurren en los fluidos pero que podrían quedar enmascarados con otros efectos simultáneos en la experimentación real.

Una vez que una teoría proporciona resultados suficientemente satisfactorios por comparación con los datos de simulación obtenidos para fluidos con modelos de potencial determinados es posible aplicarla con razonables garantías a fluidos reales que obedezcan a potenciales similares a los modelizados. De este modo, podemos considerar la simula-

ción como un paso intermedio fundamental en el desarrollo de teorías aplicables a fluidos reales.

Dos son los métodos utilizados para la simulación de fluidos, el método de Monte Carlo (MC) y el método de dinámica molecular (DM).¹ El primero de ellos, consiste básicamente en generar configuraciones del sistema, cada una de ellas determinada por la posición de cada una de las partículas del sistema. Conociendo la forma de la energía potencial de interacción y las posiciones de las partículas puede determinarse la energía total y la ecuación de estado. En el método de dinámica molecular, las partículas del sistema se mueven de acuerdo con las leyes de Newton de la dinámica. Las sucesivas configuraciones del sistema permiten determinar su energía y las colisiones la presión.

2.2. Simulación de fluidos de pozo cuadrado, situación actual.

Quizás el trabajo pionero sobre simulación de fluidos de pozo cuadrado es el realizado por Rotemberg [8] quien obtiene por Monte Carlo la ecuación de estado para un rango de potencial $\lambda=1.5$ a varias densidades y temperaturas, aunque no proporciona datos numéricos. Posteriormente, Alder et al. [9] proporcionan abundantes datos, obtenidos mediante dinámica molecular, sobre la ecuación de estado y la energía interna para el mismo rango de potencial y para un amplio rango de densidades y temperaturas. También suministran datos de la capacidad calorífica a volumen constante, para varias temperaturas y densidades. Proporcionan además, datos de los términos perturbativos de la energía libre y de la presión, pero de ellos hablaremos más adelante. Por último, realizan una estimación de las constantes críticas. También, Henderson et al. [10] han publicado datos de la ecuación de estado y la energía interna, así como algunos datos sobre la función de distribución radial obtenidos mediante MC para el mismo rango de potencial.

Otros autores han determinado por simulación MC la ecuación de estado y la energía interna para rangos $\lambda=1.2042$ y $\lambda=1.3675$ [11] y para rangos $\lambda=1.125$, $\lambda=1.25$, $\lambda=1.375$, $\lambda=1.625$, $\lambda=1.85$ y $\lambda=2.00$ [12], en ambos casos para varios valores de la densidad y la

¹Para una introducción detallada del método véase [6] y [7]

temperatura. Los últimos autores además proporcionan una estimación de las constantes críticas para cada uno de esos rangos. También se han publicado [13] datos de DM de la ecuación de estado para rangos $\lambda=1.4$ y $\lambda=1.6$ para un amplio rango de temperaturas y densidades. Finalmente, también se han obtenido [14] por DM datos de la ecuación de estado y de la energía interna para el rango $\lambda=3.0$ a algunas temperaturas y densidades.

Por lo que respecta a la coexistencia líquido-vapor, en el último trabajo mencionado se proporcionan también datos de densidades y temperaturas de coexistencia correspondientes al rango $\lambda=3.0$. Datos similares para rangos de potencial $\lambda=1.25$, $\lambda=1.375$, $\lambda=1.5$, $\lambda=1.75$ y $\lambda=2.0$ han sido obtenidos por diversos autores [15, 16] y, finalmente, de nuevo para $\lambda=2.0$ [17, 18].

Parece evidente que los datos existentes para las curvas de coexistencia líquido-vapor son muy abundantes. En principio podría parecer que los datos existentes para las propiedades termodinámicas en función de la densidad y la temperatura son igualmente abundantes, pero esto no es del todo exacto. Sin duda los datos disponibles para la ecuación de estado y la energía interna son abundantes para el rango $\lambda=1.5$, pero los de capacidad calorífica a volumen constante son bastante escasos y aún más los de la función de distribución radial. Para otros rangos de potencial los datos de ecuación de estado y energía interna son relativamente escasos, ya que generalmente sólo se dan valores correspondientes a dos o tres densidades en cada isoterma y se estudian dos o tres isotermas para cada rango de potencial. Los datos para la ecuación de estado en los rangos $\lambda=1.4$ y $\lambda=1.6$ son más abundantes [13], pero no se suministran datos de la energía interna. En cuanto a la capacidad calorífica, con la excepción mencionada del rango $\lambda=1.5$ no parece que existan datos. Lo mismo ocurre con la función de distribución radial pues, aunque diversos autores la han obtenido como parte imprescindible de sus simulaciones, generalmente tan sólo proporcionan datos de forma gráfica, en el mejor de los casos.

Así pues, si se desea hacer un estudio teórico exhaustivo para amplios rangos de densidades, temperaturas y anchuras de potencial, se precisa una mayor abundancia de datos. Por este motivo, se han realizado extensas simulaciones mediante MC en la forma que se detalla más adelante. Pero antes, daremos algunas generalidades sobre simulación por Monte Carlo.

2.3. Simulación molecular por Monte Carlo

La simulación molecular consiste en obtener las propiedades termodinámicas macroscópicas de un sistema a partir de las propiedades microscópicas del mismo, mediante “experimentos” de ordenador. Las relaciones existentes entre las propiedades microscópicas y macroscópicas las proporciona la Mecánica Estadística. Esta rama de la Física permite obtener las propiedades termodinámicas del sistema a partir de la correspondiente función de partición obtenida en un colectivo adecuado, dependiendo de las condiciones externas impuestas al sistema. Por ejemplo, en el colectivo canónico (N , V y T constantes) se pueden obtener la presión p y la energía interna U de la siguiente manera:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (2.1)$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (2.2)$$

donde Q es la función de partición en el colectivo canónico, y se define como:

$$Q = \frac{Q_c}{\Lambda^{3N} N!} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \cdots \int d\vec{r}^N \exp \left[-\beta \Phi(\vec{r}^N) \right], \quad (2.3)$$

donde $\beta = 1/kT$, $\Lambda = (h^2/2\pi mkT)^{1/2}$ es la longitud de onda térmica, $\Phi(\vec{r}^N)$ la energía potencial total y Q_c la función de partición configuracional.

La resolución analítica de Q_c generalmente no es posible ni aún en el caso de potenciales de interacción sencillos, aun suponiendo que sean únicamente potenciales de interacción por pares. El método de Monte Carlo consiste en realizar implícitamente esta integral de una forma numérica, muestreando todo el espacio de configuraciones, evaluando Q_c para cada punto y realizando un promedio. Esta forma de calcular la integral es muy ineficiente ya que consistiría en generar al azar las posiciones de los N átomos (suponiendo una molécula monoatómica), calcular las separaciones entre todos los átomos y evaluar $\exp[-\beta\Phi(\vec{r}^N)]$, siendo así que la mayoría de las configuraciones van a dar una contribución prácticamente nula. Por eso, para evaluar más rápidamente la integral se realiza un muestreo de importancia. En este procedimiento, el paso del sistema de una

configuración a otra se aceptará con probabilidad unidad si el incremento de energía interna es menor que cero, en caso contrario solo será aceptado con una probabilidad dada por el factor de Boltzmann correspondiente. De esta manera se consigue una estimación más rápida de Q_c .

2.4. Simulación por Monte Carlo en el colectivo canónico NVT

En el colectivo canónico tanto el número de partículas N , como el volumen del sistema V y la temperatura T son constantes, como ya hemos dicho. El primer problema que se plantea a la hora de realizar una simulación es el número de moléculas a emplear. Cualquier sistema macroscópico tiene un enorme número de moléculas. Así, por ejemplo, un mol tiene $6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas, y está claro que ningún ordenador es capaz de trabajar con semejante número de moléculas, por lo que es necesario realizar las simulaciones con un número de moléculas mucho más pequeño. Al mismo tiempo, dicho número debe ser lo suficientemente grande para que el sistema sea representativo.

El problema que presenta un sistema constituido por un número pequeño de partículas es que los efectos de superficie son considerables. Tales efectos consisten en el hecho de que las partículas que se encuentran próximas a la superficie del sistema se encuentran sometidas a fuerzas muy diferentes a las partículas que se encuentran en el interior del mismo. Con el fin de minimizar los efectos de superficie, se recurre a las denominadas *condiciones periódicas en los límites*, consistentes en repetir el conjunto de partículas en todas las direcciones del espacio (Figura 2.2).

Podemos hacer una estimación del tamaño mínimo del sistema a simular, o lo que es lo mismo, del número de partículas necesarias, si tenemos en cuenta que, como mínimo, el tamaño del sistema debe ser tal que una partícula no interaccione consigo misma. Así pues, el tamaño mínimo del sistema a considerar dependerá del rango del potencial de interacción y de la densidad.

Como puede verse en la Figura 2.2 si una partícula sale del sistema por un lado, por las condiciones periódicas vuelve a entrar en el mismo por el lado contrario, con lo cuál

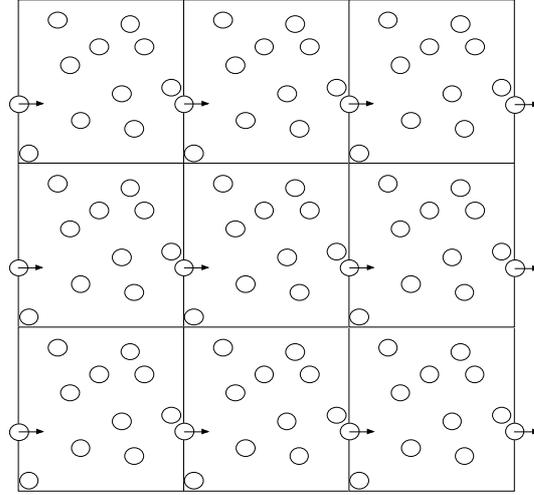


Figura 2.2: Condiciones periódicas

el número de partículas en el sistema siempre se mantiene constante.

Una vez que hemos fijado el número de moléculas del sistema, y establecida la densidad a la cual queremos hacer la simulación, y por tanto el volumen V del sistema, y la temperatura, debemos establecer una configuración inicial del sistema. Normalmente se escoge una red cristalina, en los vértices de la cuál se sitúan los átomos (Figura 2.3). Y a continuación se intenta un movimiento al azar de una de las moléculas (Figura 2.4).

Este movimiento, como hemos dicho anteriormente, se aceptará o no dependiendo de la variación de energía del sistema. Para ello es preciso conocer la energía del sistema antes y después del movimiento. Como la variación es solo debida a la variación en el número de pares de interacción de la partícula que tratamos de mover i con el resto de partículas del sistema, basta con calcular la energía de interacción de esa partícula en la configuración inicial a y en la configuración tentativa b . Entonces:

$$\Delta\Phi_{a\rightarrow b} = \sum_{j=1}^N u(r_{ij}^b) - \sum_{j=1}^N u(r_{ij}^a). \quad (2.4)$$

El movimiento se acepta si $\Delta\Phi_{a\rightarrow b} < 0$, mientras que si $\Delta\Phi_{a\rightarrow b} > 0$, el movimiento se acepta con una probabilidad igual al correspondiente factor de Boltzmann, como ya se ha dicho. Para ello se genera un número aleatorio ξ entre 0 y 1. Si $\exp(-\beta\Delta\Phi_{a\rightarrow b}) < \xi$

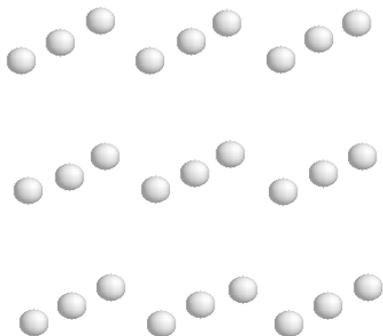


Figura 2.3: Situación inicial de las partículas

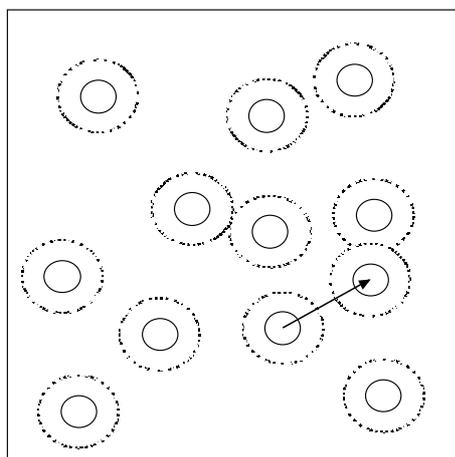


Figura 2.4: Intento de movimiento de una partícula

aceptamos el movimiento, en caso contrario el movimiento se rechaza. Si los movimientos son muy pequeños la mayoría serán aceptados, pero las posiciones serán muy parecidas, de manera que las propiedades termodinámicas del sistema en sucesivas configuraciones estarán fuertemente correlacionadas, lo que se traduce en un muestreo ineficiente del espacio de configuraciones. Por eso lo que se hace es intentar mover la partícula una distancia elegida al azar dentro del intervalo $[0, \Delta r_{max}]$ donde Δr_{max} se establece para que los movimientos se acepten con una probabilidad en torno al 50% (así se consigue una eficiencia máxima en la simulación).

Esta claro que, si el punto de partida es una configuración cristalina regular, mientras que el estado a simular corresponde a una fase fluida, el estado inicial del sistema está muy alejado del estado de equilibrio final, de manera que el sistema necesitará un cierto tiempo, es decir un cierto número de configuraciones, para alcanzar estados próximos al estado de equilibrio deseado. Por ello, será necesario descartar un cierto número de las primeras configuraciones antes de realizar los promedios que nos permitan obtener las propiedades termodinámicas del sistema. A este proceso se le denomina equilibrado del sistema.

De igual forma no podemos calcular las propiedades termodinámicas cada vez que realizamos un movimiento ya que las posiciones de las partículas estarían muy correlacionadas y, por tanto, también lo estarían las propiedades calculadas, lo que resultaría ineficiente. Por eso se calculan una vez cada cierto número de movimientos. Aquí es interesante definir el concepto de ciclo. En simulación molecular se entiende como ciclo el intento de N movimientos escogiendo cada vez una molécula al azar o bien secuencialmente (siendo N el número de partículas). Las propiedades termodinámicas se calculan normalmente al final de cada ciclo.

En cuanto a las propiedades que podemos obtener mediante simulación por el método de Monte Carlo, serán esencialmente propiedades de equilibrio, dado que se muestrea el espacio de configuraciones del sistema y no interviene ninguna variable dinámica del mismo. Ahora bien, dependiendo del colectivo en el que realicemos la simulación podremos obtener de una forma directa unas propiedades u otras. En el caso del colectivo canónico (NVT) podemos obtener las propiedades estructurales del sistema como la función de distribución radial y termodinámicas como la energía interna. Si nos fijamos en

(2.2) observamos que podemos introducir la derivada dentro de la integral y obtener la energía interna de exceso sobre el gas ideal como:

$$U^E = \frac{\int \dots \int d\vec{r}^N \Phi(\vec{r}^N) \exp[-\beta \Phi(\vec{r}^N)]}{\int \dots \int d\vec{r}^N \exp[-\beta \Phi(\vec{r}^N)]}. \quad (2.5)$$

O, para un fluido isotrópico introduciendo la función de distribución radial:

$$U^E = \frac{N\rho}{2} \int u(r) g(r) d\vec{r}. \quad (2.6)$$

Sin embargo, no podemos hacer lo mismo con la presión (2.1) ya que la derivada es con respecto al volumen y por lo tanto involucraría a toda las posiciones de las moléculas. Para obtener la presión en este colectivo debemos recurrir al teorema del virial, que se expresa en la forma:

$$Z = \frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{1}{6} \frac{\rho}{kT} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) d\vec{r}. \quad (2.7)$$

2.5. Simulación por Monte Carlo NVT de fluidos de pozo cuadrado

Como ya hemos mencionado, estamos interesados en fluidos de pozo cuadrado, los cuales obedecen a un potencial de la forma dada por la expresión (1.2). Comenzaremos describiendo las características de la simulación realizada y posteriormente analizaremos los resultados obtenidos.

2.5.1. Descripción del método de simulación de fluidos de pozo cuadrado

Las N partículas se sitúan, formando inicialmente una configuración regular, en una celda cúbica de volumen V con condiciones periódicas en los límites, de manera que la

densidad del sistema $\rho = N/V$ sea la deseada. Fijada la temperatura T a la cual se desea realizar la simulación, se decide el número de ciclos de equilibrado, lo cual puede requerir algunas pruebas preliminares, y el número total de ciclos que abarcará la simulación. Este último dependerá de la precisión con que deseemos obtener las propiedades del sistema y, a su vez, requerirá algunos ensayos preliminares. Cada ciclo se compone de un intento de movimiento por partícula, como ya hemos mencionado, en este caso, al ser las partículas esféricas, el único movimiento posible es el de traslación. Por otra parte, al tratarse de partículas con núcleo duro, si el intento de desplazamiento condujese a un solapamiento de los núcleos de dos partículas, el movimiento se rechazaría, mientras que en caso contrario se aceptaría o no, según el criterio indicado anteriormente.

Una vez realizados los ciclos de equilibrado, después de cada nuevo ciclo se calculan las distancias entre todos los pares de partículas y las propiedades termodinámicas. Cada cierto número de ciclos se realiza un promedio parcial de las propiedades termodinámicas medidas. Al finalizar la totalidad de los ciclos se obtienen los promedios globales y se realiza una estimación del error de los mismos en base a los promedios parciales.

Las propiedades que hemos obtenido por este procedimiento son la función de distribución radial, la energía interna, el calor específico a volumen constante y la ecuación de estado a través del teorema del virial.

El procedimiento empleado para obtener las propiedades termodinámicas es el siguiente. Las distancias medidas al final de cada ciclo se agrupan en intervalos $(r_i - \Delta r/2, r_i + \Delta r/2)$ y se acumulan en un histograma. Si llamamos N_i al número de partículas en el intervalo $(r_i - \Delta r/2, r_i + \Delta r/2)$ y $\langle N_i \rangle$ a su valor medio en un cierto número de ciclos, la función de distribución radial vendrá dada por:

$$g(r_i) = 2 \frac{3 \langle N_i \rangle}{(N-1) \rho 4\pi \left(\left(r_i + \frac{\Delta r}{2} \right)^3 - \left(r_i - \frac{\Delta r}{2} \right)^3 \right)}, \quad (2.8)$$

donde el factor 2 se introduce para tener en cuenta que las interacciones son por pares y no se cuenta cada par dos veces y se divide entre $N-1$ en lugar de N porque cada partícula puede interactuar con las demás, pero no consigo misma.

El número de coordinación, o número medio de partículas en el pozo de potencial se relaciona con la función de distribución radial en la forma:

$$N_c = 4\pi\rho^* \int_1^\lambda g(x)x^2 dx, \quad (2.9)$$

donde $x = r/\sigma$ es la distancia reducida y $\rho^* = \rho\sigma^3$ la densidad reducida. Naturalmente, con una f.d.r. expresada en forma discreta como en (2.8), la integral de (2.9) se sustituye por un sumatorio o simplemente se determina N_c como el número medio de partículas dentro del pozo de potencial.

De forma similar, la energía interna se expresa en términos de la función de distribución radial en la forma:

$$\frac{U^E}{NkT} = \frac{1}{2kT} 4\pi\rho^* \int_1^\lambda u(x)g(x)x^2 dx, \quad (2.10)$$

que en este caso de fluido de pozo cuadrado se reduce a:

$$\frac{U^E}{NkT} = \frac{-N_c}{2T^*}, \quad (2.11)$$

donde $T^* = kT/\varepsilon$ es la temperatura reducida.

La ecuación de estado se calcula a partir del teorema del virial, que para el fluido de pozo cuadrado puede expresarse en la forma:

$$Z = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho^* \left\{ g(\sigma^+) - \lambda^3 [g(\lambda\sigma^-) - g(\lambda\sigma^+)] \right\}, \quad (2.12)$$

donde $g(\sigma^+)$ es el valor de la función de distribución radial extrapolado a distancia de contacto *por la derecha*, es decir para valores de $x > 1$, mientras que $g(\lambda\sigma^-)$ y $g(\lambda\sigma^+)$ son los valores de $g(x)$ extrapolados a la distancia correspondiente al rango del potencial por la izquierda y por la derecha, respectivamente.

El calor específico de exceso a volumen constante, se puede calcular de la forma [9]:

$$\frac{C_V^E}{Nk} = \frac{1}{T^{*2}} \frac{\langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle}{N}, \quad (2.13)$$

donde, M es el número de pares de partículas en interacción, o lo que es lo mismo, el número de pares de partículas cuyos centros se encuentran separados una distancia reducida $x \leq \lambda$.

2.5.2. Detalles de las simulaciones realizadas

Hemos procedido a simular mediante Monte Carlo *NVT* un sistema constituido 512 partículas interaccionando entre sí mediante un potencial de pozo cuadrado, situadas inicialmente en una red cúbica simple dentro de una caja cúbica. Las simulaciones conducentes a la obtención de la f.d.r., el número de coordinación, la energía interna y la ecuación de estado, consistieron en 20000 ciclos de equilibrado, de los cuales 4000 a una temperatura muy elevada, y 50000 ciclos de cálculo, realizándose promedios parciales cada 500 ciclos. En la Figura 2.5 se muestra un esquema del programa utilizado.

El intervalo Δr utilizado para construir el histograma de posiciones se estableció en 0.02σ , y el cálculo de $g(\sigma^+)$, $g(\lambda\sigma^-)$ y $g(\lambda\sigma^+)$ necesario para la obtención de la ecuación de estado según la expresión (2.12) se ha realizado mediante una extrapolación polinómica de los 5 datos más próximos por la izquierda o la derecha según el caso.

Los rangos de potencial considerados son $\lambda=1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9$ y 2.0 . En cada caso, se han considerado las densidades $\rho^*=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y para cada una de estas densidades las temperaturas $T^*=0.5, 0.7, 1, 1.5, 2, 3$ y 5 , aunque para cada rango de potencial sólo se han considerado aquellas isothermas para las cuales Z es positivo. Los resultados así obtenidos para el factor de compresibilidad Z y la energía interna de exceso U^E se muestran en las Tablas 2.2 - 2.11. Tales resultados concuerdan con los obtenidos por otros autores en aquellos casos en que se dispone de tales datos, tal y como se muestra en el Apéndice C.

Datos MC del número de coordinación se mostrarán en un capítulo posterior. Los datos de obtenidos para la f.d.r. se encuentran en la ref. [19].

En la determinación del calor específico a volumen constante, se encontró que el número de ciclos empleados no era suficiente, dado que en esencia el calor específico se calcula como una fluctuación de la energía del sistema. Por ello, se realizaron simulaciones independientes para rangos $\lambda=1.1, 1.2, 1.3$ y 1.5 para cada rango a diversas densidades

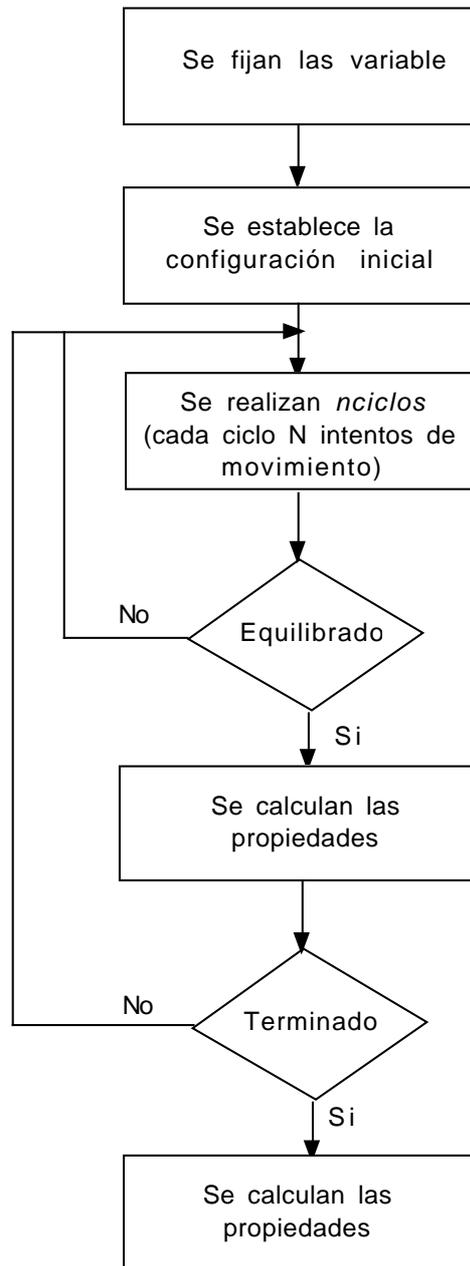


Figura 2.5: Esquema del programa de simulación

y temperaturas. En estas simulaciones se utilizaron 20000 ciclos de equilibrado, 4000 de ellos a una temperatura muy elevada, y 500000 de cálculo. Estos resultados se muestran en las Tablas 2.12-2.15. Además, se han simulado los mismos estados que en la referencia [9], excepto los correspondientes a algunas temperaturas muy elevadas, al objeto de comparar los resultados de ambas simulaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 2.1. En este caso, a diferencia de otras propiedades termodinámicas, nos hemos encontrado con diferencias importantes. Al objeto de analizar el origen de las mismas hemos simulado los estados mencionados utilizando en cada uno de ellos 5000, 10000, 30000, 50000, 100000, 300000 y 500000 ciclos de cálculo. Como puede verse en las Figuras 2.6-2.8, a medida que aumenta el número de ciclos el valor del calor específico aumenta, tendiendo asintóticamente a un límite dado en cada caso. Los datos de la referencia [9] parecen corresponder a un número de ciclos muy bajo y manifiestamente insuficiente para dar resultados precisos.

Tabla 2.1: Resultados de C_V^E/Nk obtenidos por MC para $\lambda = 1.5$ para varios de los estados analizados en la referencia [9].

V/V_0	T^*	C_V^E/Nk
1.6	0.792	0.64
1.6	1.060	0.38
1.6	1.941	0.12
2.0	0.900	0.70
2.0	1.342	0.33
2.0	2.630	0.088
3.0	1.199	1.11
3.0	2.625	0.11

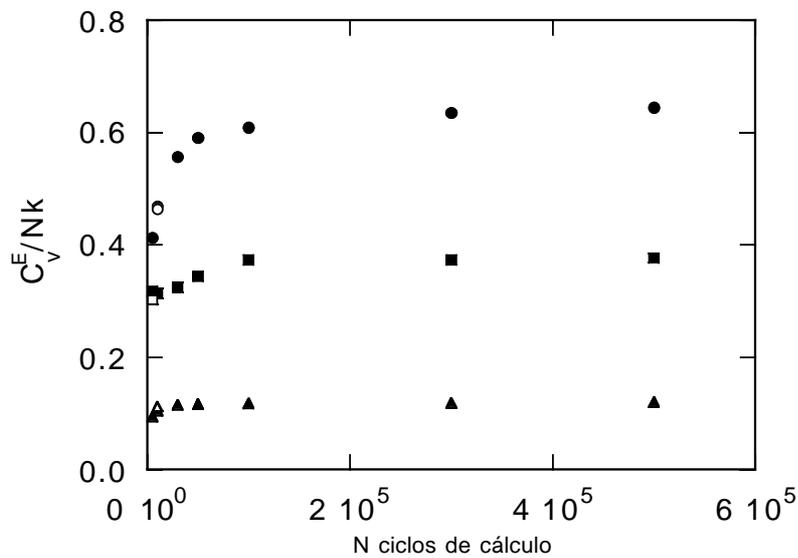


Figura 2.6: Calor específico de exceso obtenido por Monte Carlo para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$ a $V/V_0 = 1.6$, con $V_0 = \sigma^3/\sqrt{2}$, y $T^* = 0.792$ (círculos), $T^* = 1.06$ (cuadrados) y $T^* = 1.941$ (triángulos). Los datos de la referencia [9] se muestran con símbolos abiertos. El número de ciclos de estos últimos no nos es conocido, por lo que se han representado de forma que se superpongan en las mismas curvas que los nuestros.

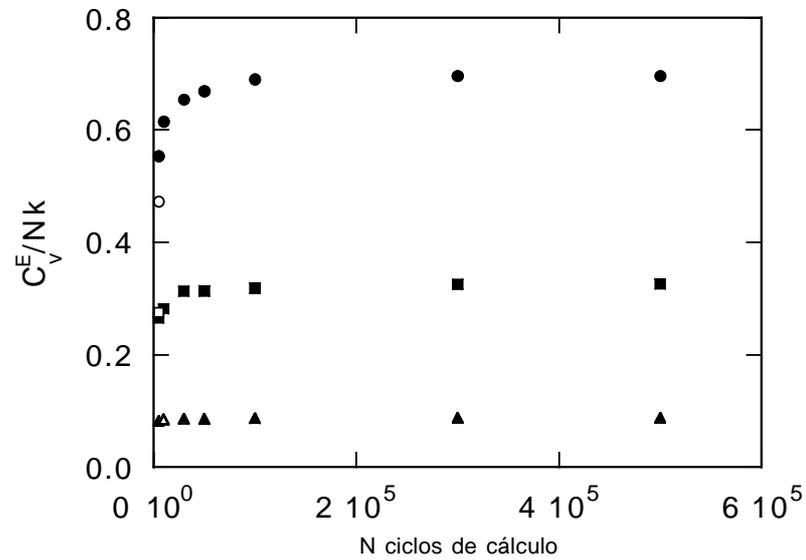


Figura 2.7: Como en la Figura 2.6 para $V/V_0 = 2.0$ y $T^* = 0.900$ (círculos), $T^* = 1.342$ (cuadrados) y $T^* = 2.630$ (triángulos).

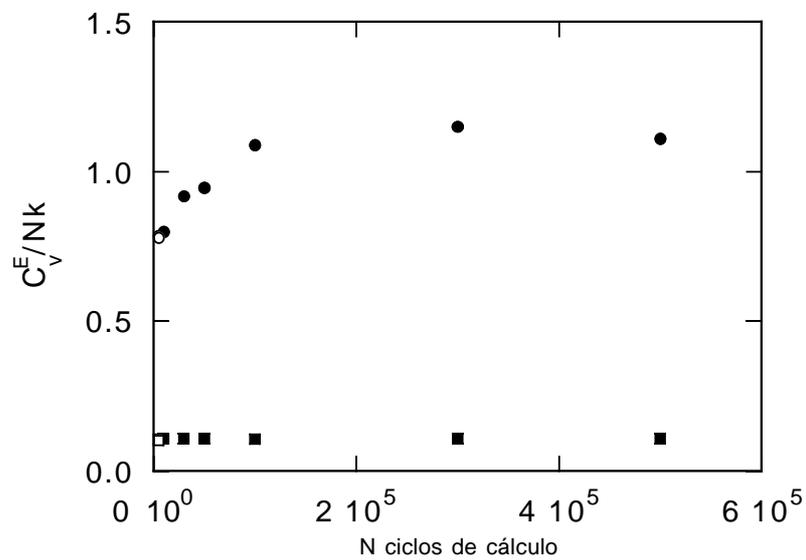


Figura 2.8: Como en la Figura 2.6 para $V/V_0 = 3.0$ y $T^* = 1.199$ (círculos), $T^* = 2.625$ (cuadrados) y $T^* = 4.029$ (triángulos).

2.5.3. Resultados

Tabla 2.2: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.1$.

		T^*						
	ρ^*	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
Z	0.1	0.79	1.00	1.10	1.16	1.19	1.20	1.22
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	0.50	0.29	0.19	0.14	0.12	0.11	0.09
Z	0.2	0.63	1.01	1.24	1.36	1.42	1.47	1.51
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	0.97	0.57	0.40	0.31	0.27	0.24	0.21
Z	0.3	0.49	1.06	1.39	1.62	1.72	1.81	1.89
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	1.36	0.85	0.63	0.50	0.44	0.39	0.36
Z	0.4	0.41	1.14	1.62	1.96	2.11	2.26	2.37
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	1.75	1.14	0.88	0.72	0.65	0.58	0.53
Z	0.5	0.36	1.27	1.92	2.42	2.65	2.86	3.04
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	2.05	1.44	1.16	0.98	0.90	0.82	0.76
Z	0.6	0.35	1.48	2.35	3.03	3.35	3.69	3.93
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	2.35	1.78	1.48	1.28	1.19	1.10	1.03
Z	0.7	0.35	1.82	2.98	3.89	4.37	4.82	5.18
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	2.65	2.13	1.85	1.65	1.55	1.45	1.38
Z	0.8	0.43	2.36	3.94	5.19	5.82	6.45	6.96
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	2.98	2.54	2.28	2.08	1.98	1.89	1.81
Z	0.9	0.75	3.39	5.43	7.14	8.05	8.86	9.56
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	3.40	3.03	2.79	2.61	2.52	2.42	2.35

Tabla 2.3: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.2$.

		T^*					
	ρ^*	0.7	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
Z	0.1	0.76	0.96	1.08	1.13	1.17	1.20
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	0.62	0.40	0.30	0.26	0.23	0.20
Z	0.2	0.57	0.95	1.18	1.29	1.39	1.45
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	1.18	0.79	0.62	0.55	0.48	0.44
Z	0.3	0.45	0.97	1.34	1.50	1.67	1.79
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	1.66	1.17	0.95	0.86	0.78	0.72
Z	0.4	0.35	1.04	1.55	1.80	2.04	2.24
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	2.07	1.56	1.31	1.21	1.12	1.05
Z	0.5	0.32	1.17	1.86	2.21	2.58	2.85
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	2.47	1.96	1.71	1.61	1.51	1.44
Z	0.6	0.31	1.42	2.35	2.82	3.31	3.71
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	2.80	2.39	2.16	2.06	1.96	1.89
Z	0.7	0.40	1.85	3.10	3.74	4.40	4.92
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	3.19	2.87	2.67	2.58	2.49	2.42
Z	0.8	0.77	2.72	4.32	5.18	6.03	6.70
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	3.68	3.43	3.25	3.17	3.09	3.03
Z	0.9	1.93	4.43	6.46	7.54	8.56	9.46
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	4.26	4.07	3.92	3.84	3.77	3.71

Tabla 2.4: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.3$.

		T^*				
	ρ^*	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
Z	0.1	0.81	0.99	1.07	1.12	1.17
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	0.65	0.48	0.42	0.36	0.32
Z	0.2	0.67	1.01	1.15	1.30	1.41
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	1.24	0.94	0.84	0.75	0.69
Z	0.3	0.59	1.07	1.31	1.53	1.71
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	1.75	1.41	1.29	1.18	1.10
Z	0.4	0.55	1.20	1.52	1.86	2.12
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	2.24	1.89	1.76	1.65	1.57
Z	0.5	0.57	1.43	1.89	2.35	2.72
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	2.70	2.40	2.28	2.17	2.10
Z	0.6	0.73	1.86	2.45	3.05	3.54
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	3.21	2.96	2.85	2.76	2.68
Z	0.7	1.16	2.62	3.39	4.16	4.79
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	3.77	3.58	3.48	3.40	3.33
Z	0.8	2.21	4.05	4.98	5.92	6.64
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	4.42	4.25	4.16	4.08	4.01
Z	0.9	4.74	6.71	7.62	8.67	9.50
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	5.09	4.93	4.86	4.77	4.71

Tabla 2.5: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.4$.

		T^*				
	ρ^*	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
Z	0.1	0.63	0.89	0.99	1.08	1.15
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	1.00	0.68	0.59	0.51	0.46
Z	0.2	0.38	0.83	1.02	1.21	1.35
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	1.88	1.31	1.16	1.05	0.97
Z	0.3	0.23	0.81	1.12	1.40	1.62
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	2.55	1.90	1.74	1.60	1.51
Z	0.4	0.16	0.88	1.28	1.69	2.02
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	3.03	2.49	2.33	2.20	2.11
Z	0.5	0.12	1.05	1.59	2.14	2.60
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	3.47	3.09	2.96	2.85	2.76
Z	0.6	0.19	1.48	2.16	2.88	3.44
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	3.99	3.74	3.63	3.53	3.46
Z	0.7	0.76	2.38	3.21	4.06	4.73
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	4.64	4.44	4.34	4.25	4.17
Z	0.8	2.43	4.20	5.07	5.98	6.67
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	5.32	5.13	5.04	4.95	4.88
Z	0.9	5.76	7.27	8.13	8.99	9.67
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	5.90	5.74	5.66	5.58	5.51

Tabla 2.6: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.5$.

		T^*			
	ρ^*	1.5	2.0	3.0	5.0
Z	0.1	0.78	0.91	1.03	1.12
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	0.92	0.79	0.69	0.62
Z	0.2	0.63	0.87	1.11	1.29
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	1.73	1.52	1.37	1.27
Z	0.3	0.56	0.91	1.26	1.55
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	2.44	2.22	2.06	1.95
Z	0.4	0.57	1.04	1.51	1.92
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	3.11	2.93	2.78	2.68
Z	0.5	0.70	1.32	1.97	2.50
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	3.79	3.66	3.54	3.45
Z	0.6	1.20	1.96	2.74	3.37
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	4.53	4.42	4.32	4.23
Z	0.7	2.31	3.16	4.02	4.70
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	5.28	5.18	5.08	4.99
Z	0.8	4.37	5.21	6.03	6.71
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	5.95	5.85	5.76	5.69
Z	0.9	7.72	8.48	9.16	9.80
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	6.48	6.40	6.33	6.26

Tabla 2.7: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.6$.

		T^*			
	ρ^*	1.5	2.0	3.0	5.0
Z	0.1	0.65	0.83	0.98	1.09
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	1.22	1.01	0.88	0.79
Z	0.2	0.43	0.72	1.01	1.23
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	2.25	1.92	1.72	1.60
Z	0.3	0.31	0.70	1.12	1.46
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	3.07	2.75	2.56	2.43
Z	0.4	0.27	0.79	1.34	1.82
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	3.77	3.57	3.41	3.30
Z	0.5	0.40	1.07	1.80	2.38
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	4.54	4.40	4.27	4.18
Z	0.6	0.94	1.76	2.61	3.30
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	5.36	5.25	5.13	5.04
Z	0.7	2.19	3.05	3.94	4.66
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	6.14	6.04	5.94	5.85
Z	0.8	4.31	5.15	6.03	6.71
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	6.83	6.74	6.64	6.56
Z	0.9	7.56	8.37	9.18	9.78
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	7.42	7.33	7.22	7.14

Tabla 2.8: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.7$.

		T^*		
	ρ^*	2.0	3.0	5.0
Z	0.1	0.73	0.92	1.05
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	1.28	1.10	0.99
Z	0.2	0.56	0.89	1.16
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	2.39	2.12	1.97
Z	0.3	0.49	0.97	1.36
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	3.35	3.10	2.96
Z	0.4	0.53	1.17	1.70
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	4.27	4.08	3.97
Z	0.5	0.82	1.62	2.28
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	5.20	5.07	4.96
Z	0.6	1.51	2.45	3.18
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	6.15	6.02	5.93
Z	0.7	2.80	3.77	4.56
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	7.03	6.91	6.81
Z	0.8	4.83	5.80	6.59
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	7.82	7.69	7.59
Z	0.9	7.85	8.81	9.62
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	8.51	8.38	8.27

Tabla 2.9: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.8$.

		T^*		
	ρ^*	2.0	3.0	5.0
Z	0.1	0.62	0.84	1.01
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	1.62	1.34	1.21
Z	0.2	0.40	0.78	1.09
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	2.99	2.56	2.38
Z	0.3	0.27	0.80	1.25
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	4.05	3.70	3.54
Z	0.4	0.23	0.96	1.60
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	5.05	4.83	4.70
Z	0.5	0.49	1.40	2.14
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	6.11	5.96	5.84
Z	0.6	1.10	2.19	3.02
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	7.19	7.05	6.93
Z	0.7	2.28	3.44	4.36
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	8.22	8.07	7.95
Z	0.8	4.00	5.25	6.29
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	9.19	9.03	8.90
Z	0.9	6.39	7.85	9.08
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	10.15	9.97	9.83

Tabla 2.10: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.9$.

	ρ^*	T^*	
		3.0	5.0
Z	0.1	0.78	0.97
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	1.63	1.45
Z	0.2	0.65	1.01
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	3.07	2.83
Z	0.3	0.62	1.15
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	4.39	4.18
Z	0.4	0.74	1.45
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	5.68	5.53
Z	0.5	1.10	1.97
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	6.98	6.85
Z	0.6	1.77	2.79
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	8.26	8.13
Z	0.7	2.83	4.01
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	9.52	9.37
Z	0.8	4.36	5.70
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	10.80	10.63
Z	0.9	6.32	8.07
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	12.20	11.99

Tabla 2.11: Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda=2.0$.

	ρ^*	T^*	
		3.0	5.0
Z	0.1	0.69	0.91
$-U^E/N\varepsilon$	0.1	1.96	1.72
Z	0.2	0.49	0.92
$-U^E/N\varepsilon$	0.2	3.68	3.34
Z	0.3	0.42	1.02
$-U^E/N\varepsilon$	0.3	5.19	4.92
Z	0.4	0.43	1.27
$-U^E/N\varepsilon$	0.4	6.67	6.47
Z	0.5	0.71	1.74
$-U^E/N\varepsilon$	0.5	8.20	8.03
Z	0.6	1.19	2.44
$-U^E/N\varepsilon$	0.6	9.75	9.58
Z	0.7	2.01	3.51
$-U^E/N\varepsilon$	0.7	11.35	11.16
Z	0.8	3.15	5.03
$-U^E/N\varepsilon$	0.8	13.03	12.83
Z	0.9	4.91	7.29
$-U^E/N\varepsilon$	0.9	14.87	14.67

Tabla 2.12: Resultados de simulación por MC de C_V^E/Nk para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.1$.

ρ^*	T^*			
	0.7	1.0	1.5	2.0
0.1	0.527(3)	0.1731(8)	0.0580(2)	
0.2	0.94(1)	0.319(1)	0.1109(3)	0.0556(2)
0.3	1.25(2)	0.431(3)	0.1588(8)	
0.4	1.40(2)	0.525(5)	0.1979(9)	0.1033(4)
0.5	1.51(3)	0.603(7)	0.230(1)	
0.6	1.50(3)	0.630(7)	0.252(2)	0.1361(7)
0.7	1.42(3)	0.612(7)	0.261(3)	
0.8	1.38(2)	0.595(6)	0.256(3)	0.142(1)
0.9	1.15(3)	0.534(7)	0.241(4)	

Tabla 2.13: Resultados de simulación por MC de C_V^E/Nk para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda=1.2$.

ρ^*	T^*			
	0.7	1.0	1.5	2.0
0.1		0.367(2)	0.1155(3)	0.0559(1)
0.2	3.11(17)	0.621(7)	0.1988(6)	0.0979(3)
0.3		0.77(1)	0.2568(9)	0.1288(6)
0.4	3.68(22)	0.83(1)	0.282(2)	0.1463(6)
0.5		0.82(1)	0.295(2)	0.1528(6)
0.6	3.01(14)	0.743(9)	0.282(3)	0.1459(8)
0.7		0.657(8)	0.253(2)	0.1351(7)
0.8	1.35(5)	0.530(8)	0.222(2)	0.1209(9)
0.9		0.463(6)	0.195(2)	0.111(1)

Tabla 2.14: Resultados de simulación por MC de C_V^E/Nk para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda=1.3$.

ρ^*	T^*			
	1.0	1.5	2.0	2.5
0.1		0.1846(6)	0.0864(2)	0.0504(1)
0.2	1.17(1)	0.303(2)	0.1423(7)	0.0834(3)
0.3		0.359(4)	0.1720(5)	0.1016(4)
0.4	1.35(2)	0.363(2)	0.178(1)	0.1060(6)
0.5		0.340(3)	0.1688(8)	0.1019(7)
0.6	0.90(2)	0.289(3)	0.151(1)	0.0918(3)
0.7		0.251(2)	0.1350(9)	0.0838(5)
0.8	0.512(8)	0.226(2)	0.126(1)	0.0807(6)
0.9		0.219(2)	0.122(1)	0.078(1)

Tabla 2.15: Resultados de simulación por MC de C_v^E/Nk para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda=1.5$.

ρ^*	T^*		
	1.5	2.0	2.5
0.1	0.426(3)	0.1724(4)	0.0952(3)
0.2	0.705(5)	0.263(2)	0.1426(8)
0.3	0.719(9)	0.277(2)	0.1495(7)
0.4	0.563(5)	0.239(2)	0.1339(8)
0.5	0.401(6)	0.190(2)	0.1142(6)
0.6	0.295(2)	0.161(1)	0.1027(5)
0.7	0.270(2)	0.1513(6)	0.0977(6)
0.8	0.235(3)	0.136(1)	0.0894(9)
0.9	0.188(2)	0.109(2)	0.0716(6)

Capítulo 3

Teorías de Perturbaciones

3.1. Introducción

Un procedimiento ampliamente utilizado para la estimación de las propiedades termodinámicas de cualquier tipo de fluido consiste en tomar como referencia las propiedades de un modelo simplificado del fluido de que se trate, tal que las propiedades de dicho modelo, o aproximación de orden cero, sean conocidas con suficiente precisión. A continuación se introducen correcciones sucesivas de primer, segundo, etc. orden, que den cuenta de las diferencias existentes entre el fluido a estudiar y el fluido utilizado como referencia. Esta es la esencia de las denominadas teorías de perturbaciones, ya mencionadas en el Capítulo 1.

En el tratamiento perturbativo de los fluidos reales, una elección lógica para el fluido de referencia es el gas ideal, dado que es el límite hacia el cual tienden los fluidos reales a bajas densidades y altas temperaturas. Las sucesivas correcciones podrían introducirse como una serie de potencias de la densidad. En esto consiste el desarrollo del virial del factor de compresibilidad de un fluido real, que es de la forma:

$$Z = \frac{pV}{NkT} = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n \rho^{n-1}, \quad (3.1)$$

donde los B_n son los coeficientes del virial.

Sin embargo, el gas ideal resulta poco adecuado como sistema de referencia para un fluido denso, porque el desarrollo del virial converge lentamente y el cálculo de los coeficientes del virial presenta dificultades actualmente insalvables más allá del octavo coeficiente del virial incluso en el caso de potenciales de interacción particularmente sencillos y más allá del quinto coeficiente en la mayoría de los casos, tal y como ya se ha mencionado.

Por lo tanto, podemos concluir que en la mayor parte de los casos no resulta conveniente utilizar la densidad como parámetro del desarrollo perturbativo. En su lugar se utiliza frecuentemente algún parámetro relacionado con el potencial de interacción, o una función de este.

Las fuerzas intermoleculares en un fluido real pueden dividirse, en general, en dos contribuciones: una contribución repulsiva de muy corto alcance y una contribución atractiva de más largo alcance. A altas densidades la estructura y las propiedades termodinámicas de un fluido denso están determinadas esencialmente por la primera contribución, mientras que el efecto de las fuerzas atractivas puede considerarse como una pequeña *perturbación* de la contribución de las fuerzas repulsivas. La contribución repulsiva a las fuerzas intermoleculares tiene una pendiente muy abrupta y resulta razonable tratarla como infinitamente repulsiva, lo que para interacciones con simetría esférica correspondería al sistema de esferas duras.

De este modo, resulta razonable obtener las propiedades termodinámicas de un fluido denso con un potencial isotrópico como la suma de las correspondientes a un fluido de referencia, el fluido de esferas duras de diámetro adecuado, más una perturbación debida a las fuerzas atractivas. Esta última, incluiría la dependencia de dichas propiedades con la temperatura, ya que las propiedades termodinámicas de un fluido de esferas duras son independientes de la temperatura. Por lo que respecta a la contribución de las fuerzas atractivas, una primera aproximación consiste en considerar que dan lugar a un potencial de fondo uniforme en el seno del cual se mueven las esferas duras.

El primer intento de representar un fluido real por un sistema de esferas duras moviéndose en el seno de un pozo de potencial atractivo uniforme se debe a van der Waals, quien propuso modificar la ley de los gases ideales en dos aspectos. En primer lugar, la existencia de fuerzas fuertemente repulsivas a cortas distancias, hace que las moléculas

tengan un volumen efectivo finito, lo que crea alrededor de cada molécula un “volumen de exclusión”, dentro del cual no puede encontrarse el centro de otra molécula. De este modo, al volumen total del sistema V hay que restarle el *covolumen* Nb , o volumen excluido por el conjunto de las N moléculas del sistema, de manera que el volumen “disponible” para el movimiento de las moléculas del fluido es $V - Nb$. La segunda de las modificaciones propuestas consiste en considerar que el efecto de las fuerzas atractivas se traduce en una reducción uniforme de la presión en una cuantía dada por aN^2/V^2 , donde a es una constante. En consecuencia, la presión del fluido vendrá dada por:

$$p = \frac{NkT}{(V - Nb)} - \frac{aN^2}{V^2}. \quad (3.2)$$

Esta es la conocida ecuación de estado de van der Waals, en la cual el volumen excluido por molécula, supuesta de forma esférica de diámetro σ , es:

$$v_{ex} = b = \frac{2}{3} \pi \sigma^3. \quad (3.3)$$

El primer término del segundo miembro de la (3.2) puede considerarse la contribución debida al fluido de referencia de esferas duras. Teniendo en cuenta la (3.3) y definiendo la fracción de empaquetamiento $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$, dicha contribución puede expresarse:

$$\frac{p_0}{\rho kT} = \frac{1}{1 - 4\eta}, \quad (3.4)$$

la cual proporciona correctamente el segundo coeficiente del virial, pero sobreestima considerablemente los datos de simulación para el fluido de esferas duras a altas densidades.

No obstante, la aplicación de la denominada *teoría de la partícula escalada* (SPT) a fluidos con fuerzas atractivas, indica que los líquidos pueden considerarse como esferas rígidas con un potencial de fondo uniforme [20]. Además, Widom [21], mediante consideraciones de consistencia termodinámica, demuestra que la ecuación de estado compatible con la hipótesis de fondo uniforme, es necesariamente de la forma:

$$\frac{p}{\rho kT} = \frac{p_0}{\rho kT} - \frac{\rho a}{kT}. \quad (3.5)$$

Sustituyendo en esta expresión el valor de p_0 dado por la ecuación (3.4) se obtiene la ecuación de estado de van der Waals. Así pues, la ecuación de estado de van der Waals está bien fundamentada, aunque sus resultados para fluidos densos no son satisfactorios. El principal defecto de la teoría de van der Waals reside en la utilización de la ecuación (3.4) para p_0 que, como ya hemos dicho, sobreestima considerablemente los datos de simulación del fluido de esferas duras a altas densidades. Carnahan y Starling [22] han demostrado que los resultados mejoran considerablemente si, en lugar de la (3.4) se emplea para el fluido de referencia de esferas duras una ecuación de estado más precisa, como la de Carnahan-Starling (CS) [23].

No obstante, incluso la teoría de van der Waals así modificada resulta insatisfactoria para el fluido denso en dos aspectos. En primer lugar, el diámetro efectivo de las moléculas de un fluido real, consideradas de forma esférica, no es constante, como en el fluido de esferas duras, sino que disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura. En segundo lugar, sólo para un gas diluido a temperaturas no demasiado bajas o para determinados modelos de potencial puede considerarse la contribución atractiva como debida a un potencial de fondo uniforme. En general, la contribución atractiva depende de la estructura de corto alcance del fluido, es decir, de su función de distribución radial $g(r)$.

Una forma alternativa de obtener la ecuación de estado de van der Waals es asumir que las partículas tienen un núcleo duro y que la parte atractiva de la interacción (que vamos a suponer aditiva por pares) da lugar a un *potencial de campo medio* en el cuál las partículas se mueven

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ u_1(r) & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (3.6)$$

donde σ es el diámetro molecular, y $u_1(r) < 0$. Entonces podemos expresar la energía libre como

$$F = F_0 + \frac{N}{2}\psi, \quad (3.7)$$

donde F_0 es la energía libre del fluido de esferas duras de diámetro σ , escogido como referencia. El segundo sumando es la energía media de las interacciones atractivas vis-

tas como un potencial perturbativo de campo medio y da una contribución negativa a la energía libre. Luego ψ es el promedio de la energía perturbativa por partícula:

$$\psi = 4\pi\rho \int u_1(r)g_0(r)r^2 dr. \quad (3.8)$$

van der Waals hizo la suposición de que las partículas estaban distribuidas al azar, o lo que es lo mismo $g_0(r) = 1$ si $r > \sigma$ (y $g_0(r) = 0$ si $r < \sigma$). O lo que es lo mismo el límite a bajas densidades de la función de distribución radial del fluido de esferas duras. Reescribiendo (3.8)

$$\psi = -2\rho a, \quad (3.9)$$

donde

$$a = -2\pi \int u_1(r)g_0(r)r^2 dr. \quad (3.10)$$

Como van der Waals no conocía las propiedades del sistema de esferas duras, aproximó F_0 como si fuera igual a la energía libre de un gas ideal contenido en un *volumen libre* que será menor que el volumen total del debido al volumen excluido por el conjunto las esferas duras Nb , con lo cuál

$$F = -kT \ln \left(\frac{(V - Nb)^N}{\Lambda^{3N} N!} \right) - N\rho a, \quad (3.11)$$

que derivando con respecto al volumen nos da la ecuación de van der Waals

$$p = \frac{\rho kT}{1 - b\rho} - \rho^2 a. \quad (3.12)$$

Las teorías de perturbaciones que veremos en el presente capítulo, pueden considerarse como intentos sistemáticos de mejorar la teoría de van der Waals teniendo en cuenta los hechos señalados en los párrafos anteriores. El fundamento de dichas teorías consiste en suponer que la estructura de los líquidos está determinada fundamentalmente por los efectos de núcleo duro. Evidencia experimental de la validez de esta hipótesis ha sido

proporcionada por Ashcroft y Lekner [24], quienes han demostrado que es posible reproducir los factores de estructura experimentales de los metales líquidos cerca del punto triple mediante el factor de estructura de un fluido “equivalente” de esferas duras con un diámetro efectivo determinado por la condición de que la altura de los picos principales del metal líquido y del fluido de esferas duras sean iguales. La concordancia entre los dos factores de estructura se mantiene bastante bien sobre un amplio rango de números de onda. Resultados análogos han sido obtenidos por Verlet [25] en el caso de un fluido de Lennard-Jones a altas densidades. Weeks et al. [26] han realizado un estudio exhaustivo de la importancia relativa de las fuerzas atractivas y repulsivas en la determinación de la estructura de fluidos simples, encontrando que la parte atractiva del potencial intermolecular no tiene efecto apreciable sobre el factor de estructura de un fluido de Lennard-Jones cerca del punto triple, pero sí, en cambio, en la región crítica.

3.2. Teoría de perturbaciones de Zwanzig

Consideremos un sistema de partículas que interactúan mediante un potencial entre pares con simetría esférica y dependiente de un parámetro α en la forma:

$$u(r, \alpha) = u_0(r) + \alpha u_1(r) \quad (3.13)$$

que, para $\alpha = 0$, se reduce al potencial de referencia u_0 , mientras que para $\alpha = 1$ se obtiene el potencial total u . Habitualmente u_0 incluye la parte esencialmente repulsiva del potencial y u_1 la parte esencialmente atractiva.

La función de partición canónica vendrá dada por la expresión (2.3) en la que, considerando que el potencial es aditivo por pares, la energía potencial total del sistema vendrá dada por:

$$\Phi(\vec{r}^N, \alpha) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij}, \alpha) = \Phi_0(\vec{r}^N) + \alpha \Phi_1(\vec{r}^N). \quad (3.14)$$

A partir de la función de partición canónica, la energía libre viene dada por:

$$F = -kT \ln Q. \quad (3.15)$$

Para un sistema con un potencial de interacción de la forma (3.13), esta energía libre puede desarrollarse en serie de Taylor en la forma:

$$F = F_0 + \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} \alpha + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} \right)_{\alpha=0} \alpha^2 + \dots \quad (3.16)$$

Esta es la esencia del método introducido por Zwanzig [27]. En la expresión anterior F_0 es la energía libre del sistema de referencia, y los términos siguientes son las contribuciones perturbativas de primer, segundo, etc., orden. A partir de la definición (3.15) de la energía libre, resulta:

$$\beta \frac{\partial F(\alpha)}{\partial \alpha} = \frac{1}{Q_c(\alpha)} \int_V \dots \int_V \beta \Phi'(\vec{r}^N, \alpha) e^{-\beta \Phi(\vec{r}^N, \alpha)} d\vec{r}^N = \beta \langle \Phi'(\alpha) \rangle, \quad (3.17)$$

donde $\Phi'(\vec{r}^N, \alpha) = \partial \Phi(\vec{r}^N, \alpha) / \partial \alpha$ y hemos tenido en cuenta la ecuación (3.14). Haciendo uso de la (3.13) y de la (3.14):

$$\frac{\partial \Phi(\vec{r}^N, \alpha)}{\partial \alpha} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u_1(r) = \Phi_1(\vec{r}^N), \quad (3.18)$$

resulta que la contribución perturbativa de primer orden a la energía libre representa el efecto medio de la perturbación, de ahí la denominación de *término de campo medio*.

De forma similar, y suponiendo que el potencial es de la forma (3.13):

$$\begin{aligned} \beta \frac{\partial^2 F(\alpha)}{\partial \alpha^2} &= \frac{\beta^2}{[Q_c(\alpha)]^2} \left[\int_V \dots \int_V \Phi'(\vec{r}^N, \alpha) e^{-\beta \Phi(\vec{r}^N, \alpha)} d\vec{r}^N \right]^2 - \\ &- \frac{\beta^2}{Q_c(\alpha)} \int_V \dots \int_V [\Phi'(\vec{r}^N, \alpha)]^2 e^{-\beta \Phi(\vec{r}^N, \alpha)} d\vec{r}^N = \beta^2 [\langle \Phi_1 \rangle^2 - \langle \Phi_1^2 \rangle]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

De modo que, particularizando (3.17) y (3.19) para $\alpha = 0$ y sustituyendo en la (3.16), tenemos:

$$F = F_0 + \langle \Phi_1 \rangle_0 \alpha + \frac{\beta}{2} \left[\langle \Phi_1 \rangle_0^2 - \langle \Phi_1^2 \rangle_0 \right] \alpha^2 + \dots \quad (3.20)$$

donde el subíndice 0 indica que los promedios se realizan en el colectivo canónico del sistema de referencia.

Se puede demostrar que los siguientes términos del desarrollo (3.16) se pueden expresar como suma de momentos de orden superior con respecto al valor medio $\langle \Phi_1 \rangle$ realizado en el sistema de referencia. Así los dos siguientes términos del desarrollo (3.20) tienen la siguiente forma:

$$+ \frac{\beta^2}{3!} \langle (\Phi_1 - \langle \Phi_1 \rangle_0)^3 \rangle_0 \alpha^3 - \frac{\beta^3}{4!} \left(\langle (\Phi_1 - \langle \Phi_1 \rangle_0)^4 \rangle_0 - 3 \langle (\Phi_1 - \langle \Phi_1 \rangle_0)^2 \rangle_0^2 \right) \alpha^4. \quad (3.21)$$

Truncando el desarrollo en el segundo orden, hay que evaluar (3.17) y (3.19). Para ello si tenemos en cuenta la definición de la densidad de n partículas [28]

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)! Q_c} \int_V \dots \int_V e^{-\beta \Phi(\vec{r}^N)} d\vec{r}_{n+1} d\vec{r}_{n+2} \dots d\vec{r}_N, \quad (3.22)$$

que en nuestro caso se expresaría:

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \alpha) = \frac{N!}{(N-n)! Q_c} \int_V \dots \int_V e^{-\beta \Phi(\vec{r}^N, \alpha)} d\vec{r}_{n+1} d\vec{r}_{n+2} \dots d\vec{r}_N. \quad (3.23)$$

Como hemos asumido que el potencial es aditivo por pares, para el caso $n = 2$, la expresión (3.17) puede ponerse en la forma:

$$\begin{aligned} \beta \frac{\partial F(\alpha)}{\partial \alpha} &= \frac{\beta}{2} \int_V \int_V u_1(r_{12}) \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \\ &= \frac{\beta}{2} \rho^2 \int_V \int_V u_1(r_{12}) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde hemos tenido en cuenta que, para un sistema homogéneo e isótropo $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(2)}(r) = \rho^2 g(r)$. Obsérvese que, haciendo uso de (3.24), se puede expresar la energía libre de la siguiente forma exacta:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\rho^2 \int_0^1 \int_V \int_V u_1(r_{12}) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\alpha. \quad (3.25)$$

Por otra parte, la función de distribución radial, a su vez, puede desarrollarse en serie de potencias de α de la forma:

$$g(r, \alpha) = g_0(r) + \left[\frac{\partial g(r, \alpha)}{\partial \alpha} \right]_{\alpha=0} \alpha + \dots \quad (3.26)$$

Quedándonos con el término de orden cero, que es el que tendría influencia sobre el primer término perturbativo, resulta en definitiva

$$\beta \left(\frac{\partial F(\alpha)}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=0} = \frac{1}{2} \beta \rho^2 \int_V \int_V u_1(r_{12}) g_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (3.27)$$

resultado equivalente a (3.24) particularizada para $\alpha = 0$, que nos permite obtener la contribución perturbativa de primer orden a la energía libre a partir de la función de distribución radial del sistema de referencia. Es de resaltar que el primer término perturbativo de la f.d.r. no interviene en el primer término perturbativo de la energía libre, sino en el segundo.

La derivada segunda se puede obtener a partir de (3.24), para ello es necesario calcular la derivada parcial de $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha)$ con respecto a α . El paso de dicha derivada efectuada en el colectivo canónico al límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ es complicado, por eso Henderson (véase Hansen [28] p. 147) la obtienen de forma sencilla en el conjunto macrocanónico, obteniendo el segundo término del desarrollo,

$$\begin{aligned} \beta \frac{\partial^2 F(\alpha)}{\partial \alpha^2} = & -\frac{\beta^2}{2} \left\{ \rho^2 \int_V \int_V g(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha) u_1^2(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \right. \\ & + 2\rho^3 \int_V \int_V \int_V g^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \alpha) u_1(r_{12}) u_1(r_{23}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 + \\ & \left. + \frac{1}{2}\rho^4 \int_V \int_V \int_V \int_V [g^{(4)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \alpha) - g(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha)g(\vec{r}_3, \vec{r}_4, \alpha)] \times \right. \end{aligned}$$

$$\times u_1(r_{12}) u_1(r_{34}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 - \left. -\frac{1}{2} N \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \int_V g(r_{12}, \alpha) u_1(r_{12}) d\vec{r}_{12} \right) \right]^2 \right\}, \quad (3.28)$$

en el que intervienen las densidades de tres y cuatro partículas [29], de las cuales generalmente no se dispone. El problema se complica aún más si se consideran términos de orden superior en el desarrollo perturbativo.

Particularizando (3.24) y (3.28) para $\alpha = 0$ ($g(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \alpha = 0) = g_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$) y sustituyendo en (3.16) tendremos la expresión de la energía libre de nuestro fluido con potencial aditivo por pares en función de las propiedades del fluido de referencia. En el Capítulo 7 haremos uso de esta expresión.

Dado que en el término perturbativo de segundo orden intervienen las densidades de tres y cuatro partículas, interesa establecer en qué condiciones es razonable truncar el desarrollo perturbativo en el término de primer orden. Si el término perturbativo del potencial depende de un parámetro de energía ε , el término de orden i en el desarrollo (3.20) es del orden de $(\beta\varepsilon)^i$, de modo que si $\beta\varepsilon \ll 1$, es decir a altas temperaturas, será suficiente considerar hasta el término de primer orden. Análogamente, si la parte perturbativa del potencial varía muy suavemente con la distancia, será suficiente considerar una aproximación de campo medio, lo que corresponde de nuevo a truncar el desarrollo (3.20) en el término de primer orden, pues el término de segundo orden corresponde a la fluctuación del potencial perturbativo alrededor del valor medio y algo similar ocurre con los términos de orden superior. En la mayoría de los potenciales habituales la variación de la parte perturbativa del potencial con la distancia no es suave, de manera que la teoría de perturbaciones de primer orden sólo es válida a altas temperaturas.

Los términos perturbativos de primer y segundo orden en la teoría de Zwanzig tienen una interpretación particularmente sencilla en el caso de un fluido cuyas partículas interaccionen mediante el potencial de pozo cuadrado (1.2). En este caso, $u_0(r)$ viene dado por el potencial de esferas duras (1.1) y la perturbación por:

$$u_1(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \text{si } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (3.29)$$

En estas circunstancias, el fluido de referencia es el de esferas duras. El desarrollo (3.20) puede expresarse ahora en serie de potencias de $1/T^*$, donde $T^* = kT/\varepsilon$. Los coeficientes de dicho desarrollo, que son integrales sobre las funciones de distribución del sistema de referencia de esferas duras, dependen solo de la densidad, de modo que el fluido de pozo cuadrado se reduce al de esferas duras en el límite $T^* \rightarrow \infty$, como ya dijimos. Con esto, el desarrollo de la energía libre puede escribirse:

$$\frac{F}{NkT} = \frac{F_0}{NkT} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{F_i}{NkT} \frac{1}{T^{*i}}, \quad (3.30)$$

donde los coeficientes F_i dependen solo de la fracción de empaquetamiento del sistema de referencia de esferas duras. A partir de las expresiones (3.17) y (3.19) se obtiene en este caso:

$$\frac{F_1}{NkT} = -2\pi\rho \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g_0(r) r^2 dr = -\frac{\langle M \rangle_0}{N}, \quad (3.31)$$

donde $\langle M \rangle_0$ es el número medio de pares de partículas en el sistema de referencia separadas por una distancia comprendida entre σ y $\lambda\sigma$.

Todos los términos de orden superior de la ecuación (3.30) pueden expresarse como fluctuaciones de M alrededor de su valor medio. Por ejemplo, a partir de las expresiones (3.19) y (3.20) puede obtenerse:

$$\frac{F_2}{NkT} = -\frac{1}{2N} \langle [M - \langle M \rangle_0]^2 \rangle_0, \quad (3.32)$$

y de modo similar pueden obtenerse expresiones para los demás términos.

Barker y Henderson [30, 31] han obtenido los valores de F_1 y F_2 a partir de los resultados de simulación por el método de Monte Carlo, obteniendo que los valores de F_2 presentan alguna dispersión debido a la mayor complejidad de cálculo. Los mismos autores obtienen además [29] un ajuste de la forma:

$$\frac{F_i}{NkT} = C_i \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\alpha_i \rho}{(\beta_i - \rho)} \right] - \frac{\alpha_i \rho}{\beta_i} \right\} + P_i \rho + Q_i \rho^2, \quad (3.33)$$

para $i = 1, 2$ y $\beta_i = \sqrt{2}$ (es decir, la densidad de empaquetamiento máximo) y P_i se determina imponiendo la condición de que proporcione la contribución correcta de orden ρ , que puede obtenerse a partir de la expresión (3.17) para $i = 1$ y de la ecuación (3.18) para $i = 2$ por ejemplo. Los coeficientes restantes se determinan mediante ajuste por mínimos cuadrados. Si se trunca el desarrollo en el segundo orden y se considera para F_0 la expresión obtenida a partir de la ecuación de estado de CS [23] y para F_1 y F_2 la expresión (3.33), la concordancia de F con los resultados de simulación es excelente [29].

Alder et al. [32] han determinado F_1 y F_2 para el potencial de pozo cuadrado mediante dinámica molecular, obteniendo resultados similares a los anteriores. Además han estimado F_3 y F_4 para el mismo sistema, pero sus valores presentan cierta incertidumbre debido a que aun son más difíciles de calcular que F_2 . Sin embargo F_3 y F_4 , al igual que F_2 , también tienden a cero a altas densidades.

3.3. Teoría de Barker-Henderson

El cálculo de la contribución perturbativa de primer orden a la energía libre mediante la (3.31) no presenta ningún problema serio una vez conocida la función de distribución radial $g_0(r)$ del fluido de referencia. La dificultad reside en los términos perturbativos de segundo orden y superiores.

Barker y Henderson (BH) [33], proponen una formulación alternativa, que denominan de *representación discreta* ya que consiste en dividir las distancias intermoleculares en intervalos discretos, dentro de los cuales la parte perturbativa del potencial y la función de distribución radial se pueden considerar constantes, con el fin de considerar la distribución de distancias entre pares, en lugar de la distribución espacial de las partículas.

Así dividen el potencial entre pares, en un potencial de referencia y en un potencial perturbativo, en la forma:

$$u(r) = u_0(r) + u_1(r), \quad (3.34)$$

donde $u_0(r)$ es el potencial de referencia, dado por:

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (3.35)$$

y $u_1(r)$ es la perturbación:

$$u_1(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } r < \sigma \\ u(r) & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (3.36)$$

Siendo σ el valor de r para el cual $u(r)$ se anula.

Con lo cual, la energía potencial total del sistema se expresa:

$$\Phi(\vec{r}^N) = \Phi_0(\vec{r}^N) + \Phi_1(\vec{r}^N) = \Phi_0(\vec{r}^N) + \sum_i N_i u_1(r_i). \quad (3.37)$$

Donde hemos discretizado el potencial, siendo N_i el número de partículas dentro de ese intervalo i -ésimo. Esto permite expresar la parte configuracional de la función de partición en el conjunto canónico en la forma:

$$Q_c = Q_c^0 \left\langle \exp \left[-\beta \sum_i N_i u_1(r_i) \right] \right\rangle_0, \quad (3.38)$$

de donde la energía libre resulta:

$$\begin{aligned} \beta(F - F_0) &= -\ln \left(\left\langle \exp \left[-\beta \sum_i N_i u_1(r_i) \right] \right\rangle_0 \right) = \\ &= \beta \sum_i \langle N_i \rangle_0 u_1(r_i) - \frac{1}{2} \beta^2 \sum_{ij} \left(\langle N_i N_j \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0 \langle N_j \rangle_0 \right) u_1(r_i) u_1(r_j) + \dots \end{aligned} \quad (3.39)$$

donde el número medio de pares en el sistema de referencia, $\langle N_i \rangle_0$ a una distancia comprendida en el intervalo i -ésimo viene dado por la expresión:

$$\langle N_i \rangle_0 = 2\pi N \rho \int_{r_i}^{r_{i+1}} g_0(r) r^2 dr. \quad (3.40)$$

Si δr_i es lo bastante pequeño como para que la parte perturbativa del potencial pueda considerarse aproximadamente constante en dicho intervalo, y sumando para todas las celdas en el límite cuando $\delta r_i \rightarrow 0$, obtenemos que el primer término del desarrollo (3.39):

$$\beta F_1 = \sum_i \langle N_i \rangle_0 u_1^*(r_i) = 2\pi N \rho \int_0^\infty g_0(r) u_1^*(r) r^2 dr, \quad (3.41)$$

que como caso particular para un fluido de pozo cuadrado resulta (3.31).

El segundo término perturbativo viene determinado por las fluctuaciones en el número N_i de pares a una distancia determinada r_i (en el sistema de referencia). Es intuitivamente plausible que el segundo término perturbativo disminuya a densidades altas, ya que a altas densidades las fluctuaciones en el número de partículas deben ser menores. La ventaja del planteamiento de Barker-Henderson es que nos permite relacionar $\langle N_i \rangle$ con el número medio de partículas dentro de una capa esférica separada una distancia r_i de la molécula escogida dado por el doble del segundo miembro de la ecuación (3.40). Si estas capas poseyesen un volumen macroscópico, entonces el número de moléculas en capas diferentes no estaría correlacionado, y por tanto;

$$\langle N_i N_j \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0 \langle N_j \rangle_0 = 0 \quad \text{si } i \neq j. \quad (3.42)$$

La fluctuación del número de partículas en una misma capa viene dada por la expresión correspondiente al conjunto macrocanónico:

$$\langle N_i^2 \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0^2 = kT \left(\frac{\partial \langle N_i \rangle_0}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \langle N_i \rangle_0 kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{N,T,0}. \quad (3.43)$$

De esta forma consiguen simplificar el cálculo del segundo término perturbativo de (3.39)

$$\beta F_2 = -\frac{1}{2} \frac{kT}{\varepsilon^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 \sum_i \langle N_i \rangle_0 u_1^2(r_i) = -\pi N \rho kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 \int_0^\infty g_0(r) [u_1^*(r)]^2 r^2 dr. \quad (3.44)$$

A la aproximación que da lugar a la ecuación anterior, Barker y Henderson [33] la denominan *aproximación de compresibilidad macroscópica (m.c.)* ya que el valor de $(\partial\rho/\partial p)_0$ es proporcional a la compresibilidad de un sistema macroscópico de esferas duras.

Sin embargo, como las fluctuaciones en el número de partículas dentro de una capa, están más relacionadas con la compresibilidad en la misma celda, que con la compresibilidad del sistema macroscópico, Barker y Henderson consideran más apropiada la *aproximación de compresibilidad local (l.c.)*, en la cual las fluctuaciones son proporcionales a la compresibilidad local $(\partial\rho g_0/\partial p)_0$, entonces:

$$\beta F_2 = -\pi N \rho k T \int_0^\infty \left(\frac{\partial \rho g_0(r)}{\partial p} \right)_0 [u_1^*(r)]^2 r^2 dr. \quad (3.45)$$

No obstante, ambas aproximaciones dan resultados similares.

Barker y Henderson [33] han obtenido el valor de F_1 utilizando la función de distribución radial de Percus-Yevick para el sistema de referencia de esferas duras, y el de F_2 a partir de la teoría de fluctuaciones. Encuentran así que el término de segundo orden es pequeño a altas densidades y que, en este caso, la teoría de perturbaciones de primer orden proporciona unas propiedades termodinámicas que están en buena concordancia con los resultados de la simulación incluso a bajas temperaturas ($T^* \leq 1$). Sin embargo Barker y Henderson [29] han encontrado que, a densidades medias y altas, tanto la aproximación de la compresibilidad macroscópica como la de la compresibilidad local predicen valores de F_2 demasiado altos para el potencial de pozo cuadrado.

En el caso de un potencial con un núcleo de esferas duras de diámetro σ y una “cola” continua

$$\frac{F_1}{NkT} = 2\pi\rho \int_\sigma^\infty u_1^*(r) g_0(r) r^2 dr, \quad (3.46)$$

donde $u_1^*(r) = u_1(r)/\varepsilon$, siendo ε el parámetro de energía del potencial y $u_1(r)$ la cola atractiva del mismo. La expresión (3.46) se reduce a la (3.31) haciendo $u_1^*(r) = -1$ para $\sigma \leq r \leq \lambda\sigma$ y cero para distancias mayores.

La expresión correspondiente a la contribución de segundo orden depende de que se considere la aproximación de la compresibilidad macroscópica o la de la compresibilidad local. En el primer caso:

$$\frac{F_2}{NkT} = -\pi\rho kT \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_0 \int_\sigma^\infty [u_1^*(r)]^2 g_0(r) r^2 dr, \quad (3.47)$$

y en el segundo:

$$\frac{F_2}{NkT} = -\pi\rho kT \int_\sigma^\infty [u_1^*(r)]^2 \left\{ \frac{\partial[\rho g_0(r)]}{\partial p} \right\}_0 r^2 dr. \quad (3.48)$$

No obstante, es preciso tener en cuenta que, cuando se consideran celdas concéntricas de anchura muy pequeña, el número de partículas en celdas próximas puede estar fuertemente correlacionado. En este caso, no se verifica que $\langle [N_i - \langle N_i \rangle]^2 \rangle_0 = \langle N_i^2 \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0^2$, sino que $\langle [N_i - \langle N_i \rangle]^2 \rangle_0 = \sum_j [\langle N_i N_j \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0 \langle N_j \rangle_0]$. En estas circunstancias, se puede introducir una distribución de probabilidad adecuada para los números de ocupación N_i de las diferentes celdas y calcular los promedios indicados. Barker y Henderson [29] utilizan este procedimiento suponiendo que la distribución es logarítmico-normal multivariante. Obtienen así finalmente la expresión:

$$\frac{F}{NkT} = \frac{F_0}{NkT} - \frac{F_1}{NkT} \frac{\exp[\alpha\beta\varepsilon] - 1}{\alpha}, \quad (3.49)$$

donde $\alpha = 2F_2/F_1$. Esta expresión constituye una mejora de la teoría de perturbaciones de segundo orden a bajas densidades, mientras que a altas densidades es ligeramente inferior.

En el caso de un potencial con núcleo “blando”, se presenta el problema de obtener las propiedades termodinámicas del sistema de referencia. Barker y Henderson han demostrado que el sistema de referencia puede aproximarse por un sistema de esferas duras de diámetro d definido de la siguiente manera:

$$d = - \int_0^\sigma [\exp \{-\beta u(r)\} - 1] dr. \quad (3.50)$$

El diámetro así definido es función de la temperatura, pero no de la densidad. En el caso que $u(r)$ sea un potencial de esferas blandas:

$$u(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n, \quad (3.51)$$

el límite superior de la integral de (3.50) debe ser ∞ , y la integral puede calcularse explícitamente, resultando:

$$d^* = (1/T^*)^{1/n} \Gamma \left(\frac{1-n}{n} \right) = (1/T^*)^{1/n} \left(1 + \frac{\gamma}{n} \right) + O \left(\frac{1}{n^2} \right), \quad (3.52)$$

donde $\gamma = 0.5772$ es la constante de Euler.

Obsérvese, que para potenciales con núcleo duro de forma esférica, $u(r)$ es el potencial de esferas duras dado por la expresión (1.1), y la ecuación (3.50) proporciona $d = \sigma$.

La teoría de BH ha sido aplicada al potencial de Lennard-Jones [34, 31, 35]. Para temperaturas no demasiado bajas, utilizando para el fluido de referencia la función de distribución radial de la teoría de Percus-Yevick, se obtienen resultados bastante satisfactorios incluso utilizando la aproximación de primer orden. Tomando para F_1 y F_2 datos de simulación, los valores de la energía libre determinados mediante la teoría de perturbaciones de BH es excelente [29]. Los mismos autores obtienen también la función de distribución radial para dicho fluido mediante la teoría de perturbaciones, obteniendo también una excelente concordancia con los datos de simulación.

La expresión (3.43) puede generalizarse para obtener los momentos de orden superior $\langle [N - \langle N \rangle_0]^n \rangle_0$, para $n > 2$, lo que permite obtener los términos perturbativos de orden superior al segundo. Así, por ejemplo en la aproximación de compresibilidad macroscópica [29]:

$$\frac{F_3}{NkT} = \frac{\pi}{3} \rho (kT)^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 \left[\frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 \right] \int_{\sigma}^{\infty} [u_1^*(r)]^3 g_0(r) r^2 dr. \quad (3.53)$$

Praestgaard y Toxvaerd [36, 37] generalizan el procedimiento utilizado por Barker y Henderson para obtener F_2 en la aproximación de la compresibilidad macroscópica al objeto de obtener contribuciones de orden superior. Resumando la serie del tipo (3.30) resultante, obtienen:

$$\frac{F}{NkT} = \frac{F_0}{NkT} - \frac{2\pi}{kT} \int_0^\infty r^2 dr \int_{\mu_0}^{\mu_1} g_0(r, \mu) \rho(\mu) d\mu, \quad (3.54)$$

donde $\rho(\mu)$ es la densidad numérica del fluido de referencia cuando su potencial químico es μ y $\mu_1 = \mu_0 - u_1(r)$. Dicha densidad puede calcularse teniendo en cuenta la expresión del potencial químico del fluido de esferas duras [38]:

$$\beta\mu_0 = \ln\left(\Lambda^3 \frac{\pi}{6} \sigma^3\right) + \ln \xi + 7\xi + (15/2)\xi^2 + 3\xi^3, \quad (3.55)$$

donde $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ es la longitud de onda térmica y $\xi = \eta/(1 - \eta)$.

Alternativamente:

$$\begin{aligned} \frac{F}{NkT} &= \frac{F_0}{NkT} - \frac{2\pi}{kT} \int_0^\infty r^2 dr \int_{\rho_0}^{\rho_1} g_0(r, \rho) \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\right)_0 \rho d\rho = \\ &= \frac{F_0}{NkT} - \frac{2\pi}{kT} \int_0^\infty r^2 dr \int_{\rho_0}^{\rho_1} \frac{g_0(r, \rho)}{\rho K_T^0} d\rho, \end{aligned} \quad (3.56)$$

donde K_T^0 es el coeficiente de compresibilidad isoterma del fluido de referencia y ρ_1 la densidad a la cual dicho fluido tiene un potencial químico igual a μ_1 y ρ_0 la correspondiente a μ_0 .

De la expresión (3.56) se obtiene inmediatamente [36, 39]:

$$\begin{aligned} p &= p_0 + 2\pi\rho_0^2 \int_0^\infty r^2 dr \left[\frac{g_0(r, \rho_0)}{\rho_0 K_T^0(\rho_0)} - \frac{g_0(r, \rho_1)}{\rho_1 K_T^0(\rho_1)} \frac{d\rho_1}{d\rho_0} \right] = \\ &= p_0 - \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\right)_0 2\pi\rho_0^2 \int_0^\infty r^2 dr [\rho_1 g_0(r, \rho_1) - \rho_0 g_0(r, \rho_0)]. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Los resultados obtenidos con la expresión (3.56) no difieren apreciablemente de los que se obtienen con la teoría de perturbaciones de segundo orden de BH, lo que implica que los términos perturbativos de orden superior al segundo tienen una contribución prácticamente despreciable.

Moffat y Kozak [40] resumen la serie (3.30), y obtienen un nuevo desarrollo de la energía libre en serie de potencias de la densidad análoga al desarrollo del virial del factor de compresibilidad. Explícitamente [40, 39]:

$$\begin{aligned}
 -\beta (F - F_0) &= \frac{1}{2} N \rho \int f_{(12)}^{(1)} g_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 + \frac{1}{3!} N \rho^2 \times \\
 &\times \int \int [f_{(12)}^{(1)} f_{(13)}^{(1)} + f_{(13)}^{(1)} f_{(23)}^{(1)} + f_{(12)}^{(1)} f_{(23)}^{(1)} + f_{(12)}^{(1)} f_{(13)}^{(1)} f_{(23)}^{(1)}] g_0^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 + \dots,
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

donde $f_{(ij)}^{(1)} = \exp[-\beta u_1(\vec{r}_i, \vec{r}_j)] - 1$ y $g_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ es la función de correlación de tripletes.

Expresando las funciones de correlación $g_0, g_0^{(3)}, \dots$ como series de potencias de la densidad, utilizan entonces técnicas diagramáticas análogas a las empleadas para obtener los coeficientes del virial al objeto de obtener los coeficientes de las diferentes potencias de la densidad. A partir de este resultado expresan el factor de compresibilidad como una suma de tres contribuciones: la contribución debida al sistema de referencia, la contribución del campo medio y la contribución global debida a todos los términos de orden superior al primero en el desarrollo perturbativo. Al comparar los diagramas que contribuyen a los coeficientes de las diferentes potencias de ρ en el desarrollo exacto y en el que resulta de la aproximación de compresibilidad local, encuentran importantes discrepancias entre ambos grupos de coeficientes, aunque en la aproximación de la compresibilidad local se produce una afortunada cancelación de errores.

3.4. Teoría de Weeks-Chandler-Andersen

Weeks, Chandler y Andersen (WCA) [41, 26, 42] han propuesto dividir el potencial de interacción en la forma (3.34) con un potencial de referencia:

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) + \varepsilon & \text{si } r < r_m \\ 0 & \text{si } r \geq r_m \end{cases} \tag{3.59}$$

y una perturbación:

$$u_1(r) = \begin{cases} -\varepsilon & \text{si } r < r_m \\ u(r) & \text{si } r \geq r_m \end{cases} \quad (3.60)$$

donde r_m es el valor de r para el cual $u(r)$ es mínimo, y $u(r_m) = -\varepsilon$. Para el potencial 6 – 12 de Lennard-Jones:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (3.61)$$

$$r_m = 2^{1/6}\sigma.$$

El desarrollo de la energía libre hasta el primer orden es:

$$F = F_0 + 2\pi N \rho \int_0^\infty u_1(r) g_0(r) r^2 dr, \quad (3.62)$$

donde F_0 y $g_0(r)$ se refieren al sistema de referencia. La ventaja de esta forma de división del potencial reside en el hecho de que $u_1(r)$ varía suavemente y la importancia de las fluctuaciones, y por tanto del término de segundo orden en el desarrollo perturbativo, se reducen.

Al igual que en el caso de la teoría de BH, se plantea el problema de que las propiedades del sistema de referencia no son bien conocidas. La teoría WCA demuestra que F_0 y $g_0(r)$ pueden aproximarse por:

$$F_0 = F_{HS} \quad (3.63)$$

y:

$$g_0(r) = \exp[-\beta u_0(r)] y_{HS}(r), \quad (3.64)$$

donde F_{HS} e y_{HS} son la energía libre y la función de distribución de cavidades de un sistema de esferas duras (HS) de diámetro d definido por la condición:

$$\int_0^{r_m} r^2 y_{HS}(r) dr = \int_0^{r_m} r^2 \exp[-\beta u_0(r)] y_{HS}(r) dr. \quad (3.65)$$

A la aproximación determinada por las ecuaciones (3.62) y (3.65) se le denomina *aproximación para altas temperaturas* (HTA) [26].

Resolviendo la ecuación (3.65) mediante un proceso iterativo, se obtiene un diámetro de esferas duras que depende de la temperatura y la densidad. Verlet y Weis [43] proporcionan para dicho diámetro una expresión de la forma:

$$d_{WCA} = d_{BH} [1 + (\sigma_1/2\sigma_0) \delta], \quad (3.66)$$

donde d_{BH} es el diámetro determinado por el procedimiento de Barker-Henderson (3.50) pero tomando el potencial de referencia $u_0(r)$ de la teoría WCA, dado por la (3.59), en lugar de $u(r)$, y cambiando el límite superior de integración a ∞ .

Además proporcionan parametrizaciones para $\sigma_1/2\sigma_0$ y δ en la forma:

$$\frac{\sigma_1}{2\sigma_0} = \frac{1 - \frac{17}{4}\eta' + 1.362\eta'^2 - 0.8751\eta'^3}{(1 - \eta')^2}, \quad (3.67)$$

donde $\eta' = \eta - \eta^2/16$, siendo $\eta = \frac{\pi}{6}\rho d_{WCA}^3$ y:

$$\delta = \frac{1}{210.31 + 404.6\beta\varepsilon}, \quad (3.68)$$

siendo $\beta = 1/kT$. Dado que en el cálculo de d_{WCA} interviene esta magnitud a través de η , se toma inicialmente $d_{WCA} = d_{BH}$, para calcular η , y se obtiene así un nuevo valor de d_{WCA} , repitiéndose el proceso, si es necesario, hasta que converja.

La aproximación HTA de la teoría WCA, aplicada al fluido 6-12, proporciona mejores resultados que la teoría BH, por comparación con los datos de simulación, a altas densidades y temperaturas no demasiado altas. Para temperaturas reducidas del orden de 3 o superiores proporciona mejores resultados la división del potencial que realiza la teoría de Barker-Henderson (Hansen y McDonald, [28]). Para bajas densidades la aproximación HTA no es suficientemente precisa y es necesario introducir términos perturbativos de orden superior al primero. Obsérvese que, para potenciales con núcleo rígido, la teoría WCA se reduce a la BH, de primer orden.

3.5. Otras teorías de perturbaciones

Rowlinson [44], parte de la idea de desarrollar la energía libre del fluido con respecto al inverso del parámetro que determina la pendiente de la parte repulsiva del potencial. En el caso de un potencial de la forma:

$$u(r, n) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{\alpha n} \right] \quad (3.69)$$

que, como casos particulares incluye el potencial de esferas blandas, para $\alpha = 0$, y el de Lennard-Jones, para $n = 12$ y $\alpha = 1/2$. En el límite $n \rightarrow \infty$, la parte repulsiva del potencial (3.69) se reduce al potencial de esferas duras de diámetro σ . Esto sugiere la elección del exponente n como parámetro dependiente y el desarrollo de la energía libre en potencias de $1/n$, alrededor del valor para $1/n = 0$. En el primer orden de aproximación:

$$F = F_0 + \left[\frac{\partial F}{\partial (1/n)} \right]_{T,V} \Big|_{1/n=0} \frac{1}{n} + O\left(\frac{1}{n^2}\right), \quad (3.70)$$

donde F_0 es la energía libre del fluido de referencia de esferas duras de diámetro d dado por [44]:

$$d^* = \frac{d}{\sigma} = \left(\frac{1}{T^*} \right)^{1/n} \left[1 + f(1/T^*) \frac{1}{n} \right], \quad (3.71)$$

donde:

$$f(1/T^*) = \gamma - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\left(\frac{1}{2}k - 1\right)! \left(2/T^{*\frac{1}{2}}\right)^k}{k!}, \quad (3.72)$$

es una función que se encuentra tabulada [44, 45] en la que $\gamma = 0.5772$ es la constante de Euler. En términos del diámetro (3.71), la forma final de la energía libre, en el primer orden de aproximación, es [44, 46]:

$$F = F_0 - 3NkT \ln d^*. \quad (3.73)$$

A altas temperaturas, un potencial de la forma (3.69) tiende al potencial de esferas blandas, en cuyo caso, despreciando el sumatorio en la (3.72) frente a γ , resulta $f(0) = \gamma$, y la (3.71) coincide con la (3.52).

La teoría de Rowlinson proporciona resultados razonablemente satisfactorios a altas temperaturas y bajas densidades. A altas densidades, el desarrollo (3.70) converge lentamente y los términos de orden superior al primero no pueden obtenerse de forma sencilla [44, 46].

En el caso de que el potencial perturbativo $u_1(r)$ sea de largo alcance comparado con el potencial de referencia $u_0(r)$ y supuesto que tenga transformada de Fourier, Hemmer [47] ha desarrollado un tratamiento perturbativo denominado desarrollo- γ . Dicho autor considera potenciales perturbativos de la forma general:

$$u_1(r) = -\gamma^3 \phi(\gamma r), \quad (3.74)$$

y desarrolla las propiedades del sistema en potencias del inverso del parámetro del rango γ . En este desarrollo el sistema de referencia incluye las interacciones repulsivas de corto alcance. La diferencia entre la energía libre del sistema y la del sistema de referencia se expresa como un desarrollo en diagramas racimo [47, 48], véase también Hansen y McDonald [28].

El desarrollo- γ resulta útil en el estudio de electrolitos y líquidos polares, pero en la mayor parte de los líquidos neutros, las fuerzas atractivas entre las moléculas no son realmente de largo alcance y el desarrollo- γ no está plenamente justificado y además es relativamente complicado incluso en el primer orden de aproximación.

El desarrollo racimo optimizado (OCT, *optimized cluster theory*) de Andersen y Chandler [49] (véase también Hansen y McDonald [28]), permite obtener la contribución de los términos perturbativos de orden superior. Se basa en el mismo desarrollo racimo empleado en el desarrollo- γ , eliminando del mismo todos los diagramas que no pueden evaluarse explícitamente mediante transformadas de Fourier. Andersen et al. [50] han aplicado la OCT y otras aproximaciones relacionadas con ella, como la RPA (*random phase approximation*) o la ORPA (*optimized random phase approximation*) a soluciones

iónicas y al fluido de Lennard-Jones. La concordancia con los datos de simulación es excelente para el modelo restringido primitivo de electrolitos (fluidos binarios constituidos por esferas duras cargadas con iguales diámetros, pero carga de signo opuesto para cada especie). En el caso de Lennard Jones, los resultados son muy satisfactorios incluso para bajas temperaturas a altas densidades. No obstante, este tipo de aproximaciones están, en gran medida, más estrechamente relacionadas con las teorías basadas en las ecuaciones integrales que con las teorías de perturbaciones analizadas en apartados anteriores.

Capítulo 4

Expresiones analíticas de la función de distribución radial de un fluido de esferas duras

4.1. Introducción

En la presente tesis estamos particularmente interesados en la teoría de Barker-Henderson ya que, por una parte, permite obtener expresiones analíticas para las propiedades termodinámicas del fluido de pozo cuadrado y por otra, está en cierto modo relacionada con la teoría Generalizada de van der Waals, que introduciremos más adelante. Por otra parte, otras teorías de perturbaciones, o bien son menos satisfactorias, o bien están basadas en ecuaciones integrales combinadas con un tratamiento perturbativo, lo que en general complica mucho los cálculos sin que por ello los resultados sean definitivamente mejores que los de la teoría de Barker-Henderson, tal como tendremos ocasión de comprobar en un capítulo posterior. Por último, dentro del esquema de Barker-Henderson es posible introducir tratamientos refinados de los términos perturbativos, incluyendo el cálculo de los mismos mediante simulación en ordenador. Todo ello permite un análisis exhaustivo de los límites de validez de una teoría de perturbaciones basada en el desarrollo de las propiedades termodinámicas en serie de potencias del inverso de la temperatura, cualquiera que sea el tratamiento teórico que se dé a los términos de dicho desarrollo.

De acuerdo con lo que hemos visto en el Capítulo 3, el primer paso para aplicar la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson al estudio de fluidos consiste en obtener expresiones analíticas de la función de distribución radial y la ecuación de estado del fluido de referencia, en nuestro caso el fluido de esferas duras. Abordaremos en el presente capítulo el análisis de diversas expresiones analíticas que se encuentran disponibles en la literatura para la función de distribución radial y la ecuación de estado de dicho fluido. Para ello, comenzaremos introduciendo unos conceptos básicos.

Un modo de abordar el estudio teórico de las propiedades de equilibrio de los fluidos en general, y del fluido de esferas duras en particular, consiste en tomar como referencia el gas ideal, un fluido sin estructura, y determinar en qué manera las fuerzas intermoleculares determinan la estructura. Para ello se hace uso de las denominadas funciones de distribución, que dan la probabilidad de obtener conjuntos de moléculas en configuraciones determinadas.

Para determinar dichas funciones de distribución se recurre a menudo a las denominadas ecuaciones integrales. A este tipo de teorías se las denomina por ello teorías de las ecuaciones integrales.

Las densidades de probabilidad y funciones de distribución de equilibrio, al establecer las correlaciones entre las posiciones de pares, tripletes, etc., de partículas, permiten determinar completamente la estructura de los fluidos. Además, las funciones de distribución de más bajo orden permiten calcular la mayor parte de las propiedades de equilibrio del sistema. La *densidad de n partículas*, $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$, en un sistema homogéneo se relaciona con la *función de distribución de n partículas* o *función de correlación de n partículas* $g^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ en la forma:

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n). \quad (4.1)$$

Como caso particular, para $n = 2$ tendríamos la relación entre la *densidad de pares* y la *función de correlación de pares*:

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (4.2)$$

En el caso de un sistema isotrópico, la función de correlación de pares depende sólo de la distancia relativa $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, en cuyo caso se denomina *función de distribución radial* y se representa por $g(r)$. El significado físico de esta función ya se ha puesto de manifiesto en el Capítulo 2.

Otras dos funciones de correlación de interés son la *función de correlación total* que, en el caso de un fluido isótropo se expresa:

$$h(r) = g(r) - 1, \quad (4.3)$$

y la *función de correlación directa* $c(r)$, dada por la *relación de Ornstein-Zernike* (OZ) [28]:

$$c(r) = h(r) - \rho \int c(r') h(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}', \quad (4.4)$$

que se encuentra en la base de las ecuaciones integrales.

Entre las transformadas de Fourier de estas dos últimas funciones de correlación, existe la relación [28]:

$$\hat{h}(k) = \frac{\hat{c}(k)}{1 - \rho \hat{c}(k)}. \quad (4.5)$$

A su vez, la transformada de Fourier de la función de correlación directa se relaciona con el coeficiente de compresibilidad isoterma K_T en la forma [28]:

$$\rho \hat{c}(0) = 1 - K_T^0/K_T, \quad (4.6)$$

donde K_T^0 es el coeficiente de compresibilidad isoterma del gas ideal.

Por último, entre la función de correlación total de un sistema isotrópico y el coeficiente de compresibilidad isoterma existe la relación [28]:

$$1 + \rho \int h(r) d\vec{r} = \rho k T K_T, \quad (4.7)$$

que se conoce como *ecuación de la compresibilidad*.

4.2. Solución de la ecuación de Percus-Yevick

Expondremos aquí los detalles más relevantes de la solución de la ecuación de Percus-Yevick (PY). Para más detalles puede verse el Apéndice A.

En la *aproximación de Percus-Yevick* [51]:

$$c(r) = f(r) y(r), \quad (4.8)$$

donde $y(r) = g(r)e^{\beta u(r)}$ es llamada por algunos autores *función de distribución de cavidades* y $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$ es la *función de Mayer*.

Sustituyendo la aproximación de Percus-Yevick (4.8) en la ecuación de Ornstein-Zernike (4.4) se obtiene la ecuación integral de Percus-Yevick [51]:

$$y(r) = 1 + \rho \int f(r') y(r') \left\{ \left[1 + f(|\vec{r} - \vec{r}'|) \right] y(|\vec{r} - \vec{r}'|) - 1 \right\} d\vec{r}'. \quad (4.9)$$

Esta ecuación fue resuelta por primera vez, para un fluido con un potencial de esferas duras, independientemente por Wertheim [52] y Thiele [53]. Para este fluido se verifica:

$$\left. \begin{aligned} g(r) &= 0 & , & & r < \sigma \\ g(r) &= y(r) & , & & r > \sigma \end{aligned} \right\} \quad (4.10)$$

Y en la aproximación de Percus-Yevick:

$$\left. \begin{aligned} c(r) &= -y(r) & , & & r < \sigma \\ c(r) &= 0 & , & & r > \sigma \end{aligned} \right\} \quad (4.11)$$

Wertheim [52] toma transformadas de Laplace en la (4.9), con lo cual dicha ecuación se transforma en:

$$t [F(t) + G(t)] = \frac{1}{t} [1 + 24 \eta K] - 12 \eta [F(-t) - F(t)] G(t), \quad (4.12)$$

donde η es la fracción de empaquetamiento para esferas de diámetro σ a la densidad numérica ρ , y:

$$F(t) = \int_0^1 x y(x) e^{-tx} dx, \quad (4.13)$$

$$G(t) = \int_1^\infty x y(x) e^{-tx} dx, \quad (4.14)$$

$$K = \int_0^1 y(x) x^2 dx, \quad (4.15)$$

siendo $x = r/\sigma$ la distancia reducida.

Resolviendo la ecuación (4.12) para $G(t)$, resulta:

$$G(t) = \frac{1 + 24\eta K - t^2 F(t)}{t^2 + 12\eta t [F(-t) - F(t)]}. \quad (4.16)$$

Por otra parte, de acuerdo con Wertheim [52] el desarrollo de la ecuación de Percus-Yevick (4.9) en serie de potencias de la densidad sugiere que $c(x)$ tiene la forma:

$$-c(x) = \alpha + \beta x + \gamma x^2 + \delta x^3. \quad (4.17)$$

Las funciones α , β , γ y δ , se determinan teniendo en cuenta que de la expresión (4.9) se deduce que $y(x)$ y sus dos primeras derivadas son continuas en $r = \sigma$ y además se verifica que $y(0) = 1 + 24\eta K$. Esto proporciona cuatro ecuaciones, cuya solución es:

$$\alpha = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad (4.18)$$

$$\beta = \frac{-6\eta \left(1 + \frac{1}{2}\eta\right)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad (4.19)$$

$$\gamma = 0, \quad (4.20)$$

$$\delta = \frac{\eta (1 + 2\eta)^2}{2 (1 - \eta)^4}. \quad (4.21)$$

Sustituyendo estos resultados en la (4.17) y llevando la expresión de $c(x)$ resultante, teniendo en cuenta las relaciones (4.10, 4.11), a la expresión del teorema del virial para el fluido de esferas duras [28]:

$$Z = \frac{p}{\rho k T} = 1 + \frac{2\pi}{3} \rho \sigma^3 g(\sigma), \quad (4.22)$$

se obtiene [52, 53] la *ecuación de estado de Percus-Yevick del virial*:

$$Z_{PY}^v = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}. \quad (4.23)$$

Alternativamente, utilizando la (4.17), junto con las (4.18)-(4.21) y teniendo en cuenta además la ecuación (4.6), que puede derivarse de la ecuación de la compresibilidad (4.7), se obtiene [53] la *ecuación de Percus-Yevick de compresibilidad*:

$$Z_{PY}^c = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (4.24)$$

Por otra parte, sustituyendo la expresión (4.17) junto con las (4.18)-(4.21), teniendo en cuenta además las expresiones (4.10, 4.11), en la expresión (4.16), simplificando y calculando la transformada inversa de Laplace, se obtiene [52]:

$$x g(x) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{t L(t)}{12\eta L(t) + S(t) e^t} \right], \quad (4.25)$$

donde [54, 55]:

$$S(t) = (1 - \eta)^2 (s_3 t^3 + s_2 t^2 + s_1 t + s_0), \quad (4.26)$$

$$L(t) = l_1 t + l_0, \quad (4.27)$$

$$s_0 = -\frac{12\eta(1+2\eta)}{(1-\eta)^2}, \quad (4.28)$$

$$s_1 = \frac{18\eta^2}{(1-\eta)^2}, \quad (4.29)$$

$$s_2 = \frac{6\eta}{1-\eta}, \quad (4.30)$$

$$s_3 = 1, \quad (4.31)$$

$$l_0 = 1 + 2\eta, \quad (4.32)$$

$$l_1 = 1 + \frac{1}{2}\eta. \quad (4.33)$$

Los mismos autores proporcionan [54, 55] una expresión analítica para $x g(x)$ en la primera celda de coordinación, correspondiente a $1 \leq x \leq 2$, así como un método genérico para obtener las expresiones correspondientes a cualquier otra celda de coordinación.

Otros autores, como Throop y Bearman [56], o Chang y Sandler [57], entre otros, han desarrollado procedimientos alternativos, pero equivalentes, para obtener una solución analítica para la función de distribución radial en la aproximación de Percus-Yevick. Expondremos a continuación con algún detalle los resultados de Chang y Sandler, por ser quizás los más sencillos de aplicar.

Dichos autores se basan en dos ecuaciones integrales derivadas por Baxter [58] a partir de la ecuación de Ornstein-Zernike (4.4) para el caso de que $c(x)$ se anule más allá de un cierto rango R , como es el caso del fluido de esferas duras en la aproximación de Percus-Yevick en que $c(x)$ se anula para $x > 1$. Para este fluido, dichas ecuaciones se expresan:

$$x c(x) = -Q'(x) + 12\eta \int_x^1 Q'(t) Q(t-x) dt, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad (4.34)$$

$$x h(x) = -Q'(x) + 12\eta \int_0^1 Q(t) (x-t) h(|x-t|) dt, \quad x \geq 0, \quad (4.35)$$

donde las magnitudes con prima representan derivadas con respecto a x de las correspondientes funciones sin prima. Teniendo en cuenta la primera relación en (4.10) y la última de (4.11), y que en consecuencia, $h(x) = -1$ en el rango $0 \leq x \leq 1$ en que $c(x)$ es distinto de cero, de la (4.35) resulta:

$$Q'(x) = ax + b, \quad 0 < x < 1. \quad (4.36)$$

Integrando con la condición $Q(1) = 0$, resulta:

$$Q(x) = \begin{cases} \frac{a}{2}(x^2 - 1) + b(x - 1) & , \quad 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & , \quad x > 1 \end{cases} \quad (4.37)$$

Sustituyendo en las ecuaciones (4.34) y (4.35) y resolviendo el sistema se obtiene:

$$a = \frac{1 + 2\eta}{(1 - \eta)^2}, \quad (4.38)$$

$$b = -\frac{3\eta}{2(1 - \eta)^2}. \quad (4.39)$$

Sustituyendo estos resultados en la (4.34) se obtiene para la función de correlación directa el mismo resultado obtenido anteriormente por Wertheim [52]:

$$c(x) = \begin{cases} -\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} + \frac{6\eta(1+\eta/2)^2}{(1-\eta)^4}x - \frac{\eta(1+2\eta)^2}{2(1-\eta)^4}x^3 & , \quad 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & , \quad x > 1 \end{cases} \quad (4.40)$$

a partir de la cual puede obtenerse la función de distribución radial utilizando la ecuación de Ornstein-Zernike.

Sin embargo, Chang y Sandler [57] siguen un procedimiento alternativo. Llamando $H(x) = xh(x)$, considerando la región $x > 1$, en la cual $Q'(x) = 0$ y además $|x-t| = x-t$, y haciendo el cambio de variable $x \rightarrow x-t$, la ecuación (4.35) se transforma en:

$$H(x) = 12\eta \int_{x-1}^x Q(x-t) H(t) dt. \quad (4.41)$$

Mediante derivadas sucesivas con respecto a x puede eliminarse la integral, obteniéndose una ecuación diferencial de la forma:

$$\begin{aligned} (1-\eta)^2 H'''(x) + 6\eta(1-\eta) H''(x) + 18\eta^2 H'(x) - 12\eta(1+2\eta) H(x) = \\ = -6\eta(2+\eta) H'(x-1) - 12\eta(1+2\eta) H(x-1). \end{aligned} \quad (4.42)$$

Dado que, de acuerdo con esta expresión, $H(x)$ depende de $H(x-1)$, ha de resolverse celda a celda, cada una de longitud 1. Las condiciones de contorno para cada celda i se obtienen de la ecuación (4.41) y sus derivadas en la forma:

$$H(i) = 12\eta \int_{i-1}^i Q(i-t) H(t) dt, \quad (4.43)$$

$$H'(i) = 12\eta \int_{i-1}^i [a(i-t) + b] H(t) dt + 12\eta Q(0) H(i), \quad (4.44)$$

$$H''(i) = 12\eta \int_{i-1}^i a H(t) dt - 12\eta(a+b) H(i-1) + 12\eta b H(i) + 12\eta Q(0) H'(i), \quad (4.45)$$

siendo i el origen de la celda i -ésima. Dado que la solución para la celda i -ésima depende de la celda $(i-1)$ -ésima, a través de las condiciones (4.43)-(4.45), resulta complicado resolver la ecuación (4.42) para $i > 0$.

En estas circunstancias, Chang y Sandler siguen el procedimiento propuesto por Smith y Henderson [54], consistente en expresar $H(x)$:

$$H(x) = \sum_{i=0}^{\infty} \Theta(x-i) H_i(x), \quad (4.46)$$

y, teniendo en cuenta que para $i \geq 1$, $H_i(x) = xg_i(x)$, la función de distribución radial se expresa:

$$xg(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \Theta(x-i) H_i(x), \quad (4.47)$$

donde Θ es la función escalón de Heaviside:

$$\Theta(x-i) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > i \\ 0 & \text{si } x < i \end{cases} \quad (4.48)$$

La ventaja de la ecuación (4.46) es que permite la simplificación de las condiciones de contorno para celdas superiores a la primera, consiguiendo evitar la complejidad de cálculo de (4.43)-(4.45).

Sustituyendo la (4.46) en la (4.42), y teniendo en cuenta que $H_0(x) = -x$, resulta:

$$\begin{aligned} & (1-\eta)^2 H_i'''(x) + 6\eta(1-\eta) H_i''(x) + 18\eta^2 H_i'(x) - 12\eta(1+2\eta) H_i(x) = \\ & = \begin{cases} 0 & \text{si } i = 1 \\ -6\eta(2+\eta) H_{i-1}'(x-1) - 12\eta(1+2\eta) H_{i-1}(x-1) & \text{si } i > 1 \end{cases} \end{aligned} \quad (4.49)$$

y las condiciones de contorno (4.43)-(4.45), para la primera celda, $1 \leq x \leq 2$, se reducen a:

$$H_1(1) = \frac{1+\eta/2}{(1-\eta)^2}, \quad (4.50)$$

$$H_1'(1) = \frac{1-5\eta-5\eta^2}{(1-\eta)^3}, \quad (4.51)$$

$$H_1''(1) = -\frac{3\eta(2-4\eta-7\eta^2)}{(1-\eta)^4}. \quad (4.52)$$

La solución obtenida por Chang y Sandler [57] para la primera de las ecuaciones diferenciales (4.49) con las condiciones de contorno (4.50)-(4.52) es de la forma:

$$\begin{aligned} H_1(x) = & a_1 \exp A(x-1) + a_2 \exp B(x-1) \cos C(x-1) + \\ & + a_3 \exp B(x-1) \operatorname{sen} C(x-1), \end{aligned} \quad (4.53)$$

donde:

$$A = (-2\eta + z_d)/(1 - \eta), \quad (4.54)$$

$$B = \left(-2\eta - \frac{1}{2}z_d\right)/(1 - \eta), \quad (4.55)$$

$$C = \sqrt{3}z_s/2(1 - \eta), \quad (4.56)$$

$$z_d = y_+ - y_-, \quad (4.57)$$

$$z_s = y_+ + y_-, \quad (4.58)$$

$$y_{\pm} = (2\eta f)^{\frac{1}{3}} \left[\left(\frac{2\eta^4}{f^2} + 1 \right)^{1/2} \pm 1 \right]^{1/3}, \quad (4.59)$$

$$f = 3 + 3\eta - \eta^2, \quad (4.60)$$

$$a_1 = \frac{-2\eta(1 - \eta - 3\eta^2) + (1 - 3\eta - 4\eta^2)z_d + (1 + \eta/2)z_d^2}{3(2\eta^2 + z_d^2)(1 - \eta)^2}, \quad (4.61)$$

$$a_2 = \frac{\eta(2 + 4\eta - 3\eta^2) - (1 - 3\eta - 4\eta^2)z_d + 2(1 + \eta/2)z_d^2}{3(2\eta^2 + z_d^2)(1 - \eta)^2}, \quad (4.62)$$

$$a_3 = \frac{(1 - 3\eta - 4\eta^2)(4\eta^2 + z_d^2) + \eta(2 - 5\eta^2)z_d}{\sqrt{3}z_s(2\eta^2 + z_d^2)(1 - \eta)^2}. \quad (4.63)$$

Análogamente, para la segunda celda, $2 \leq x \leq 3$, teniendo en cuenta que tanto $H(x)$ como $H'(x)$ son continuas en $x = 2$, las condiciones de contorno (4.50)-(4.52) se expresan:

$$H_2(2) = 0, \quad (4.64)$$

$$H_2'(2) = 0, \quad (4.65)$$

$$H_2''(2) = -\frac{3\eta(2+\eta)^2}{(1-\eta)^4}. \quad (4.66)$$

La solución de la segunda de las ecuaciones (4.49) para $i = 2$ con estas condiciones de contorno es [57]:

$$\begin{aligned} H_2(x) = & b_1 \exp A(x-2) + b_2 \exp B(x-2) \cos C(x-2) + \\ & + b_3 \exp B(x-2) \operatorname{sen} C(x-2) + b_4 (x-2) \exp A(x-2) + \\ & + b_5 (x-2) \exp B(x-2) \cos C(x-2) + \\ & + b_6 (x-2) \exp B(x-2) \operatorname{sen} C(x-2), \end{aligned} \quad (4.67)$$

donde:

$$\begin{aligned} b_1 = & -\frac{4}{3}\eta \left[(2\eta^2 - z_d^2) (1 - 6\eta - 3\eta^2 + 20\eta^3 + 15\eta^4) + \right. \\ & \left. + z_d\eta (16 + 24\eta - 21\eta^2 - 13\eta^3 + 21\eta^4) \right] / \left[(2\eta^2 + z_d^2)^3 (1-\eta)^2 \right], \end{aligned} \quad (4.68)$$

$$b_2 = -b_1, \quad (4.69)$$

$$\begin{aligned} b_3 = & 8\sqrt{3}\eta^2 \left[(4\eta^2 + z_d^2) (2 - 10\eta - 24\eta^2 + 30\eta^3 + 79\eta^4 + 21\eta^5 - 17\eta^6) + \right. \\ & \left. + 2z_d\eta (16 + 40\eta - \eta^2 - 50\eta^3 + 11\eta^4 + 52\eta^5 + 13\eta^6) \right] / \left[z_s^3 (2\eta^2 + z_d^2)^3 (1-\eta)^2 \right], \end{aligned} \quad (4.70)$$

$$b_4 = -\frac{2}{3}\eta \left[2\eta (10 + 28\eta + 21\eta^2 - 13\eta^3 - 19\eta^4) + \right.$$

$$\begin{aligned}
& +z_d (2 - 12\eta - 18\eta^2 + 28\eta^3 + 27\eta^4) + \\
& +z_d^2 (4 - 6\eta - 18\eta^2 - 7\eta^3) \Big/ \left[(2\eta^2 + z_d^2)^2 (1 - \eta)^3 \right], \quad (4.71)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
b_5 = & -\frac{4}{3}\eta^2 \left[4(6 - 30\eta - 82\eta^2 + 58\eta^3 + 222\eta^4 + 94\eta^5 - 25\eta^6) - \right. \\
& -z_d (24 - 10\eta - 164\eta^2 - 156\eta^3 + 22\eta^4 + 41\eta^5) - \\
& \left. -z_d^2 (10 + 32\eta + 15\eta^2 - 31\eta^3 - 26\eta^4) \right] \Big/ \left[z_s^2 (2\eta^2 + z_d^2)^2 (1 - \eta)^3 \right], \quad (4.72)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
b_6 = & \frac{4}{\sqrt{3}}\eta^2 \left[24 - 10\eta - 164\eta^2 - 156\eta^3 + 22\eta^4 + 41\eta^5 - \right. \\
& \left. -z_d (10 + 32\eta + 15\eta^2 - 31\eta^3 - 26\eta^4) \right] \Big/ \left[z_s (2\eta^2 + z_d^2)^2 (1 - \eta)^3 \right]. \quad (4.73)
\end{aligned}$$

De forma similar pueden obtenerse las soluciones correspondientes a celdas de orden superior.

4.3. Correcciones empíricas a la solución de la ecuación de Percus-Yevick

a) Corrección de la ecuación de estado

Los resultados que proporciona la ecuación de PY de compresibilidad para el fluido de esferas duras quedan por encima de los datos de simulación, mientras que los obtenidos a partir de la ecuación de PY del virial quedan por debajo. Carnahan y Starling (CS) [23] han obtenido una ecuación de estado que reproduce con gran precisión los datos de simulación a cualquier densidad mezclando las dos ecuaciones de PY con factores de peso 2/3 y 1/3 respectivamente, con el resultado:

$$Z_{CS} = \frac{2}{3}Z_{PY}^c + \frac{1}{3}Z_{PY}^v = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (4.74)$$

b) Corrección de la función de distribución radial

Verlet y Weis (VW) [43], al comparar los resultados que proporciona la solución de PY para la función de distribución radial con los datos de simulación encuentran las siguientes discrepancias: 1) la función de distribución radial de PY, $g_{PY}(x)$, es demasiado pequeña para x próximo a 1; 2) el máximo principal del factor de estructura es demasiado alto; 3) las oscilaciones de $g_{PY}(x)$ están ligeramente desfasadas con respecto a los datos de simulación.

Para corregir estos defectos, proponen modificar la función de distribución radial mediante una serie de correcciones empíricas en la forma:

$$g_{VW}(x, \eta) = g_{PY}(x', \eta') + \delta g(x), \quad (4.75)$$

siendo:

$$x' = x \sigma / \sigma', \quad (4.76)$$

donde σ' se obtiene mediante la condición

$$\eta' = \eta (\sigma' / \sigma)^3, \quad (4.77)$$

y η' se relaciona con η mediante:

$$\eta' = \eta - \eta^2 / 16. \quad (4.78)$$

Además:

$$\delta g(x) = \frac{A}{x} e^{-\mu(x-1)} \cos \mu(x-1), \quad (4.79)$$

donde A se obtiene por la condición:

$$g_{VW}(1, \eta) = g_{CS}(1, \eta) = \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3}, \quad (4.80)$$

siendo $g_{CS}(1, \eta)$ el valor de la función de distribución radial a distancia de contacto que resulta de la ecuación de Carnahan-Starling (4.74) mediante el teorema del virial para esferas duras:

$$Z_{CS}(\eta) = 1 + 4\eta g_{CS}(1, \eta). \quad (4.81)$$

De este modo, resulta:

$$\frac{A}{d} = g_{CS}(1, \eta) - g_{PY}(\sigma/\sigma', \eta') \approx \frac{3\eta'^2(1 - 0.7117\eta' - 0.114\eta'^2)}{4(1 - \eta')^4}. \quad (4.82)$$

Finalmente:

$$\mu\sigma = \frac{24A}{\eta' g_{PY}(1, \eta')}. \quad (4.83)$$

La función de distribución radial así corregida proporciona resultados con un error estadístico del 1 % por comparación con los datos de simulación.

4.4. Método de aproximantes de Padé para la transformada de Laplace de la función de distribución radial

Bravo Yuste et al. [59, 60] han desarrollado un procedimiento que permite obtener expresiones analíticas de la función de distribución radial del fluido de esferas duras y, como casos particulares, las soluciones de PY y de la denominada *aproximación esférica media generalizada* (GMSA). Esta última aproximación se basa en corregir la función de correlación directa, que en la teoría de PY es $c(r) = 0$ para $r > \sigma$, añadiéndole una “cola” de tipo Yukawa:

$$c(r) = K \frac{\exp[-z(r - \sigma)]}{r} ; \quad r > \sigma \quad (4.84)$$

donde K y z son parámetros. La denominación proviene del hecho de que esta aproximación proviene de la denominada *aproximación esférica media* (MSA), en la cual:

$$c(r) = -\beta u(r) \quad ; \quad r > \sigma, \quad (4.85)$$

en la que $u(r)$ es la “cola” del potencial. Esta aproximación puede utilizarse, para fluidos cuyo potencial contenga una “cola” atractiva o, como en el caso de la GMSA, para corregir la solución de PY, en cuyo caso $\beta u(r)$ se sustituye por una función $t(r)$ adecuada.

El punto de partida, del procedimiento de Bravo Yuste y Santos es la expresión de la función de distribución radial en serie de potencias de la fracción de empaquetamiento:

$$g(x) = \sum_{i=0}^{\infty} g_i(x) \eta^i \quad (4.86)$$

Los dos primeros términos de este desarrollo vienen dados exactamente por [61]

$$g_0(x) = \Theta(x - 1), \quad (4.87)$$

$$g_1(x) = \Theta(x - 1) \Theta(2 - x) \left(8 - 6x + \frac{1}{2}x^3 \right). \quad (4.88)$$

Tenemos así una serie de condiciones exigibles a la función de distribución radial del fluido de esferas duras obtenida mediante cualquier procedimiento teórico:

1. $g(x)$ debe ser continua para $x > 1$ y nula para $x < 1$;
2. $g(x) \rightarrow 1$ para $x \rightarrow \infty$;
3. los dos primeros términos del desarrollo (4.86) deben venir dados por las expresiones (4.87) y (4.88), respectivamente.

Por otra parte, la transformada de Laplace de la función de distribución radial multiplicada por la distancia viene dada por:

$$G(t) = \int_0^{\infty} x g(x) e^{-tx} dx. \quad (4.89)$$

La condición 3. implica que $G(t)$ debe tener la forma:

$$G(t) = t [F_0(t) + F_1(t) \eta] e^{-t} - 12 \eta t [F_0(t)]^2 e^{-2t} + O(\eta^2), \quad (4.90)$$

con:

$$F_0(t) = t^{-2} + t^{-3}, \quad (4.91)$$

$$F_1(t) = \frac{5}{2}t^{-2} - 2t^{-3} - 6t^{-4} + 12t^{-5} + 12t^{-6}. \quad (4.92)$$

Si se considera el lado derecho de la (4.90) como los dos primeros términos en el desarrollo de $G(t)$ en serie de potencias de η , la función $G(t)$ debe tener la forma [59, 60]:

$$G(t) = \sum_{i=1}^{\infty} (-12\eta)^{i-1} t [F(t)]^i e^{-it} = t \frac{F(t) e^{-t}}{1 + 12\eta F(t) e^{-t}}. \quad (4.93)$$

Es decir:

$$F(t) = e^t \frac{G(t)}{t - 12\eta G(t)}. \quad (4.94)$$

Por otra parte, si llamamos $H(t)$ a la transformada de Laplace de $xh(x)$, se verifica:

$$G(t) = t^{-2} + H(t). \quad (4.95)$$

Además, por la condición 2., ha de verificarse:

$$H(t) = H_0 + H_1 t + O(t^2) \quad (4.96)$$

y, teniendo en cuenta la ecuación de la compresibilidad (4.7):

$$H_1 = \frac{1}{24\eta} \left[1 - kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \right]. \quad (4.97)$$

Introduciendo las ecuaciones (4.95) y (4.96) en la (4.94), resulta [59, 60]:

$$F(t) = -\frac{1}{12\eta} \left[1 + t + \frac{1}{2}t^2 + \left(\frac{1}{6} + \frac{1}{12\eta} \right) t^3 + \left(\frac{1}{24} + \frac{1}{12\eta} \right) t^4 + O(t^5) \right]. \quad (4.98)$$

Los coeficientes de los términos de orden cinco y seis en este desarrollo son [59, 60]:

$$F_5 = -\frac{1}{12\eta} \left(\frac{1}{120} + \frac{1}{24\eta} - \frac{H_0}{12\eta} \right) \quad (4.99)$$

y:

$$F_6 = F_5 + \frac{1}{12\eta} \left(\frac{1}{144} + \frac{1}{36\eta} - \frac{1}{144\eta^2} + \frac{H_1}{12\eta} \right). \quad (4.100)$$

Por otra parte, calculando la transformada de Laplace inversa en la (4.93), resulta:

$$x g(x) = \sum_{i=1}^{\infty} (-12\eta)^{i-1} f_{i-1}(x-i) \Theta(x-i), \quad (4.101)$$

con la condición:

$$\mathcal{L}[f_i(x)] = t [F(t)]^{i+1}. \quad (4.102)$$

La condición 1. aplicada a la expresión (4.101) implica que se debe verificar $f_0(0) = g(1^+)$ y $f_{i-1}(0) = 0$ para $i > 2$. Por tanto, para valores grandes de t la función $F(t)$ debe ser tal que $tF(t) \sim t^{-1}$, es decir:

$$F(t) \sim t^{-2} \quad \text{si } t \rightarrow \infty, \quad (4.103)$$

lo que implica que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} t^2 F(t) = f_0(0) = g(1^+). \quad (4.104)$$

De este modo, la función $F(t)$, dada por la expresión (4.94), debe cumplir las condiciones (4.103), (4.98) y (4.91)-(4.92), resultantes de las condiciones 1., 2. y 3., respectivamente. Como forma funcional de $F(t)$ puede adoptarse un aproximante de Padé de la forma $F(t) = P(\nu; t)/P(\mu; t)$, donde $P(\nu; t)$ y $P(\mu; t)$ son polinomios en t de grados ν y μ , respectivamente. Las condiciones (4.103) y (4.98) requieren que $\nu + \mu \geq 4$ y $\mu = \nu + 2$. El aproximante más sencillo que cumple estas dos condiciones corresponde a $\nu = 1$ y $\mu = 3$, en cuyo caso: ¹

$$F(t) = F^{PY}(t) = -\frac{1}{12\eta} \frac{1 + L_1^{PY}t}{1 + S_1^{PY}t + S_2^{PY}t^2 + S_3^{PY}t^3}. \quad (4.105)$$

Los coeficientes de los polinomios en t se determinan [59, 60] por la condición de que el desarrollo de $F(t)$ en serie de potencias de t coincida con (4.98). De este modo resulta:

$$L_1^{PY} = \frac{1 + \frac{1}{2}\eta}{1 + 2\eta}, \quad (4.106)$$

$$S_1^{PY} = -\frac{3}{2} \frac{\eta}{1 + 2\eta}, \quad (4.107)$$

$$S_2^{PY} = -\frac{1}{2} \frac{1 - \eta}{1 + 2\eta}, \quad (4.108)$$

$$S_3^{PY} = -\frac{(1 - \eta)^2}{12\eta(1 + 2\eta)}. \quad (4.109)$$

Sustituyendo la expresión de $F^{PY}(t)$ resultante en la (4.93) se obtiene para $G(t)$ la expresión entre corchetes de la (4.25), que es la que corresponde a la aproximación de

¹Obsérvese la analogía entre las expresiones (4.25) y (4.93) y por lo tanto se obtienen resultados equivalentes aunque con diferente notación.

Percus-Yevick, de ahí la notación. Aunque no se han impuesto las condiciones (4.91) y (4.92), es fácil comprobar que la expresión (4.105) de $F(t)$ las cumple.

Si se toma para $F(t)$ el aproximante de siguiente orden, correspondiente a $\nu = 2$ y $\mu = 4$, se obtiene:²

$$F(t) = F^{GMSA}(t) = -\frac{1}{12\eta} \frac{L(t)}{S(t)} = -\frac{1}{12\eta} \frac{1 + L_1 t + L_2 t^2}{1 + S_1 t + S_2 t^2 + S_3 t^3 + S_4 t^4}. \quad (4.110)$$

Sustituyendo en la (4.93), la expresión de $G(t)$ resultante es de la forma de la que, según Henderson y Blum [62] y Høye y Blum [63], corresponde a la GMSA, de ahí la notación empleada, aunque dichos autores no proporcionan expresiones explícitas de los coeficientes L_i y S_i . Los coeficientes de los polinomios de la (4.110) se determinan por la condición de que el desarrollo de esta expresión en serie de potencias de t reproduzca el desarrollo (4.98), con lo cual, se obtiene [59, 60]:

$$L_1 = L_1^{PY} + \frac{12\eta}{1 + 2\eta} \left(\frac{1}{2} L_2 - S_4 \right), \quad (4.111)$$

$$S_1 = S_1^{PY} + \frac{12\eta}{1 + 2\eta} \left(\frac{1}{2} L_2 - S_4 \right), \quad (4.112)$$

$$S_2 = S_2^{PY} + \frac{12\eta}{1 + 2\eta} \left(\frac{1 - 4\eta}{12\eta} L_2 + S_4 \right), \quad (4.113)$$

$$S_3 = S_3^{PY} - \frac{12\eta}{1 + 2\eta} \left(\frac{1 - \eta}{12\eta} L_2 + \frac{1}{2} S_4 \right). \quad (4.114)$$

Para determinar L_2 y S_4 , en lugar de imponer las condiciones de que los dos siguientes términos en el desarrollo coincidan con (4.99) y (4.100), respectivamente, se impone la condición (4.104), de donde resulta:

$$g(1^+) = -\frac{1}{12\eta} \frac{L_2}{S_4}, \quad (4.115)$$

²Obsérvese que los polinomios $L(t)$ y $S(t)$ son aquí distintos que en la teoría de PY.

o bien:

$$L_2 = -3(Z - 1) S_4. \quad (4.116)$$

Sustituyendo las expresiones (4.111)-(4.115) en la (4.110) y desarrollando en serie se pueden obtener los términos de orden cinco y seis de dicho desarrollo en función de L_2 y S_4 . Sustituyendo los resultados en la (4.100) y teniendo en cuenta además la (4.97), Bravo Yuste et al. [60] obtienen:

$$6\eta \left(\frac{1-\eta}{1+2\eta} \right)^2 [L_2 + 3(Z^{PY} - 1) S_4] \left[L_2 - 2S_4 + \frac{1-\eta}{6\eta} \right] - \frac{K_T - K_T^{PY}}{24\eta} = 0. \quad (4.117)$$

Sustituyendo en esta ecuación la (4.116) resulta:

$$S_4 = \frac{1-\eta}{36\eta(Z-1/3)} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{Z-1/3}{Z-Z^{PY}} \left(\frac{K_T}{K_T^{PY}} - 1 \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (4.118)$$

Para Z puede emplearse la ecuación de Carnahan-Starling (4.74) o un aproximante de Padé adecuado. En el segundo caso, podemos utilizar el aproximante de Padé [64]:

$$Z^{HS} = 1 + \frac{B_2\rho - 0.11863 [B_2\rho]^2 + 0.00994 [B_2\rho]^3 - 0.00290 [B_2\rho]^4}{1 - 0.74363 B_2\rho + 0.18776 [B_2\rho]^2 - 0.01712 [B_2\rho]^3}, \quad (4.119)$$

siendo $B_2 = \frac{2}{3}\pi\sigma^3$. Este aproximante reproduce exactamente los ocho primeros coeficientes del virial del fluido de esferas duras.

Con esto, los coeficientes de los polinomios que intervienen en la (4.110) quedan completamente especificados. Llevando la expresión de $F(t)$ resultante a la (4.93) y calculando la transformada inversa de Laplace de la función $G(t)$ así obtenida queda determinada la función de distribución radial $g(x)$. Los resultados que proporciona esta función están en excelente concordancia con los datos de simulación. En la ref.[59, 60] no se proporciona una expresión analítica de esta f.d.r.. Se puede obtener una expresión analítica de la misma para la primera celda de coordinación en la forma:

$$g(x) = \frac{1}{x} \sum_{i=1}^4 a_i e^{t_i(x-1)}, \quad (4.120)$$

siendo:

$$a_i = -\frac{1}{12\eta} \frac{(1 + L_1 t_i + L_2 t_i^2) t_i}{S_1 + 2S_2 t_i + 3S_3 t_i^2 + 4S_4 t_i^3}, \quad (4.121)$$

y los t_i :

$$t_1 = -\frac{S_3}{4S_4} + y_p - y_n, \quad (4.122)$$

$$t_2 = -\frac{S_3}{4S_4} + y_p + y_n, \quad (4.123)$$

$$t_3 = -\frac{S_3}{4S_4} - y_p - y_m, \quad (4.124)$$

$$t_4 = -\frac{S_3}{4S_4} - y_p + y_m, \quad (4.125)$$

Y en términos de funciones reales, en forma similar a la dada por Chang-Sandler, redefiniendo a_3 y a_4 por analogía con Chang-Sandler:

$$g(x) = \frac{1}{x} (a_1 e^{t_1(x-1)} + a_2 e^{t_2(x-1)} + a_3 \cos(b(x-1)) e^{a(x-1)} + a_4 \operatorname{sen}(b(x-1)) e^{a(x-1)}), \quad (4.126)$$

siendo:

$$a = -\frac{S_3}{4S_4} - y_p, \quad (4.127)$$

$$b = -y_m (-I), \quad (4.128)$$

$$a_1 = -\frac{1}{12\eta} \frac{(1 + L_1 t_1 + L_2 t_1^2) t_1}{S_1 + 2S_2 t_1 + 3S_3 t_1^2 + 4S_4 t_1^3}, \quad (4.129)$$

$$a_2 = -\frac{1}{12\eta} \frac{(1 + L_1 t_2 + L_2 t_2^2) t_2}{S_1 + 2S_2 t_2 + 3S_3 t_2^2 + 4S_4 t_2^3}, \quad (4.130)$$

$$a_3 = -\frac{2}{12\eta} \frac{q_1 q_2 + q_3 q_4}{q_2^2 + q_4^2}, \quad (4.131)$$

$$a_4 = -\frac{2}{12\eta} \frac{q_1 q_4 - q_3 q_2}{q_2^2 + q_4^2}, \quad (4.132)$$

$$q_1 = (a + L_1 a^2 + L_2 (a^2 - b^2) a - b (L_1 b + L_2 2 a b)), \quad (4.133)$$

$$q_2 = (S_1 + 2 S_2 a + 3 S_3 (a^2 - b^2) + 4 S_4 (a^3 - 3 b^2 a)), \quad (4.134)$$

$$q_3 = (b + L_1 a b + L_2 (a^2 - b^2) b + a (L_1 b + L_2 2 a b)), \quad (4.135)$$

$$q_4 = (2 S_2 b + 3 S_3 2 a b + 4 S_4 (3 a^2 b - b^3)), \quad (4.136)$$

siendo para ambas expresiones:

$$L_1 = \frac{3 + 6\eta - (\eta - 1)U}{6 + 12\eta}, \quad (4.137)$$

$$L_2 = -\frac{1}{12K} (\eta - 2)(\eta - 1)(U - 3), \quad (4.138)$$

$$S_1 = \frac{1}{6} \left(-3 - \frac{(\eta - 1)U}{1 + 2\eta} \right), \quad (4.139)$$

$$S_2 = \frac{\eta - 1}{12 K (1 + 2\eta)} (3(\eta - 2)(1 + 2\eta) + \eta(2\eta^2 - 2\eta - 3)U), \quad (4.140)$$

$$S_3 = \frac{1}{12 K \eta (1 + 2\eta)} ((\eta - 1)^4(1 + 2\eta) - (\eta - 1)^2\eta(\eta^2 - \eta - 1)U), \quad (4.141)$$

$$S_4 = \frac{(1 - \eta)^4(U - 3)}{72 K \eta}, \quad (4.142)$$

$$U = \sqrt{\frac{3(1 + 2\eta)^2(7 - 5\eta + \eta^2)}{1 + 4\eta + (\eta - 2)^2\eta^2}}, \quad (4.143)$$

$$K = \eta^3 - 3\eta - 1, \quad (4.144)$$

$$y_p = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{S_3^2}{4 S_4^2} - \frac{2 S_2}{3 S_4} + y_r + \frac{F_0}{3 S_4}}, \quad (4.145)$$

$$y_r = \frac{S_2^2 - 3 S_1 S_3 + 12 S_4}{3 S_4 F_0}, \quad (4.146)$$

$$y_n = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{S_3^2}{2 S_4^2} - \frac{4 S_2}{3 S_4} - y_r - \frac{F_0}{3 S_4} + \frac{-\frac{S_3^3}{S_4^3} + \frac{4 S_2 S_3}{S_4^2} - \frac{8 S_1}{S_4}}{8 y_p}}, \quad (4.147)$$

$$y_m = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{S_3^2}{2 S_4^2} - \frac{4 S_2}{3 S_4} - y_r - \frac{F_0}{3 S_4} - \frac{-\frac{S_3^3}{S_4^3} + \frac{4 S_2 S_3}{S_4^2} - \frac{8 S_1}{S_4}}{8 y_p}}, \quad (4.148)$$

$$F_0 = \frac{1}{\sqrt[3]{2}} \left(2 S_2^3 - 9 S_1 S_2 S_3 + 27 S_3^2 + 27 S_1^2 S_4 - 72 S_2 S_4 + \sqrt{-4(S_2^2 - 3 S_1 S_3 + 12 S_4)^3 + (2 S_2^3 - 9 S_1 S_2 S_3 + 27 S_3^2 + 27 S_1^2 S_4 - 72 S_2 S_4)^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.149)$$

4.5. Método del desarrollo perturbativo de la ecuación de Ornstein-Zernike

Tang y Lu [65] han desarrollado un procedimiento para obtener la solución de la ecuación de Ornstein-Zernike para fluidos que interaccionen mediante potenciales de núcleo duro y una cola, por ejemplo atractiva. El procedimiento se basa en un tratamiento perturbativo utilizando como referencia la aproximación de PY o la GMSA para el núcleo duro. De este modo, las funciones de correlación total y directa se expresan:

$$h(r) = h_0(r) + \varepsilon h_1(r) + \varepsilon^2 h_2(r) + \dots \quad (4.150)$$

$$c(r) = c_0(r) + \varepsilon c_1(r) + \varepsilon^2 c_2(r) + \dots \quad (4.151)$$

donde el subíndice 0 hace referencia a las funciones correspondientes al fluido de esferas duras y los subíndices 1, 2, etc. hacen referencia a los términos perturbativos de primer, segundo, etc. orden. En las ecuaciones anteriores se ha tomado como parámetro perturbativo el parámetro de energía del potencial, aunque podría desarrollarse con respecto a otro parámetro adecuado o incluso no aparecer explícitamente ningún parámetro. Los términos de orden cero y de primer orden son fundamentalmente los que determinan la estructura.

Por otra parte la transformada tridimensional de Laplace de la ecuación de Ornstein-Zernike (4.4), puede expresarse en la forma:

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \rho \hat{h}(k) \hat{c}(k). \quad (4.152)$$

Calculando las transformadas de las (4.150) y (4.151), resulta:

$$\hat{h}(k) = \hat{h}_0(k) + \varepsilon \hat{h}_1(k) + \varepsilon^2 \hat{h}_2(k) + \dots \quad (4.153)$$

$$\hat{c}(k) = \hat{c}_0(k) + \varepsilon \hat{c}_1(k) + \varepsilon^2 \hat{c}_2(k) + \dots \quad (4.154)$$

Sustituyendo en la (4.152) e identificando los términos con potencias iguales de ε , se obtiene [65]:

$$\hat{c}_1(k) = \frac{\hat{h}_1(k)}{[1 + \rho \hat{h}_0(k)]^2}, \quad (4.155)$$

y expresiones análogas para términos de orden superior que no son de interés aquí.

Por otra parte, sustituyendo las expresiones (4.150) y (4.151) en la ecuación de PY (4.8), se obtiene [65]:

$$c_1(r) = [h_0(r) + 1] f(r) \quad \text{si } r \geq \sigma. \quad (4.156)$$

Análogamente, sustituyendo las mismas expresiones en la ecuación (4.85) de la MSA, resulta:

$$c_1(r) = -\beta u(r) \quad \text{si } r \geq \sigma. \quad (4.157)$$

La ecuación (4.155) junto con la (4.156) o la (4.157) puede resolverse para obtener la contribución perturbativa de primer orden $g_1(r)$ a la función de distribución radial. Sumándole la contribución de orden cero $g_0(r)$, correspondiente a la solución de la teoría de PY o de la MSA para la función de distribución radial del fluido de esferas duras, se obtiene la función de distribución radial del fluido que estamos considerando hasta el primer orden en el desarrollo perturbativo.

Ahora bien, este procedimiento puede aplicarse también para corregir la solución de PY o de la MSA de la función de distribución radial del fluido de esferas duras. En efecto, como se mencionó al comienzo del Apartado 4.4, una forma de mejorar los resultados de la teoría de PY consiste en añadir una cola $t(r)$ a la función de correlación directa $c(r)$ de la aproximación de PY, dada por la (4.8). Esto es equivalente a añadir un término perturbativo $c_1(r)$, prescindiendo del parámetro ε que aquí no tiene ningún significado, a la contribución de orden cero que vendría dada por la (4.8). Alternativamente, de acuerdo con la (4.157), la cola $t(r)$ o el término perturbativo $c_1(r)$ pueden considerarse como un potencial efectivo en la MSA.

Si el potencial tiene la forma de Yukawa fuera del núcleo duro, el tratamiento perturbativo de Tang y Lu [66] proporciona la expresión de la transformada de Laplace de $rg_1(r)$ en la forma:

$$G_1(t) = \mathcal{L}[rg_1(r)] = K \frac{e^{-t}}{Q_0^2(t) Q_0^2(z) (t+z)}, \quad (4.158)$$

donde:

$$Q_0(t) = \frac{S(t) + 12\eta L(t) e^{-t}}{(1-\eta)^2 t^3}, \quad (4.159)$$

con $L(t)$ y $S(t)$ dados por las expresiones (4.26)-(4.33). Al mismo resultado se llega a partir de la solución de Høye y Blum [63] para la transformada de Laplace de $rg(r)$ para el mismo tipo de potencial, descomponiéndola en una suma de contribuciones de orden cero, primer orden, etc., como han demostrado Tang y Lu [65]. La transformada de Laplace de $rg_0(r)$ viene dada por la solución de PY dada por el término entre corchetes de la expresión (4.25) que, en términos de $Q_0(t)$, se expresa [66]:

$$G_0(t) = G^{PY}(t) = \frac{L(t) e^{-t}}{(1-\eta)^2 Q_0(t) t^2}. \quad (4.160)$$

Basándose en estas consideraciones, Tang y Lu [66] utilizan el procedimiento de la GMSA en combinación con el desarrollo perturbativo de Tang y Lu [65] truncado en el término de primer orden para obtener una solución de la función de distribución radial del fluido de esferas duras que puede considerarse una corrección de primer orden de la solución de PY. La ventaja de este procedimiento con respecto a la solución completa de la GMSA consiste en que los parámetros K y z en esta última no pueden evaluarse explícitamente, al contrario que en el tratamiento perturbativo mencionado.

Por tanto, de acuerdo con dichos autores, la transformada de Laplace de $rg(r)$ para el fluido de esferas duras puede escribirse en la forma:

$$G(t) = G_0(t) + G_1(t), \quad (4.161)$$

donde $G_0(t)$ y $G_1(t)$ vienen dados por las expresiones (4.160) y (4.158), respectivamente.

Por otra parte, siguiendo el procedimiento desarrollado por Henderson y Blum [62] en la GMSA, los parámetros K y z pueden obtenerse a partir de la función de distribución radial a distancia de contacto y de la ecuación de la compresibilidad en la forma (4.7). A partir de la (4.161), calculando la transformada inversa de Laplace y haciendo $r = \sigma$, tenemos:

$$g(\sigma) = \frac{1 + \eta/2}{(1 - \eta)^2} + \frac{K}{Q_0^2(z)}. \quad (4.162)$$

Si se utiliza para $g(1^+)$ la expresión (4.80) de $g_{CS}(1, \eta)$, que resulta de la ecuación de Carnahan-Starling (4.74), la relación anterior se transforma en:

$$\frac{K}{Q_0^2(z)} = \frac{\eta^2}{2(1 - \eta)^3}. \quad (4.163)$$

Por otra parte poniendo la expresión (4.152) de la transformada de Laplace de la ecuación de OZ en la forma:

$$\frac{1}{1 + \rho \hat{h}(k)} = 1 - \rho \hat{c}(k), \quad (4.164)$$

y aplicando este resultado al fluido de referencia, la (4.155) se transforma en:

$$\rho \hat{c}_1(k) = \rho \hat{h}_1(k) [1 - \rho \hat{c}_0(k)]^2, \quad (4.165)$$

que permite escribir la ecuación de compresibilidad (4.7) en la forma:

$$\frac{1}{\rho kT} (K_T)^{-1} = 1 - \rho \hat{c}(0) = 1 - \rho \hat{c}_0(0) - \rho \hat{h}_1(0) [1 - \rho \hat{c}_0(0)]^2. \quad (4.166)$$

El término entre corchetes puede determinarse a partir de la solución de la teoría de PY por la ruta de la compresibilidad, que proporciona:

$$1 - \rho \hat{c}_0(0) = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}. \quad (4.167)$$

Por otra parte, teniendo en cuenta que:

$$\rho \hat{h}_1(0) = 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 g_1(r) dr = -4\pi\rho \left. \frac{dG_1(t)}{dt} \right|_{t=0}, \quad (4.168)$$

a partir de la (4.158) se obtiene:

$$\rho \hat{h}_1(0) = \frac{24\eta(1-\eta)^4 [(1-\eta)z + 1 + 2\eta] K}{(1+2\eta)^3 Q_0^2(z) z^2}. \quad (4.169)$$

Sustituyendo esta expresión y la (4.167) en la (4.166), resulta:

$$\frac{1}{\rho kT} (K_T)^{-1} = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} - \frac{24\eta(1+2\eta) [(1-\eta)z + 1 + 2\eta] K}{(1-\eta)^4 Q_0^2(z) z^2}. \quad (4.170)$$

Imponiendo la condición de que el primer miembro de esta expresión coincida con el resultado que se obtiene a partir de la ecuación de CS (4.74), el sistema constituido por esta ecuación y la (4.163) permite calcular z y K , con el resultado:

$$z = \frac{2(1+2\eta)}{(4-\eta)(1-\eta)^2} \left(3 + \sqrt{21 - 15\eta + 3\eta^2} \right), \quad (4.171)$$

$$K = \frac{\eta^2}{2(1-\eta)^3} Q_0^2(z). \quad (4.172)$$

Con lo cual, teniendo en cuenta estas expresiones junto con las (4.158), (4.160) y (4.161), la transformada de Laplace de la función de distribución radial se expresa:

$$G(t) = \frac{L(t) e^{-t}}{(1-\eta)^2 Q_0(t) t^2} + \frac{\eta^2}{2(1-\eta)^3} \frac{e^{-t}}{Q_0^2(t) (t+z)}. \quad (4.173)$$

Calculando la transformada inversa de Laplace, Tang y Lu [66] obtienen la función de distribución radial en la forma:

$$x g(x) = \Theta(x-1) [x g_{10}(x) + x g_{11}(x)] + \Theta(x-2) [x g_{20}(x) + x g_{21}(x)], \quad (4.174)$$

donde:

$$x g_{10}(x) = \sum_{i=0}^2 a_{00}(t_i) e^{t_i(x-1)}, \quad (4.175)$$

$$x g_{11}(x) = \frac{\eta^2 (1 - \eta) z^6}{2S^2(-z)} e^{-z(x-1)} + \sum_{i=0}^2 [a_{10}(t_i) + a_{11}(t_i)(x-1)] e^{t_i(x-1)}, \quad (4.176)$$

$$x g_{20}(x) = \sum_{i=0}^2 [b_{00}(t_i) + b_{01}(t_i)(x-2)] e^{t_i(x-2)}, \quad (4.177)$$

$$x g_{21}(x) = -\frac{12\eta^3 (1 - \eta) z^6 L(-z)}{S^3(-z)} e^{-z(x-2)} + \sum_{i=0}^2 [b_{10}(t_i) + b_{11}(t_i)(x-2) + b_{12}(t_i)(x-2)^2] e^{t_i(x-2)}, \quad (4.178)$$

siendo:

$$a_{00}(t) = \frac{tL}{S_1}, \quad (4.179)$$

$$a_{10}(t) = \frac{\eta^2}{2} (1 - \eta) \left[\left(\frac{6t^5}{t+z} - \frac{t^6}{(t+z)^2} \right) \frac{1}{S_1^2} - \frac{S_2}{S_1^3} \frac{t^6}{t+z} \right], \quad (4.180)$$

$$a_{11}(t) = \frac{\eta^2}{2} (1 - \eta) \frac{t^6}{S_1^2(t+z)}, \quad (4.181)$$

$$b_{00}(t) = -\frac{12\eta L}{S_1^2} \left[\left(1 - \frac{tS_2}{S_1} \right) L + 2tL_1 \right], \quad (4.182)$$

$$b_{01}(t) = -\frac{12\eta t L^2}{S_1^2}, \quad (4.183)$$

$$\begin{aligned}
b_{10}(t) = & -6\eta^3(1-\eta) \left[\frac{12L_1 t^5 + 30L t^4}{t+z} - \frac{2L_1 t^6 + 12L t^5}{(t+z)^2} + \frac{2L t^6}{(t+z)^3} \right] \frac{1}{S_1^3} + \\
& + 18\eta^3(1-\eta) \left[\frac{L_1 t^6 + 6L t^5}{t+z} - \frac{L t^6}{(t+z)^2} \right] \frac{S_2}{S_1^4} - 6\eta^3(1-\eta) \frac{L t^6}{t+z} \frac{3S_2^2 - S_1 S_3}{S_1^5},
\end{aligned} \tag{4.184}$$

$$b_{11}(t) = -12\eta^3(1-\eta) \left[\frac{L_1 t^6 + 6L t^5}{t+z} - \frac{L t^6}{(t+z)^2} \right] \frac{1}{S_1^3} + 18\eta^3(1-\eta) \frac{L t^6}{t+z} \frac{S_2}{S_1^4}, \tag{4.185}$$

$$b_{12}(t) = -6\eta^3(1-\eta) \frac{L t^6}{t+z} \frac{1}{S_1^3}, \tag{4.186}$$

donde:

$$L_1 = \frac{\partial L(t)}{\partial t} \quad S_1 = \frac{\partial S(t)}{\partial t} \quad S_2 = \frac{\partial^2 S(t)}{\partial t^2}, \tag{4.187}$$

y los t_i :

$$t_0 = (-2\eta + z_d)/(1-\eta), \tag{4.188}$$

$$t_{1,2} = \left(-2\eta - \frac{1}{2}z_d\right)/(1-\eta) \pm i\sqrt{3}z_s/2(1-\eta). \tag{4.189}$$

Hay que decir que los t_i corresponden a la solución de Percus-Yevick y por lo tanto t_0 coincide con la ecuación (4.54) y $t_1 = B + iC$ y $t_2 = B - iC$ donde B viene dado por (4.55) y C por (4.56).

Reproducimos como recordatorio las ecuaciones (4.57-4.60)

$$z_d = y_+ - y_-, \tag{4.190}$$

$$z_s = y_+ + y_-, \tag{4.191}$$

$$y_{\pm} = (2\eta f)^{\frac{1}{3}} \left[\left(\frac{2\eta^4}{f^2} + 1 \right)^{1/2} \pm 1 \right]^{1/3}, \quad (4.192)$$

$$f = 3 + 3\eta - \eta^2. \quad (4.193)$$

4.6. Comparación de las distintas teorías de la f.d.r de esferas duras con los datos de simulación

Los resultados que proporciona la función de distribución radial así definida en las dos primeras celdas de coordinación son prácticamente indistinguibles de los del método de aproximantes de Padé de Bravo Yuste et al. [59, 60], expuestos en el apartado anterior, tal y como puede verse en la Figura 4.1 para la primera celda de coordinación. Ambas proporcionan excelente concordancia con los datos de simulación [67] y constituyen una mejora apreciable de la solución de PY, especialmente a distancias cortas.

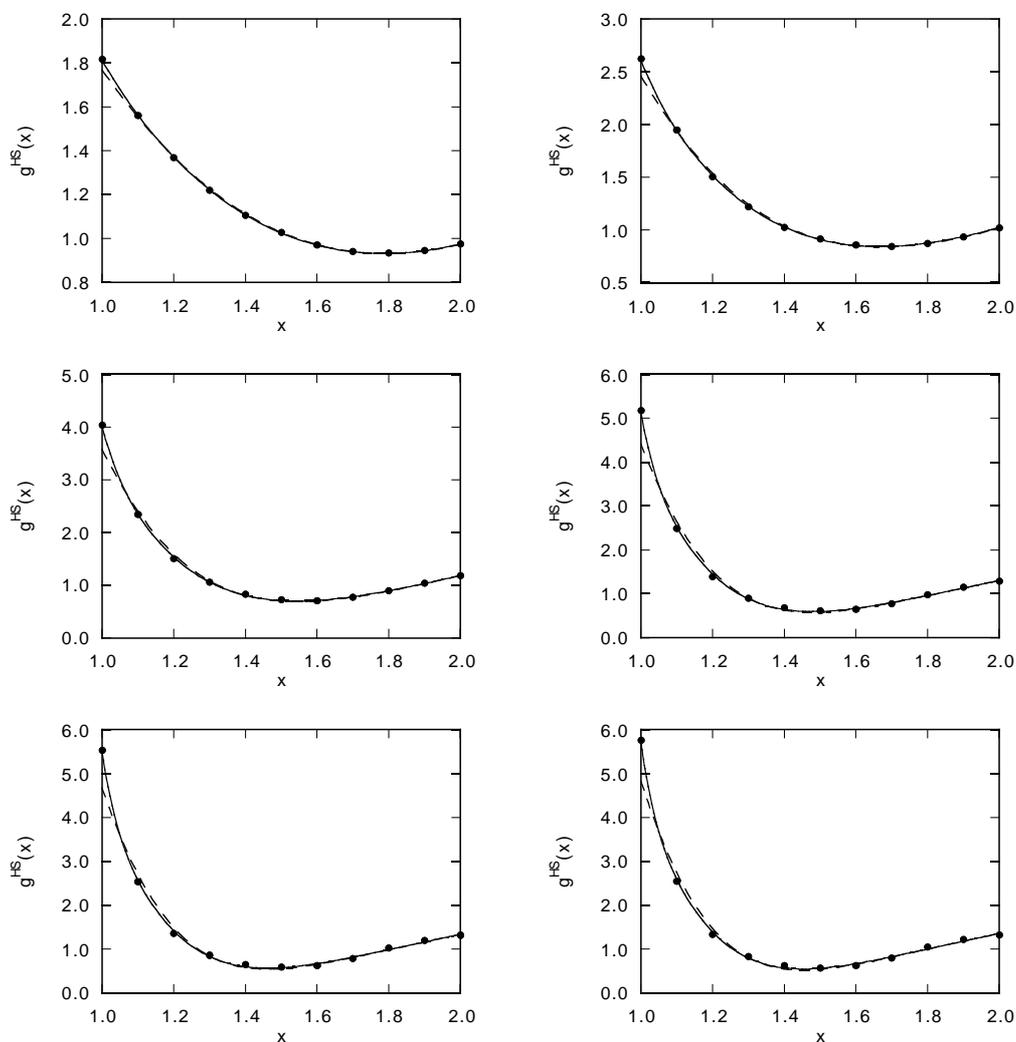


Figura 4.1: Función de distribución radial del fluido de esferas duras $g^{HS}(x)$ en función de la distancia reducida en la primera celda de coordinación ($1 \leq x \leq 2$). Puntos: datos de simulación [67] para densidades reducidas $\rho^* = 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.925$ y 0.94 , respectivamente, de izquierda a derecha y de arriba a abajo. Curva continua: f.d.r. de Bravo Yuste et al.[59, 60] y de Tang y Lu [66], indistinguibles a la escala de la figura. Curva de trazos: expresión de Chang y Sandler [57] de la solución de Percus-Yevick.

Capítulo 5

Teoría de perturbaciones para el fluido de pozo cuadrado de rango variable

5.1. Teoría de Perturbaciones de Barker-Henderson para el fluido de pozo cuadrado

En el Capítulo 3 se han descrito diversas teorías de perturbaciones para fluidos y, entre ellas, las teorías de Barker-Henderson (BH) [34] y de Weeks-Chandler-Andersen (WCA) [26]. En el caso de un fluido con un potencial de pozo cuadrado, definido por la expresión (1.2), la teoría WCA coincide con una teoría de perturbaciones BH de primer orden. Iniciaremos en el presente capítulo el análisis de la teoría de perturbaciones de segundo orden de Barker-Henderson para el fluido de pozo cuadrado.

Tal y como hemos dicho en el Capítulo 3, el punto de partida de esta teoría lo constituyen la ecuación de estado y la f.d.r. del fluido de referencia de esferas duras. Cualquier expresión de la función de distribución radial de esferas duras puede ser usada en el contexto de la teoría de perturbaciones de Barker y Henderson [34] y, en particular, cualquiera de las expresiones analíticas que hemos descrito en el Capítulo 4.

La teoría de BH expresa la energía libre como una serie de potencias del inverso de la temperatura reducida $T^* = kT/\varepsilon$, donde ε es parámetro que da cuenta de la profundi-

dad del pozo del potencial. De acuerdo con la expresión (3.30), truncando el desarrollo perturbativo en el término de segundo orden, la energía libre se expresa:

$$\frac{F}{NkT} = \frac{F_0}{NkT} + \frac{F_1}{NkT} \frac{1}{T^*} + \frac{F_2}{NkT} \frac{1}{T^{*2}}, \quad (5.1)$$

donde el subíndice “0” hace referencia al fluido de referencia de esferas duras. Para un fluido de pozo cuadrado de profundidad ε y rango λ , resulta conveniente definir el número de coordinación N_c dado por la ecuación (2.9) que escribiremos aquí en la forma:

$$N_c = 24\eta \int_1^\lambda g(x) x^2 dx, \quad (5.2)$$

que representa el número medio de moléculas que se encuentran dentro del pozo de potencial de una molécula.

Entonces, de acuerdo con la expresión (3.46):

$$\frac{F_1}{NkT} = -\frac{1}{2}N_c, \quad (5.3)$$

y, en la llamada *aproximación de compresibilidad macroscópica* (m.c.), definida por la expresión (3.47):

$$\frac{F_2}{NkT} = -\frac{kT}{\sigma^3} \frac{3}{2\pi} \left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_0 N_c, \quad (5.4)$$

mientras que, en la *aproximación de compresibilidad local* (l.c.), según la expresión (3.48):

$$\frac{F_2}{NkT} = -\frac{kT}{\sigma^3} \frac{3\eta}{2\pi} \left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_0 \frac{\partial N_c}{\partial \eta}. \quad (5.5)$$

El factor de compresibilidad o ecuación de estado puede obtenerse a partir de (5.1) en la forma:

$$\frac{pV}{NkT} = \left(\frac{pV}{NkT} \right)_0 + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\frac{F}{NkT} - \frac{F_0}{NkT} \right] =$$

$$= \left(\frac{pV}{NkT} \right)_0 + \frac{p_1 V}{NkT} \frac{1}{T^*} + \frac{p_2 V}{NkT} \frac{1}{T^{*2}}, \quad (5.6)$$

y, teniendo en cuenta las expresiones (5.1) y (5.3):

$$\frac{p_1 V}{NkT} = -\frac{\eta}{2} \frac{\partial N_c}{\partial \eta}, \quad (5.7)$$

y si utilizamos la (5.4), obtenemos:

$$\frac{p_2 V}{NkT} = -\frac{kT}{\sigma^3} \frac{3}{2\pi} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_0 N_c \right], \quad (5.8)$$

mientras que si empleamos la (5.5):

$$\frac{p_2 V}{NkT} = -\frac{kT}{\sigma^3} \frac{3}{2\pi} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \left[\eta \left(\frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_0 \frac{\partial N_c}{\partial \eta} \right]. \quad (5.9)$$

La energía interna es:

$$\frac{U}{NkT} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{NkT} \right) = \frac{U_0}{NkT} + \frac{U_1}{NkT} \frac{1}{T^*} + \frac{U_2}{NkT} \frac{1}{T^{*2}}, \quad (5.10)$$

con

$$\frac{U_1}{NkT} = \frac{F_1}{NkT}, \quad (5.11)$$

y

$$\frac{U_2}{NkT} = \frac{2F_2}{NkT}. \quad (5.12)$$

Finalmente, el calor específico a volumen constante:

$$\frac{C_V^E}{Nk} = -\frac{2}{T^{*2}} \frac{F_2}{NkT}. \quad (5.13)$$

Para el factor de compresibilidad $(pV/NkT)_0$ del fluido de referencia se puede utilizar la ecuación de Carnahan-Starling [23], dada por la expresión (4.74), o el aproximante de Padé [64], dado por la expresión (4.119). Para determinar $(\partial \eta / \partial p)_0$ se puede usar también cualquiera de las dos ecuaciones, pues ambas tienen una precisión similar.

5.2. El número de coordinación del fluido de referencia

Las expresiones desarrolladas en el apartado anterior, en última instancia dependen del número de coordinación del fluido de esferas duras, más bien que de la f.d.r. propiamente dicha. Así pues, resulta conveniente contrastar la precisión de las teorías para la f.d.r. del fluido de esferas duras vistas en el Capítulo 4 en la predicción de dicho número de coordinación. A tal fin, hemos procedido en primer lugar a obtener mediante simulación por MC el número de coordinación del fluido de esferas duras, para diversas distancias, correspondientes a los rangos del potencial del fluido de pozo cuadrado que deseamos estudiar, así como la f.d.r. del fluido de esferas duras. El procedimiento de simulación es análogo al descrito en el Capítulo 2, en relación con la simulación del fluido de pozo cuadrado, pero con una temperatura infinita, en cuyo caso el fluido de pozo cuadrado se reduce al de esferas duras.

Los resultados del número de coordinación se indican en la Tabla 5.1, mientras que los de la f.d.r. por ser más extensos se incluyen en el Apéndice B, junto a una comparación de dichos datos con los ya existentes en la literatura. En las Figuras 5.1-5.3 se comparan los datos correspondientes a varios rangos de potencial con los resultados que proporcionan las mencionadas teorías. En el caso de la teoría de PY, Chang y Sandler [57] proporcionan una expresión explícita de dicho número de coordinación. En el caso de la f.d.r. que proporciona el método desarrollado por Bravo Yuste et al. [59, 60], hemos obtenido que el número de coordinación puede expresarse de forma análoga:

$$N_c^{HS} = 24\eta(I_1 + I_2 + I_3 + I_4), \quad (5.14)$$

con:

$$I_1 = a_1 \frac{(1 - t_1 + e^{(\lambda-1)t_1}(\lambda t_1 - 1))}{t_1^2}, \quad (5.15)$$

$$I_2 = a_2 \frac{(1 - t_2 + e^{(\lambda-1)t_2}(\lambda t_2 - 1))}{t_2^2}, \quad (5.16)$$

$$I_3 = a_3 \frac{a^2(1-a) - b^2(1+a)}{(a^2 + b^2)^2} + a_3 \frac{e^{(\lambda-1)a} ((b^2 - a^2 + a(a^2 + b^2)\lambda) \cos(b(\lambda-1)) + (-2ab + b(a^2 + b^2)\lambda) \text{sen}(b(\lambda-1)))}{(a^2 + b^2)^2}, \quad (5.17)$$

$$I_4 = a_4 \frac{(a-2)ab + b^3}{(a^2 + b^2)^2} + a_4 \frac{e^{(\lambda-1)a} ((2ab - b(a^2 + b^2)\lambda) \cos(b(\lambda-1)) + (b^2 - a^2 + a(a^2 + b^2)\lambda) \text{sen}(b(\lambda-1)))}{(a^2 + b^2)^2}. \quad (5.18)$$

En el caso de la f.d.r. obtenida por Tang y Lu [66] no damos la expresión explícita del número de coordinación por la razón que veremos enseguida.

Puede comprobarse en las Figuras 5.1-5.3 que el número de coordinación calculado es poco sensible a la precisión de la f.d.r. empleada, excepto para rangos pequeños. En estas circunstancias, hemos elegido la f.d.r. que proporciona el método desarrollado por Bravo Yuste et al. [59, 60] en la forma analítica que hemos desarrollado, dada por la expresión (4.126). Para la ecuación de estado hemos tomado la ecuación de Carnahan-Starling (4.74), dado que su precisión es prácticamente idéntica a la del aproximante de Padé (4.119), excepto por lo que se refiere al desarrollo del virial, en el cual no estamos interesados por ahora. Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la teoría de perturbaciones de BH se analizan en el siguiente apartado.

Tabla 5.1: Número de coordinación del fluido de esferas duras para diversos rangos λ calculado por Monte Carlo.

	λ									
ρ^*	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
0.10	0.16	0.34	0.55	0.79	1.07	1.38	1.72	2.11	2.54	3.01
0.20	0.36	0.76	1.21	1.72	2.28	2.90	3.59	4.36	5.20	6.14
0.30	0.61	1.27	2.00	2.78	3.63	4.56	5.57	6.69	7.93	9.32
0.40	0.93	1.90	2.91	3.98	5.10	6.30	7.61	9.05	10.66	12.49
0.50	1.34	2.66	3.97	5.29	6.64	8.07	9.62	11.34	13.31	15.60
0.60	1.87	3.57	5.16	6.69	8.22	9.81	11.55	13.53	15.86	18.67
0.70	2.54	4.64	6.46	8.12	9.74	11.43	13.32	15.55	18.32	21.76
0.80	3.40	5.87	7.83	9.53	11.15	12.87	14.88	17.43	20.77	25.03
0.90	4.49	7.25	9.21	10.82	12.35	14.05	16.21	19.24	23.42	28.68

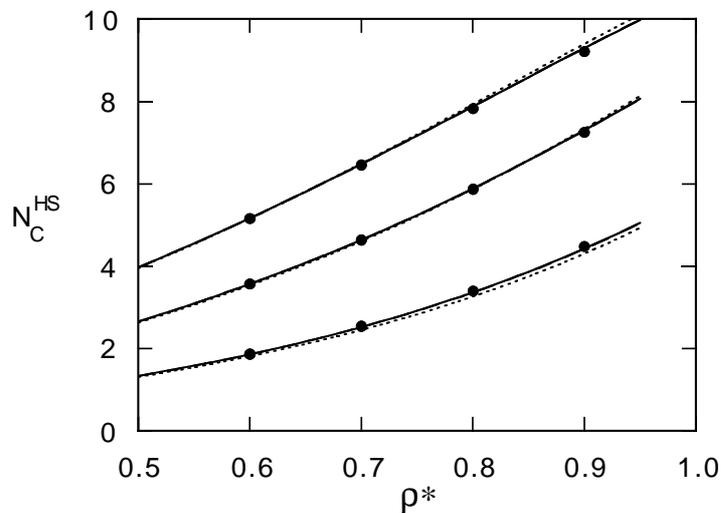
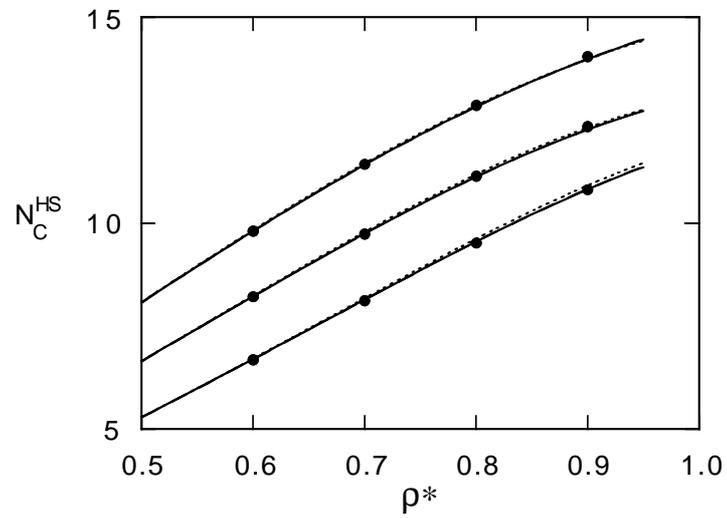
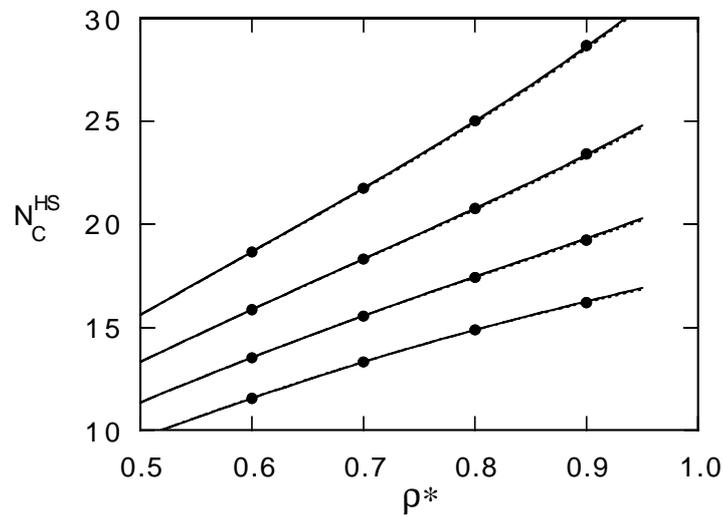


Figura 5.1: Número de coordinación de un fluido de esferas duras en función de la densidad reducida para $\lambda = 1.1, 1.2,$ y $1.3,$ respectivamente, de abajo hacia arriba. Puntos: datos de simulación. Curva continua: calculado a partir de la f.d.r. de Bravo Yuste et al.[59, 60] o la de Tang y Lu [66], indistinguibles a la escala de la figura. Curva de trazos: expresión de Chang y Sandler [57] obtenida a partir de la teoría de Percus-Yevick.

Figura 5.2: Como en la Figura 5.1 para $\lambda = 1.4, 1.5, \text{ y } 1.6$.Figura 5.3: Como en la Figura 5.1 para $\lambda = 1.7, 1.8, 1.9, \text{ y } 2.0$.

5.3. Simplificación de la expresión del número de coordinación de esferas duras

Uno de los problemas en la aplicación de las teorías de perturbaciones, es la dificultad de cálculo de los términos perturbativos que involucren la derivada de la función de distribución radial (o del número de coordinación) con respecto a la densidad, ρ . Es por ello que en muchas ocasiones se busca expresar la función de distribución radial o el número de coordinación de esferas duras en una forma analítica lo más sencilla posible. Por ello, generalmente se utiliza la expresión correspondiente a la aproximación de Percus-Yevick o incluso a parametrizaciones puramente empíricas, en vez de recurrir a expresiones más precisas como la que proporciona la teoría de Bravo Yuste et al.. Por tanto, si queremos utilizar esta última teoría, resulta conveniente tratar de simplificar su cálculo. Para ello, resumiremos aquí un procedimiento propuesto por Tang y Lu [68] que resulta muy útil en este contexto.

Dichos autores, definen una transformada de Laplace de una función cualquiera $f(x)$:

$$F^L(s) = \int_1^{\infty} x f(x) e^{-sx} dx, \quad (5.19)$$

entonces, utilizando la transformada de Hilbert para dividir $F^L(t)$ en dos partes, una de las cuales se encuentra dentro del rango $[1, \lambda]$, se verifica que la integral finita de esa función presenta la siguiente solución:

$$\int_1^{\lambda} f(x) x^2 dx = - \left. \frac{dF^L(s)}{ds} \right|_{s=0} + Res \left[F^L(s) \frac{\lambda s - 1}{s^2} e^{\lambda s} \right], \quad (5.20)$$

donde Res representa la suma de los residuos producidos por las singularidades de la función $F^L(s)$. Esta ecuación es aplicable a cualquier función de la cual conozcamos su transformada de Laplace.

Por lo tanto vamos a poder utilizar (5.20) para calcular el número de coordinación del fluido de esferas duras. Centraremos el estudio, en las expresiones de la f.d.r. de Bravo Yuste et al., que siendo la más precisa es bastante más complicada que la solución de

Percus-Yevick y por lo tanto, para su utilización práctica, es más conveniente una simplificación.

Así, en la primera celda de coordinación, la f.d.r. de esferas duras de Bravo Yuste et al.:

$$x g(x) = f_0(x - 1) H(x - 1), \tag{5.21}$$

y su transformada de Laplace:

$$\mathcal{L} [f_0(x - 1) H(x - 1)] = t F(t) e^{-t}, \tag{5.22}$$

siendo

$$F(t) = -\frac{1}{12\eta} \frac{L(t)}{S(t)}, \tag{5.23}$$

todo ello en la nomenclatura de Bravo Yuste et al. tal como se recoge en el Apartado 4.4. Por lo tanto, podemos aplicar las ecuaciones (5.19) y (5.20) a nuestro problema sin más que traducir:

$$f(x) = g(x),$$

$$F^L(s) = sF(s)e^{-s} = -\frac{s}{12\eta} \frac{L(s)}{S(s)} e^{-s}.$$

Es preciso hacer notar que en las definiciones de $L(t)$ y $S(t)$, Bravo Yuste et al. dejan fuera el factor -12η , mientras que la mayoría de los autores lo introducen en $L(t)$. Lo primero nos resulta particularmente conveniente a la hora de calcular el número de coordinación de esferas duras.

Aplicando el procedimiento de Tang y Lu, resulta:

$$\int_1^\lambda g(x)x^2 dx = -\frac{d}{ds} \left[-\frac{s}{12\eta} \frac{L(s)}{S(s)} e^{-s} \right] \Big|_{s=0} + Res \left[-\frac{s}{12\eta} \frac{L(s)}{S(s)} e^{-s} \frac{\lambda s - 1}{s^2} e^{\lambda s} \right] =$$

$$= \frac{1}{12\eta} + Res \left[-\frac{1}{12\eta} \frac{L(s)}{S(s)} \frac{\lambda s - 1}{s} e^{(\lambda-1)s} \right], \quad (5.24)$$

donde el residuo de una función en un polo de orden n viene dado por:

$$R_n = \frac{1}{(n-1)!} \lim_{s \rightarrow t} \left\{ \frac{d^{n-1}}{ds^{n-1}} [(s-t)^n f(s)] \right\}. \quad (5.25)$$

En la teoría de Bravo Yuste et al. la función $S(t)$ tiene 4 raíces, en los t_i , que producen singularidad. En (5.24) los residuos resultan de orden 1 si $x \leq 2$ y por lo tanto:

$$N_c = 2 - 2 \sum_{i=1}^4 \frac{L(t_i) (\lambda t_i - 1)}{S'(t_i) t_i} e^{(\lambda-1)t_i}. \quad (5.26)$$

Aquí se puede ver una de las primeras ventajas del método propuesto, si comparamos esta expresión con la expresión que resulta de integrar de forma explícita la f.d.r. y que se recoge en el Capítulo 5 vemos que reescribiendo la ecuación (5.14):

$$N_c = 24\eta \sum_{i=1}^4 \frac{1}{12\eta} \frac{L(t_i) t_i}{S'(t_i)} \frac{1 - t_i + e^{(\lambda-1)t_i} (\lambda t_i - 1)}{t_i^2}. \quad (5.27)$$

Se observa que para que ambas expresiones den el mismo resultado, se debe cumplir que:

$$-2 \sum_{i=1}^4 \frac{L(t_i)}{S'(t_i)} \frac{1 - t_i}{t_i} = 2, \quad (5.28)$$

lo cuál es cierto. Con lo cual ya se ha conseguido simplificar la expresión del número de coordinación de esferas duras.

Resulta evidente que la expresión (5.26) es considerablemente más sencilla que la (5.27). Pero la simplificación principal, en su utilización en el contexto de las teorías de perturbaciones, se produce al calcular las derivadas del número de coordinación con respecto a la fracción de empaquetamiento. Ya que lo que realmente simplifica las expresiones es la posibilidad de derivar con respecto a la fracción de empaquetamiento antes de calcular los residuos, por lo tanto se evita el tener que derivar los t_i con respecto a la fracción de empaquetamiento, es decir:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial N_c}{\partial \eta} &= \frac{\partial}{\partial \eta} \left[2 - 2 \operatorname{Res} \left[\frac{L(s)}{S(s)} \frac{\lambda s - 1}{s} e^{(\lambda-1)s} \right] \right] = \\
 &= -2 \operatorname{Res} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{L(s)}{S(s)} \right) \frac{\lambda s - 1}{s} e^{(\lambda-1)s} \right] = \\
 &= -2 \operatorname{Res} \left[\left[\frac{Lr(s)S(s) - L(s)Sr(s)}{S^2(s)} \right] \frac{\lambda s - 1}{s} e^{(\lambda-1)s} \right], \quad (5.29)
 \end{aligned}$$

donde $Lr(s) = \partial L(s)/\partial \eta$ y $Sr(s) = \partial S(s)/\partial \eta$. Ahora los residuos son de orden 2 y por lo tanto denominando:

$$A(s) = (Lr(s)S(s) - L(s)Sr(s)) \frac{\lambda s - 1}{s}, \quad (5.30)$$

y $A'(s) = \partial A(s)/\partial s$, obtenemos la siguiente expresión para la derivada del N_c con respecto a la fracción de empaquetamiento

$$\frac{\partial N_c}{\partial \eta} = -2 \sum_{i=1}^4 \left[\frac{A'(t_i) + (\lambda - 1)A(t_i)}{S'^2(t_i)} - \frac{S''(t_i)A(t_i)}{S'^3(t_i)} \right] e^{(\lambda-1)t_i}. \quad (5.31)$$

La ventaja, además de la simplificación que supone, reside en que no es necesario conocer la dependencia de los t_i con la densidad (expresiones que son conocidas), ni calcular su derivada. Por lo tanto, la resolución exacta de forma numérica resulta mucho más sencilla y rápida que el procedimiento clásico.

De forma similar se puede obtener la derivada segunda del número de coordinación con respecto a la densidad:

$$\frac{\partial^2 N_c}{\partial \eta^2} = -2 \operatorname{Res} \left[\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} \left[\frac{L(s)}{S(s)} \right] \frac{\lambda s - 1}{s} e^{(\lambda-1)s} \right]. \quad (5.32)$$

Entonces definiendo una función auxiliar:

$$B(s) = \left(Lrr(s)S^2(s) - L(s)Srr(s)S(s) - 2Lr(s)Sr(s) + 2L(s)Sr^2(s) \right) \frac{\lambda s - 1}{s} e^{(\lambda-1)s}, \quad (5.33)$$

donde con la nomenclatura propuesta $Lrr(s) = \partial^2 L(s)/\partial\eta^2$ y $Srr(s) = \partial^2 S(s)/\partial\eta^2$. Realizando las derivadas $B'(s) = \partial B(s)/\partial s$ y $B''(s) = \partial^2 B(s)/\partial s^2$, llegamos al siguiente resultado:

$$\frac{\partial^2 N_c}{\partial\eta^2} = - \sum_{i=1}^4 \frac{B''(t_i)S'^2(t_i) - 3B'(t_i)S''(t_i)S'(t_i) - B(t_i)S'''(t_i)S'(t_i) + 3B(t_i)S''^2(t_i)}{S'^5(t_i)} \quad (5.34)$$

5.4. Resultados de la teoría de perturbaciones de segundo orden de Barker-Henderson para fluidos con potencial de pozo cuadrado.

De la comparación con nuestros datos de simulación, listados en el Capítulo 2, los cuales concuerdan con los de otros autores [11, 13, 32, 12] en aquellos casos en que se dispone de estos últimos tal como se muestra en el Apéndice C, podemos decir que el factor de compresibilidad o ecuación de estado determinado a partir de las ecuaciones (5.6)-(5.8) o (5.9) se encuentra en buena concordancia con dichos datos, tal como puede verse en las Figuras 5.4-5.13, excepto quizás para densidades altas a temperaturas extremadamente bajas, cuando los valores de Z son próximos a cero.

La energía interna de exceso calculada según las ecuaciones (5.10)-(5.12) como función de la densidad reducida se representa en las Figuras 5.14-5.23. Puede observarse que la teoría de perturbaciones subestima, en valor absoluto, considerablemente los datos de simulación y que el error es tanto mayor cuanto menor es la temperatura. Como consecuencia, la dependencia de la energía interna de exceso con la temperatura es demasiado pequeña. Esta dependencia viene determinada por la contribución de segundo orden a la energía libre, lo que parece indicar que la teoría de perturbaciones de BH no permite obtener con precisión dicha contribución. Analizaremos en un capítulo posterior este aspecto con más detalle. Además, se observa que las aproximaciones de compresibilidad local (l.c.) y de compresibilidad macroscópica (m.c.), proporcionan prácticamente los mismos resultados.

Como consecuencia de ello, los resultados que se obtienen para el calor específico de exceso, dado por $C_V^E = (\partial U^E / \partial T)_V$, mediante la teoría de BH tampoco son satisfactorios, como puede comprobarse en las Figuras 5.26-5.29.

En la Figura 5.30 se comparan los resultados de la teoría de perturbaciones de segundo orden en la aproximación de la compresibilidad local para el equilibrio de fases correspondiente a diferentes rangos de potencial con los datos de simulación existentes en la bibliografía [15, 16, 18]. Puede observarse que a bajas temperaturas las predicciones teóricas son bastante correctas pero la concordancia entre teoría y simulación empeora a medida que nos aproximamos al punto crítico. De hecho, la teoría de perturbaciones predice una temperatura crítica excesivamente alta y la discrepancia es tanto mayor cuanto menor es el rango de potencial.

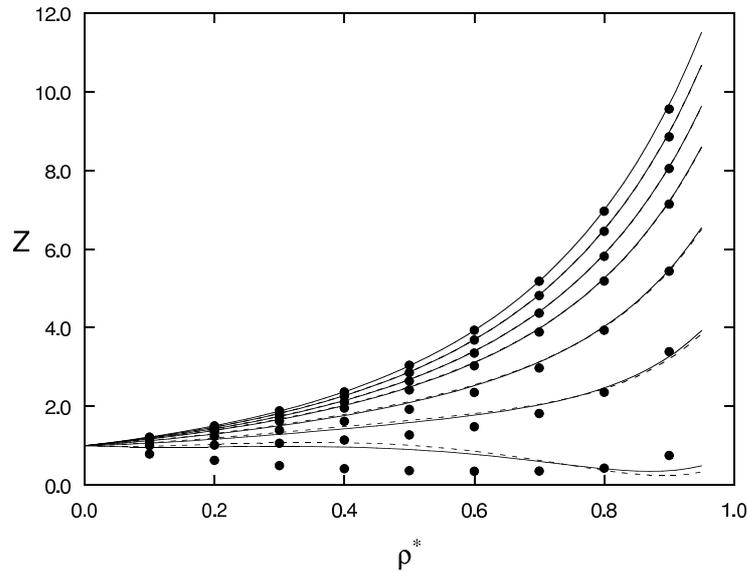


Figura 5.4: Factor de compresibilidad $Z = pV/NkT$ para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$. Puntos: datos de simulación. Curva continua: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación de compresibilidad local (l.c.) y en la aproximación de compresibilidad macroscópica (m.c.), indistinguibles una de otra a la escala de la figura. Curva de trazos: serie perturbativa resumada. En la mayor parte de los casos las curvas de este último tipo son también indistinguibles a la escala de la figura de las correspondientes a las aproximaciones l.c. y m.c.. Las curvas corresponden a las isothermas $T^* = 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2, 3$ y 5 , respectivamente, de abajo hacia arriba.

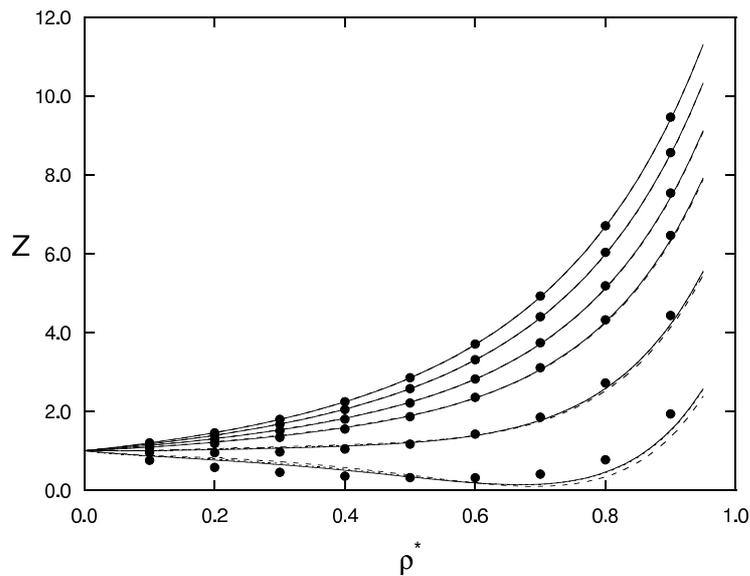


Figura 5.5: Como en la Figura 5.4 para $\lambda = 1.2$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 0.7$.

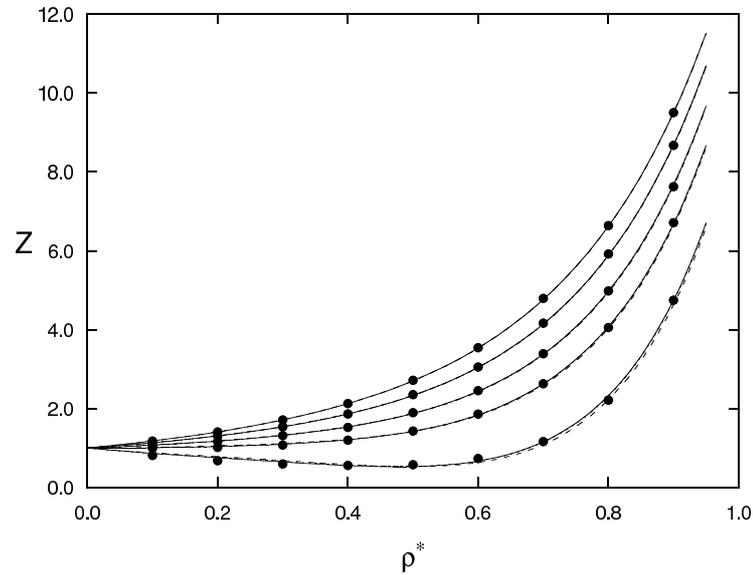


Figura 5.6: Como en la Figura 5.4 para $\lambda = 1.3$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.0$.

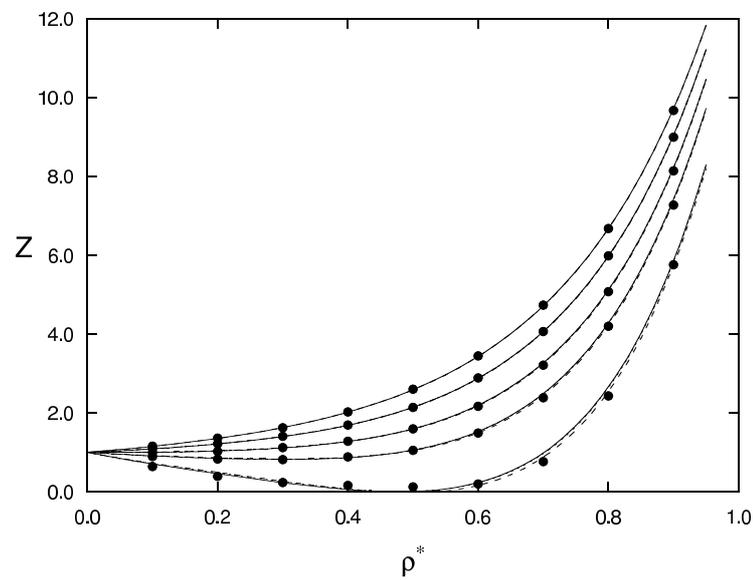


Figura 5.7: Como en la Figura 5.4 para $\lambda = 1.4$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.0$.

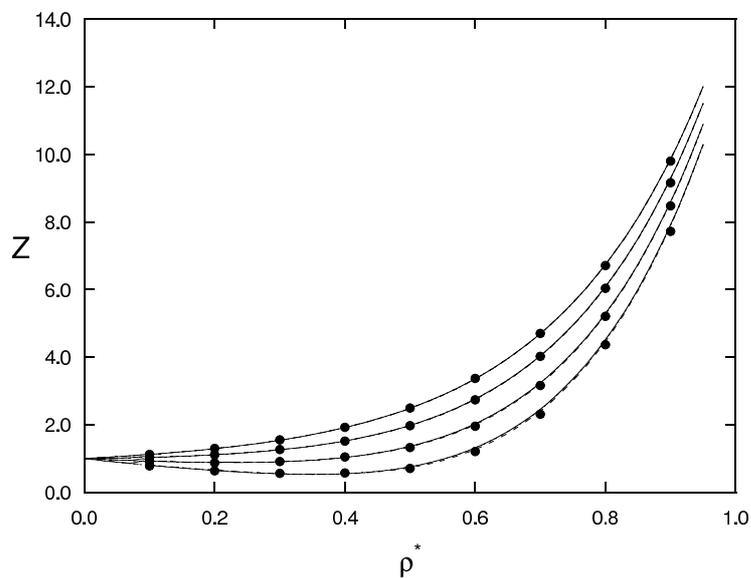


Figura 5.8: Como en la Figura 5.4 para $\lambda = 1.5$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.5$.

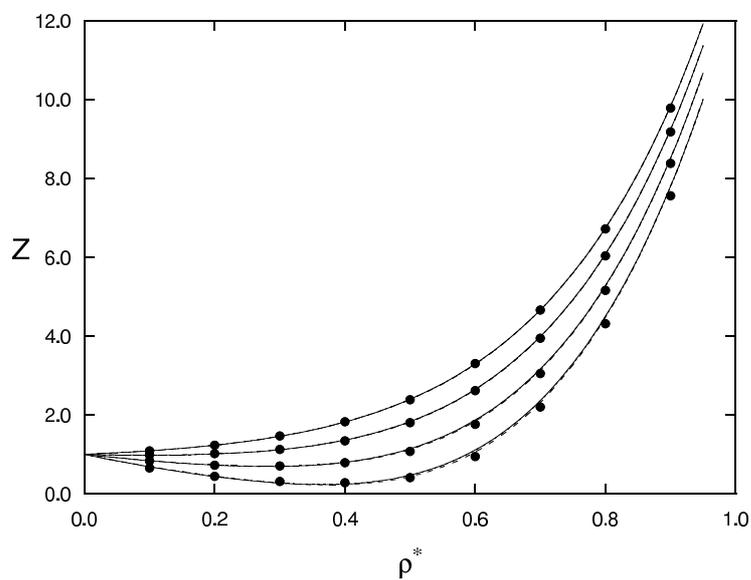


Figura 5.9: Como en la Figura 5.4 para $\lambda = 1.6$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.5$.

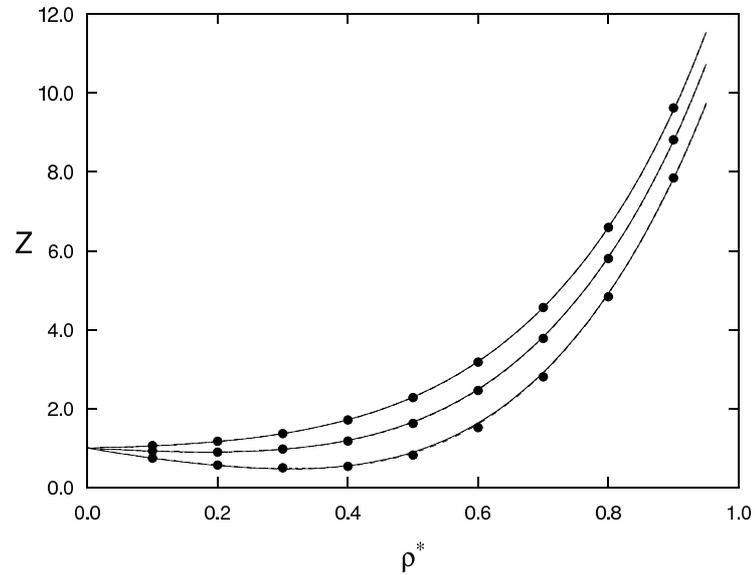


Figura 5.10: Como en la Figura 5.4 para $\lambda = 1.7$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 2.0$.

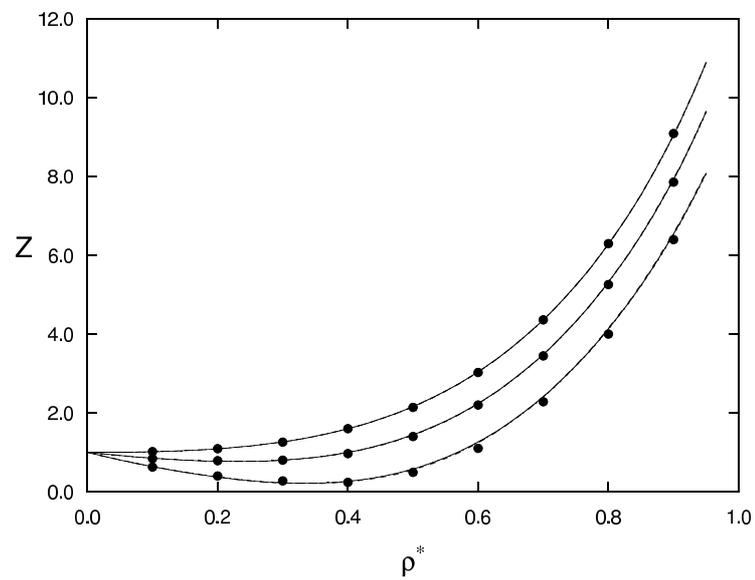


Figura 5.11: Como en la Figura 5.4 para $\lambda = 1.8$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 2.0$.

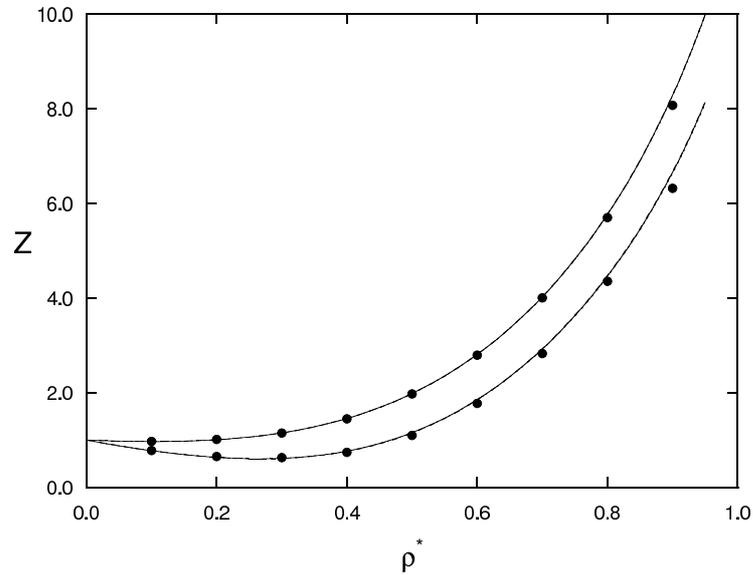


Figura 5.12: Como en la Figura 5.4 para $\lambda = 1.9$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 3.0$.

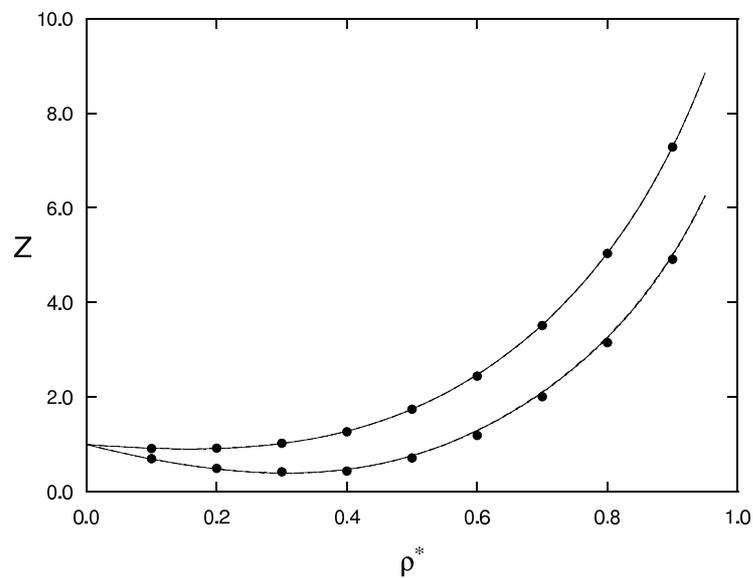


Figura 5.13: Como en la Figura 5.4 para $\lambda = 2.0$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 3.0$.

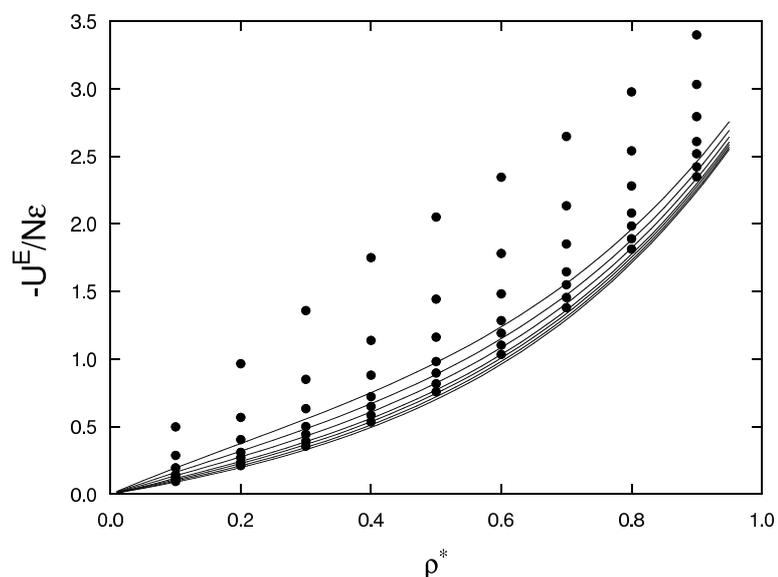


Figura 5.14: Energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\varepsilon$, para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$. Puntos: datos de simulación para las temperaturas reducidas $T^* = 0.5, 0.7, 1$ y 1.5 , respectivamente, de arriba a abajo. Curvas de continuas: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación de compresibilidad macroscópica (m.c.).

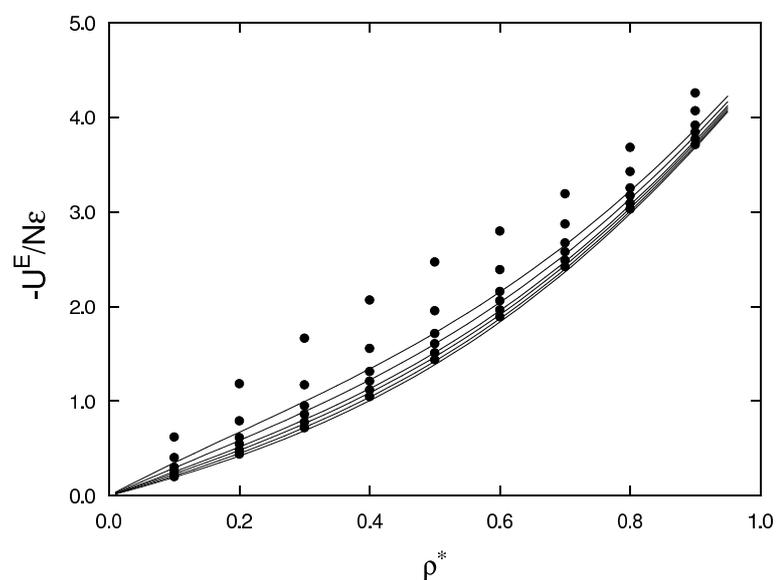


Figura 5.15: Como en la Figura 5.14 para $\lambda = 1.2$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 0.7$.

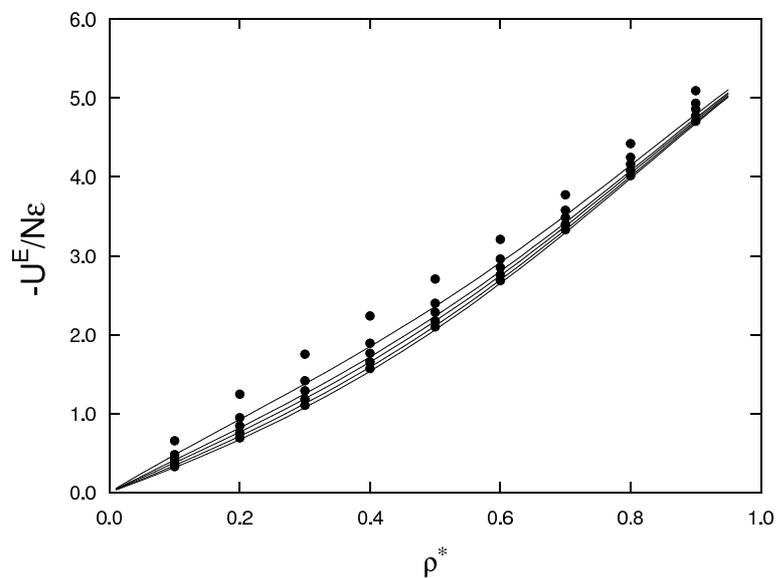


Figura 5.16: Como en la Figura 5.14 para $\lambda = 1.3$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.0$.

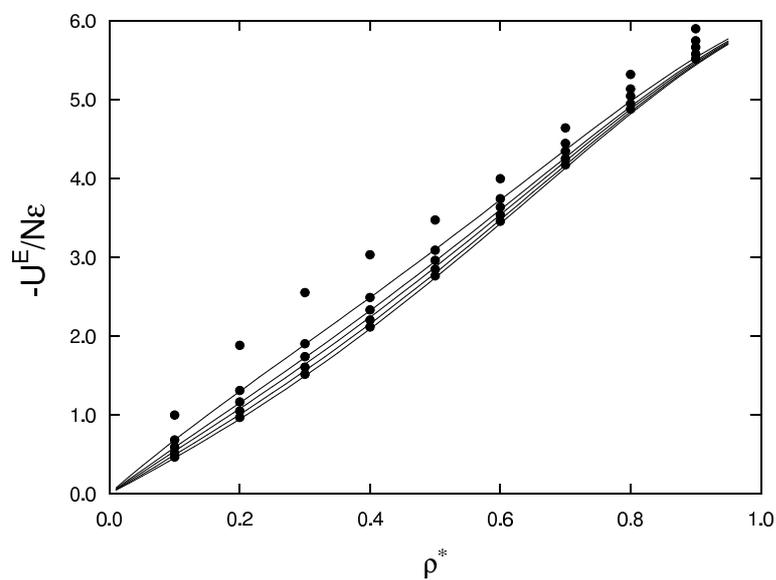


Figura 5.17: Como en la Figura 5.14 para $\lambda = 1.4$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.0$.

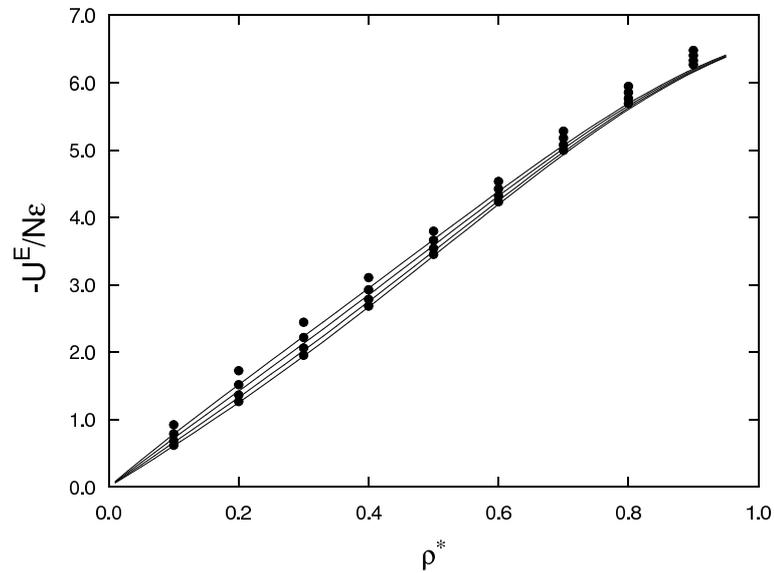


Figura 5.18: Como en la Figura 5.14 para $\lambda = 1.5$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.5$.

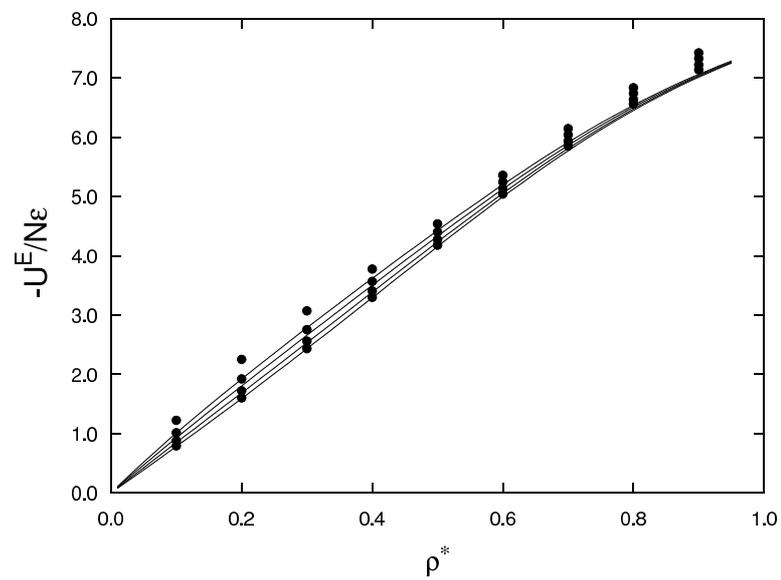


Figura 5.19: Como en la Figura 5.14 para $\lambda = 1.6$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.5$.

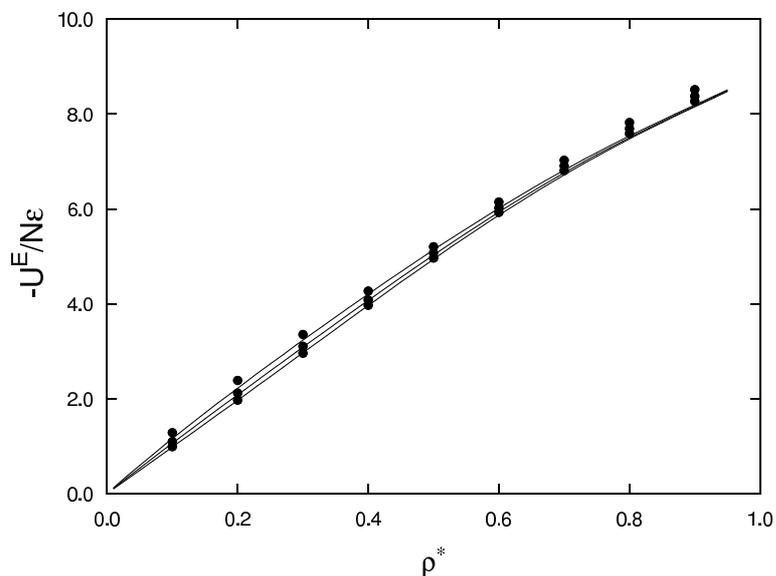


Figura 5.20: Como en la Figura 5.14 para $\lambda = 1.7$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 2.0$.

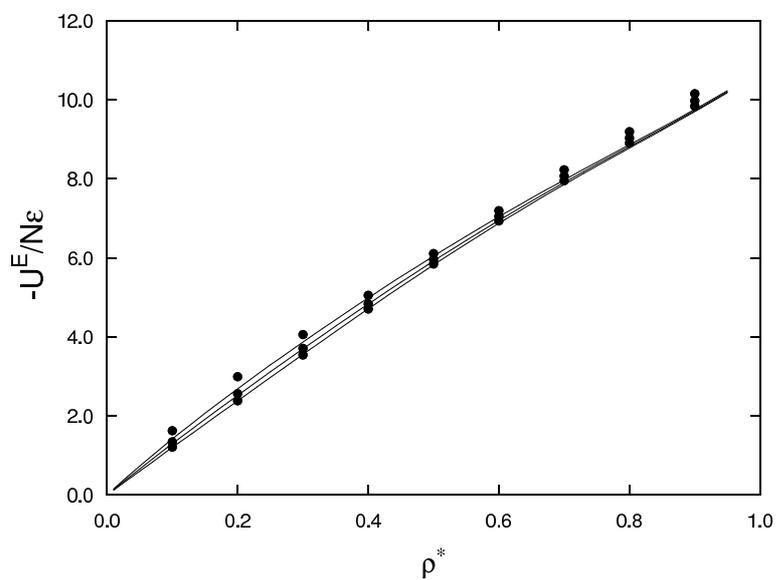


Figura 5.21: Como en la Figura 5.14 para $\lambda = 1.8$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 2.0$.

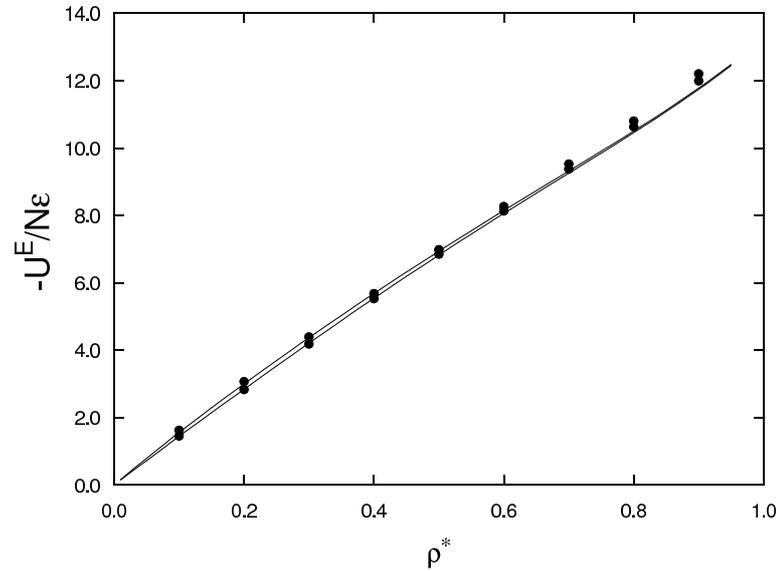


Figura 5.22: Como en la Figura 5.14 para $\lambda = 1.9$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 3.0$.

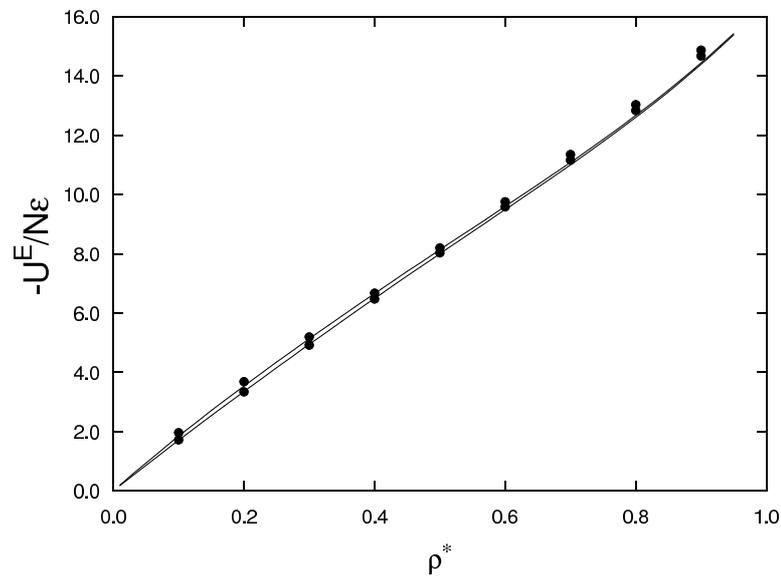


Figura 5.23: Como en la Figura 5.14 para $\lambda = 2.0$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 3.0$.

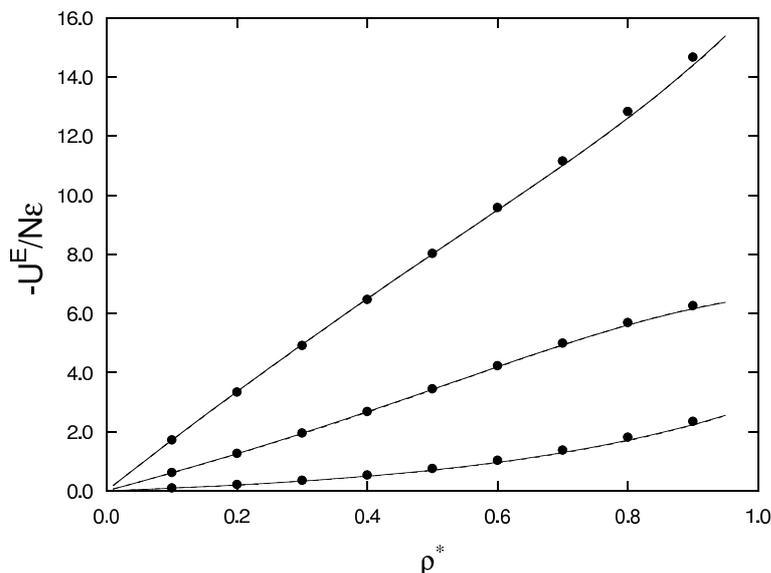


Figura 5.24: Energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\varepsilon$, para fluidos de pozo cuadrado de rangos $\lambda = 2, 1.5$ y 1.1 , respectivamente de arriba hacia abajo, a la temperatura reducida $T^* = 5$. Puntos: datos de simulación. Curvas de trazos: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación de compresibilidad macroscópica (m.c.). Curvas continuas: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación de compresibilidad local (l.c.). Los dos tipos de curvas son prácticamente indistinguibles entre sí a la escala de la figura.

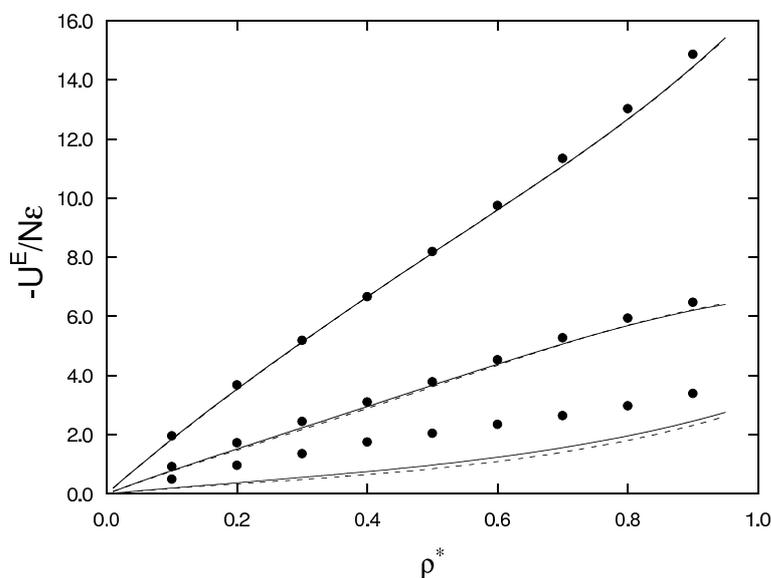


Figura 5.25: Energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\varepsilon$, para fluidos de pozo cuadrado de rango variable. Puntos: datos de simulación para $\lambda = 2$ y $T^* = 3$, para $\lambda = 1.5$ y $T^* = 1.5$ y para $\lambda = 1.1$ y $T^* = 0.5$, respectivamente, de arriba a abajo. Curvas de trazos: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación de compresibilidad macroscópica (m.c.). Curvas continuas: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación de compresibilidad local (l.c.). Los dos tipos de curvas son prácticamente indistinguibles entre sí a la escala de la figura.

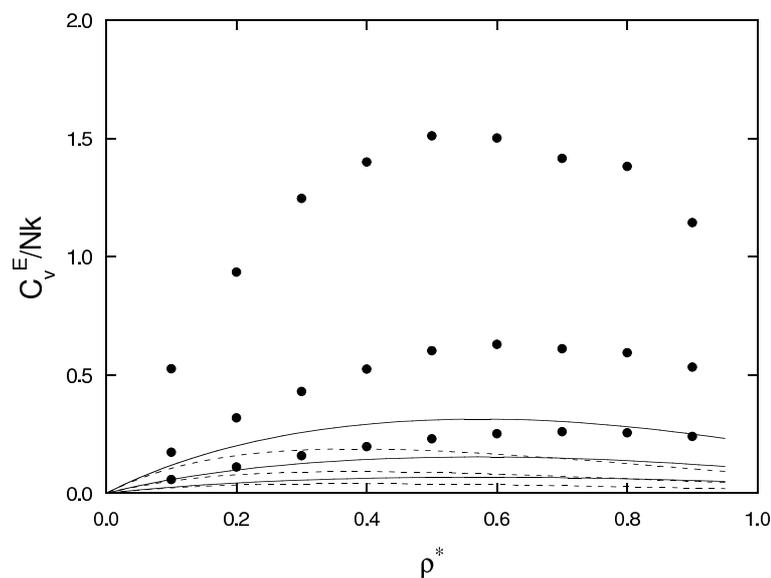


Figura 5.26: Calor específico de exceso, C_V^E/Nk , para fluidos de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$, en función de la densidad reducida ρ^* . Puntos: datos de simulación para las temperaturas $T^* = 0.7, 1.0$, y 1.5 , respectivamente, de arriba hacia abajo. Curvas de trazos: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación de compresibilidad macroscópica (mc). Curvas continuas: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación de compresibilidad local (l.c.).

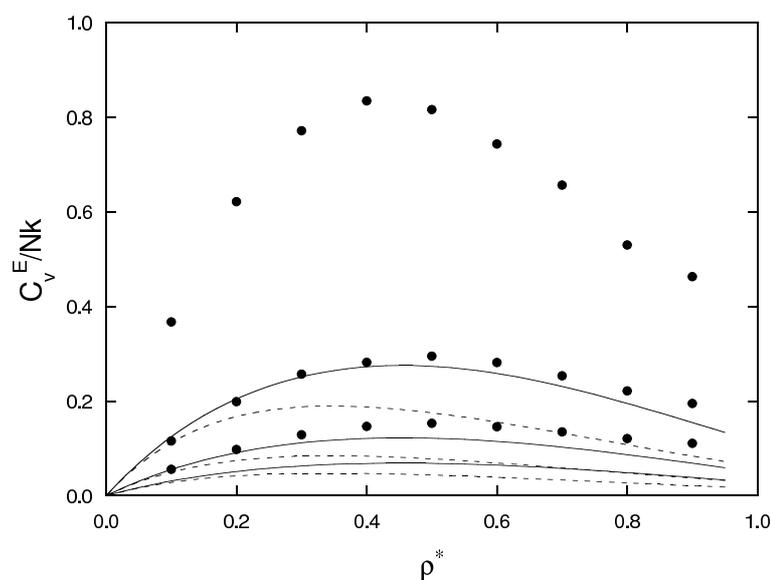


Figura 5.27: Como en la Figura 5.26 para $\lambda = 1.2$ y las temperaturas $T^* = 1.0, 1.5$, y 2.0 .

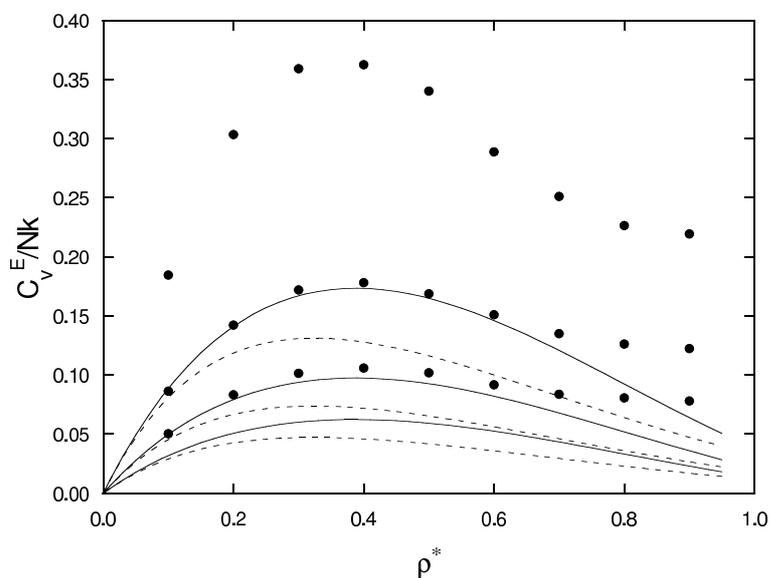


Figura 5.28: Como en la Figura 5.26 para $\lambda = 1.3$ y las temperaturas $T^* = 1.5, 2.0$, y 2.5 .

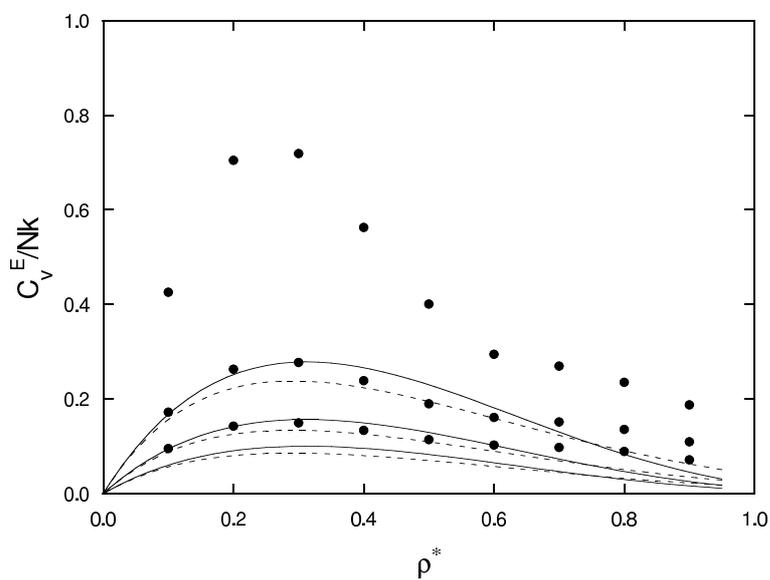


Figura 5.29: Como en la Figura 5.26 para $\lambda = 1.5$ y las temperaturas $T^* = 1.5, 2.0$, y 2.5 .

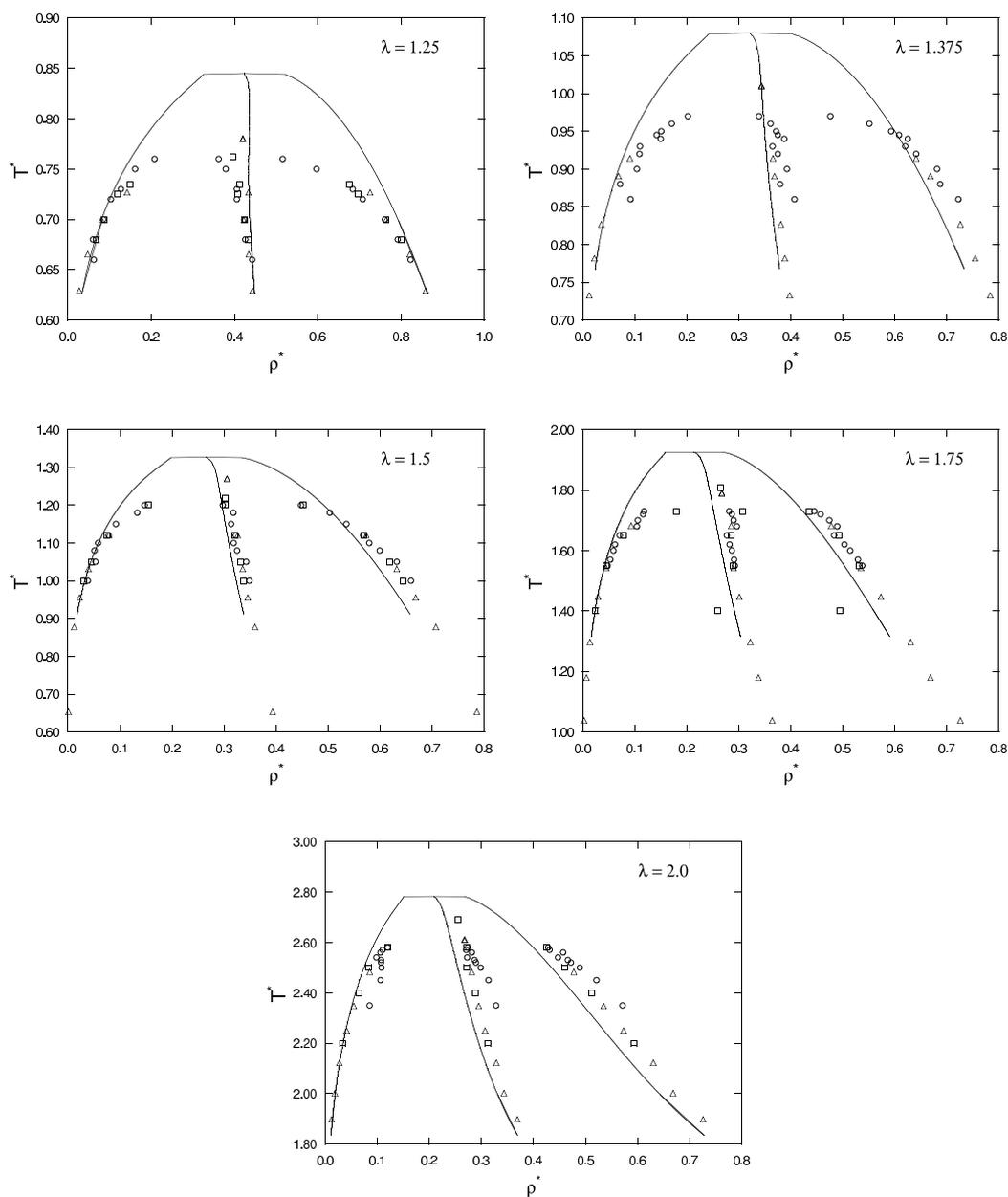


Figura 5.30: Densidades de coexistencia y ley de diámetros rectilíneos para diferentes rangos de potencial. Línea continua: predicción de la teoría de perturbaciones de segundo orden en la aproximación local. Datos de simulación: círculos [15], triángulos [16], cuadrados [18].

5.5. Inclusión de los términos perturbativos de orden superior

En el apartado anterior, hemos visto que, aunque en general la teoría de perturbaciones de segundo orden de Barker-Henderson proporciona resultados para el factor de compresibilidad $Z = pV/NkT$ que están en excelente concordancia con los datos de simulación, para valores muy bajos de λ a temperaturas bajas aparecen discrepancias notables. Una posible explicación es que en tales circunstancias la serie perturbativa converge lentamente, de manera que es preciso considerar términos perturbativos de orden superior al segundo. Al objeto de comprobar si éste es el caso, hemos procedido a aplicar la teoría de perturbaciones resumada, vista en el Capítulo 3, al cálculo del factor de compresibilidad Z , según la expresión (3.57). Los resultados aparecen también en las Figuras 5.4-5.13. Como puede verse, las curvas así obtenidas son prácticamente indistinguibles de las correspondientes a la teoría de perturbaciones de segundo orden de Barker-Henderson. En consecuencia, la razón de la discrepancia observada es otra. Podemos pensar en dos posibilidades: o bien la teoría de perturbaciones es en sí misma inadecuada para valores bajos de λ y temperaturas bajas, o bien las aproximaciones utilizadas para el término perturbativo de segundo orden, y eventualmente los de orden superior, son inadecuadas en tales circunstancias. Dedicaremos los dos próximos capítulos a analizar ambas posibilidades.

Capítulo 6

Simulación por Monte Carlo de los términos perturbativos

6.1. Introducción

En el capítulo anterior, se han puesto de manifiesto algunas discrepancias entre los valores calculados para las propiedades termodinámicas de fluidos de pozo cuadrado mediante la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson y los correspondientes datos de simulación. En el presente capítulo, deseamos analizar hasta qué punto tales discrepancias son inherentes al tratamiento perturbativo en sí, independientemente de la teoría utilizada, y hasta qué punto son atribuibles al tratamiento específico de los términos perturbativos en la teoría de Barker-Henderson.

A tal fin, procederemos a obtener mediante simulación por MC los primeros términos perturbativos de la función de distribución radial y de las funciones termodinámicas. Sumando la serie perturbativa truncada así obtenida, compararemos los resultados con los datos de simulación obtenidos previamente, los cuales se muestran en el Capítulo 2 y en la ref. [19].

En primer lugar, examinaremos el fundamento teórico del cálculo mediante simulación de los términos perturbativos. A continuación describiremos en detalle las simulaciones realizadas y presentaremos los resultados obtenidos. Finalmente compararemos

los resultados que proporciona el método de perturbaciones basado en la simulación de los términos perturbativos, que denominaremos MC-P, con los datos de simulación de MC convencionales, y discutiremos los resultados.

6.2. Términos perturbativos de orden cero y de primer orden de la función de distribución radial

El procedimiento de cálculo de los dos primeros términos perturbativos de la función de distribución radial en el desarrollo en serie de potencias de $\beta\varepsilon$, ha sido desarrollado por Smith et al. [69] (véase también la ref. [29]).

Consideremos un potencial de interacción por pares que pueda expresarse como suma de dos contribuciones, en la forma:

$$u(r) = u_0(r) + \varepsilon u_1^*(r), \quad (6.1)$$

donde $u_0(r)$ es el potencial de esferas duras y $u_1^*(r)$ la contribución perturbativa. Potenciales de esta forma son todos los potenciales con núcleo duro esférico y, en particular, el de pozo cuadrado.

Para un potencial de este tipo, podemos expresar la función de distribución radial como un desarrollo en serie perturbativo en la forma:

$$g(r) = \sum_{n=0}^{\infty} (\beta\varepsilon)^n g_n(r), \quad (6.2)$$

donde $g_0(r)$ es la f.d.r. del fluido de esferas duras y:

$$g_n(r) = \frac{1}{n!} \left[\frac{\partial^n g(r)}{\partial (\beta\varepsilon)^n} \right]_{\beta\varepsilon=0}. \quad (6.3)$$

El término de primer orden se expresa [70]:

$$g_1(12) = -g_0(12) u_1^*(12) - 2\rho \int g_0(123) u_1^*(23) d\vec{r}_3 -$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\rho^2 \int [g_0(1234) - g_0(12)g_0(34)] u_1^*(34) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 + \\
& + \frac{2}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{1}{2}\rho^2 g_0(12) \right] \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\frac{1}{2}\rho^2 \int g_0(34) u_1^*(34) d\vec{r}_4 \right], \quad (6.4)
\end{aligned}$$

donde el subíndice cero representa el fluido de referencia de esferas duras.

La ecuación (6.3) no es apropiada para realizar cálculos numéricos. Una expresión equivalente ha sido desarrollada por Barker et al. [33, 71]. Para ello, dichos autores dividen las distancias intermoleculares en intervalos iguales $(r_0, r_1), \dots, (r_i, r_{i+1}), \dots$. Entonces, si $p(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$ es la probabilidad de que el sistema tenga N_i distancias intermoleculares en el intervalo (r_i, r_{i+1}) para $i = 0, 1, \dots$, tendremos:

$$\langle N_i \rangle = \sum_{N_1, N_2, \dots} N_i p(N_1, \dots, N_i, \dots). \quad (6.5)$$

Si tomamos intervalos lo suficientemente pequeños como para poder considerar el potencial $u(r)$, o lo que es equivalente el potencial perturbativo $u_1(r)$, como constante dentro de cada intervalo (r_i, r_{i+1}) podremos poner:

$$p(N_i, \dots) = \exp(-\beta\Phi)/Q_c, \quad (6.6)$$

donde Q_c es la parte configuracional de la función de partición y $\Phi = \sum_i N_i u(r_i)$ es la energía potencial. Entonces, utilizando (6.1) resulta:

$$\langle N_i \rangle = \sum_{N_1, N_2, \dots} N_i \exp(-\beta\Phi_1) \exp(-\beta\Phi_0)/Q_c, \quad (6.7)$$

donde $\Phi_0 = \sum_i N_i u_0(r_i)$, $\Phi_1 = \sum_i N_i u_1(r_i)$ y ahora $Q_c = Q_c^0 \langle \exp(-\beta\Phi_1) \rangle_0$, siendo Q_c^0 la función de partición configuracional del sistema de referencia. Con esto:

$$\langle N_i \rangle = \sum_{N_1, N_2, \dots} N_i \exp(-\beta\Phi_1) p_0(N_1, \dots) / \langle \exp(-\beta\Phi_1) \rangle_0, \quad (6.8)$$

donde

$$p_0 = \exp(-\beta\Phi_0) / Q_c^0, \quad (6.9)$$

entonces:

$$\langle N_i \rangle = \langle N_i \exp(-\beta\Phi_1) \rangle_0 / \langle \exp(-\beta\Phi_1) \rangle_0. \quad (6.10)$$

Si desarrollamos (6.10) en serie de potencias de $\beta\varepsilon$ hasta el orden 1 se obtiene:

$$\langle N_i \rangle = \langle N_i \rangle_0 - \beta\varepsilon \sum_j \{ \langle N_i N_j \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0 \langle N_j \rangle_0 \} u_1^*(r_j). \quad (6.11)$$

Y la f.d.r. $g(r)$ en una celda i será igual a:

$$g(r_{i+1/2}) = \frac{2 \langle N_i \rangle}{N\rho V_i} = \frac{3 \langle N_i \rangle}{N\rho 2\pi (r_{i+1}^3 - r_i^3)}. \quad (6.12)$$

Entonces, haciendo uso de (6.11) obtenemos las expresiones de los términos perturbativos de orden cero y de primer orden de la función de distribución radial de un fluido con potencial de núcleo duro de simetría esférica:

$$g_0(r_{i+1/2}) = \frac{2 \langle N_i \rangle_0}{N\rho V_i}, \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} g_1(r_{i+1/2}) &= - \frac{2 \sum_j \{ \langle N_i N_j \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0 \langle N_j \rangle_0 \} u_1^*(r_j)}{N\rho V_i} = \\ &= - \frac{3 \sum_j \{ \langle N_i N_j \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0 \langle N_j \rangle_0 \} u_1^*(r_j)}{2\pi N\rho (r_{i+1}^3 - r_i^3)}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Estas expresiones son adecuadas para el cálculo de los términos perturbativos mediante simulación por MC en el sistema de referencia.

6.3. Cálculo por Monte Carlo de los términos perturbativos de las funciones termodinámicas

Los términos perturbativos de primer y segundo orden de la energía libre de un fluido de pozo cuadrado, pueden calcularse mediante simulación por MC [32] utilizando las expresiones (3.31) y (3.32), las cuales reproducimos aquí por conveniencia:

$$\frac{F_1}{NkT} = -2\pi\rho \int_{\sigma}^{\lambda\sigma} g_0(r) r^2 dr = -\frac{\langle M \rangle_0}{N}, \quad (6.15)$$

y:

$$\frac{F_2}{NkT} = -\frac{1}{2N} \langle [M - \langle M \rangle_0]^2 \rangle_0, \quad (6.16)$$

donde $\langle M \rangle_0$ es el número medio de pares en el sistema de referencia separadas por una distancia comprendida entre σ y $\lambda\sigma$.

Alternativamente [69] puede hacerse uso de los términos perturbativos de la f.d.r., a partir de los cuales se puede obtener:

$$\frac{F_n}{NkT} = \frac{2\pi\rho}{n} \int_0^{\infty} u_1^*(r) g_{n-1}(r) r^2 dr \quad ; \quad n \geq 1. \quad (6.17)$$

Los términos perturbativos de la energía interna se obtienen utilizando las relaciones (5.11)-(5.12):

$$\frac{U_1}{NkT} = \frac{F_1}{NkT}, \quad (6.18)$$

y

$$\frac{U_2}{NkT} = \frac{2F_2}{NkT}. \quad (6.19)$$

A su vez, los términos perturbativos de la ecuación de estado, pueden obtenerse a partir de los de la energía libre en la forma:

$$\frac{p_n V}{NkT} = \rho \left[\frac{\partial (F_n/NkT)}{\partial \rho} \right]_T. \quad (6.20)$$

O bien, utilizando el teorema del virial para un fluido de pozo cuadrado en la forma dada por la expresión (2.12), resulta:

$$Z_0 = \frac{p_0 V}{NkT} = 1 + \frac{2}{3} \pi \rho \sigma^3 g_0(\sigma^+), \quad (6.21)$$

y:

$$Z_1 = \frac{p_1 V}{NkT} = \frac{2}{3} \pi \rho \sigma^3 \left\{ g_1(\sigma^+) - \lambda^3 [g_1(\lambda\sigma^-) - g_1(\lambda\sigma^+)] \right\}. \quad (6.22)$$

6.4. Resultados

Las ecuaciones (6.13) y (6.14) permiten relacionar los términos perturbativos de la f.d.r. de un fluido con potencial atractivo de núcleo duro con $\langle N_i \rangle_0$ y $\langle N_i N_j \rangle_0 - \langle N_i \rangle_0 \langle N_j \rangle_0$. Es decir, con el número de pares de partículas del fluido de referencia (esferas duras) a una distancia dada y las fluctuaciones de ese número. Esto permite obtener los términos perturbativos de la f.d.r. de un fluido de pozo cuadrado mediante la simulación de un fluido de esferas duras.

Hemos realizado la simulación de un fluido de esferas duras constituido por $N=512$ partículas por Monte Carlo NVT ya que es el colectivo adecuado para obtener la f.d.r. con precisión. La simulación se ha realizado de manera análoga a la simulación del fluido de pozo cuadrado, en este caso también partimos de una red cristalina y pero ahora dejamos equilibrar el sistema durante 50000 ciclos tras los cuales procedemos a realizar 250000 ciclos de cálculo. La probabilidad de aceptación se ajustó aproximadamente al 50%. Queremos hacer notar el mayor número de ciclos de cálculo que realizamos en esta ocasión, dado que nos interesa obtener con precisión fluctuaciones de una determinada cantidad, lo cual requiere un mayor número de ciclos de cálculo.

Las distancias se midieron entre σ y 4σ donde σ es el diámetro de las esferas. Este rango se dividió en celdas de intervalo $\delta r = 0.02\sigma$. También se probó a dividirlo en

intervalos tales que las celdillas tuvieran igual volumen comprobando que los resultados eran idénticos. Por cuestiones prácticas es preferible utilizar intervalos de anchura igual a utilizar intervalos de volumen igual.

Después de cada ciclo de movimientos, cada uno de los cuales consistente en un intento de movimiento por partícula, se midieron todas las distancias entre pares de partículas del sistema y los resultados se acumularon en un histograma de intervalos, a cada uno de los cuales se asoció el número de distancias correspondientes a dicho intervalo.

Con los valores acumulados al final de la simulación es inmediato obtener mediante (6.13) y (6.14) los términos perturbativos de la f.d.r. de cualquier potencial atractivo de núcleo duro. Nosotros en particular estamos interesados en la obtención de los correspondientes al fluido de pozo cuadrado para rangos de potencial λ entre 1.1 y 2. Los resultados obtenidos para $g_0(r)$ y para $g_1(r)$ para los diferentes rangos de potencial se encuentran en la ref. [72].

A partir de dichos resultados, y utilizando las expresiones (6.15), (6.16), (6.21) y (6.22), se obtienen los resultados de las Tablas 6.1-6.10.

Los resultados obtenidos para $g_0(r)$, están en buena concordancia con los datos correspondientes al fluido de esferas duras obtenidos por otros autores [67]. Los valores obtenidos para $g_1(r)$ para $\lambda=1.5$ también concuerdan satisfactoriamente con los obtenidos por otros autores [69], como puede verse en la Figura 6.1.

También los valores que hemos obtenido por MC-P para F_1 y F_2 son muy similares a los de la referencia [32] para el mismo rango de potencial, aunque los valores que hemos calculado nosotros para F_2 presentan menos dispersión que los de la referencia [32]. Los datos de Z_0 son consistentes con los valores publicados por otros autores [73] para el fluido de referencia de esferas duras. En cambio, los valores que hemos obtenido para Z_1 para un rango $\lambda=1.5$ son considerablemente más bajos que los publicados en la bibliografía [32]. Estos últimos fueron obtenidos extrapolando a temperatura infinita los datos de simulación del fluido de pozo cuadrado, lo que puede conllevar un error considerable. Nuestros resultados se han obtenido a partir de la expresión (6.22).

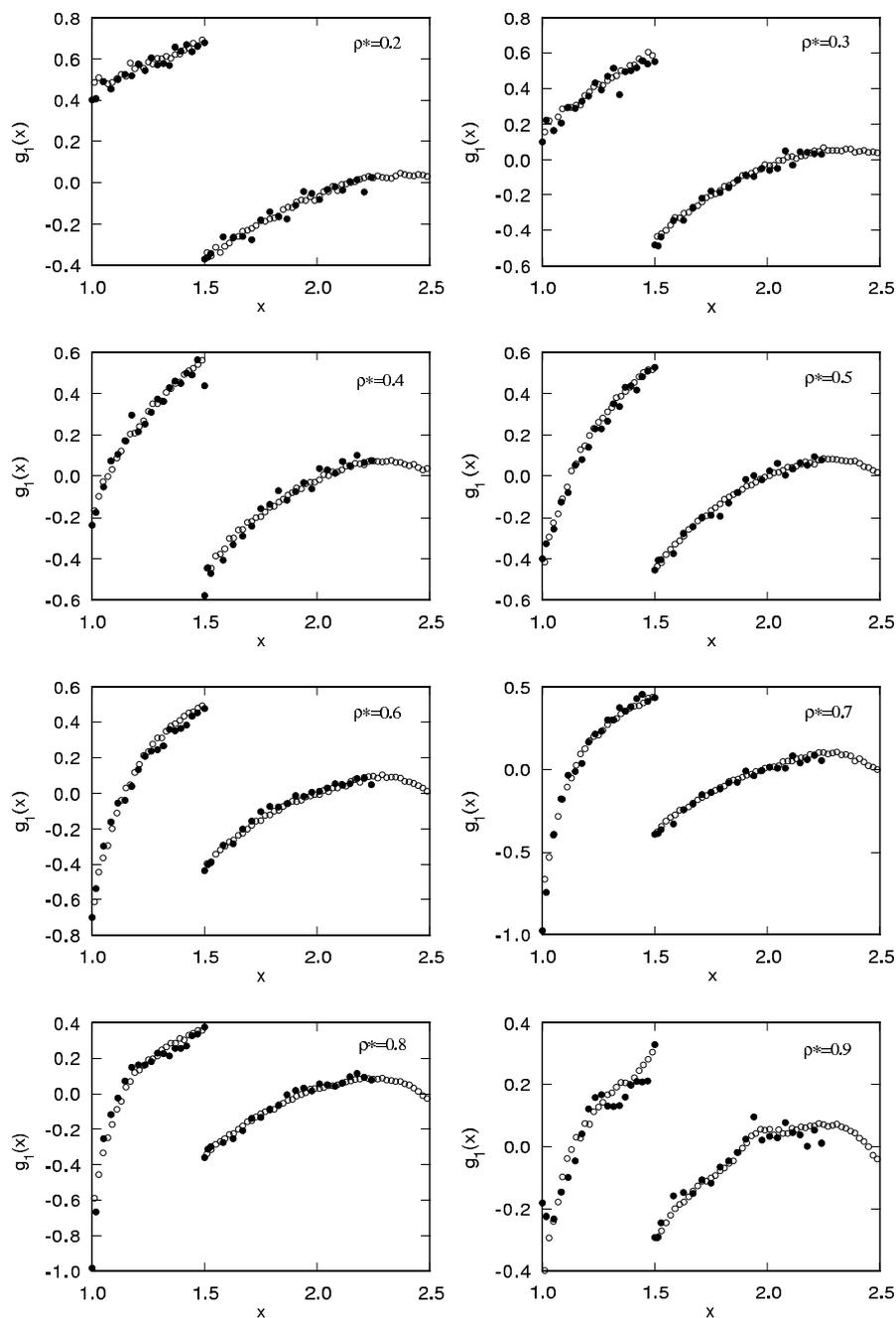


Figura 6.1: Comparación de los datos de simulación para el primer término perturbativo de la f.d.r. del fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ obtenidos en este trabajo (círculos abiertos) con los datos de la bibliografía [69] (círculos negros).

Tabla 6.1: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-0.0851	-0.0783	-0.0365	1.1452	1.0597	1.0464	-0.0551
0.20	1.5542	-0.2235	-0.1780	-0.0769	1.3231	1.1398	1.0941	-0.1631
0.30	1.9687	-0.4216	-0.3046	-0.1191	1.5417	1.1697	1.1171	-0.2659
0.40	2.5239	-0.7325	-0.4666	-0.1633	1.8190	1.2138	1.1341	-0.4347
0.50	3.2748	-1.1704	-0.6733	-0.2049	2.1723	1.1982	1.1329	-0.6070
0.60	4.2988	-1.8084	-0.9373	-0.2420	2.6251	1.1793	1.1484	-0.8188
0.70	5.7300	-2.6779	-1.2742	-0.2694	3.2263	1.0302	1.1249	-1.0215
0.80	7.7655	-3.9049	-1.7030	-0.2806	4.0379	0.7883	1.1051	-1.2381
0.90	10.7248	-5.4117	-2.2455	-0.2761	5.1592	0.4212	1.0684	-1.4051

Tabla 6.2: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.2$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-0.1881	-0.1699	-0.0741	1.1452	0.9698	0.9716	-0.1093
0.20	1.5542	-0.4757	-0.3799	-0.1414	1.3231	0.9346	0.9461	-0.2520
0.30	1.9687	-0.8674	-0.6376	-0.1972	1.5417	0.8520	0.8741	-0.4178
0.40	2.5239	-1.4343	-0.9526	-0.2356	1.8190	0.6782	0.8161	-0.5671
0.50	3.2748	-2.0744	-1.3332	-0.2571	2.1723	0.5102	0.7626	-0.6790
0.60	4.2988	-2.9468	-1.7890	-0.2600	2.6251	0.2283	0.7174	-0.7718
0.70	5.7300	-3.9852	-2.3252	-0.2505	3.2263	-0.0917	0.7201	-0.8000
0.80	7.7655	-5.2015	-2.9430	-0.2294	4.0379	-0.5518	0.7089	-0.7683
0.90	10.7248	-6.4170	-3.6349	-0.2141	5.1592	-0.9955	0.7028	-0.6911

Tabla 6.3: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.3$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-0.3143	-0.2759	-0.1128	1.1452	0.8899	0.9181	-0.1700
0.20	1.5542	-0.7275	-0.6071	-0.1970	1.3231	0.7654	0.8089	-0.3299
0.30	1.9687	-1.2567	-0.9997	-0.2491	1.5417	0.5952	0.7136	-0.4677
0.40	2.5239	-1.9729	-1.4596	-0.2698	1.8190	0.3084	0.6588	-0.5535
0.50	3.2748	-2.8237	-1.9883	-0.2701	2.1723	0.0283	0.6440	-0.5962
0.60	4.2988	-3.7493	-2.5838	-0.2572	2.6251	-0.3397	0.6145	-0.5889
0.70	5.7300	-4.6620	-3.2352	-0.2445	3.2263	-0.6167	0.6128	-0.5539
0.80	7.7655	-5.5472	-3.9236	-0.2417	4.0379	-0.9845	0.5641	-0.4947
0.90	10.7248	-5.9101	-4.6176	-0.2343	5.1592	-1.1770	0.4732	-0.4182

Tabla 6.4: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.4$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-0.4199	-0.3969	-0.1523	1.1452	0.8017	0.8327	-0.1901
0.20	1.5542	-0.9799	-0.8606	-0.2451	1.3231	0.5999	0.7169	-0.3543
0.30	1.9687	-1.6802	-1.3925	-0.2872	1.5417	0.3568	0.6427	-0.4619
0.40	2.5239	-2.5387	-1.9914	-0.2917	1.8190	0.0120	0.6028	-0.5059
0.50	3.2748	-3.4253	-2.6492	-0.2835	2.1723	-0.3049	0.5685	-0.5124
0.60	4.2988	-4.2933	-3.3500	-0.2772	2.6251	-0.5899	0.5542	-0.4759
0.70	5.7300	-4.9808	-4.0688	-0.2749	3.2263	-0.8102	0.5141	-0.4287
0.80	7.7655	-5.4038	-4.7731	-0.2727	4.0379	-0.9409	0.4322	-0.4002
0.90	10.7248	-5.2817	-5.4201	-0.2501	5.1592	-0.9163	0.3459	-0.3413

Tabla 6.5: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-0.5705	-0.5343	-0.1935	1.1452	0.7434	0.8202	-0.2072
0.20	1.5542	-1.2688	-1.1423	-0.2921	1.3231	0.4851	0.6975	-0.3437
0.30	1.9687	-2.0999	-1.8191	-0.3219	1.5417	0.1787	0.6069	-0.4363
0.40	2.5239	-3.0553	-2.5545	-0.3172	1.8190	-0.1781	0.5684	-0.4594
0.50	3.2748	-3.8798	-3.3292	-0.3088	2.1723	-0.4523	0.5173	-0.4465
0.60	4.2988	-4.7045	-4.1166	-0.3091	2.6251	-0.6858	0.4971	-0.4090
0.70	5.7300	-5.2110	-4.8816	-0.3073	3.2263	-0.7301	0.4425	-0.3943
0.80	7.7655	-5.1752	-5.5852	-0.2829	4.0379	-0.6579	0.3644	-0.3559
0.90	10.7248	-4.7183	-6.1849	-0.2446	5.1592	-0.4168	0.3158	-0.3024

Tabla 6.6: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.6$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-0.7313	-0.6889	-0.2381	1.1452	0.6991	0.7974	-0.2257
0.20	1.5542	-1.6091	-1.4544	-0.3366	1.3231	0.3821	0.6559	-0.3752
0.30	1.9687	-2.5912	-2.2837	-0.3566	1.5417	0.0614	0.5908	-0.4310
0.40	2.5239	-3.5404	-3.1570	-0.3479	1.8190	-0.2663	0.5451	-0.4217
0.50	3.2748	-4.5046	-4.0461	-0.3423	2.1723	-0.4553	0.5111	-0.4280
0.60	4.2988	-5.1221	-4.9157	-0.3387	2.6251	-0.5289	0.4615	-0.4045
0.70	5.7300	-5.4260	-5.7283	-0.3373	3.2263	-0.4881	0.4229	-0.3615
0.80	7.7655	-5.2443	-6.4451	-0.3125	4.0379	-0.2214	0.3986	-0.3115
0.90	10.7248	-4.7243	-7.0332	-0.2989	5.1592	0.1896	0.4001	-0.2581

Tabla 6.7: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.7$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-0.9058	-0.8621	-0.2845	1.1452	0.6558	0.7746	-0.2392
0.20	1.5542	-1.9287	-1.7999	-0.3832	1.3231	0.3174	0.6316	-0.3702
0.30	1.9687	-3.0165	-2.7923	-0.3947	1.5417	0.0005	0.5645	-0.4128
0.40	2.5239	-4.0462	-3.8109	-0.3877	1.8190	-0.2517	0.5284	-0.4034
0.50	3.2748	-4.9462	-4.8215	-0.3776	2.1723	-0.3054	0.4948	-0.4044
0.60	4.2988	-5.5628	-5.7861	-0.3738	2.6251	-0.2685	0.4602	-0.3861
0.70	5.7300	-5.7609	-6.6719	-0.3806	3.2263	-0.0710	0.4319	-0.3534
0.80	7.7655	-5.7877	-7.4511	-0.3842	4.0379	0.3537	0.4433	-0.3318
0.90	10.7248	-5.5660	-8.1158	-0.4059	5.1592	0.8264	0.4384	-0.3308

Tabla 6.8: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.8$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-1.1056	-1.0552	-0.3335	1.1452	0.6228	0.7558	-0.2561
0.20	1.5542	-2.3116	-2.1824	-0.4339	1.3231	0.2679	0.6271	-0.3651
0.30	1.9687	-3.5138	-3.3526	-0.4368	1.5417	0.0380	0.5508	-0.4147
0.40	2.5239	-4.7090	-4.5316	-0.4298	1.8190	-0.1764	0.5242	-0.4093
0.50	3.2748	-5.5184	-5.6838	-0.4215	2.1723	-0.0810	0.4937	-0.3960
0.60	4.2988	-6.2743	-6.7763	-0.4256	2.6251	0.1398	0.4863	-0.3938
0.70	5.7300	-6.6124	-7.7911	-0.4401	3.2263	0.4042	0.4737	-0.3690
0.80	7.7655	-7.2644	-8.7301	-0.4551	4.0379	0.8710	0.4995	-0.3932
0.90	10.7248	-8.7179	-9.6405	-0.4918	5.1592	1.2195	0.5680	-0.4341

Tabla 6.9: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.9$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-1.3139	-1.2700	-0.3878	1.1452	0.6023	0.7585	-0.2439
0.20	1.5542	-2.7048	-2.6064	-0.4898	1.3231	0.2859	0.6258	-0.3573
0.30	1.9687	-4.1214	-3.9749	-0.4852	1.5417	0.0968	0.5689	-0.4015
0.40	2.5239	-5.4611	-5.3390	-0.4789	1.8190	0.0232	0.5270	-0.4267
0.50	3.2748	-6.4061	-6.6684	-0.4787	2.1723	0.2358	0.5186	-0.4076
0.60	4.2988	-7.4898	-7.9443	-0.4909	2.6251	0.4806	0.5254	-0.4137
0.70	5.7300	-8.7077	-9.1750	-0.5357	3.2263	0.7818	0.5708	-0.4091
0.80	7.7655	-10.2808	-10.4052	-0.5830	4.0379	1.0820	0.6232	-0.4292
0.90	10.7248	-12.9625	-11.7391	-0.6745	5.1592	1.0019	0.6875	-0.4611

Tabla 6.10: Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 2.0$.

ρ^*	Z_0	Z_1	F_1/NkT	F_2/NkT	$g_0(\sigma^+)$	$g_1(\sigma^+)$	$g_1(\lambda\sigma^-)$	$g_1(\lambda\sigma^+)$
0.10	1.2399	-1.5924	-1.5082	-0.4477	1.1452	0.5950	0.7627	-0.2620
0.20	1.5542	-3.0870	-3.0776	-0.5519	1.3231	0.3619	0.6139	-0.3526
0.30	1.9687	-4.8103	-4.6715	-0.5425	1.5417	0.2295	0.5736	-0.4121
0.40	2.5239	-6.3386	-6.2570	-0.5411	1.8190	0.2633	0.5606	-0.4181
0.50	3.2748	-7.7594	-7.8158	-0.5530	2.1723	0.5572	0.5697	-0.4262
0.60	4.2988	-9.1529	-9.3504	-0.5984	2.6251	0.8538	0.5949	-0.4222
0.70	5.7300	-10.8885	-10.9002	-0.6730	3.2263	1.1728	0.6289	-0.4461
0.80	7.7655	-14.0066	-12.5422	-0.7581	4.0379	1.1599	0.6797	-0.5102
0.90	10.7248	-18.2924	-14.3776	-0.7951	5.1592	0.8065	0.6746	-0.6393

6.5. Comparación de la teoría de perturbaciones obtenida mediante Monte Carlo con los datos de simulación para el fluido de pozo cuadrado

Tal como mencionamos en la Introducción, en el presente apartado se comparan los resultados de la teoría de perturbaciones MC-P, basada en la simulación por MC de los términos perturbativos, con los datos de simulación obtenidos en la forma indicada en el Capítulo 2 y listados en ese capítulo y en la ref. [19].

6.5.1. La función de distribución radial

Los resultados de la teoría de perturbaciones MC-P para la función de distribución radial se muestran en las Figuras 6.2-6.10 para diversos valores del rango λ y, para cada uno de ellos, para diversos valores de la densidad reducida ρ^* . De la observación de dichas figuras se desprenden las siguientes conclusiones.

1) Para distancias reducidas $x > \lambda$, la f.d.r. obtenida mediante MC-P está en excelente concordancia con la f.d.r. obtenida mediante MC para todos los valores del rango λ del potencial y a todas las temperaturas y densidades consideradas.

2) Para distancias reducidas $1 \leq x \leq \lambda$, la concordancia entre ambos tipos de simulaciones es buena para densidades y temperaturas moderadas o altas para todos los rangos λ de potencial considerados, pero las discrepancias se acentúan a medida que disminuyen la temperatura, la densidad y el rango de potencial.

Debemos concluir, por tanto, que a temperaturas, densidades y rangos de potencial bajos, la serie perturbativa para la f.d.r. converge lentamente, tanto más lentamente cuanto más bajas sean las magnitudes mencionadas y ello al margen de las aproximaciones teóricas realizadas, por lo que una teoría de perturbaciones de segundo orden resultará insuficiente en tales circunstancias.

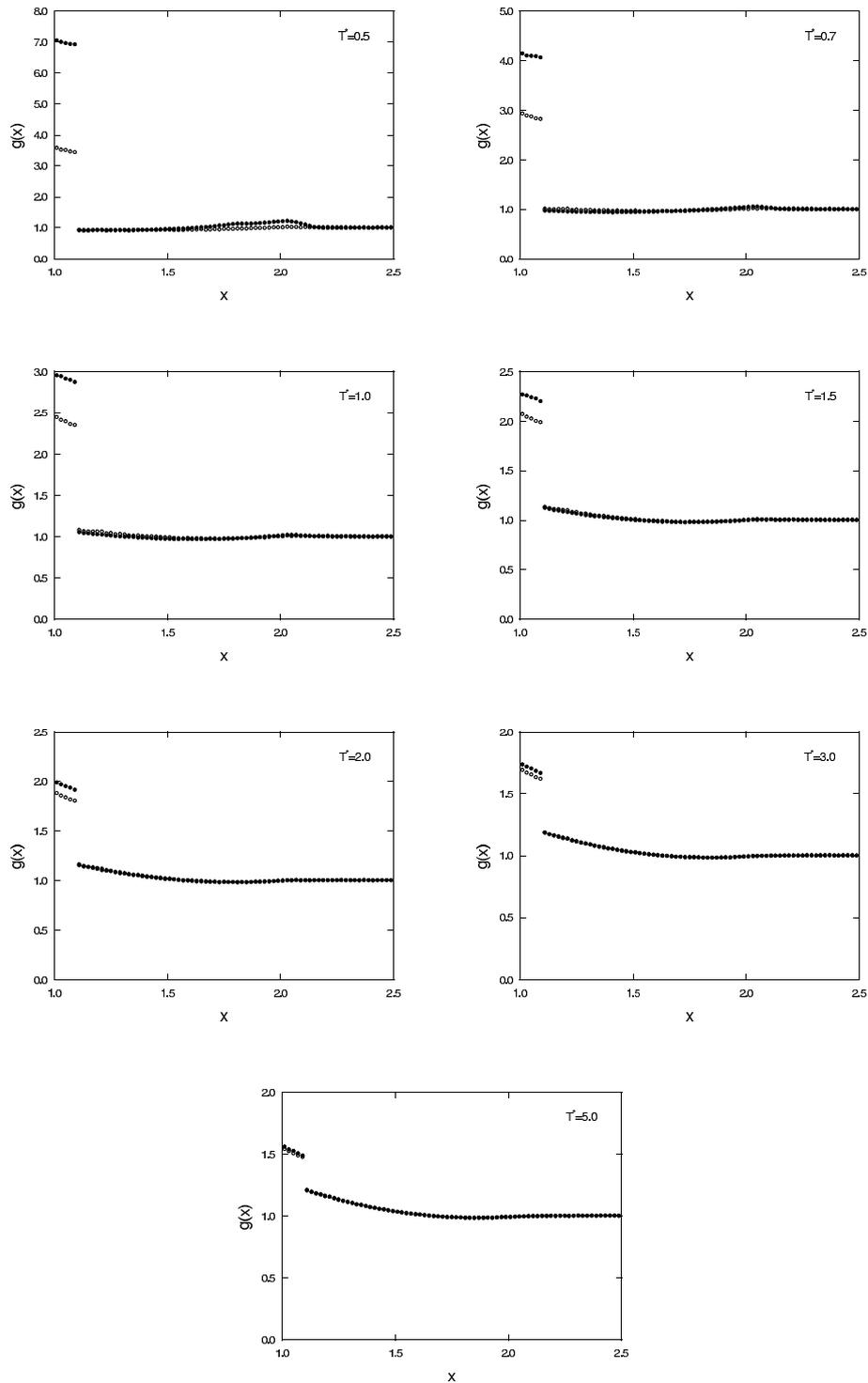
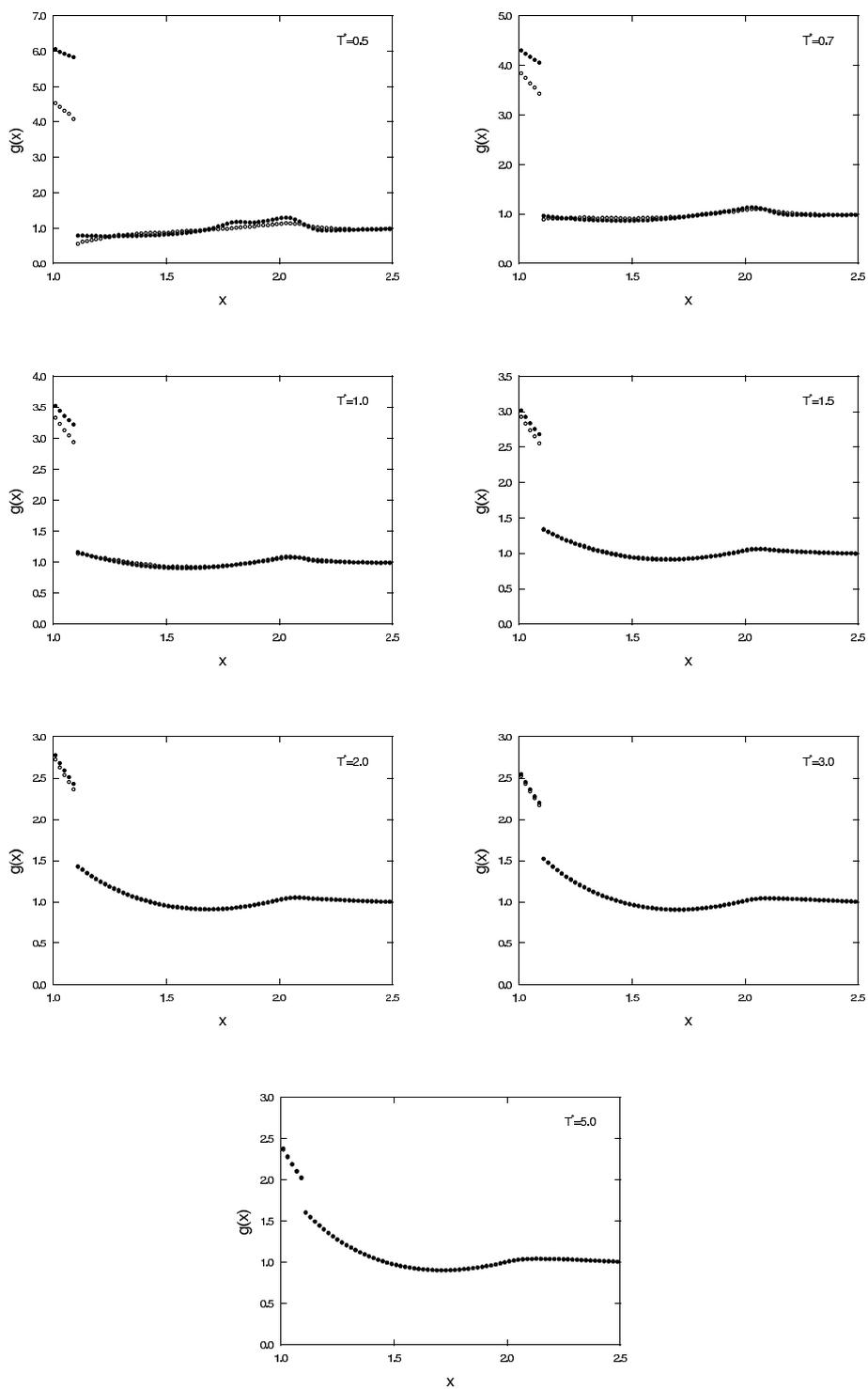
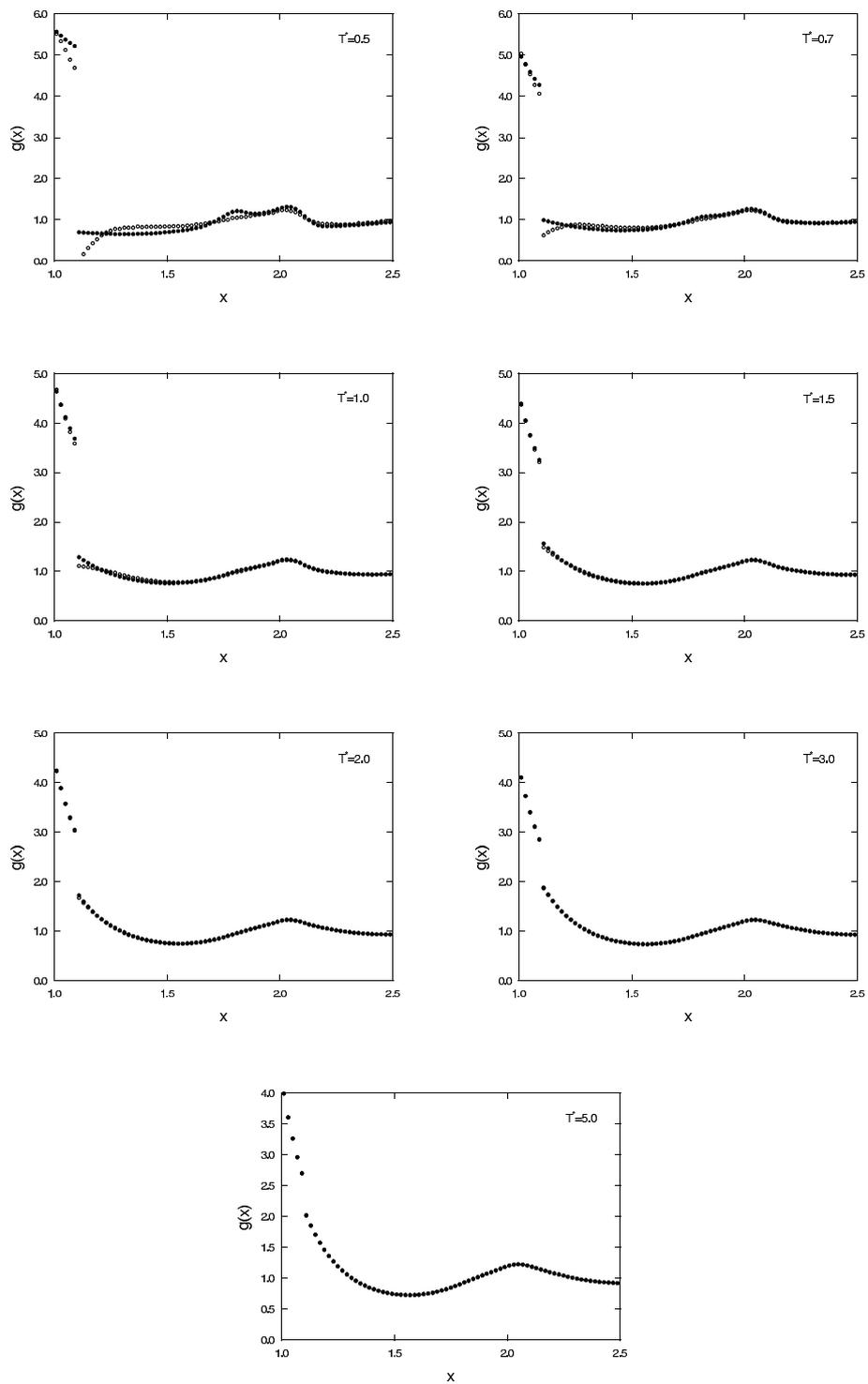


Figura 6.2: Comparación de la teoría de perturbaciones MC-P, obtenida mediante simulación por MC (círculos blancos), con los datos de simulación (círculos negros) para la función de distribución radial de un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$ a la densidad reducida $\rho^* = 0.2$.

Figura 6.3: Como en la Figura 6.2 para $\rho^* = 0.5$.

Figura 6.4: Como en la Figura 6.2 para $\rho^* = 0.8$.

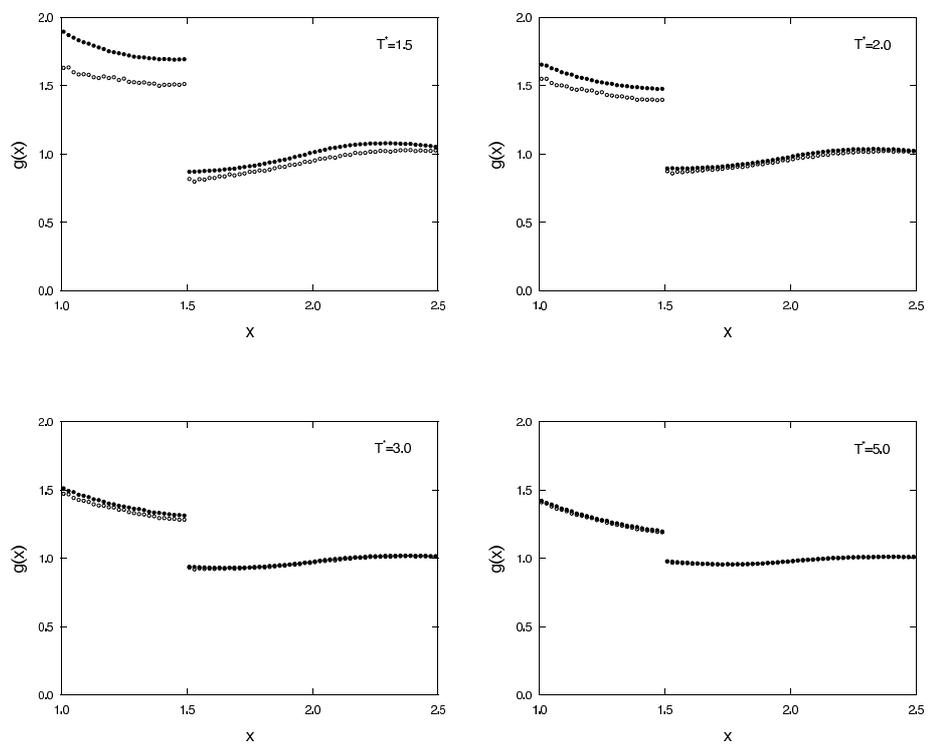


Figura 6.5: Como en la Figura 6.2 para $\lambda = 1.5$ y $\rho^* = 0.2$.

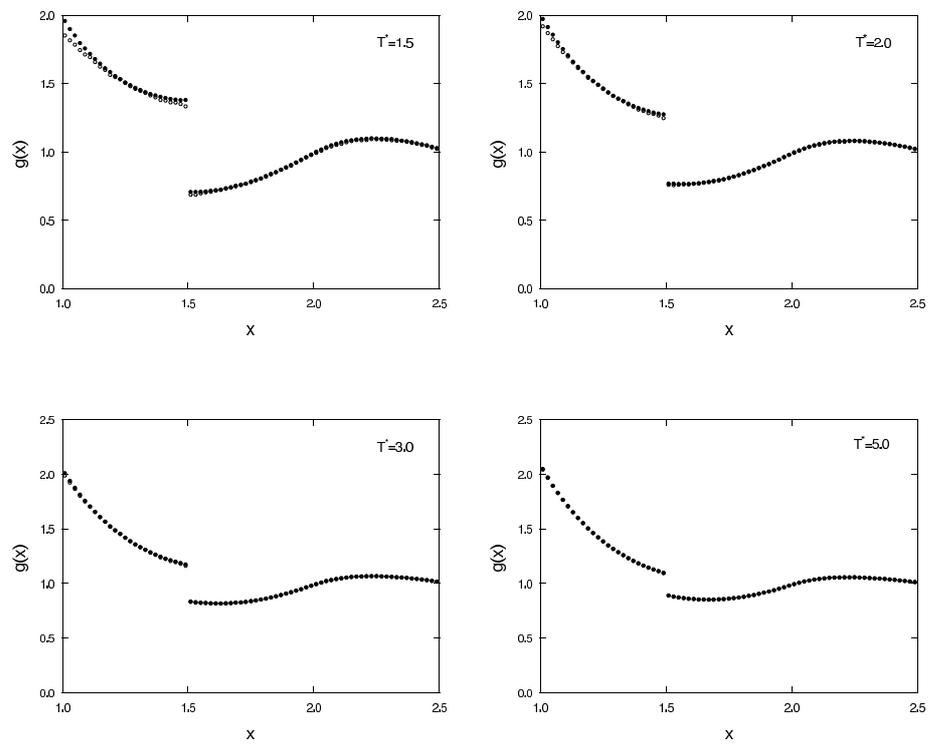


Figura 6.6: Como en la Figura 6.5 para $\rho^* = 0.5$.

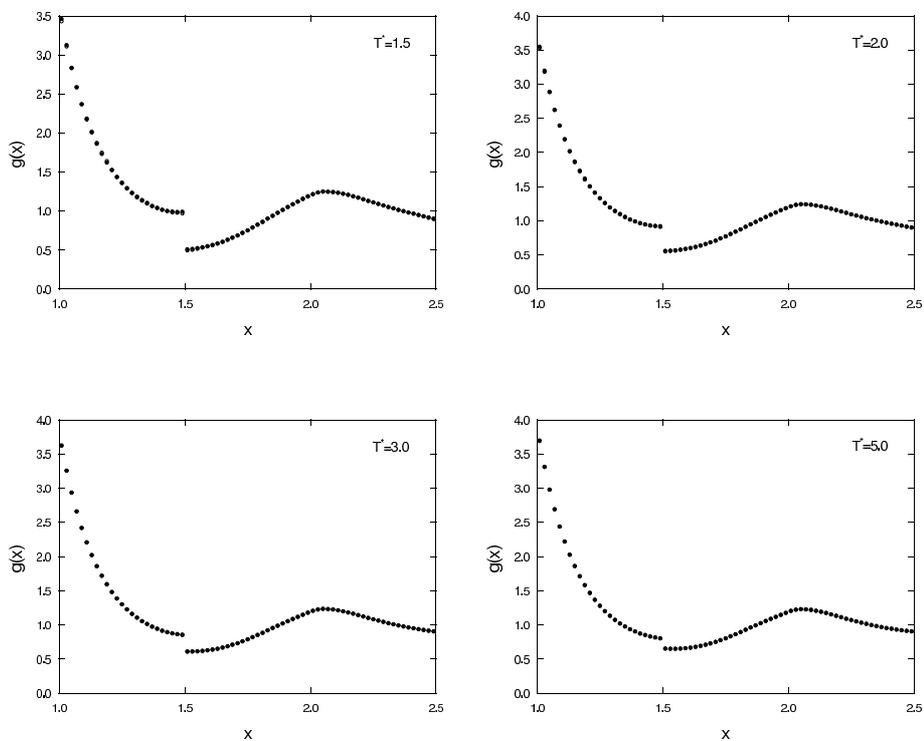


Figura 6.7: Como en la Figura 6.5 para $\rho^* = 0.8$.

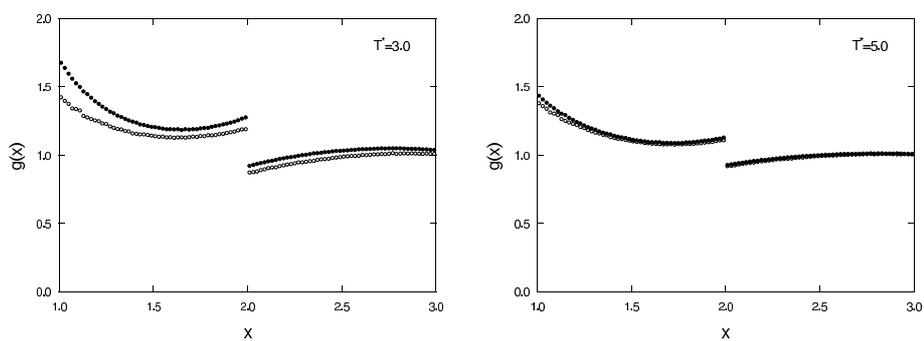
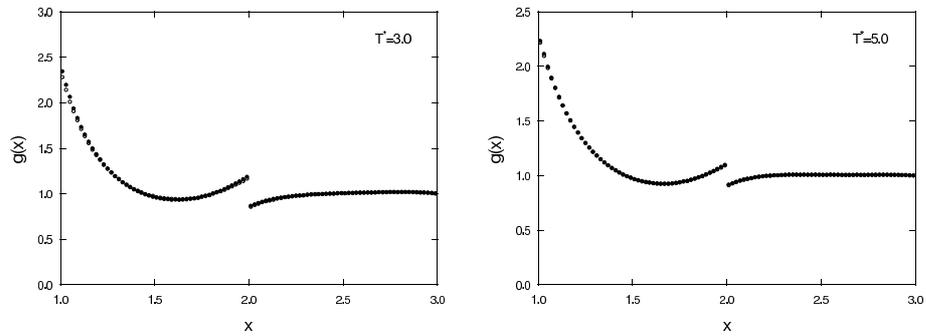
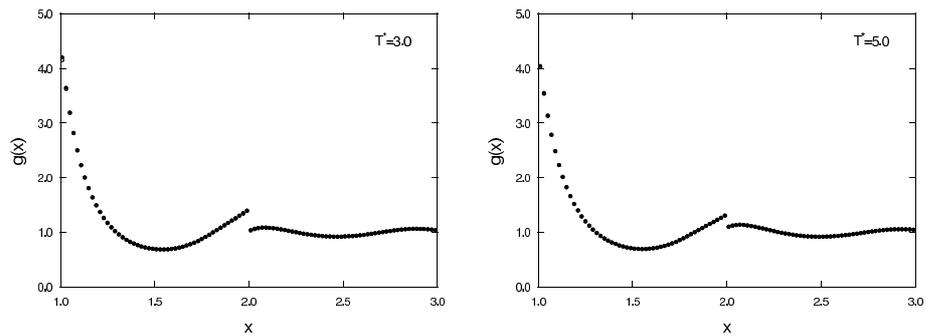


Figura 6.8: Como en la Figura 6.2 para $\lambda = 2.0$ y $\rho^* = 0.2$.

Figura 6.9: Como en la Figura 6.8 para $\rho^* = 0.5$.Figura 6.10: Como en la Figura 6.8 para $\rho^* = 0.8$.

6.5.2. Propiedades termodinámicas

Por lo que se refiere al factor de compresibilidad Z calculado mediante MC-P, como puede verse en las Figuras 6.11-6.20, proporciona una excelente concordancia con los datos de MC, excepto quizás a las temperaturas más bajas y los rangos de potencial más cortos. Esta excelente concordancia es hasta cierto punto debida a una afortunada cancelación de errores.

Pero veamos qué ocurre con la energía interna y el calor específico, magnitudes ambas más sensibles que la ecuación de estado a la precisión del término perturbativo de segundo orden.

En las Figuras 6.21-6.32 se comparan los valores de la energía interna obtenidos mediante MC-P con los obtenidos mediante MC para los diversos valores del rango λ considerados. Se observa una mejora muy considerable con respecto a la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson analizada en el Capítulo 5. A pesar de ello, a las temperaturas y densidades más bajas se observan algunas discrepancias (Figura 6.32), más notables cuanto menor es el rango del potencial.

En las Figuras 6.33-6.36 se comparan los valores del calor específico de exceso a volumen constante obtenidos mediante MC-P, con los obtenidos mediante MC para varios valores del rango y diversas temperaturas en función de la densidad. Se observa que los resultados MC-P mejoran con respecto a los que proporciona la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson, analizada en el capítulo anterior, pero aún así tales resultados aún están lejos de presentar buena concordancia con los datos de simulación MC, especialmente a bajas temperaturas, excepto a altas densidades en que la concordancia entre ambas simulaciones es excelente. Esto significa que la razón de la desviación de la teoría de perturbaciones de BH respecto a los datos simulación del calor específico a volumen constante para este tipo de fluidos no es debida solamente al tratamiento teórico del segundo término perturbativo sino también al propio truncamiento de la serie perturbativa.

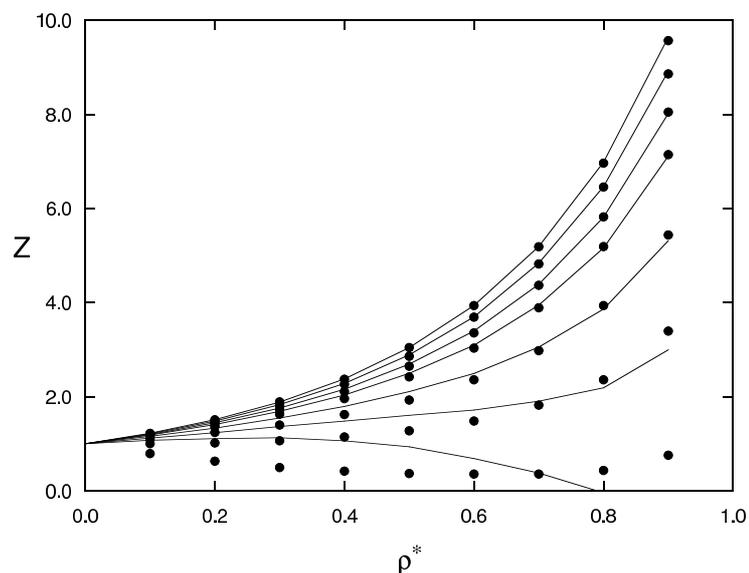


Figura 6.11: Factor de compresibilidad $Z = pV/NkT$ para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$. Puntos: datos de simulación. Curva continua: Datos de simulación perturbativos MC-P. Las curvas corresponden a las isotermas $T^* = 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2, 3$ y 5 , respectivamente, de abajo hacia arriba.

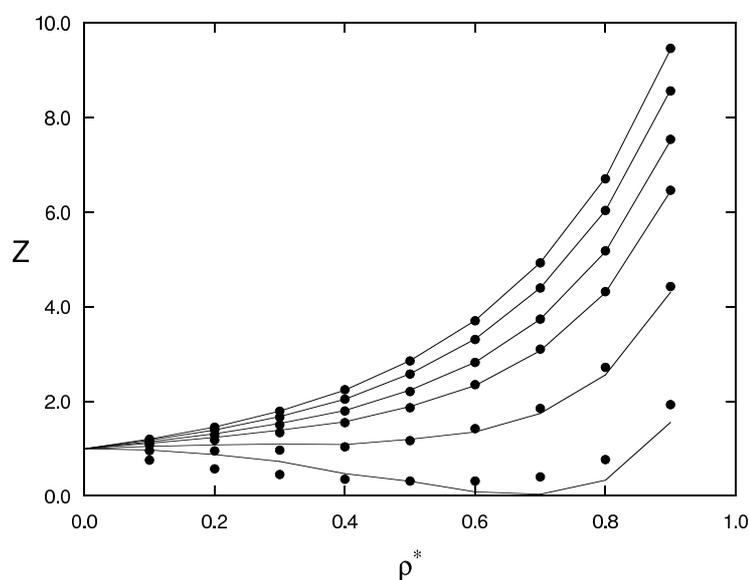


Figura 6.12: Como en la Figura 6.11 para $\lambda = 1.2$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 0.7$.

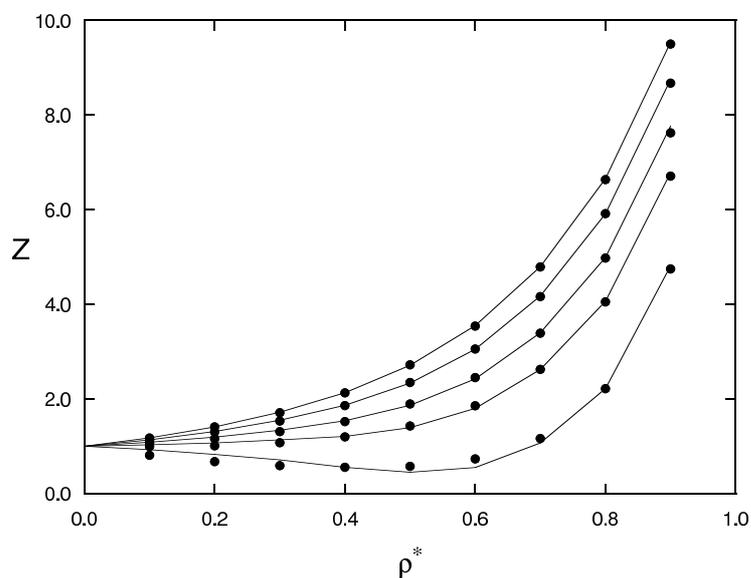


Figura 6.13: Como en la Figura 6.11 para $\lambda = 1.3$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.0$.

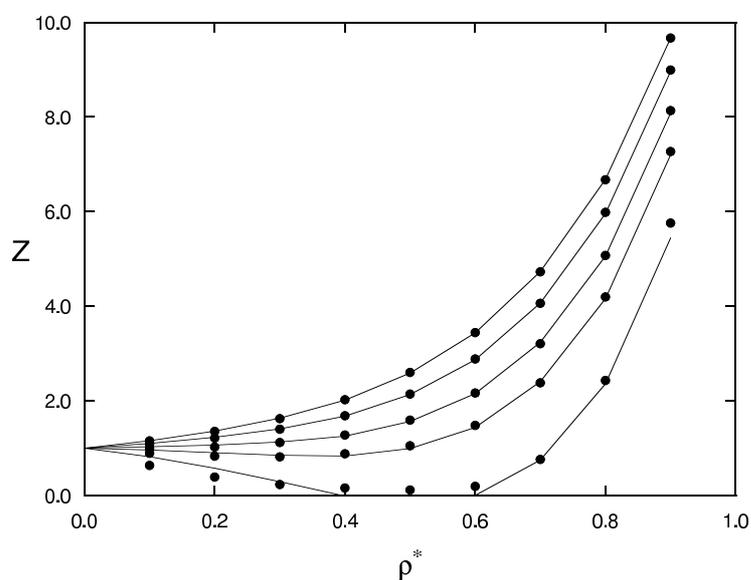


Figura 6.14: Como en la Figura 6.11 para $\lambda = 1.4$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.0$.

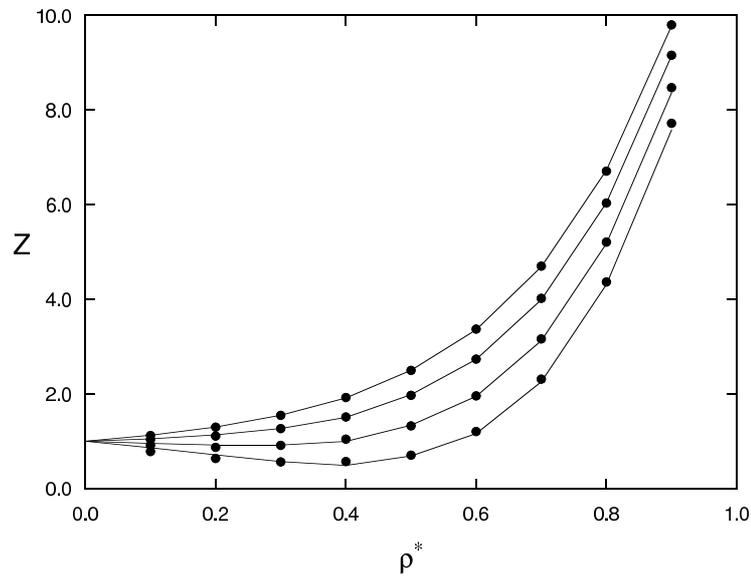


Figura 6.15: Como en la Figura 6.11 para $\lambda = 1.5$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.5$.

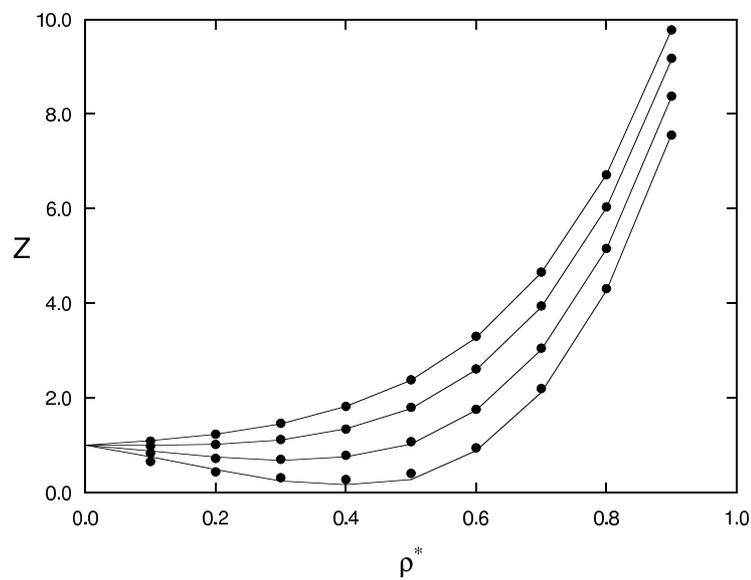


Figura 6.16: Como en la Figura 6.11 para $\lambda = 1.6$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.5$.

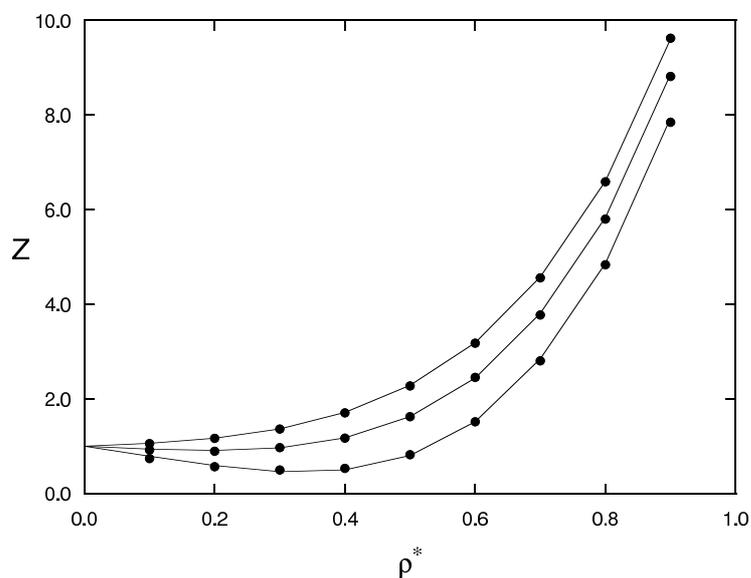


Figura 6.17: Como en la Figura 6.11 para $\lambda = 1.7$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 2.0$.

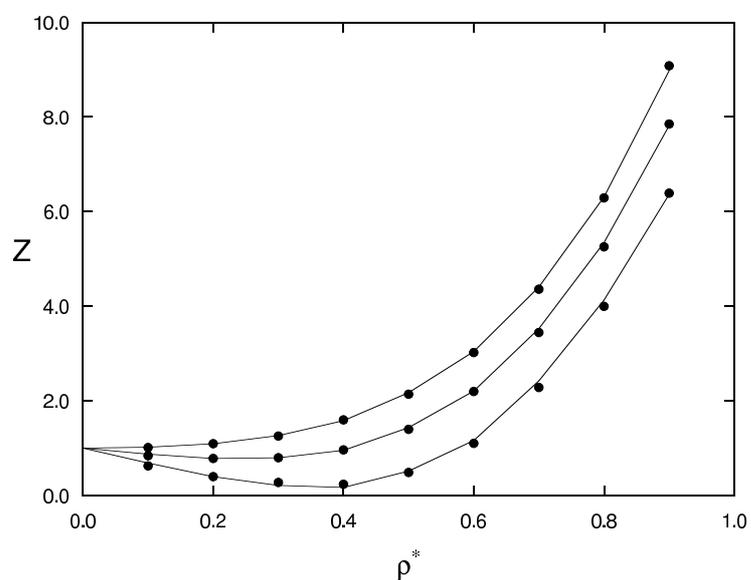


Figura 6.18: Como en la Figura 6.11 para $\lambda = 1.8$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 2.0$.

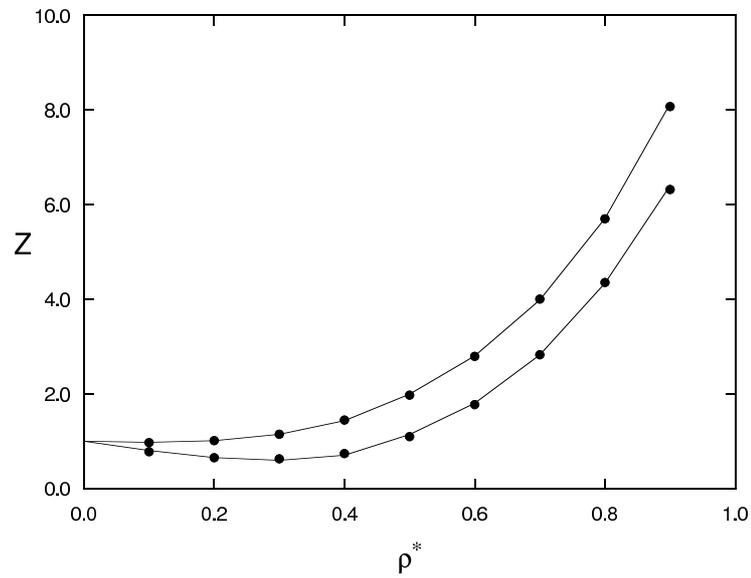


Figura 6.19: Como en la Figura 6.11 para $\lambda = 1.9$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 3.0$.

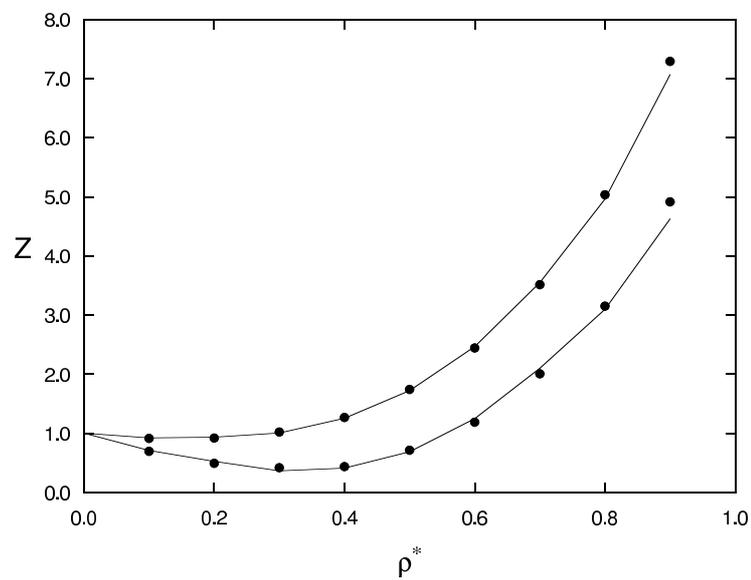


Figura 6.20: Como en la Figura 6.11 para $\lambda = 2.0$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 3.0$.

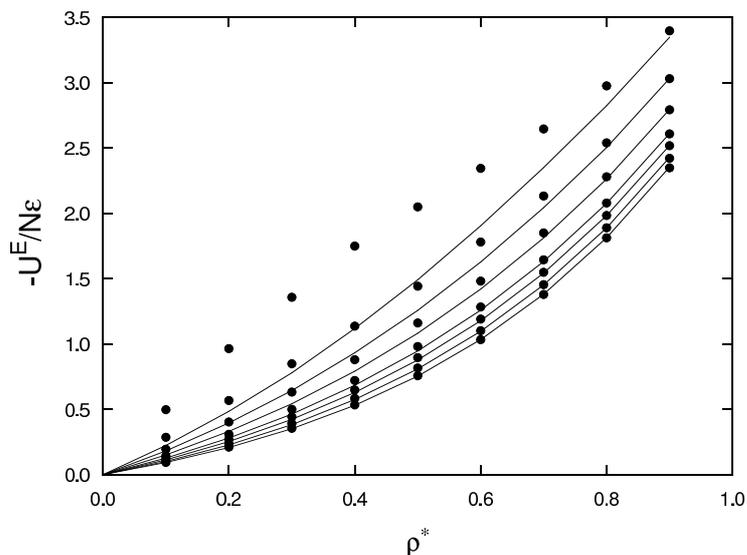


Figura 6.21: Energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\epsilon$, para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$. Puntos: datos de simulación para las temperaturas reducidas $T^* = 0.5, 0.7, 1$ y 1.5 , respectivamente, de arriba a abajo. Curvas continuas: Datos de simulación perturbativos MC-P.

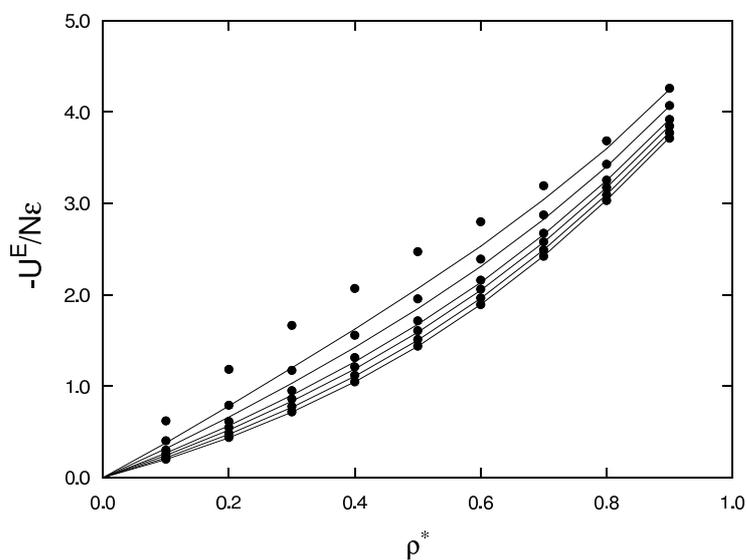


Figura 6.22: Como en la Figura 6.21 para $\lambda = 1.2$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 0.7$.

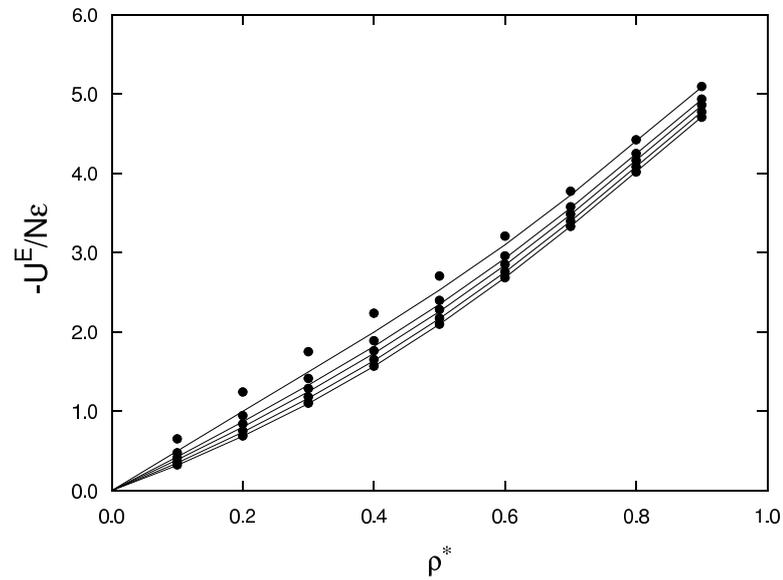


Figura 6.23: Como en la Figura 6.21 para $\lambda = 1.3$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.0$.

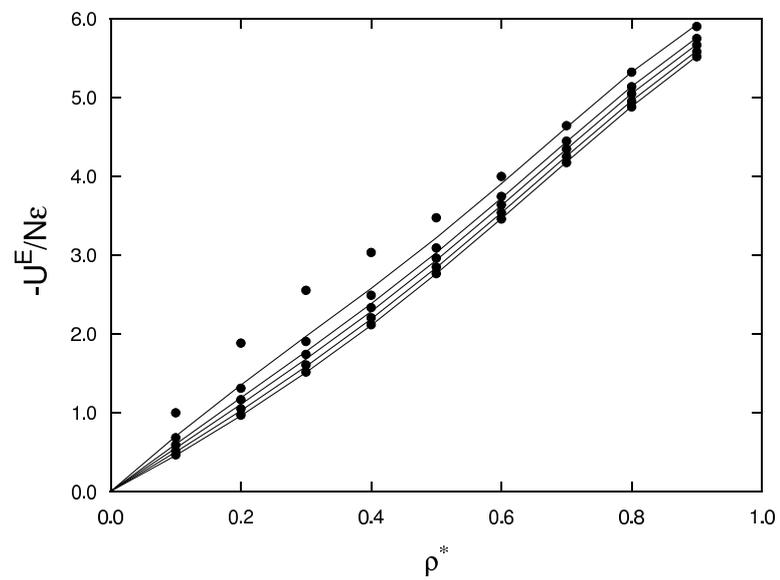


Figura 6.24: Como en la Figura 6.21 para $\lambda = 1.4$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.0$.

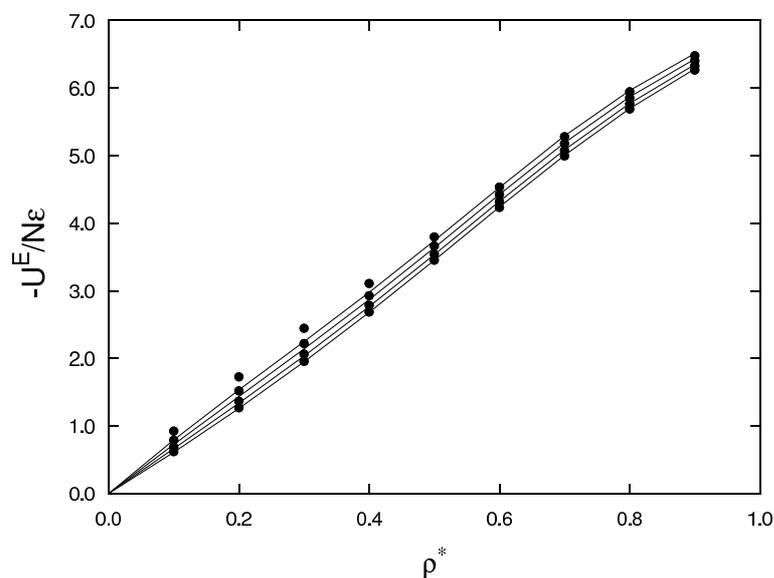


Figura 6.25: Como en la Figura 6.21 para $\lambda = 1.5$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.5$.

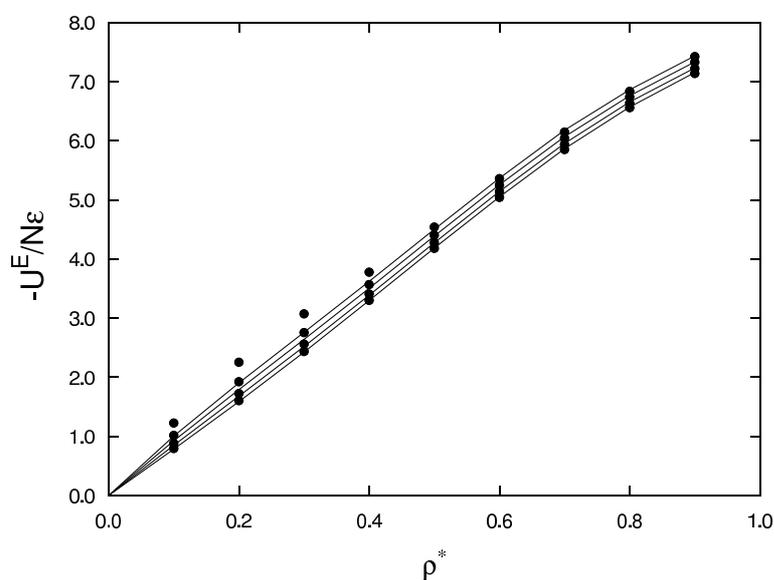


Figura 6.26: Como en la Figura 6.21 para $\lambda = 1.6$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 1.5$.

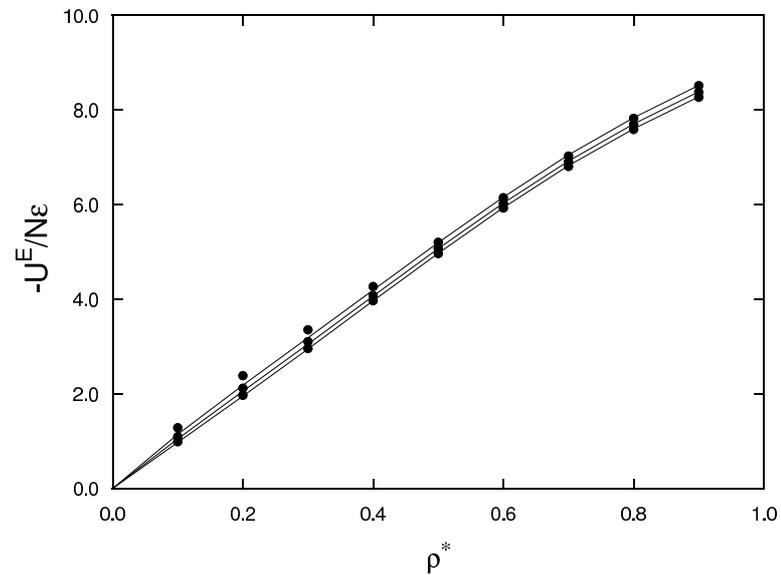


Figura 6.27: Como en la Figura 6.21 para $\lambda = 1.7$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 2.0$.

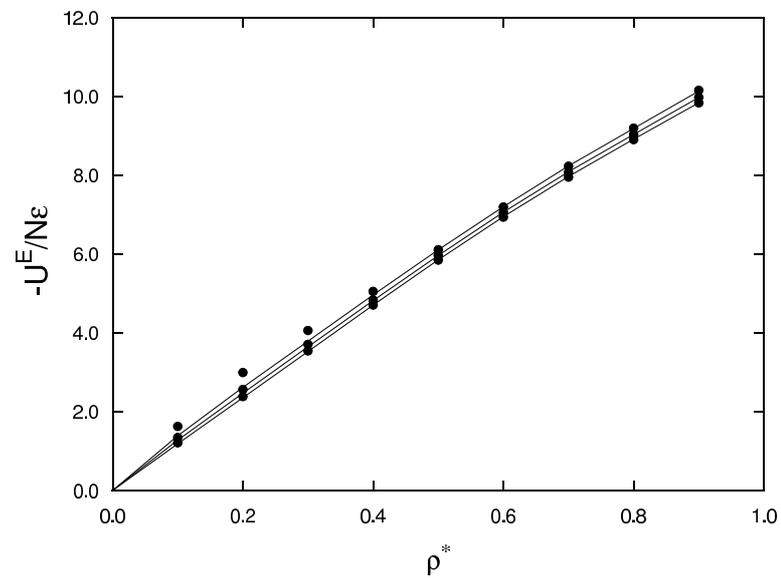


Figura 6.28: Como en la Figura 6.21 para $\lambda = 1.8$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 2.0$.

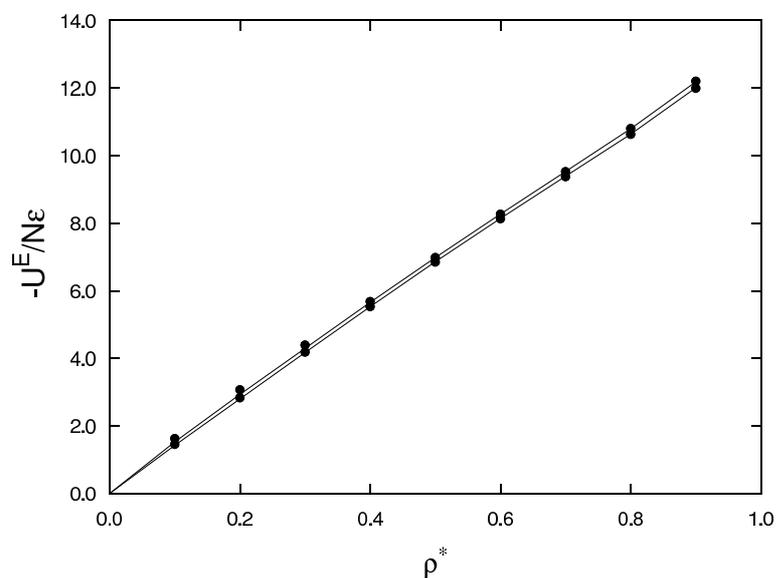


Figura 6.29: Como en la Figura 6.21 para $\lambda = 1.9$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 3.0$.

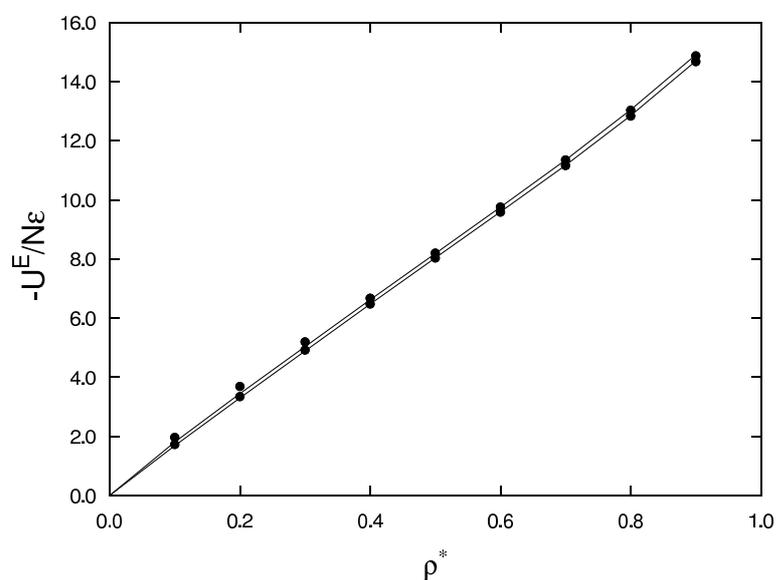


Figura 6.30: Como en la Figura 6.21 para $\lambda = 2.0$, excepto por el hecho de que la isoterma inferior corresponde a $T^* = 3.0$.

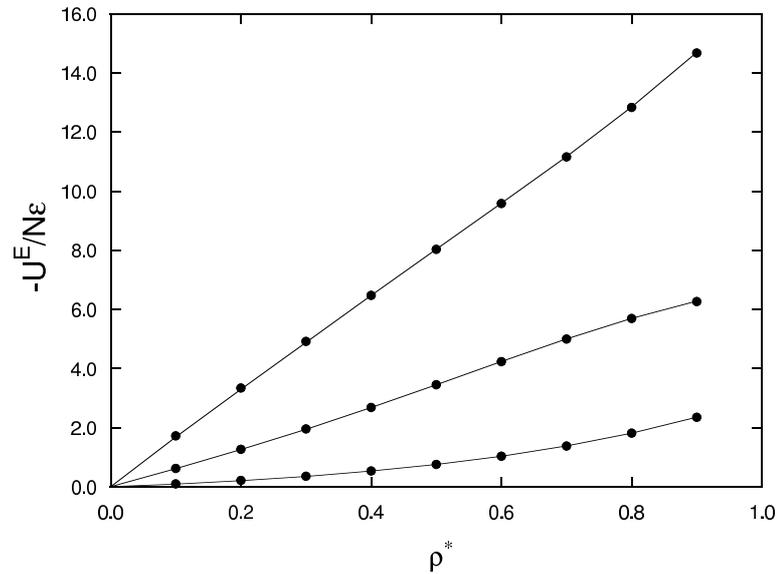


Figura 6.31: Energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\epsilon$, para fluidos de pozo cuadrado de rangos $\lambda = 2, 1.5$ y 1.1 , respectivamente de arriba hacia abajo, a la temperatura reducida $T^* = 5$. Puntos: datos de simulación. Curvas continuas: Datos de simulación perturbativos MC-P.

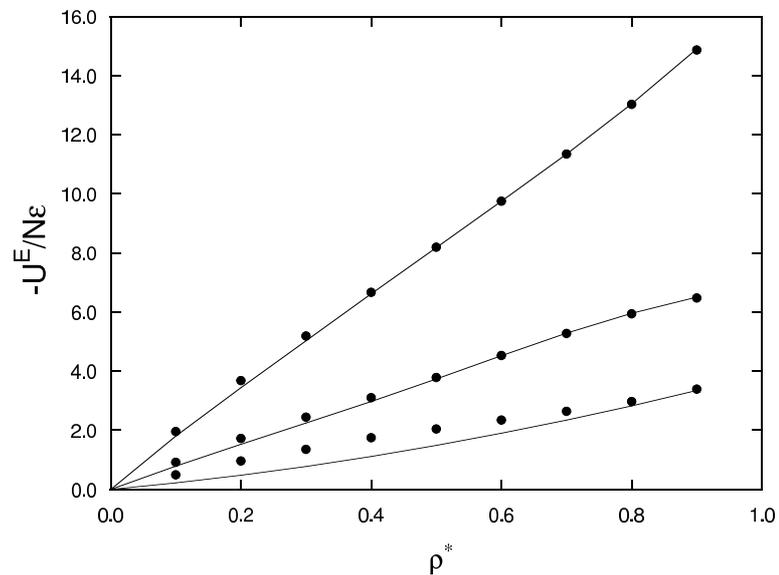


Figura 6.32: Energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\epsilon$, para fluidos de pozo cuadrado de rango variable. Puntos: datos de simulación para $\lambda = 2$ y $T^* = 3$, para $\lambda = 1.5$ y $T^* = 1.5$ y para $\lambda = 1.1$ y $T^* = 0.5$, respectivamente, de arriba a abajo. Curvas continuas: Datos de simulación perturbativos MC-P.

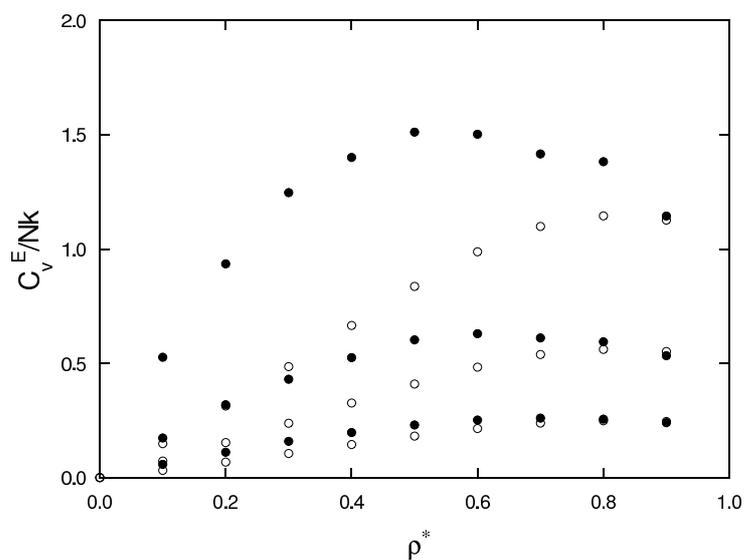


Figura 6.33: Calor específico de exceso, C_V^E/Nk , para fluidos de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$, en función de la densidad reducida ρ^* . Puntos llenos: datos de simulación para las temperaturas $T^* = 0.7, 1.0$, y 1.5 , respectivamente, de arriba hacia abajo. Puntos huecos: Datos de simulación perturbativos MC-P.

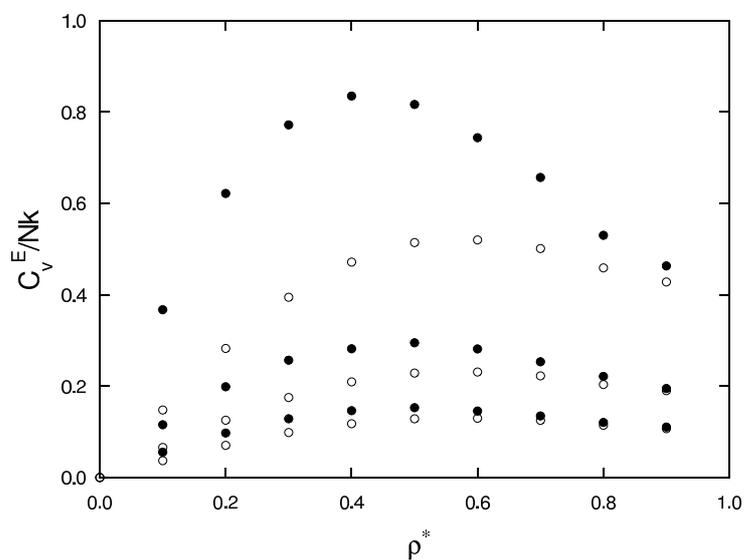
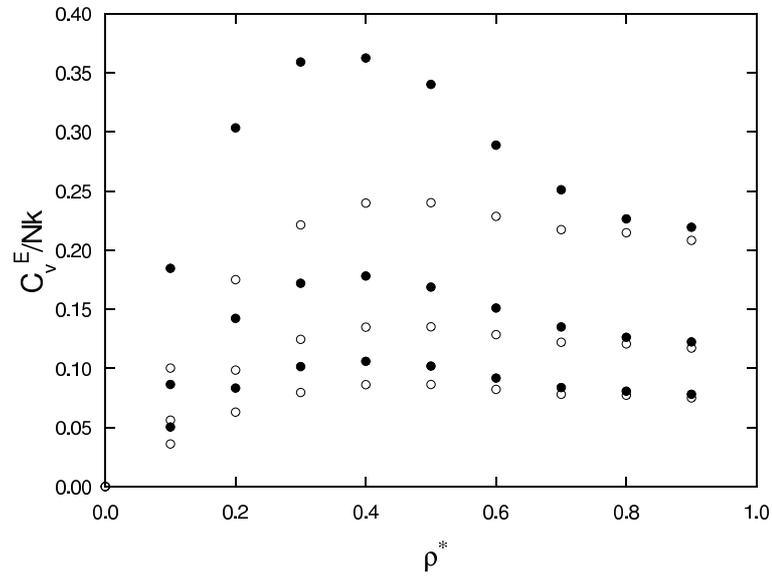
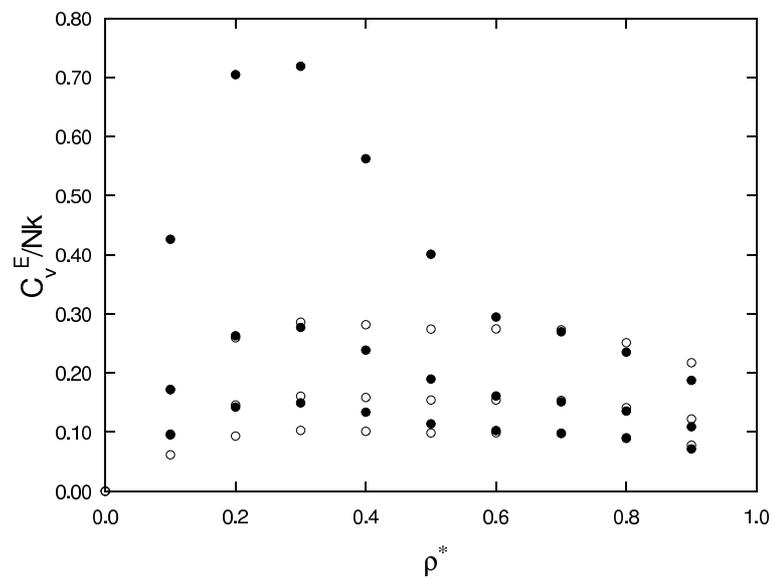


Figura 6.34: Como en la Figura 6.33 para $\lambda = 1.2$ y las temperaturas $T^* = 1.0, 1.5$, y 2.0 .

Figura 6.35: Como en la Figura 6.33 para $\lambda = 1.3$ y las temperaturas $T^* = 1.5, 2.0$, y 2.5 .Figura 6.36: Como en la Figura 6.33 para $\lambda = 1.5$ y las temperaturas $T^* = 1.5, 2.0$, y 2.5 .

6.5.3. Discusión de los resultados

A la vista de los resultados precedentes, es evidente que una teoría de perturbaciones basada en el desarrollo de las propiedades termodinámicas en serie de potencias del inverso de la temperatura reducida, no converge con suficiente rapidez en determinadas circunstancias, al margen de las aproximaciones teóricas que se realicen. Debido a ello, en tales circunstancias no basta truncar el desarrollo perturbativo en el término de segundo orden. Sin embargo, hemos visto también que cuando se soslayan los errores introducidos por uno u otro tratamiento teórico, como ocurre cuando utilizamos el método MC-P, ciertas propiedades termodinámicas, como la energía interna, mejoran sustancialmente con respecto al resultado que proporciona la teoría de Barker-Henderson en las aproximaciones l.c. o m.c., analizadas en el Capítulo 5. Por tanto, cabe esperar que un tratamiento teórico más sofisticado que el inherente a las aproximaciones mencionadas sea de utilidad. Analizaremos este aspecto en el siguiente capítulo.

Capítulo 7

Tratamiento avanzado del término perturbativo de segundo orden

7.1. Introducción

Como se ha visto en el Capítulo 3, en la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson la energía libre se puede expresar de la siguiente manera:

$$F = F_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (\beta\varepsilon)^n F_n, \quad (7.1)$$

donde F_0 es la energía libre del sistema de referencia y los términos F_n son los términos perturbativos.

El término de primer orden, según vimos en el Capítulo 3, puede expresarse:

$$\frac{F_1}{NkT} = \frac{1}{2}\rho \int u_1^*(12)g_0(12) d\vec{r}_2. \quad (7.2)$$

El término de segundo orden tiene una expresión bastante más complicada [74]:

$$\frac{F_2}{NkT} = -\frac{1}{4}\rho \int [u_1^*(12)]^2 g_0(12) d\vec{r}_2 -$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\rho^2 \int \int u_1^*(12)u_1^*(23)g_0(123) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 - \\
& -\frac{1}{8}\rho^3 \int \int \int u_1^*(12)u_1^*(34) [g_0(1234) - g_0(12)g_0(34)] d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 + \\
& + \frac{1}{8}kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_0 \left\{ \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \int u_1^*(12)g_0(12) d\vec{r}_2 \right] \right\}^2, \tag{7.3}
\end{aligned}$$

donde $(\partial\rho/\partial p)_0$ y $g_0(123\dots h)$ son la compresibilidad y la función de distribución de h -partículas del fluido de referencia.

Las integrales que aparecen en (7.3) no pueden ser evaluadas de una forma exacta, debido a que se desconocen los valores exactos de $g_0(1234)$, salvo a bajas densidades. En el Capítulo 3 se obtuvieron expresiones simplificadas de dicho término obtenidas en base a dos aproximaciones: la *aproximación de la compresibilidad macroscópica* y la *aproximación de la compresibilidad local*. En el presente capítulo, abordaremos la evaluación de la integral (7.3) de una forma más rigurosa siguiendo el procedimiento desarrollado por Smith, Henderson y Barker (SHB) [74].

7.2. Cálculo aproximado del término de segundo orden

Si hacemos uso de la aproximación de superposición para obtener $g_0(123)$ y $g_0(1234)$. Esta aproximación consiste en hacer:

$$g_0(123) = g_0(12)g_0(13)g_0(23), \tag{7.4}$$

$$g_0(1234) = g_0(12)g_0(13)g_0(14)g_0(23)g_0(24)g_0(34), \tag{7.5}$$

lo cual solo es cierto a bajas densidades.

Entonces sustituyendo las ecuaciones (7.4) y (7.5) en (7.3), el resultado es que las tres primeras integrales en (7.3) se transforman en integrales que pueden expresarse como *diagramas racimo* (para una introducción detallada de tales diagramas véase la referencia [28]), con $h_0(r) = g_0(r) - 1$ o $u_1^*(r)g_0(r)$ como enlaces, siendo algunas de ellas reducibles.

Si no se introdujese ningún tipo de aproximación, todas las integrales reducibles se cancelarían. Es importante que la cancelación de las integrales reducibles se mantenga cuando se introduzcan las aproximaciones (7.4) y (7.5), para ello, se utiliza la aproximación de superposición despreciando todas las integrales reducibles. El resultado es el siguiente [74]:

$$\frac{F_2}{NkT} = -\frac{1}{4}\rho J_1 - \frac{1}{2}\rho^2 J_2 - \frac{1}{8}\rho^3(2J_3 + 4J_4 + J_5), \quad (7.6)$$

siendo

$$J_1 = \int [u_1^*(12)]^2 g_0(12) d\vec{r}_2, \quad (7.7)$$

$$J_2 = \int \int u_1^*(12) g_0(12) u_1^*(23) g_0(23) h_0(13) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3, \quad (7.8)$$

$$J_3 = \int \int \int u_1^*(12) g_0(12) u_1^*(34) g_0(34) h_0(13) h_0(24) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4, \quad (7.9)$$

$$J_4 = \int \int \int u_1^*(12) g_0(12) u_1^*(34) g_0(34) h_0(13) h_0(14) h_0(24) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4, \quad (7.10)$$

y

$$J_5 = \int \int \int u_1^*(12) g_0(12) u_1^*(34) g_0(34) h_0(13) h_0(14) h_0(23) h_0(24) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4. \quad (7.11)$$

7.3. Aplicación al fluido de pozo cuadrado

Utilizando la ecuación de Bravo Yuste et al. de esferas duras [59, 60] para $g_0(r)$, la ecuación (7.2) tiene solución de forma analítica. Los resultados obtenidos aparecen listados en las Tablas 7.2-7.11 y concuerdan de forma satisfactoria con los datos de simulación

obtenidos en el capítulo anterior para el primer término perturbativo en la energía libre, tal como puede verse en la Figura 7.1.

El término perturbativo de segundo orden no tiene solución analítica, e incluso es bastante complicado de calcular numéricamente. El término J_1 es sencillo ya que para el caso del potencial de pozo cuadrado coincide (salvo un factor) con el término perturbativo de primer orden. La segunda integral la podemos calcular de dos maneras:

$$J_2 = 4\pi\sigma^3 \int_0^\infty u_1^*(x)g_0(x)\gamma(x)x^2 dx, \quad (7.12)$$

o

$$J_2 = 4\pi\sigma^3 \int_0^\infty h_0(x)\gamma'(x)x^2 dx, \quad (7.13)$$

donde:

$$\gamma(x) = \frac{2\pi}{x}\sigma^3 \int_0^\infty u_1^*(y)g_0(y)y dy \int_{|x-y|}^{x+y} h_0(z)z dz, \quad (7.14)$$

y

$$\gamma'(x) = \frac{2\pi}{x}\sigma^3 \int_0^\infty u_1^*(y)g_0(y)y dy \int_{|x-y|}^{x+y} u_1^*(z)g_0(z)z dz. \quad (7.15)$$

Utilizando estas funciones auxiliares podemos reescribir J_3 y J_4 de la siguiente forma:

$$J_3 = 4\pi\sigma^3 \int_0^\infty [\gamma(x)]^2 x^2 dx, \quad (7.16)$$

$$J_4 = 4\pi\sigma^3 \int_0^\infty h_0(x) [\gamma(x)]^2 x^2 dx. \quad (7.17)$$

La integral más difícil de evaluar corresponde a J_5 . Para calcularla se utiliza la técnica de desarrollo del integrando en series de polinomios de Legendre [75], con el resultado:

$$\begin{aligned}
J_5 = & 64\pi^3 \sum_{l=0}^{\infty} [(2l+1)^2]^{-1} \int_0^{\infty} r_{12}^2 u_1^*(r_{12}) g_0(r_{12}) dr_{12} \times \\
& \times \int_0^{\infty} r_{13}^2 h_0(r_{13}) A_l(r_{12}, r_{13}) dr_{13} \times \\
& \times \int_0^{\infty} r_{14}^2 h_0(r_{14}) A_l(r_{12}, r_{14}) B_l(r_{13}, r_{14}) dr_{14}, \tag{7.18}
\end{aligned}$$

donde:

$$A_l(r_{12}, r_{13}) = \frac{1}{2}(2l+1) \int_0^{\pi} h_0(r_{23}) P_l(\cos(\theta_{23})) \text{sen}(\theta_{23}) d\theta_{23}, \tag{7.19}$$

y

$$B_l(r_{12}, r_{13}) = \frac{1}{2}(2l+1) \int_0^{\pi} u_1^*(r_{23}) g_0(r_{23}) P_l(\cos(\theta_{23})) \text{sen}(\theta_{23}) d\theta_{23}, \tag{7.20}$$

además:

$$r_{23}^2 = r_{12}^2 + r_{13}^2 - 2r_{12}r_{13} \cos(\theta_{23}). \tag{7.21}$$

7.4. Resultados numéricos para el potencial de pozo cuadrado

El término perturbativo de primer orden de la energía libre, no se ve afectado por el tratamiento avanzado que hemos visto en los apartados anteriores para el término de segundo orden. En la Figura 7.1 se comparan los valores de simulación que hemos obtenido para F_1 , listados en las Tablas 6.1-6.10, con los resultados que proporciona la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson analizada en el Capítulo 5. Como puede observarse, la concordancia entre teoría y simulación es excelente para todos los rangos de potencial estudiados.

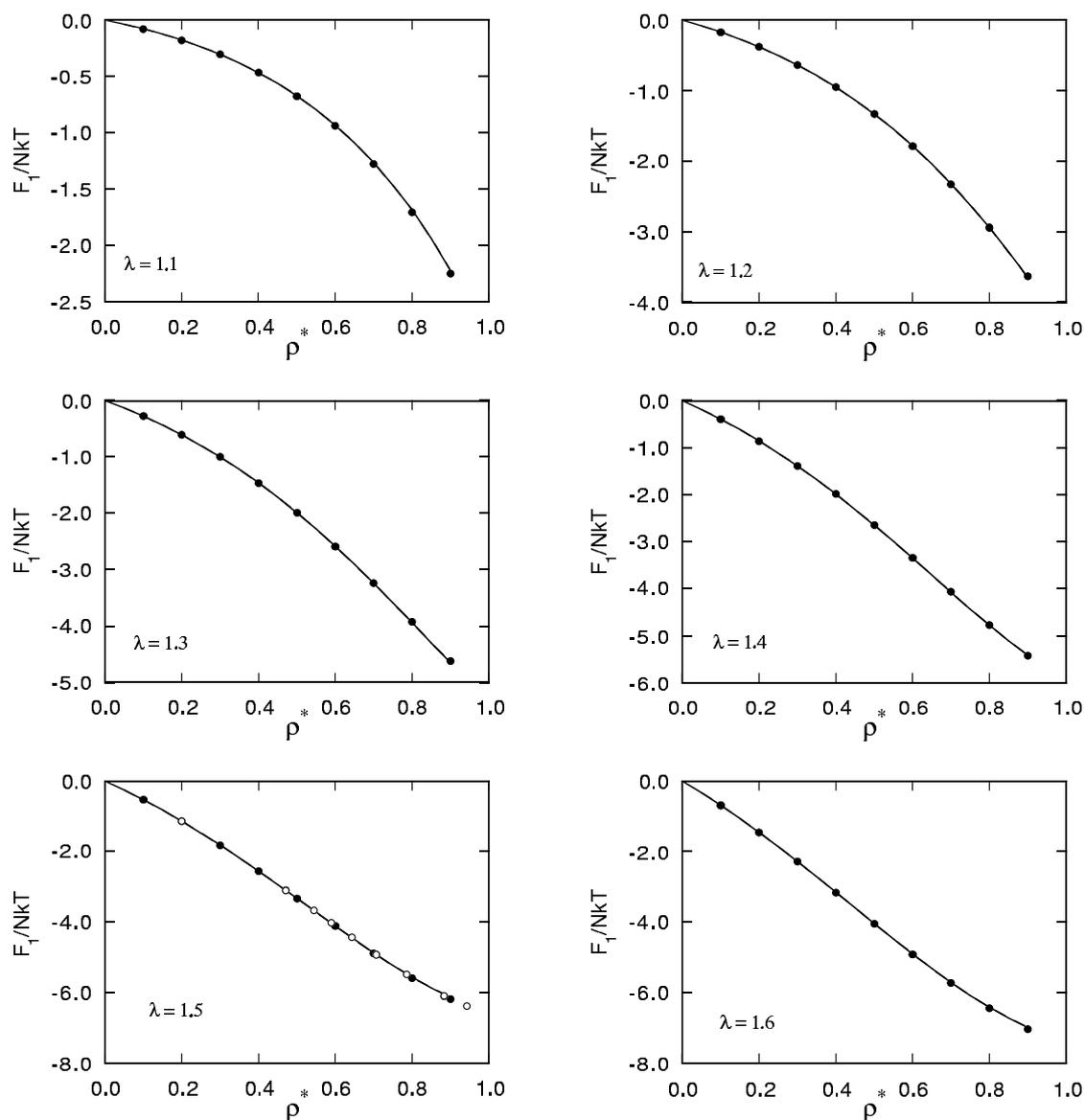


Figura 7.1: Término perturbativo de primer orden F_1/NkT de la energía libre. Puntos: datos de simulación obtenidos en el presente trabajo (círculos negros) y de la referencia [32] (círculos blancos). Curvas continuas: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson.

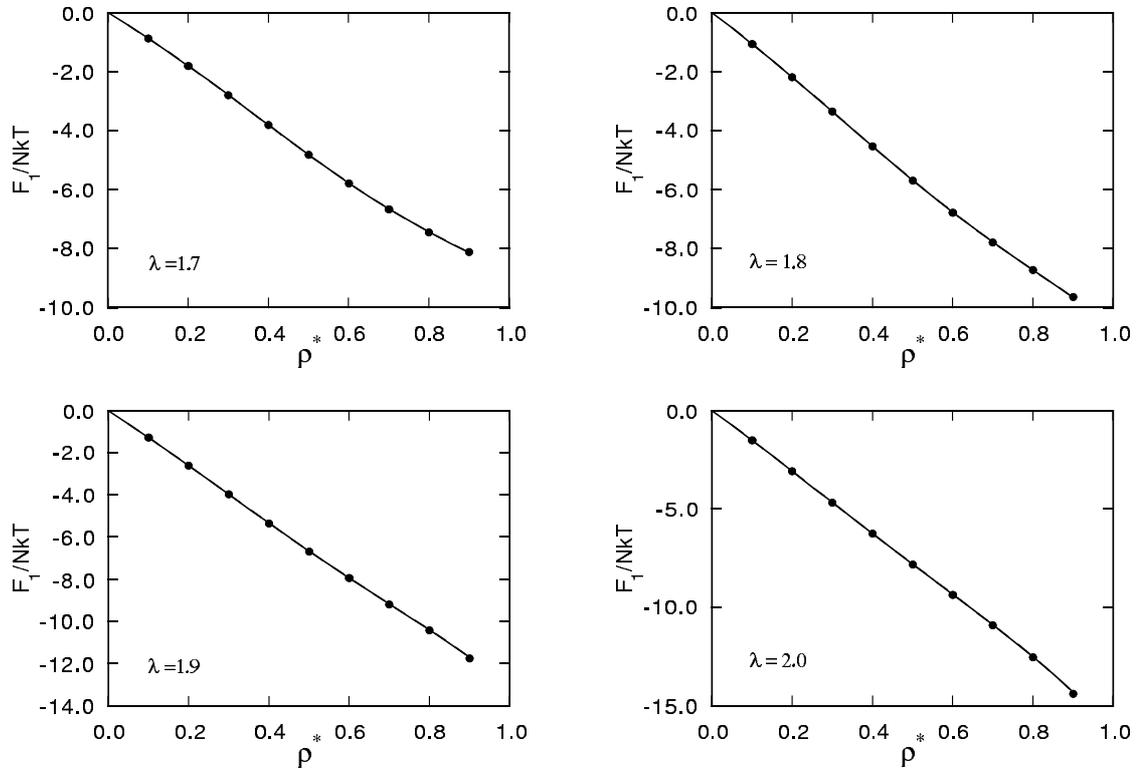


Figura 7.1: (Continuación).

Por lo que respecta al término perturbativo de segundo orden, como se ha comentado anteriormente, el problema se centra en la evaluación numérica de los J_i . A pesar de que el término J_1 puede ser obtenido de forma analítica, es preferible calcularlo también de forma numérica, lo cual permite tener una estimación de la calidad de los resultados obtenidos numéricamente por comparación con los resultados analíticos.

La integración numérica la realizamos, tomando como intervalo 0.01σ siendo σ el diámetro de la esfera y como valor de la función a integrar el valor en el punto medio del intervalo. Como función de distribución radial de esferas duras tomamos la solución analítica de la ecuación de Bravo Yuste et al. [59, 60] vista en el Capítulo 4.

Para evaluar J_1, J_2, J_3, J_4 , para una densidad dada, la integral exterior (sobre x) la evaluaremos entre $0 \leq x \leq 6$, para cada uno de estos valores de x debemos evaluar la función $\gamma(x)$.

La función $\gamma(x)$ es una integral doble, que para el caso particular del pozo cuadrado es:

$$\gamma(x) = \frac{2\pi}{x} \sigma^3 \int_1^\lambda (-1) g_0(y) y dy \int_{|x-y|}^{x+y} h_0(z) z dz, \quad (7.22)$$

y $h_0(z) = g_0(z) - 1$, por lo que para $z < 1$ $h_0(z) = -1$. Una vez conocido el valor de $\gamma(x)$, es inmediata la obtención de los J_i para $i \leq 4$.

El cálculo de J_5 , incluso en un potencial tan sencillo como el de pozo cuadrado es más complicado, y se debe utilizar el desarrollo en serie del integrando en polinomios de Legendre, tal como se dijo anteriormente.

El primer paso consiste en evaluar los coeficientes de Legendre $P_l(\cos(\theta))$ para $0 \leq l \leq 11$ y $0 \leq \theta \leq \pi$. Hemos realizado el cálculo de P_l para 100 valores de θ igualmente espaciados. Las expresiones de los polinomios de Legendre se indican en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Expresiones de los $P_l(\cos(\theta))$

l	$P_l(\cos(\theta))$
0	1
1	$\cos(\theta)$
2	$\frac{1}{2}(3 \cos^2(\theta) - 1)$
3	$\frac{\cos(\theta)}{2}(5 \cos^2(\theta) - 3)$
4	$\frac{1}{8}(35 \cos^4(\theta) - 30 \cos^2(\theta) + 3)$
5	$\frac{\cos(\theta)}{8}(63 \cos^4(\theta) - 70 \cos^2(\theta) + 15)$
6	$\frac{1}{16}(231 \cos^6(\theta) - 315 \cos^4(\theta) + 105 \cos^2(\theta) - 5)$
7	$\frac{\cos(\theta)}{16}(429 \cos^6(\theta) - 693 \cos^4(\theta) + 315 \cos^2(\theta) - 35)$
8	$\frac{1}{128}(6435 \cos^8(\theta) - 12012 \cos^6(\theta) + 6930 \cos^4(\theta) - 1260 \cos^2(\theta) + 35)$
9	$\frac{\cos(\theta)}{128}(12155 \cos^8(\theta) - 25740 \cos^6(\theta) + 18018 \cos^4(\theta) - 4620 \cos^2(\theta) + 315)$
10	$\frac{1}{256}(46189 \cos^{10}(\theta) - 109395 \cos^8(\theta) + 90090 \cos^6(\theta) - 30030 \cos^4(\theta) + 3465 \cos^2(\theta) - 63)$
11	$\frac{\cos(\theta)}{256}(88179 \cos^{10}(\theta) - 230945 \cos^8(\theta) + 218790 \cos^6(\theta) - 90090 \cos^4(\theta) + 15015 \cos^2(\theta) - 693)$

Una vez calculados los $P_l(\cos(\theta))$ se pueden evaluar las funciones $A_l(r_{12}, r_{13})$ y $B_l(r_{12}, r_{13})$, utilizando las expresiones (7.19) y (7.20) junto con (7.21), para todos los valores de $0 \leq r_{12} \leq 6\sigma$, $0 \leq r_{13} \leq 6\sigma$, $0 \leq \theta_{23} \leq \pi$ que son necesarios para evaluar J_5 . El procedimiento detallado de evaluación de J_5 que ha sido utilizado es como sigue:

La expresión a evaluar para el fluido de pozo cuadrado es:

$$\begin{aligned}
 J_5 = & 64\pi^3 \sum_{l=0}^{\infty} [(2l+1)^2]^{-1} \int_1^{\lambda} r_{12}^2 (-1)^l g_0(r_{12}) dr_{12} \times \\
 & \times \int_0^{\infty} r_{13}^2 h_0(r_{13}) A_l(r_{12}, r_{13}) dr_{13} \times \\
 & \times \int_0^{\infty} r_{14}^2 h_0(r_{14}) A_l(r_{12}, r_{14}) B_l(r_{13}, r_{14}) dr_{14}, \quad (7.23)
 \end{aligned}$$

y se tienen acumulados los valores de $A_l(x, y)$, $B_l(x, y)$. Entonces tomamos valores de r_{12} entre σ y $\lambda\sigma$ con intervalos de 0.01σ , como hemos dicho, y evaluamos $g_0(r_{12})$. Para cada uno de estos valores de r_{12} tomamos un valor de r_{13} entre 0 e ∞ y evaluamos $h_0(r_{13})$ y $A_l(r_{12}, r_{13})$. A su vez, para cada uno de estos pares de valores de r_{12}, r_{13} tomamos un valor de r_{14} entre 0 e ∞ y evaluamos $h_0(r_{14})$, $A_l(r_{12}, r_{14})$ y $B_l(r_{13}, r_{14})$. De este modo evaluamos J_5 .

Los valores obtenidos para las integrales J_i así como los valores resultantes de F_2 , para los diferentes rangos de potencial se encuentran listados en las Tablas 7.2-7.11. Para el caso particular de $\lambda=1.5$ los resultados concuerdan plenamente con los obtenidos por Smith et al. [74], teniendo en cuenta que dichos autores utilizaron la aproximación de Percus-Yevick para la f.d.r. de esferas duras.

En la Figura 7.2 se comparan los resultados que proporciona esta teoría avanzada para el término perturbativo de segundo orden de la energía libre, y los que proporcionan las aproximaciones de la compresibilidad macroscópica y de la compresibilidad local, con los datos de simulación obtenidos en el Capítulo 6 para dicho término perturbativo. Se observa que el tratamiento avanzado proporciona una excelente concordancia con los datos de simulación a densidades moderadas o bajas ($\rho^* \leq 0.4$), especialmente para rangos bajos ($\lambda \leq 1.3$) y altos ($\lambda \geq 1.7$) de potencial. Los resultados que proporciona este procedimiento son globalmente mejores que los que proporcionan las aproximaciones de compresibilidad macroscópica y de compresibilidad local.

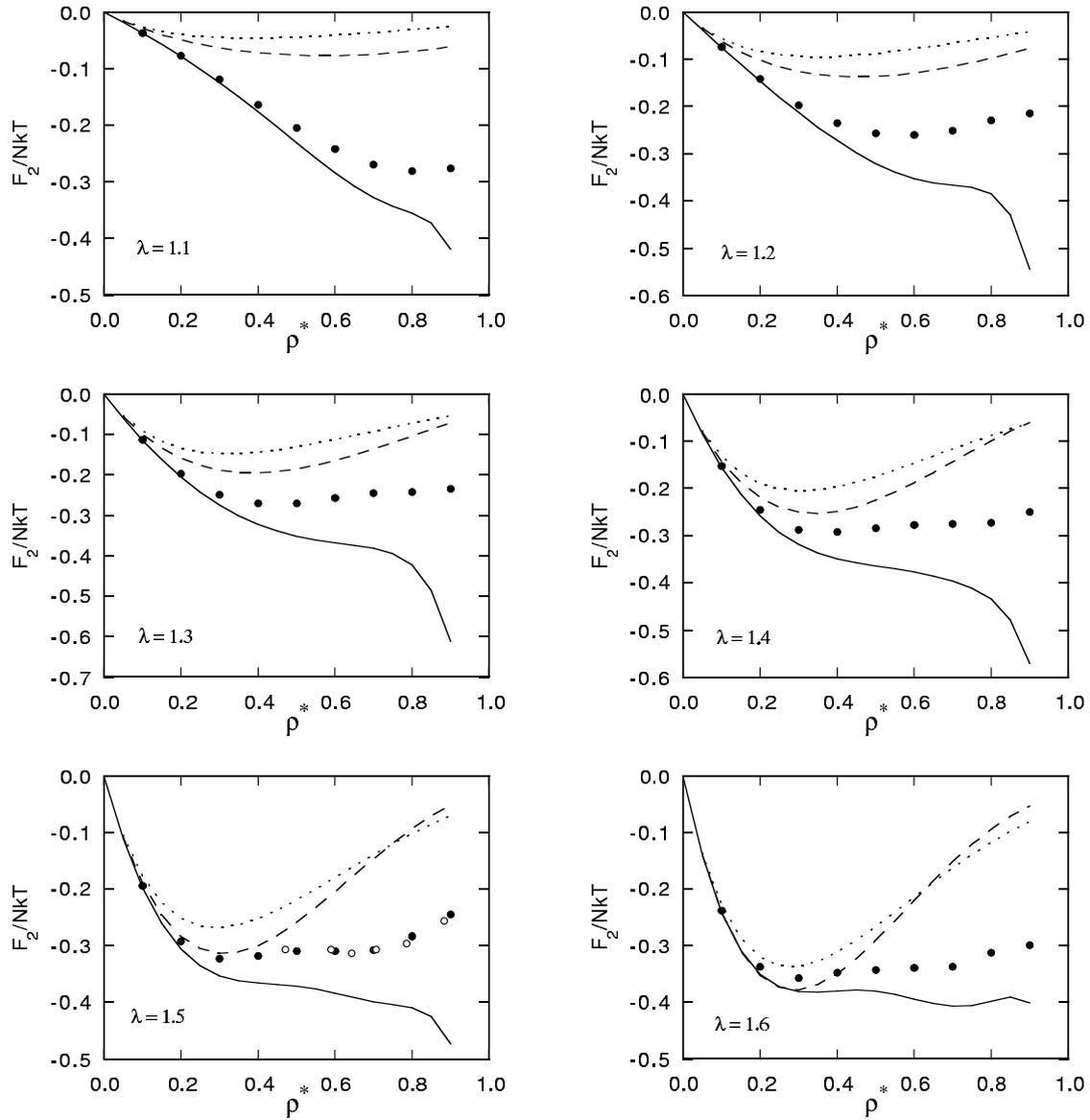


Figura 7.2: Término perturbativo de segundo orden F_2/NkT de la energía libre. Puntos: datos de simulación obtenidos en el presente trabajo (círculos negros) y de la referencia [32] (círculos blancos). Curvas continuas: tratamiento avanzado [74]. Curvas de trazos: aproximación l.c.. Curvas de puntos: aproximación m.c..

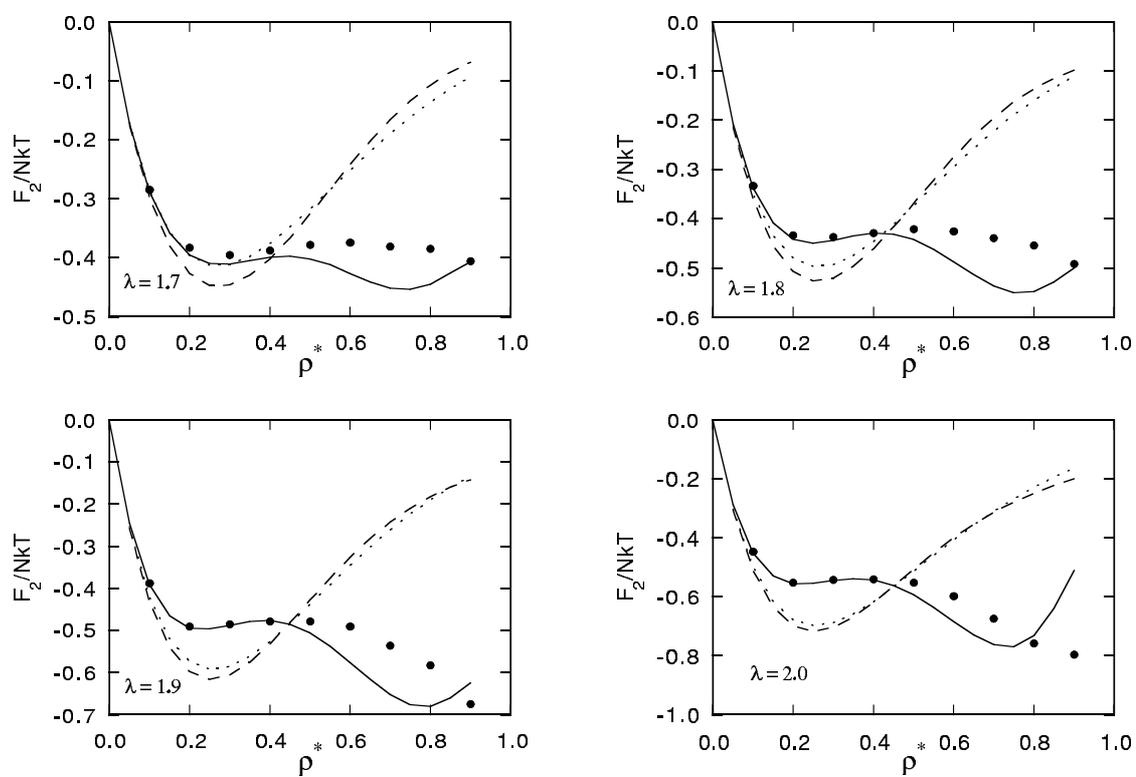


Figura 7.2: (Continuación).

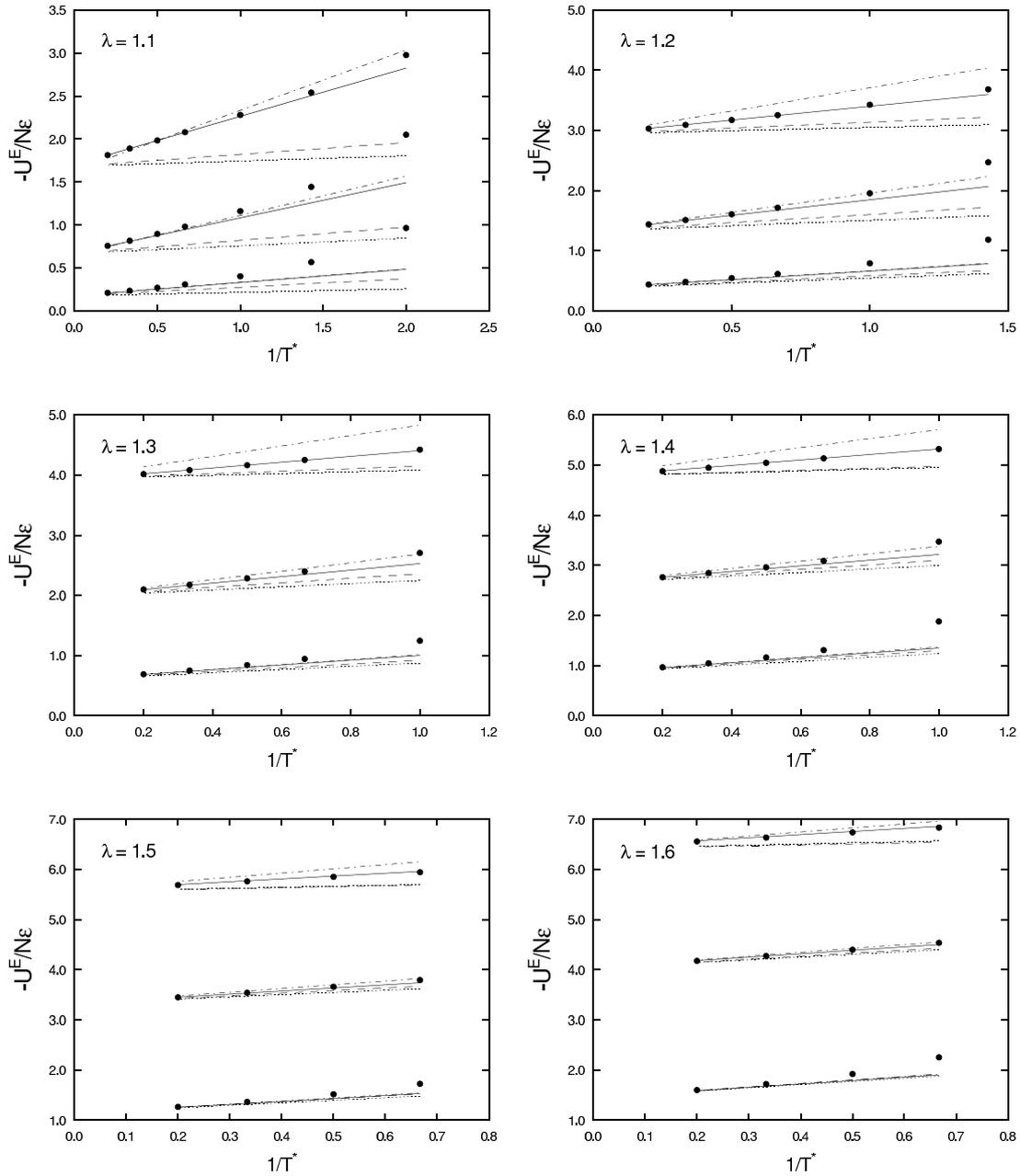


Figura 7.3: Comparación de la energía interna de exceso, $-U^E/N\epsilon$ en función del inverso de la Temperatura reducida, de un fluido de pozo cuadrado, a las densidades reducidas $\rho^*=0.2, 0.5, 0.8$, de abajo a arriba. Puntos: datos de simulación. Línea continua: resultados MC-P. Línea de trazo y punto: teoría de avanzada de perturbaciones. Línea de trazos: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación local. Línea de puntos: teoría de perturbaciones de Barker-Henderson en la aproximación macroscópica.

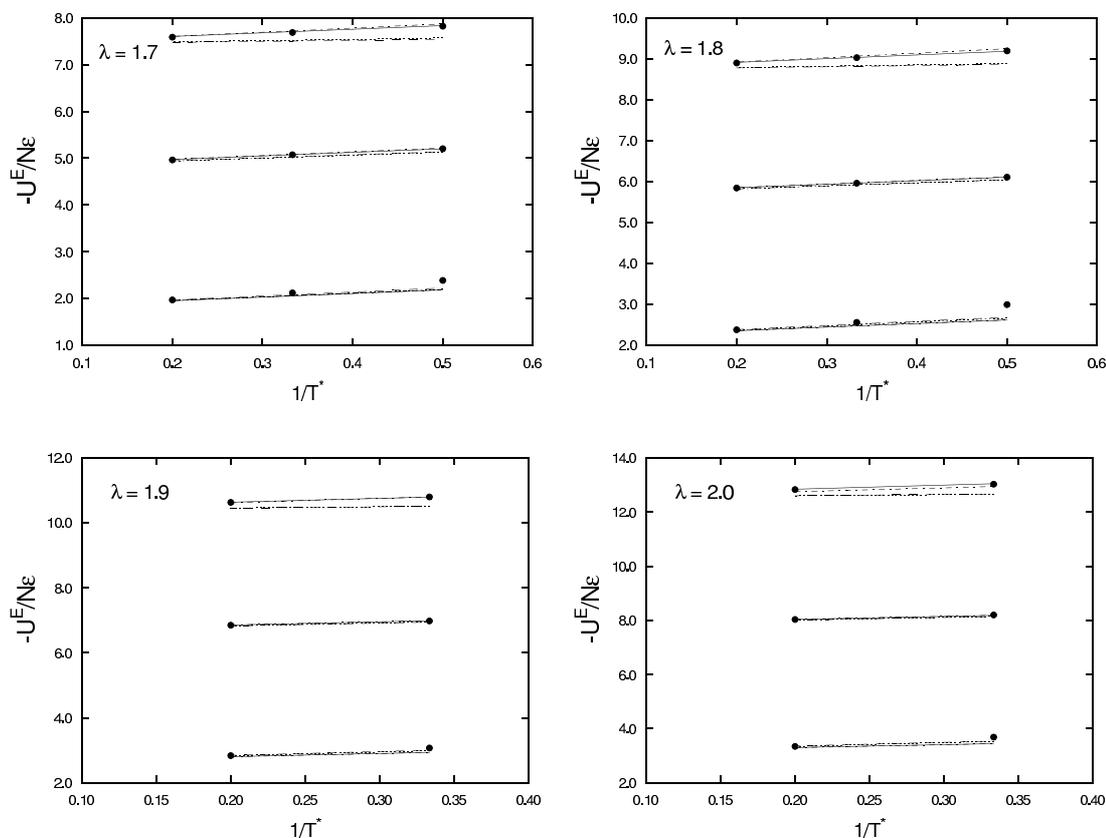


Figura 7.3: (Continuación).

Como se puede ver en la Figura 7.3 con el segundo término perturbativo del desarrollo no es suficiente para predecir correctamente la energía interna de exceso del fluido de pozo cuadrado, sobre todo cuanto menor es el rango de potencial (o la temperatura) y cuanto menor es la densidad. Así vemos que la desviación entre los datos de simulación de $-U^E/N\epsilon$ y la predicción MC-P de la simulación de los términos perturbativos es muy importante para rangos de potencial pequeños a T^* bajas y ρ^* bajos. En esta representación, las discrepancias entre las diversas aproximaciones y los datos de simulación se aprecian más claramente, ya que la pendiente de las rectas se corresponde con -2 veces el segundo término perturbativo de la energía libre. Así la teoría de Barker-Henderson en sus dos aproximaciones subestima significativamente los datos de simulación. En cambio el tratamiento avanzado del segundo término perturbativo supone, en general, una mejora sustancial, pero sobrestima los datos de simulación a altas densidades.

Tabla 7.2: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	1.4666	-0.4633	1.6543	-0.6256	0.0997	-0.0367	-0.0178
0.10	1.5639	-0.4950	1.4183	-0.5852	0.0483	-0.0782	-0.0367
0.15	1.6632	-0.5319	1.4091	-0.5457	-0.0012	-0.1247	-0.0567
0.20	1.7702	-0.5747	1.4080	-0.5049	-0.0532	-0.1770	-0.0778
0.25	1.8859	-0.6248	1.4187	-0.4634	-0.1072	-0.2357	-0.1001
0.30	2.0110	-0.6836	1.4425	-0.4223	-0.1625	-0.3016	-0.1236
0.35	2.1466	-0.7528	1.4817	-0.3830	-0.2184	-0.3756	-0.1482
0.40	2.2938	-0.8342	1.5396	-0.3480	-0.2736	-0.4588	-0.1740
0.45	2.4538	-0.9296	1.6202	-0.3204	-0.3267	-0.5521	-0.2005
0.50	2.6282	-1.0403	1.7282	-0.3050	-0.3758	-0.6571	-0.2276
0.55	2.8185	-1.1673	1.8702	-0.3085	-0.4183	-0.7751	-0.2544
0.60	3.0266	-1.3105	2.0546	-0.3402	-0.4505	-0.9080	-0.2801
0.65	3.2544	-1.4682	2.2938	-0.4130	-0.4664	-1.0577	-0.3035
0.70	3.5044	-1.6366	2.6060	-0.5438	-0.4560	-1.2266	-0.3230
0.75	3.7793	-1.8092	3.0197	-0.7550	-0.4011	-1.4172	-0.3379
0.80	4.0819	-1.9752	3.5789	-1.0737	-0.2694	-1.6328	-0.3503
0.85	4.4158	-2.1202	4.3543	-1.5331	-0.0033	-1.8767	-0.3699
0.90	4.7845	-2.2251	5.4572	-2.1717	0.4962	-2.1530	-0.4235
0.95	5.1923	-2.2673	7.0595	-3.0359	1.3927	-2.4663	-0.5710
1.00	5.6436	-2.2223	9.4246	-4.1906	2.9447	-2.8218	-0.9287

Tabla 7.3: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.2$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	3.2064	-2.0029	7.1895	-2.3761	0.2348	-0.0802	-0.0377
0.10	3.3955	-2.1097	6.0094	-2.1561	0.0427	-0.1698	-0.0748
0.15	3.5849	-2.2360	5.8835	-1.9525	-0.1252	-0.2689	-0.1109
0.20	3.7856	-2.3799	5.7944	-1.7547	-0.2838	-0.3786	-0.1460
0.25	3.9986	-2.5439	5.7552	-1.5671	-0.4285	-0.4998	-0.1798
0.30	4.2245	-2.7303	5.7682	-1.3953	-0.5537	-0.6337	-0.2122
0.35	4.4641	-2.9407	5.8374	-1.2467	-0.6530	-0.7812	-0.2428
0.40	4.7183	-3.1762	5.9707	-1.1309	-0.7192	-0.9437	-0.2713
0.45	4.9878	-3.4358	6.1756	-1.0599	-0.7439	-1.1223	-0.2972
0.50	5.2733	-3.7160	6.4613	-1.0490	-0.7181	-1.3183	-0.3198
0.55	5.5753	-4.0108	6.8397	-1.1170	-0.6314	-1.5332	-0.3384
0.60	5.8945	-4.3100	7.3258	-1.2865	-0.4716	-1.7683	-0.3523
0.65	6.2309	-4.5997	7.9426	-1.5839	-0.2235	-2.0250	-0.3610
0.70	6.5845	-4.8612	8.7221	-2.0383	0.1337	-2.3046	-0.3654
0.75	6.9548	-5.0736	9.7154	-2.6799	0.6299	-2.6080	-0.3697
0.80	7.3405	-5.2122	10.9938	-3.5351	1.3081	-2.9362	-0.3861
0.85	7.7394	-5.2544	12.6636	-4.6253	2.2296	-3.2893	-0.4416
0.90	8.1482	-5.1816	14.8699	-5.9640	3.4770	-3.6667	-0.5878
0.95	8.5616	-4.9835	17.8005	-7.5598	5.1558	-4.0668	-0.9118
1.00	8.9722	-4.6618	21.6981	-9.4358	7.3969	-4.4861	-1.5433

Tabla 7.4: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.3$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	5.2409	-4.8336	17.4638	-4.9623	0.2800	-0.1310	-0.0597
0.10	5.5125	-5.0197	14.2411	-4.3660	-0.0793	-0.2756	-0.1141
0.15	5.7782	-5.2469	13.7508	-3.8393	-0.3559	-0.4334	-0.1626
0.20	6.0546	-5.4995	13.3546	-3.3522	-0.5810	-0.6055	-0.2055
0.25	6.3415	-5.7782	13.0756	-2.9140	-0.7453	-0.7927	-0.2426
0.30	6.6389	-6.0821	12.9083	-2.5358	-0.8395	-0.9958	-0.2743
0.35	6.9463	-6.4082	12.8493	-2.2301	-0.8542	-1.2156	-0.3006
0.40	7.2633	-6.7517	12.9028	-2.0113	-0.7805	-1.4527	-0.3220
0.45	7.5887	-7.1036	13.0683	-1.8952	-0.6112	-1.7075	-0.3389
0.50	7.9213	-7.4512	13.3456	-1.8991	-0.3410	-1.9803	-0.3518
0.55	8.2592	-7.7785	13.7366	-2.0411	0.0332	-2.2713	-0.3614
0.60	8.5999	-8.0661	14.2445	-2.3387	0.5123	-2.5800	-0.3685
0.65	8.9402	-8.2929	14.8810	-2.8081	1.0949	-2.9056	-0.3746
0.70	9.2758	-8.4367	15.6634	-3.4597	1.7786	-3.2465	-0.3823
0.75	9.6014	-8.4800	16.6295	-4.2994	2.5613	-3.6005	-0.3973
0.80	9.9102	-8.4055	17.8262	-5.3201	3.4420	-3.9641	-0.4324
0.85	10.1938	-8.2047	19.3302	-6.5078	4.4252	-4.3324	-0.5114
0.90	10.4419	-7.8741	21.2394	-7.8433	5.5275	-4.6988	-0.6761
0.95	10.6418	-7.4135	23.6746	-9.3130	6.7960	-5.0549	-0.9926
1.00	10.7788	-6.8206	26.8125	-10.9393	8.3509	-5.3894	-1.5618

Tabla 7.5: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.4$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	7.5922	-9.1513	33.3206	-7.9869	0.2459	-0.1898	-0.0840
0.10	7.9332	-9.3737	26.5182	-6.7992	-0.2360	-0.3967	-0.1547
0.15	8.2583	-9.6646	25.2620	-5.7916	-0.5483	-0.6194	-0.2123
0.20	8.5888	-9.9789	24.1940	-4.8956	-0.7478	-0.8589	-0.2579
0.25	8.9235	-10.3115	23.3402	-4.1209	-0.8289	-1.1154	-0.2928
0.30	9.2607	-10.6554	22.6711	-3.4773	-0.7885	-1.3891	-0.3185
0.35	9.5986	-11.0001	22.1605	-2.9744	-0.6264	-1.6797	-0.3365
0.40	9.9345	-11.3346	21.7981	-2.6214	-0.3456	-1.9869	-0.3488
0.45	10.2655	-11.6422	21.5624	-2.4257	0.0457	-2.3097	-0.3573
0.50	10.5879	-11.9042	21.4324	-2.3935	0.5353	-2.6470	-0.3640
0.55	10.8970	-12.1014	21.3923	-2.5283	1.1066	-2.9967	-0.3705
0.60	11.1879	-12.2139	21.4271	-2.8307	1.7391	-3.3564	-0.3780
0.65	11.4541	-12.2247	21.5347	-3.2976	2.4106	-3.7226	-0.3873
0.70	11.6886	-12.1181	21.7183	-3.9200	3.0985	-4.0910	-0.3995
0.75	11.8832	-11.8879	22.0105	-4.6882	3.7843	-4.4562	-0.4167
0.80	12.0286	-11.5245	22.4478	-5.5848	4.4582	-4.8114	-0.4468
0.85	12.1149	-11.0256	23.1080	-6.5984	5.1311	-5.1488	-0.5070
0.90	12.1314	-10.3862	24.0969	-7.7265	5.8510	-5.4592	-0.6317
0.95	12.0679	-9.5969	25.5591	-8.9880	6.7309	-5.7322	-0.8823
1.00	11.9147	-8.6407	27.7320	-10.4513	7.9894	-5.9573	-1.3643

Tabla 7.6: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	10.2829	-15.1244	55.5703	-10.9924	0.2022	-0.2571	-0.1107
0.10	10.6778	-15.2893	43.1732	-9.0161	-0.3299	-0.5339	-0.1967
0.15	11.0430	-15.5577	40.5858	-7.3970	-0.6047	-0.8282	-0.2606
0.20	11.4047	-15.8360	38.3290	-6.0023	-0.7156	-1.1405	-0.3054
0.25	11.7601	-16.1117	36.4192	-4.8312	-0.6729	-1.4700	-0.3347
0.30	12.1062	-16.3709	34.7836	-3.8812	-0.4909	-1.8159	-0.3520
0.35	12.4394	-16.5969	33.3592	-3.1476	-0.1878	-2.1769	-0.3610
0.40	12.7556	-16.7763	32.1177	-2.6237	0.2147	-2.5511	-0.3651
0.45	13.0498	-16.8899	31.0117	-2.3000	0.6919	-2.9362	-0.3676
0.50	13.3169	-16.9191	30.0012	-2.1652	1.2170	-3.3292	-0.3710
0.55	13.5507	-16.8488	29.0593	-2.2070	1.7634	-3.7264	-0.3766
0.60	13.7447	-16.6654	28.1635	-2.4117	2.3062	-4.1234	-0.3846
0.65	13.8921	-16.3608	27.3140	-2.7660	2.8244	-4.5149	-0.3937
0.70	13.9856	-15.9273	26.5166	-3.2561	3.3039	-4.8950	-0.4023
0.75	14.0180	-15.3690	25.8204	-3.8746	3.7432	-5.2568	-0.4092
0.80	13.9827	-14.6799	25.2706	-4.6129	4.1590	-5.5931	-0.4189
0.85	13.8743	-13.8622	24.9656	-5.4752	4.5989	-5.8966	-0.4454
0.90	13.6894	-12.9138	25.0308	-6.4779	5.1558	-6.1602	-0.5206
0.95	13.4281	-11.8305	25.6249	-7.6561	5.9867	-6.3784	-0.7028
1.00	13.0954	-10.6083	26.9896	-9.0848	7.3390	-6.5477	-1.0921

Tabla 7.7: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.6$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	13.3366	-22.8855	84.9773	-13.5266	0.1858	-0.3334	-0.1399
0.10	13.7686	-22.8501	64.4720	-10.6162	-0.3459	-0.6884	-0.2407
0.15	14.1541	-22.9636	59.8281	-8.3045	-0.5581	-1.0616	-0.3087
0.20	14.5242	-23.0666	55.7270	-6.3674	-0.5862	-1.4524	-0.3503
0.25	14.8751	-23.1380	52.1599	-4.7801	-0.4620	-1.8594	-0.3721
0.30	15.2026	-23.1593	48.9936	-3.5157	-0.2183	-2.2804	-0.3805
0.35	15.5020	-23.1114	46.1196	-2.5461	0.1122	-2.7129	-0.3812
0.40	15.7682	-22.9845	43.4979	-1.8429	0.4985	-3.1536	-0.3790
0.45	15.9957	-22.7618	41.0580	-1.3771	0.9120	-3.5990	-0.3779
0.50	16.1790	-22.4303	38.7490	-1.1217	1.3285	-4.0447	-0.3801
0.55	16.3123	-21.9835	36.5446	-1.0521	1.7290	-4.4859	-0.3864
0.60	16.3903	-21.4163	34.4249	-1.1474	2.1003	-4.9171	-0.3953
0.65	16.4080	-20.7307	32.4017	-1.3913	2.4361	-5.3326	-0.4041
0.70	16.3617	-19.9264	30.4869	-1.7708	2.7386	-5.7266	-0.4093
0.75	16.2491	-19.0188	28.7467	-2.2831	3.0229	-6.0934	-0.4074
0.80	16.0704	-18.0061	27.2223	-2.9249	3.3236	-6.4282	-0.4005
0.85	15.8292	-16.8993	26.0134	-3.7067	3.7060	-6.7274	-0.3990
0.90	15.5333	-15.7048	25.2318	-4.6491	4.2787	-6.9900	-0.4283
0.95	15.1960	-14.4272	25.0038	-5.7893	5.2092	-7.2181	-0.5347
1.00	14.8369	-13.0708	25.5183	-7.2031	6.7466	-7.4185	-0.7952

Tabla 7.8: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.7$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	16.7780	-32.5253	122.2511	-15.2245	0.1921	-0.4195	-0.1719
0.10	17.2304	-32.1004	90.6329	-11.3167	-0.3221	-0.8615	-0.2872
0.15	17.6177	-31.8872	83.0692	-8.3000	-0.4893	-1.3213	-0.3578
0.20	17.9763	-31.6432	76.3640	-5.8395	-0.4802	-1.7976	-0.3948
0.25	18.3018	-31.3391	70.4653	-3.8725	-0.3422	-2.2877	-0.4088
0.30	18.5896	-30.9549	65.1638	-2.3384	-0.1171	-2.7884	-0.4091
0.35	18.8349	-30.4727	60.3006	-1.1803	0.1605	-3.2961	-0.4035
0.40	19.0329	-29.8933	55.8356	-0.3458	0.4637	-3.8066	-0.3978
0.45	19.1791	-29.2052	51.6769	0.2127	0.7728	-4.3153	-0.3964
0.50	19.2693	-28.4037	47.7663	0.5359	1.0752	-4.8173	-0.4012
0.55	19.3004	-27.4925	44.0817	0.6571	1.3637	-5.3076	-0.4121
0.60	19.2705	-26.4750	40.6035	0.6026	1.6353	-5.7811	-0.4269
0.65	19.1793	-25.3632	37.3506	0.3909	1.8913	-6.2333	-0.4416
0.70	19.0293	-24.1623	34.3284	0.0348	2.1386	-6.6602	-0.4517
0.75	18.8253	-22.8995	31.6114	-0.4645	2.3955	-7.0595	-0.4516
0.80	18.5768	-21.5735	29.2173	-1.1091	2.6996	-7.4307	-0.4405
0.85	18.2970	-20.2007	27.2359	-1.9179	3.1188	-7.7762	-0.4227
0.90	18.0041	-18.7871	25.7632	-2.9259	3.7632	-8.1018	-0.4139
0.95	17.7211	-17.3320	24.9140	-4.1932	4.8011	-8.4175	-0.4448
1.00	17.4747	-15.8287	24.8900	-5.8261	6.4918	-8.7373	-0.5752

Tabla 7.9: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.8$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	20.6336	-44.0775	168.0408	-15.8974	0.2036	-0.5158	-0.2071
0.10	21.0914	-43.0392	121.8499	-11.0316	-0.2959	-1.0546	-0.3370
0.15	21.4654	-42.2965	110.3996	-7.3775	-0.4473	-1.6099	-0.4096
0.20	21.7976	-41.5125	100.2697	-4.4834	-0.4416	-2.1798	-0.4418
0.25	22.0839	-40.6489	91.3401	-2.2370	-0.3316	-2.7605	-0.4486
0.30	22.3202	-39.6872	83.3084	-0.5374	-0.1570	-3.3480	-0.4426
0.35	22.5031	-38.6135	75.9565	0.7041	0.0549	-3.9380	-0.4335
0.40	22.6294	-37.4451	69.2571	1.5645	0.2872	-4.5259	-0.4278
0.45	22.6971	-36.1768	63.0889	2.1091	0.5309	-5.1068	-0.4299
0.50	22.7056	-34.8117	57.3793	2.3910	0.7825	-5.6764	-0.4415
0.55	22.6561	-33.3637	52.1043	2.4515	1.0410	-6.2304	-0.4617
0.60	22.5521	-31.8424	47.2314	2.3210	1.3073	-6.7656	-0.4876
0.65	22.3996	-30.2675	42.7767	2.0192	1.5847	-7.2799	-0.5145
0.70	22.2084	-28.6448	38.7242	1.5557	1.8837	-7.7729	-0.5367
0.75	21.9913	-27.0120	35.1576	0.9236	2.2297	-8.2467	-0.5467
0.80	21.7656	-25.3588	32.0653	0.1045	2.6751	-8.7063	-0.5406
0.85	21.5519	-23.7006	29.5466	-0.9461	3.3147	-9.1596	-0.5182
0.90	21.3737	-22.0340	27.7193	-2.3003	4.3079	-9.6182	-0.4912
0.95	21.2561	-20.3431	26.7583	-4.0646	5.9176	-10.0967	-0.4958
1.00	21.2227	-18.6029	27.0027	-6.3963	8.5876	-10.6114	-0.6302

Tabla 7.10: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.9$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	24.9313	-57.5046	222.9266	-15.6194	0.2091	-0.6233	-0.2458
0.10	25.3838	-55.6123	158.3145	-9.9410	-0.2832	-1.2692	-0.3911
0.15	25.7353	-54.1161	141.9472	-5.7943	-0.4393	-1.9301	-0.4661
0.20	26.0338	-52.5882	127.5544	-2.6217	-0.4553	-2.6034	-0.4941
0.25	26.2766	-50.9780	114.9081	-0.2523	-0.3812	-3.2846	-0.4954
0.30	26.4617	-49.2700	103.5890	1.4592	-0.2486	-3.9693	-0.4856
0.35	26.5882	-47.4554	93.3040	2.6347	-0.0751	-4.6529	-0.4760
0.40	26.6561	-45.5731	84.0498	3.3753	0.1315	-5.3312	-0.4736
0.45	26.6676	-43.6222	75.6562	3.7629	0.3704	-6.0002	-0.4826
0.50	26.6268	-41.6112	68.0198	3.8610	0.6446	-6.6567	-0.5039
0.55	26.5406	-39.5619	61.1030	3.7161	0.9587	-7.2987	-0.5362
0.60	26.4188	-37.4853	54.8447	3.3590	1.3205	-7.9256	-0.5755
0.65	26.2743	-35.4053	49.2517	2.8036	1.7436	-8.5391	-0.6164
0.70	26.1234	-33.3209	44.2770	2.0458	2.2551	-9.1432	-0.6523
0.75	25.9849	-31.2799	40.0380	1.0562	2.9028	-9.7443	-0.6733
0.80	25.8811	-29.2500	36.5033	-0.2207	3.7677	-10.3524	-0.6733
0.85	25.8345	-27.2386	33.8374	-1.8801	4.9738	-10.9797	-0.6495
0.90	25.8675	-25.2173	32.2612	-4.0599	6.7037	-11.6404	-0.6179
0.95	25.9990	-23.1294	32.1306	-6.9385	9.2248	-12.3495	-0.6388
1.00	26.2410	-20.8970	34.0984	-10.7429	12.9423	-13.1205	-0.8827

Tabla 7.11: Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 2.0$.

ρ^*	J_1/σ^3	J_2/σ^6	J_3/σ^9	J_4/σ^9	J_5/σ^9	F_1/NkT	F_2/NkT
0.05	29.7016	-72.6815	287.4061	-14.7965	0.2095	-0.7425	-0.2885
0.10	30.1443	-69.7026	200.2360	-8.5403	-0.2814	-1.5072	-0.4508
0.15	30.4724	-67.2171	177.8997	-4.1058	-0.4481	-2.2854	-0.5295
0.20	30.7403	-64.7399	158.4267	-0.8567	-0.4833	-3.0740	-0.5552
0.25	30.9481	-62.2002	141.4195	1.4426	-0.4298	-3.8685	-0.5533
0.30	31.0970	-59.5846	126.3080	2.9829	-0.3110	-4.6646	-0.5428
0.35	31.1900	-56.8874	112.6983	3.9185	-0.1365	-5.4583	-0.5360
0.40	31.2315	-54.1747	100.6268	4.3722	0.0919	-6.2463	-0.5399
0.45	31.2289	-51.4445	89.8442	4.4391	0.3782	-7.0265	-0.5578
0.50	31.1921	-48.7058	80.1954	4.1886	0.7280	-7.7980	-0.5901
0.55	31.1340	-45.9847	71.6202	3.6662	1.1481	-8.5619	-0.6336
0.60	31.0705	-43.2869	64.0164	2.8942	1.6462	-9.3211	-0.6828
0.65	31.0198	-40.6362	57.3885	1.8690	2.2319	-10.0814	-0.7296
0.70	31.0031	-38.0123	51.6607	0.5581	2.9162	-10.8511	-0.7632
0.75	31.0416	-35.4741	47.0446	-1.1112	3.7096	-11.6406	-0.7662
0.80	31.1576	-32.9419	43.5177	-3.2494	4.6179	-12.4630	-0.7241
0.85	31.3702	-30.3957	41.4027	-6.0175	5.6412	-13.3323	-0.6276
0.90	31.6940	-27.7496	41.1206	-9.6109	6.7894	-14.2623	-0.5023
0.95	32.1360	-24.8713	43.2865	-14.2247	8.1338	-15.2646	-0.4611
1.00	32.6928	-21.6213	48.8708	-20.0381	9.9120	-16.3464	-0.8002

Capítulo 8

Teoría de perturbaciones basada en ecuaciones integrales

8.1. Introducción

En capítulos precedentes hemos analizado con cierta profundidad la capacidad de la teoría de perturbaciones de BH, así como diversas mejoras a la misma, para predecir las propiedades termodinámicas del fluido de pozo cuadrado de diversos rangos λ . En particular, en el Capítulo 7 se ha visto que el tratamiento avanzado del término avanzado de segundo orden según el procedimiento desarrollado por Smith et al. [74] no proporciona resultados suficientemente satisfactorios.

Una de las limitaciones de la teoría se refiere a la f.d.r., ya que la teoría de BH no proporciona el desarrollo perturbativo de la f.d.r.. Tang y Lu (TL) [65, 68, 76] proponen una teoría perturbativa basada en ecuaciones integrales, en concreto en la aproximación de Percus-Yevick, que permite obtener la f.d.r. de un fluido, en particular un fluido pozo cuadrado, como serie de potencias del inverso de la temperatura reducida, es decir, una serie del mismo tipo que la de la teoría de BH. Dichos autores proporcionan además expresiones analíticas explícitas de los términos de orden cero y de primer orden. A continuación reproducimos las expresiones necesarias para la implementación de esta teoría.

8.2. Desarrollo perturbativo de la función de distribución radial

El desarrollo en serie de la función de distribución radial truncado en el término de primer orden se expresa:

$$g(x) = g_0(x) + g_1(x) \frac{1}{T^*}, \quad (8.1)$$

siendo $x = r/\sigma$. Para g_0 , Tang y Lu toman la solución de Percus-Yevick de la función de distribución radial del fluido de esferas duras.

Los autores expresan el primer término perturbativo de la f.d.r. como suma de dos contribuciones. Dentro del pozo:

$$x g_1(x) = x g_{11}(x), \quad (8.2)$$

y fuera del pozo y hasta una distancia máxima de 2:

$$x g_1(x) = x g_{11}(x) + x g_{12}(x). \quad (8.3)$$

La primera contribución viene dada por:

$$x g_{11}(x) = \sum_{i=0}^2 (A_i f_i^A + B_i f_i^B), \quad (8.4)$$

donde

$$A_i = -(1 - \eta)^8 \frac{(\lambda t_i^5 - t_i^4) e^{(\lambda-1) t_i}}{S_1^2(t_i)}, \quad (8.5)$$

$$B_i = (1 - \eta)^8 \left\{ \left[\lambda^2 S_1(t_i) - \lambda S_1(t_i) - \lambda S_2(t_i) \right] t_i^5 + \right. \\ \left. + [S_1(t_i) + S_2(t_i) + 4 \lambda S_1(t_i)] t_i^4 - 4 S_1(t_i) t_i^3 \right\} e^{(\lambda-1) t_i} \frac{1}{S_1^3(t_i)}, \quad (8.6)$$

$$f_i^A = \left[\frac{t_i^6}{S^2(-t_i)}(x-1) - \frac{6t_i^5}{S^2(-t_i)} - \frac{2t_i^6 S_1(-t_i)}{S^3(-t_i)} \right] e^{-t_i(x-1)} + \sum_{j=0}^2 \left[\frac{t_j^6(x-1)}{S_1^2(t_j)(t_i+t_j)^2} - \frac{t_j^6 S_2(t_j)}{S_1^3(t_j)(t_i+t_j)^2} + \frac{4t_j^6 + 6t_i t_j^5}{S_1^2(t_j)(t_i+t_j)^3} \right] e^{t_j(x-1)}, \quad (8.7)$$

$$f_i^B = \frac{t_i^6}{S^2(-t_i)} e^{-t_i(x-1)} + \sum_{j=0}^2 \left[\frac{t_j^6(x-1)}{S_1^2(t_j)(t_i+t_j)} - \frac{t_j^6 S_2(t_j)}{S_1^3(t_j)(t_i+t_j)} + \frac{5t_j^6 + 6t_i t_j^5}{S_1^2(t_j)(t_i+t_j)^2} \right] e^{t_j(x-1)}. \quad (8.8)$$

La función $S(t)$ es la definida en (4.26), es decir:

$$S(t) = (1-\eta)^2 t^3 + 6\eta(1-\eta)t^2 + 18\eta^2 t - 12\eta(1+2\eta), \quad (8.9)$$

y $S_1(t) = S'(t)$, $S_2(t) = S''(t)$, ... las derivadas de orden 1, 2, ... con respecto a t . Los t_i corresponden a los ceros de esta función $S(t)$ y por lo tanto sus expresiones coinciden con las enunciadas en el Apartado 4.5, expresiones que reproducimos aquí por comodidad:

$$t_0 = (-2\eta + z_d)/(1-\eta), \quad (8.10)$$

$$t_{1,2} = \left(-2\eta - \frac{1}{2}z_d\right)/(1-\eta) \pm i\sqrt{3}z_s/2(1-\eta), \quad (8.11)$$

$$z_d = y_+ - y_-, \quad (8.12)$$

$$z_s = y_+ + y_-, \quad (8.13)$$

$$y_{\pm} = (2\eta f)^{\frac{1}{3}} \left[\left(\frac{2\eta^4}{f^2} + 1 \right)^{1/2} \pm 1 \right]^{1/3}, \quad (8.14)$$

(ver nota al pie ¹)

¹Se ha corregido una errata que aparece en el artículo original [68]

$$f = 3 + 3\eta - \eta^2. \quad (8.15)$$

Fuera del pozo queda por definir g_{12} :

$$\begin{aligned} x g_{12}(x) = & -(1 - \eta)^8 \times \\ & \times \left\{ \sum_{i=0}^2 \left[\frac{T(t_i)(x - \lambda)}{S_1^2(t_i)S^2(-t_i)} - \frac{S_2(t_i)T(t_i)}{S_1^3(t_i)S^2(-t_i)} + \frac{T_1(t_i)S(-t_i) + 2T(t_i)S_1(-t_i)}{S_1^2(t_i)S^3(-t_i)} \right] e^{t_i(x-\lambda)} + \right. \\ & \left. + \sum_{i=0}^2 \left[\frac{T(-t_i)(x - \lambda)}{S_1^2(t_i)S^2(-t_i)} + \frac{S_2(t_i)T(-t_i)}{S_1^3(t_i)S^2(-t_i)} + \frac{T_1(-t_i)S(-t_i) - 2T(-t_i)S_1(-t_i)}{S_1^2(t_i)S^3(-t_i)} \right] e^{-t_i(x-\lambda)} \right\}, \end{aligned} \quad (8.16)$$

donde $T(t) = \lambda t^{11} + t^{10}$ y $T_1(t) = T'(t)$.

8.3. Expresiones analíticas de los términos perturbativos de las propiedades termodinámicas

Teniendo en cuenta la expresión (8.1) podemos expresar la energía interna de un fluido de pozo cuadrado de rango λ como:

$$\begin{aligned} \frac{U^E}{NkT} &= 2\pi\rho^* \frac{1}{kT} \int_0^\infty g(x) u(x) x^2 dx = \\ &= -12\eta \frac{1}{T^*} \int_1^\lambda g(x) x^2 dx = \\ &= -12\eta \frac{1}{T^*} \left[\int_1^\lambda g_0(x) x^2 dx + \frac{1}{T^*} \int_1^\lambda g_1(x) x^2 dx \right] = \\ &= \frac{U_1}{NkT} \frac{1}{T^*} + \frac{U_2}{NkT} \frac{1}{T^{*2}}, \end{aligned} \quad (8.17)$$

con:

$$\frac{U_1}{NkT} = -12\eta \int_1^\lambda g_0(x) x^2 dx, \quad (8.18)$$

$$\frac{U_2}{NkT} = -12\eta \int_1^\lambda g_1(x) x^2 dx. \tag{8.19}$$

Los autores simplifican considerablemente las expresiones de las propiedades termodinámicas demostrando que si partimos de un transformada de Laplace cualquiera, definida mediante:

$$F^L(t) = \int_1^\infty x f(x) e^{-tx} dx, \tag{8.20}$$

y utilizando la transformada de Hilbert para dividir $F^L(t)$ en dos partes una de las cuales se encuentra dentro del rango $[1, \lambda]$, el resultado final que se obtiene es:

$$\int_1^\lambda f(x) x^2 dx = - \left. \frac{dF^L(t)}{dt} \right|_{t=0} + Res \left[F^L(t) \frac{\lambda t - 1}{t^2} e^{\lambda t} \right], \tag{8.21}$$

donde *Res* representa la suma de todos los residuos producidos por la singularidades en la función $F^L(t)$. La ecuación (8.21) es aplicable a la integración finita de cualquier función con transformada de Laplace conocida.²

Haciendo uso de esta propiedad, resulta:

$$\frac{U_1}{NkT} = -1 - 12\eta \sum_{i=0}^2 \frac{L(t_i)(\lambda t_i - 1)}{t_i S_1(t_i)} e^{(\lambda-1)t_i}, \tag{8.22}$$

siendo $L(t)$ la función definida en (4.27):

$$L(t) = \left(1 + \frac{\eta}{2}\right) t + 1 + 2\eta, \tag{8.23}$$

$$\frac{U_2}{NkT} = -12\eta (1 - \eta)^8 \times \left\{ \sum_{i=0}^2 \left[\frac{M(-t_i)F_1(t_i)}{S^2(-t_i)} - \frac{M_1(-t_i)S(-t_i) - 2M(-t_i)S_1(-t_i)}{S^3(-t_i)} F(t_i) \right] \right\} +$$

²Como se pudo ver el Apartado 5.3

$$+ \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 \left[F_1(t_i)F_1(t_j) - \frac{F(t_i)F_1(t_j) + F_1(t_i)F(t_j)}{t_i + t_j} + 2 \frac{F(t_i)F(t_j)}{(t_i + t_j)^2} \right] \frac{e^{(t_i+t_j)(\lambda-1)}}{t_i + t_j} \Bigg\}, \quad (8.24)$$

siendo :

$$C(t) = \lambda t^5 - t^4, \quad C_1(t) = C'(t),$$

$$M(t) = C(t), \quad M_1(t) = C_1(t) + (\lambda - 1)C(t),$$

$$F(t) = M(t)/S_1^2(t) \quad y \quad F_1(t) = M_1(t)/S_1^2(t) - M(t)S_2(t)/S_1^3(t).$$

Una vez conocidos los términos perturbativos de la energía interna, es inmediato la obtención de los términos perturbativos de la energía libre, sin más que invertir las relaciones (5.11) - (5.12):

$$\frac{F_1}{NkT} = \frac{U_1}{NkT}, \quad (8.25)$$

$$\frac{F_2}{NkT} = \frac{1}{2} \frac{U_2}{NkT}. \quad (8.26)$$

Los términos perturbativos de la ecuación de estado, están relacionados con los términos perturbativos de la energía libre, utilizando la siguiente relación (5.6):

$$Z - Z_0 = \eta \frac{\partial [(F - F_0)/NkT]}{\partial \eta}, \quad (8.27)$$

con lo que:

$$Z_1 = \frac{p_1 V}{NkT} = \eta \frac{\partial F_1/NkT}{\partial \eta}, \quad (8.28)$$

$$Z_2 = \frac{p_2 V}{NkT} = \eta \frac{\partial F_2/NkT}{\partial \eta}, \quad (8.29)$$

de modo que tendremos:

$$Z_1 = -12\eta \sum_{i=1}^3 \left[\frac{A_1(t_i) + (\lambda - 1)A(t_i)}{S_1^2(t_i)} - \frac{S_2(t_i)A(t_i)}{S_1^3(t_i)} \right] e^{t_i(\lambda-1)}, \quad (8.30)$$

siendo

$$A(t) = \lambda(1 - \eta)(1 + 2\eta)t^4 + [\lambda(1 + 2\eta)^2 - (1 - \eta)(1 + 2\eta)]t^3 - (1 + 2\eta)^2t^2, \quad (8.31)$$

y siguiendo la notación habitual $A_1(t) = A'(t)$.

El segundo término perturbativo de la ecuación de estado, aunque analítico, tiene una expresión algo más complicada:

$$\begin{aligned} Z_2 = & -6\eta(1 - \eta)^7 \left\{ \sum_{i=0}^2 \left[\frac{N(-t_i)F_1(t_i)}{S^3(-t_i)} - \frac{N_1(-t_i)S(-t_i) - 3N(-t_i)S_1(-t_i)}{S^4(-t_i)} F(t_i) \right] + \right. \\ & + \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 \left[\frac{F_1(t_i)E_2(t_j)}{2} - \frac{F(t_i)E_2(t_j) + 2F_1(t_i)E_1(t_j)}{2(t_i + t_j)} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{2F(t_i)E_1(t_j) + F_1(t_i)E(t_j)}{(t_i + t_j)^2} - \frac{3F(t_i)E(t_j)}{(t_i + t_j)^3} \right] \frac{e^{(t_i+t_j)(\lambda-1)}}{t_i + t_j} \right\}, \quad (8.32) \end{aligned}$$

donde, hemos introducido las funciones auxiliares:

$$D(t) = (1 - \eta)^3t^3 - 6\eta(1 - \eta)(3 + \eta)t^2 - 18\eta^2(7 + \eta)t + 12\eta(3 + 19\eta + 2\eta^2),$$

$$D_1(t) = D'(t), \quad D_2(t) = D''(t), \quad C_2(t) = C''(t),$$

$$N(t) = C(t)D(t), \quad N_1(t) = C_1(t)D(t) + C(t)D_1(t) + (\lambda - 1)C(t)D(t),$$

$$\begin{aligned} N_2(t) = & C_2(t)D(t) + C(t)D_2(t) + (\lambda - 1)^2C(t)D(t) + \\ & + 2C_1(t)D_1(t) + 2(\lambda - 1)C_1(t)D(t) + 2(\lambda - 1)C(t)D_1(t), \end{aligned}$$

$$E(t) = \frac{N(t)}{S_1^3(t)}, \quad E_1(t) = \frac{N_1(t)}{S_1^3(t)} - \frac{3N(t)S_2(t)}{2S_1^4(t)},$$

$$E_2(t) = \frac{N_2(t)}{S_1^3(t)} - \frac{3N_1(t)S_2(t)}{S_1^4(t)} + N(t) \frac{3S_2^2(t) - S_1(t)S_3(t)}{S_1^5(t)}.$$

8.4. Resultados

En las Figuras 8.1-8.3 se comparan los resultados que proporciona la teoría de Tang y Lu para el primer término perturbativo de la f.d.r. con los datos de simulación que se encuentran en la ref. [72]. De la observación de estas figuras se ve que la concordancia entre la teoría y los datos de simulación es bastante buena para los rangos de potencial del orden de 1.5 y superiores, pero para rangos de potencial menores la concordancia es bastante peor, especialmente a altas densidades.

Los resultados que proporciona la teoría de Tang y Lu para las contribuciones perturbativas de primer y segundo orden a la energía libre se comparan con los datos de simulación, listados en las Tablas 6.1-6.10, en las Figuras 8.4-8.5. Puede observarse que la teoría proporciona resultados excelentes para F_1 para todos los rangos de potencial considerados y a cualquier densidad. Por lo que se refiere a F_2 , La teoría proporciona resultados cualitativa y cuantitativamente correctos para rangos de potencial $\lambda \geq 1.3$. Para rangos inferiores los resultados teóricos, aunque cualitativamente correctos, se desvían apreciablemente de los datos de simulación a densidades moderadas y altas. De cualquier modo, los resultados que proporciona la teoría de Tang y Lu para F_2 son notablemente mejores que los que proporciona el tratamiento avanzado de Smith et al., analizado en el Capítulo 7.

En la Figura 8.6 se comparan los resultados que proporciona la teoría de Tang y Lu para la contribución perturbativa de primer orden al factor de compresibilidad con los datos de simulación de las Tablas 6.1-6.10. De nuevo, los cálculos teóricos reproducen con gran precisión los datos de simulación para cualquier densidad y rango de potencial.

Finalmente, en la Figura 8.7 se representan los resultados de la misma teoría para la energía de exceso en función del inverso de la temperatura reducida junto con los datos de simulación de las Tablas 6.1-6.10, para los diferentes rangos de potencial considerados y diversas densidades en cada uno de ellos. Puede observarse que la teoría proporciona resultados excelentes para rangos de potencial $\lambda \geq 1.5$, excepto quizás a las densidades más bajas a bajas temperaturas. Para rangos de potencial inferiores, las predicciones teóricas se desvían de los datos de simulación progresivamente a medida que disminuyen el rango de potencial y la temperatura, incluso a densidades moderadas y altas.

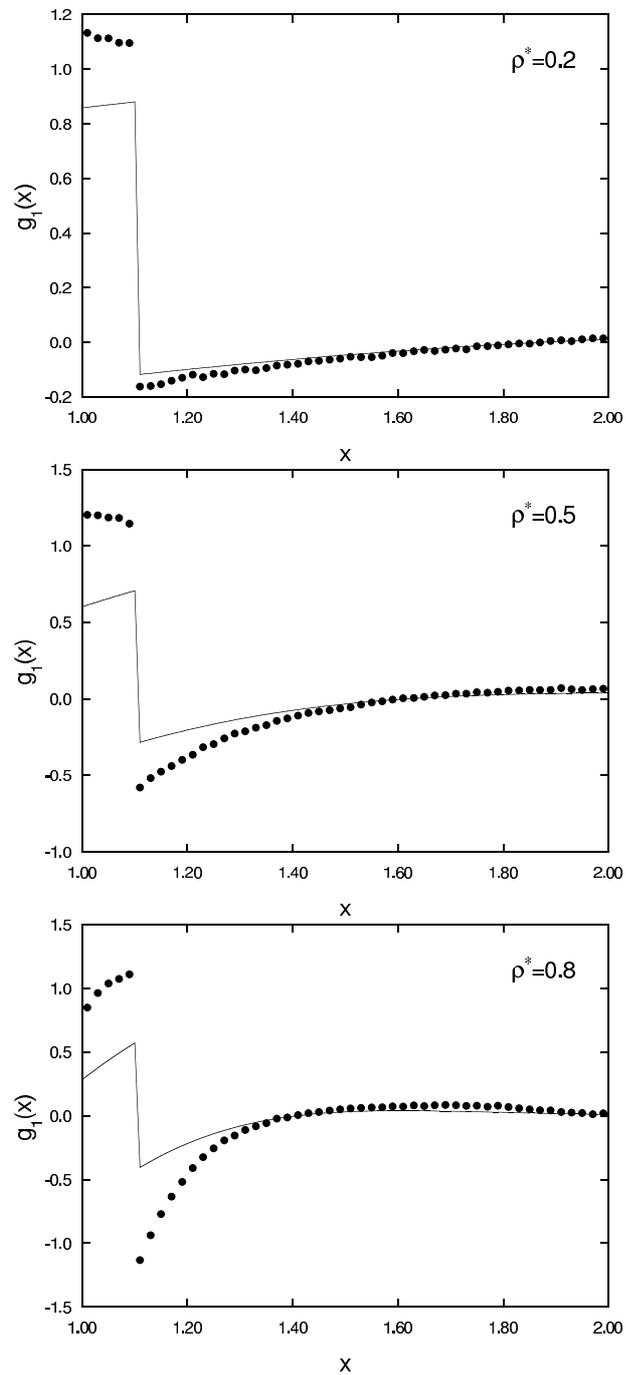


Figura 8.1: Comparación del primer término perturbativo de la función de distribución radial para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda=1.1$. Puntos: datos de simulación. Línea continua: Teoría de Tang y Lu.

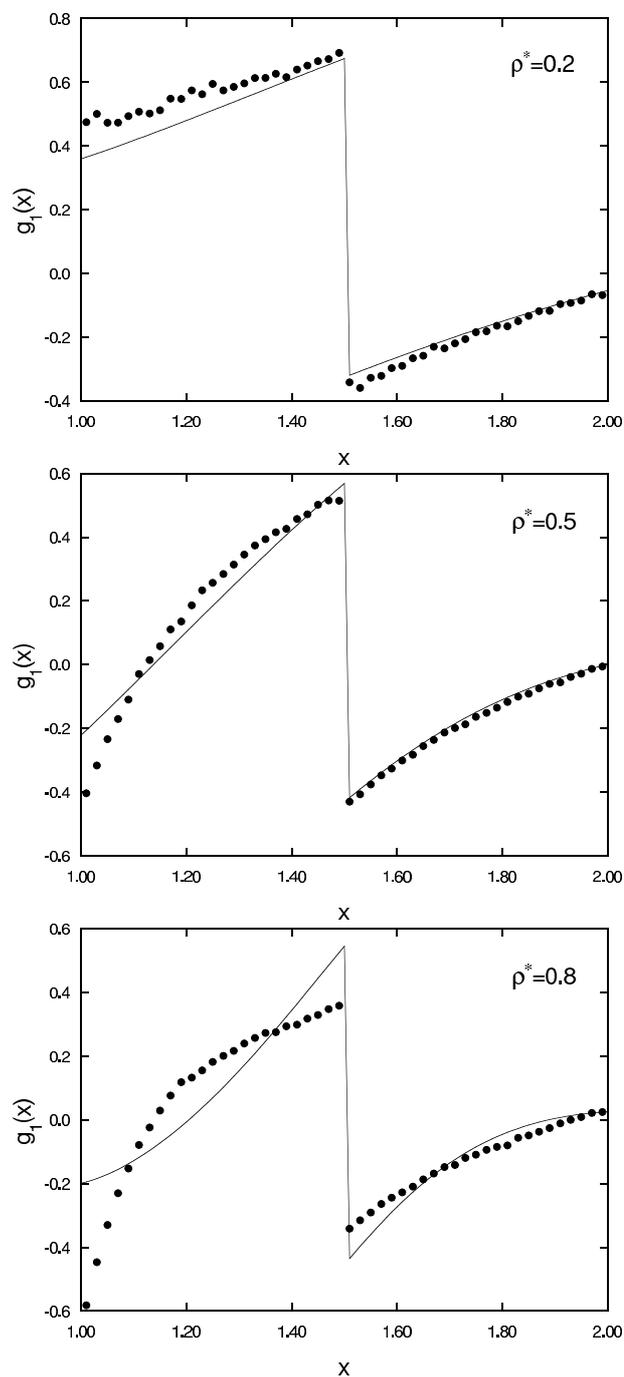


Figura 8.2: Comparación del primer término perturbativo de la función de distribución radial para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda=1.5$. Puntos: datos de simulación perturbativos. Línea continua: Teoría de Tang y Lu.

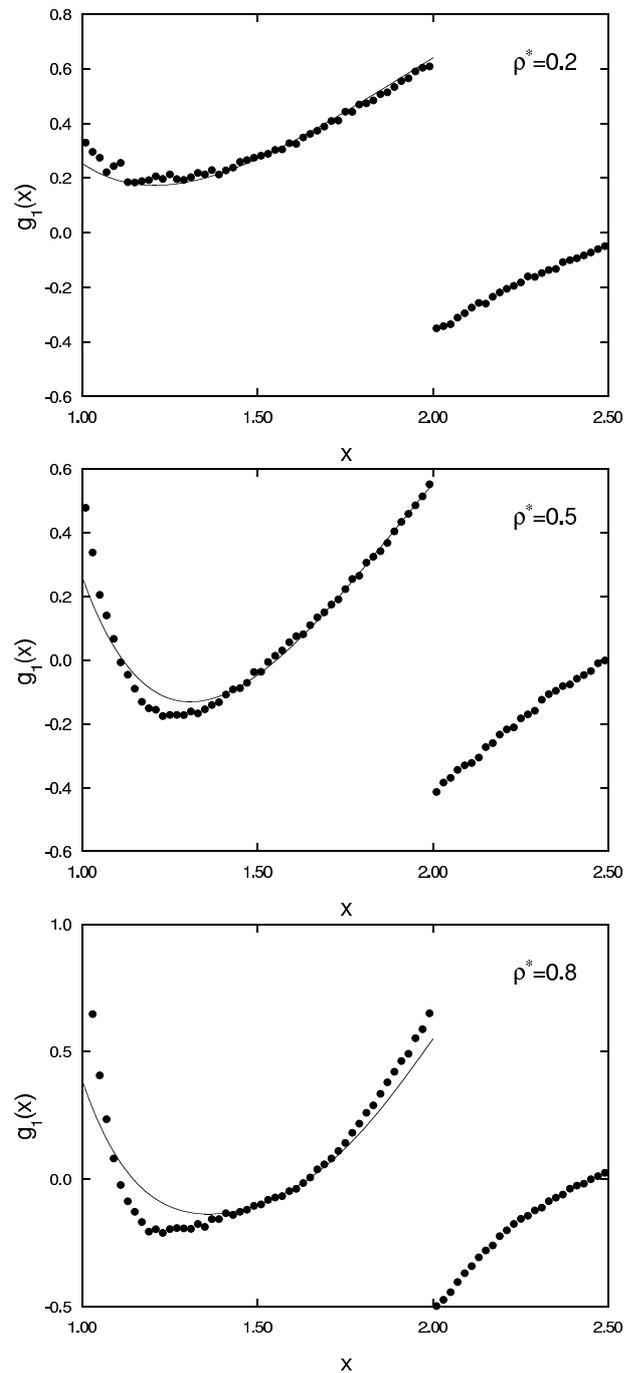


Figura 8.3: Comparación del primer término perturbativo de la función de distribución radial para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda=2.0$. Puntos: datos de simulación perturbativos. Línea continua: Teoría de Tang y Lu. La teoría de Tang y Lu solo es válida en la primera celda de coordinación.

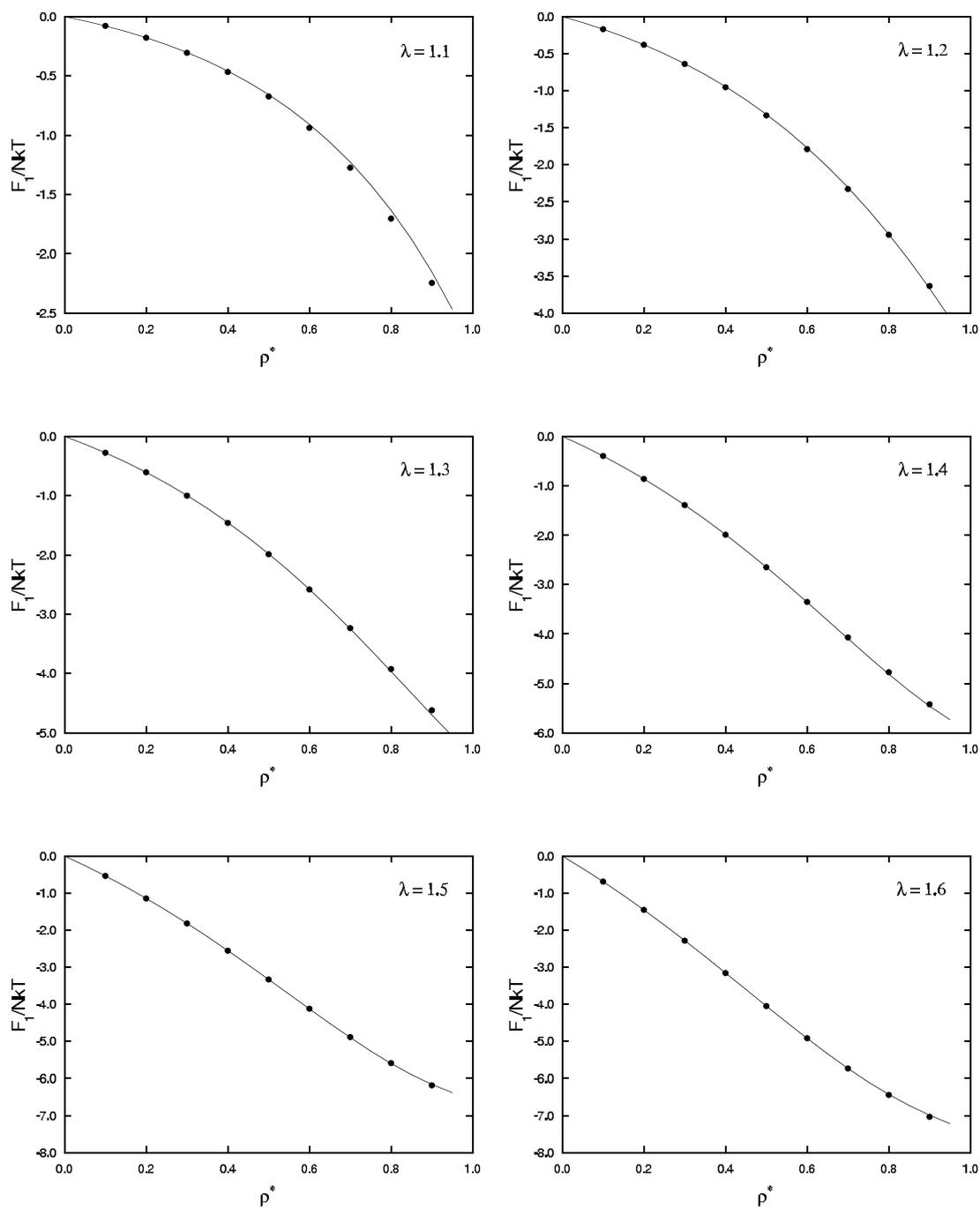


Figura 8.4: Comparación del primer término perturbativo de la energía libre. Puntos: datos de simulación perturbativos. Línea continua: Teoría de Tang y Lu.

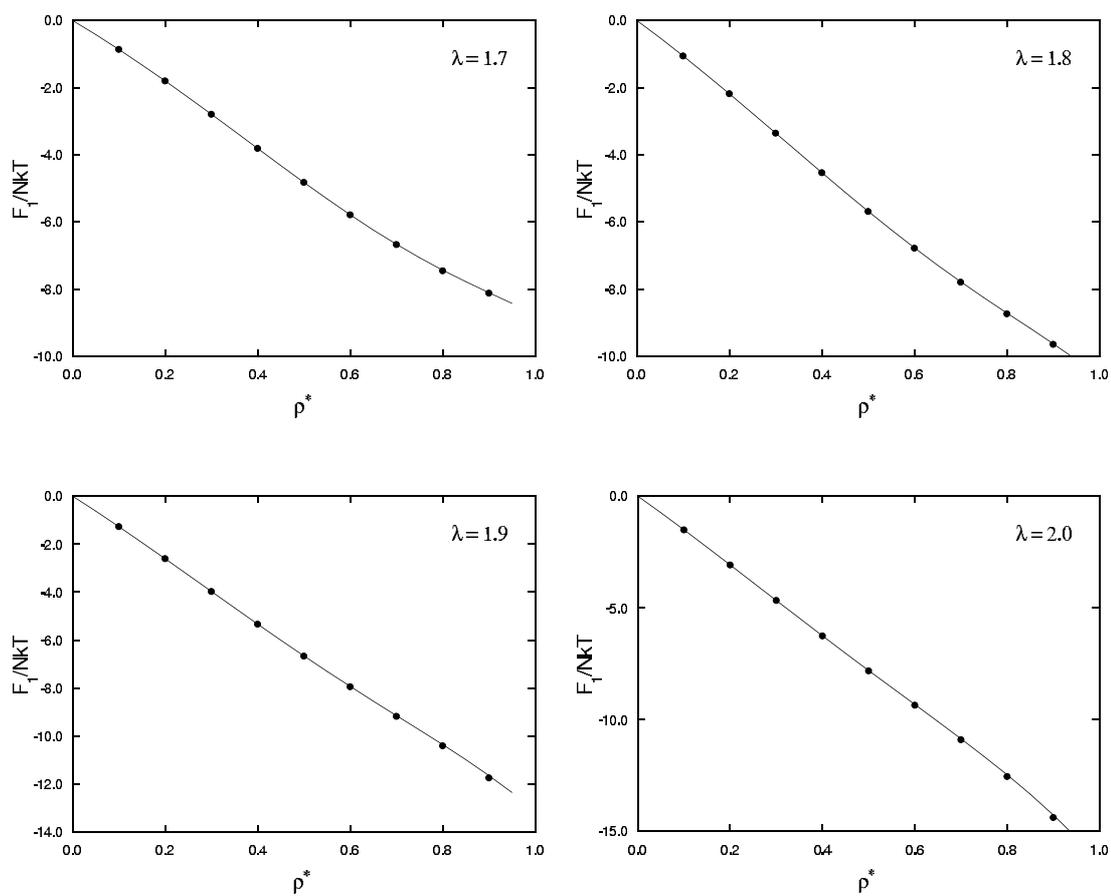


Figura 8.4: (Continuación).

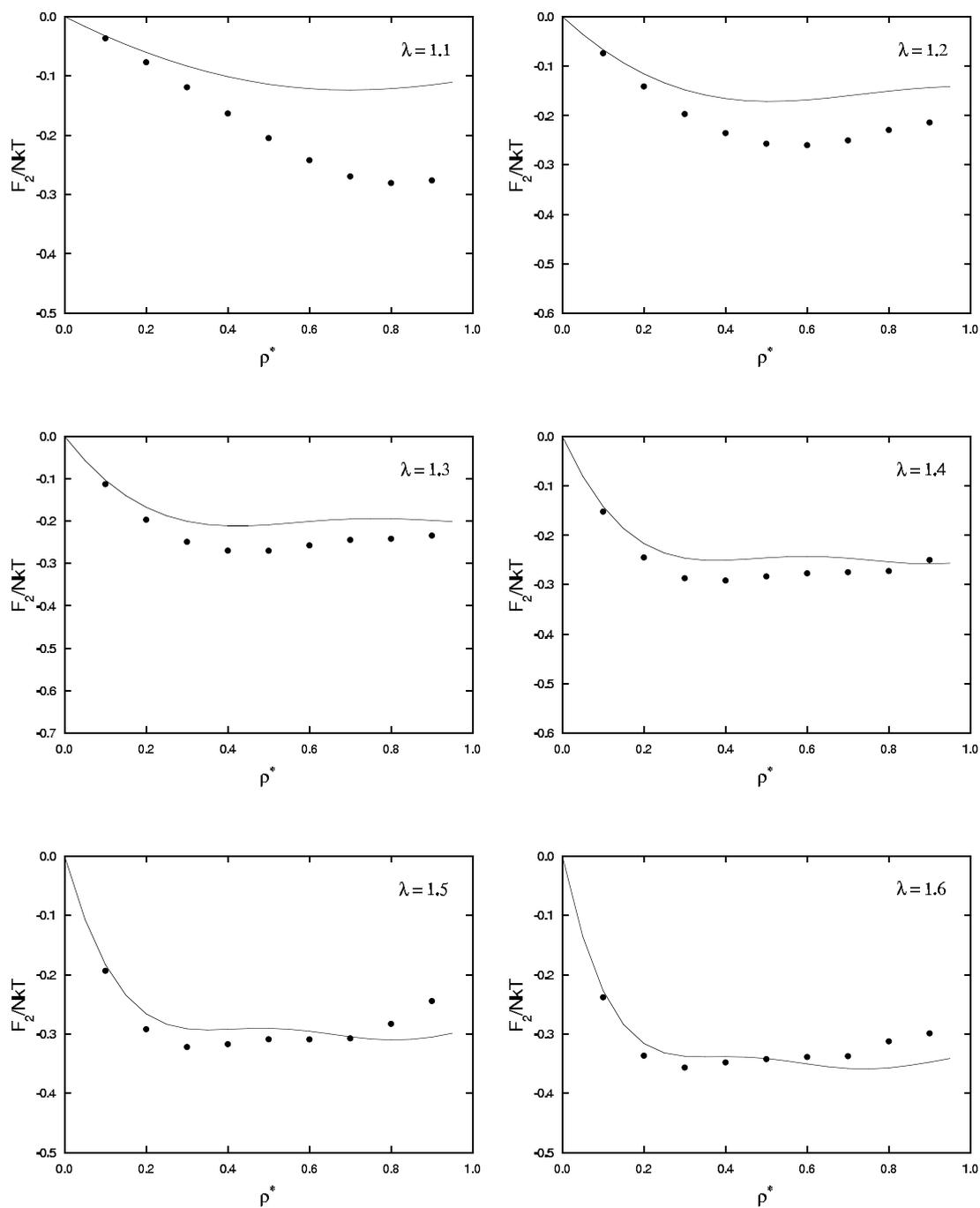


Figura 8.5: Comparación del segundo término perturbativo de la energía libre. Puntos: datos de simulación perturbativos. Línea continua: Teoría de Tang y Lu.

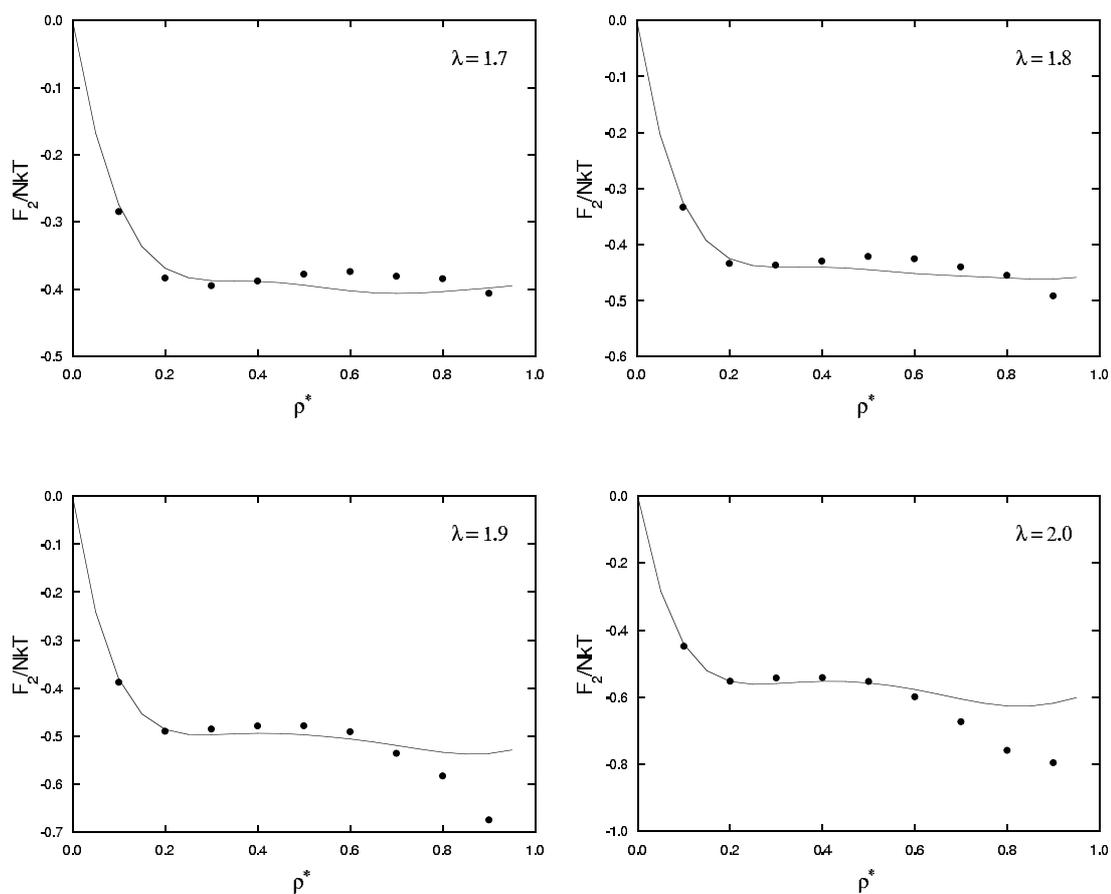


Figura 8.5: (Continuación).

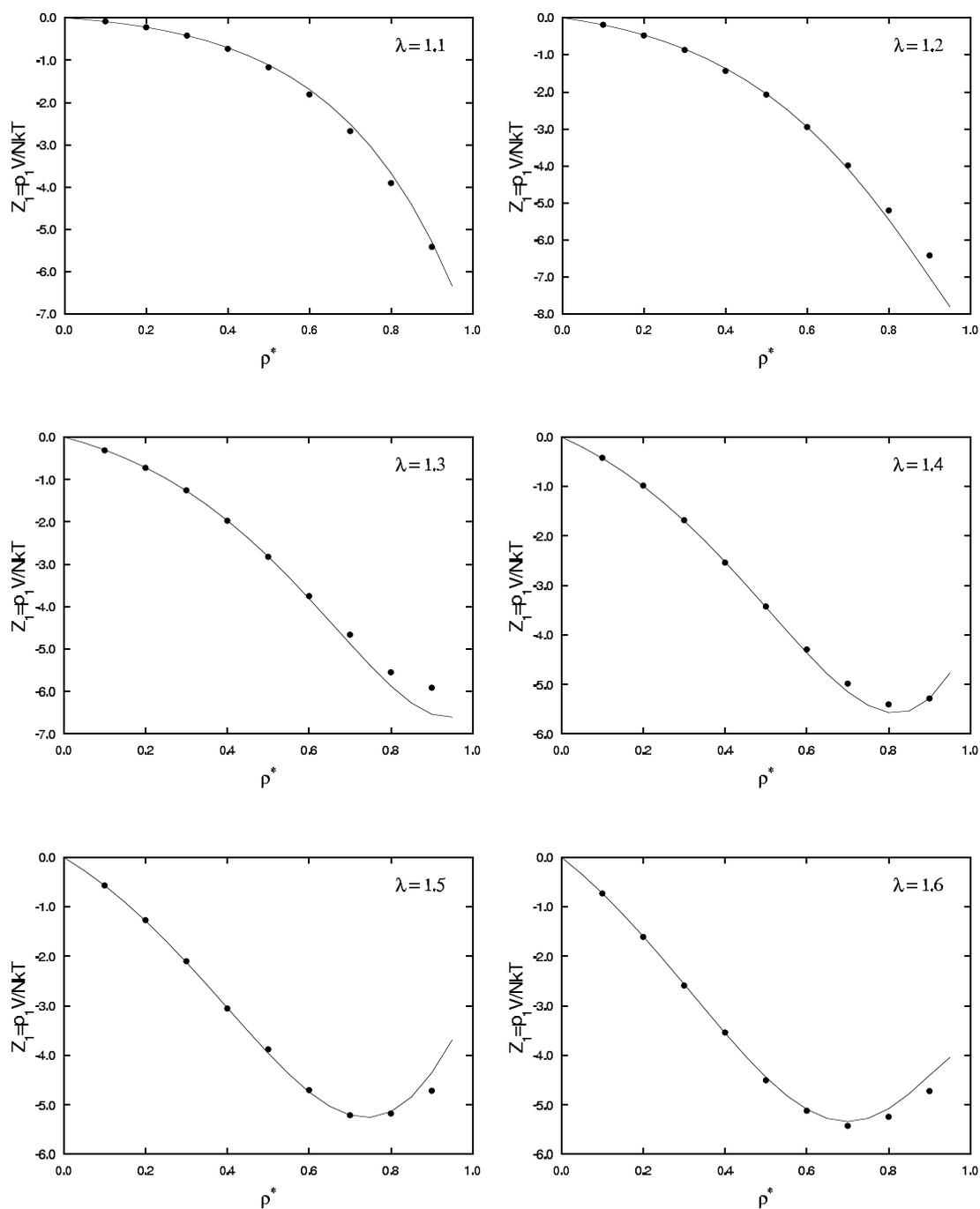


Figura 8.6: Comparación del primer término perturbativo de la ecuación de estado. Puntos: datos de simulación perturbativos. Línea continua: Teoría de Tang y Lu.

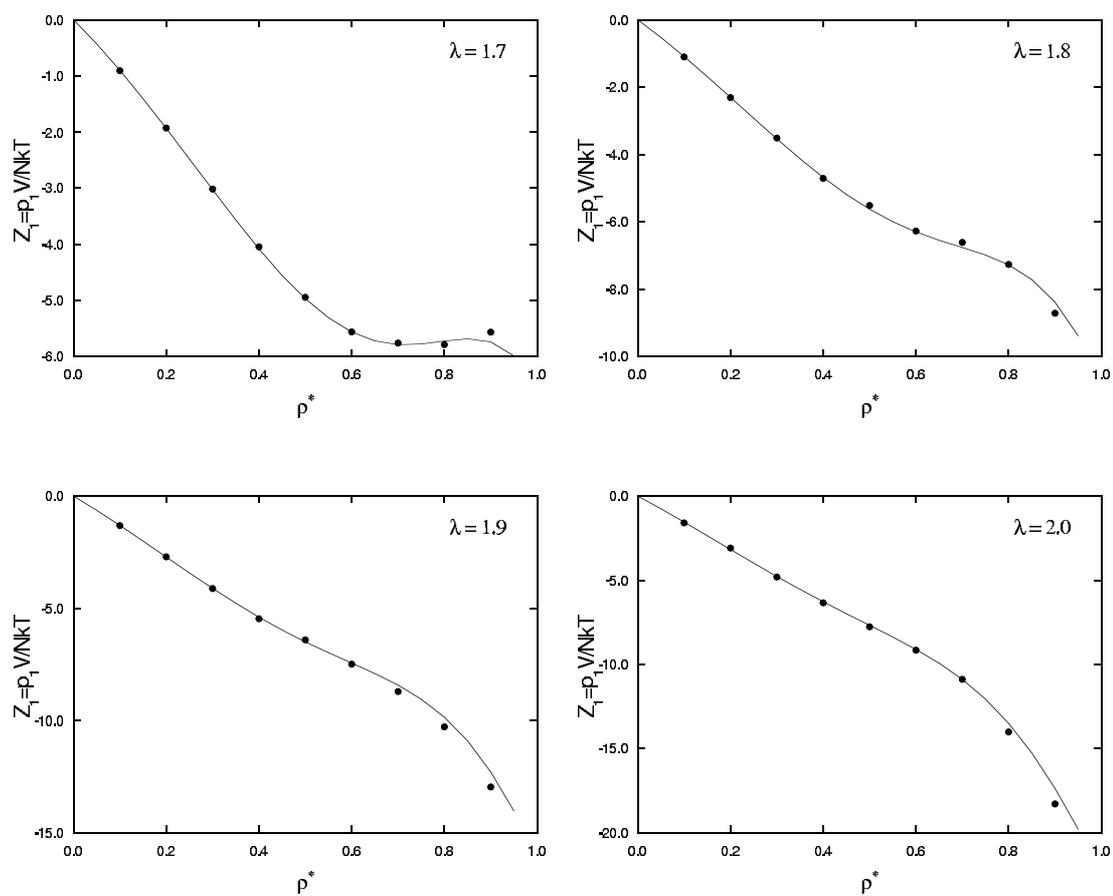


Figura 8.6: (Continuación).

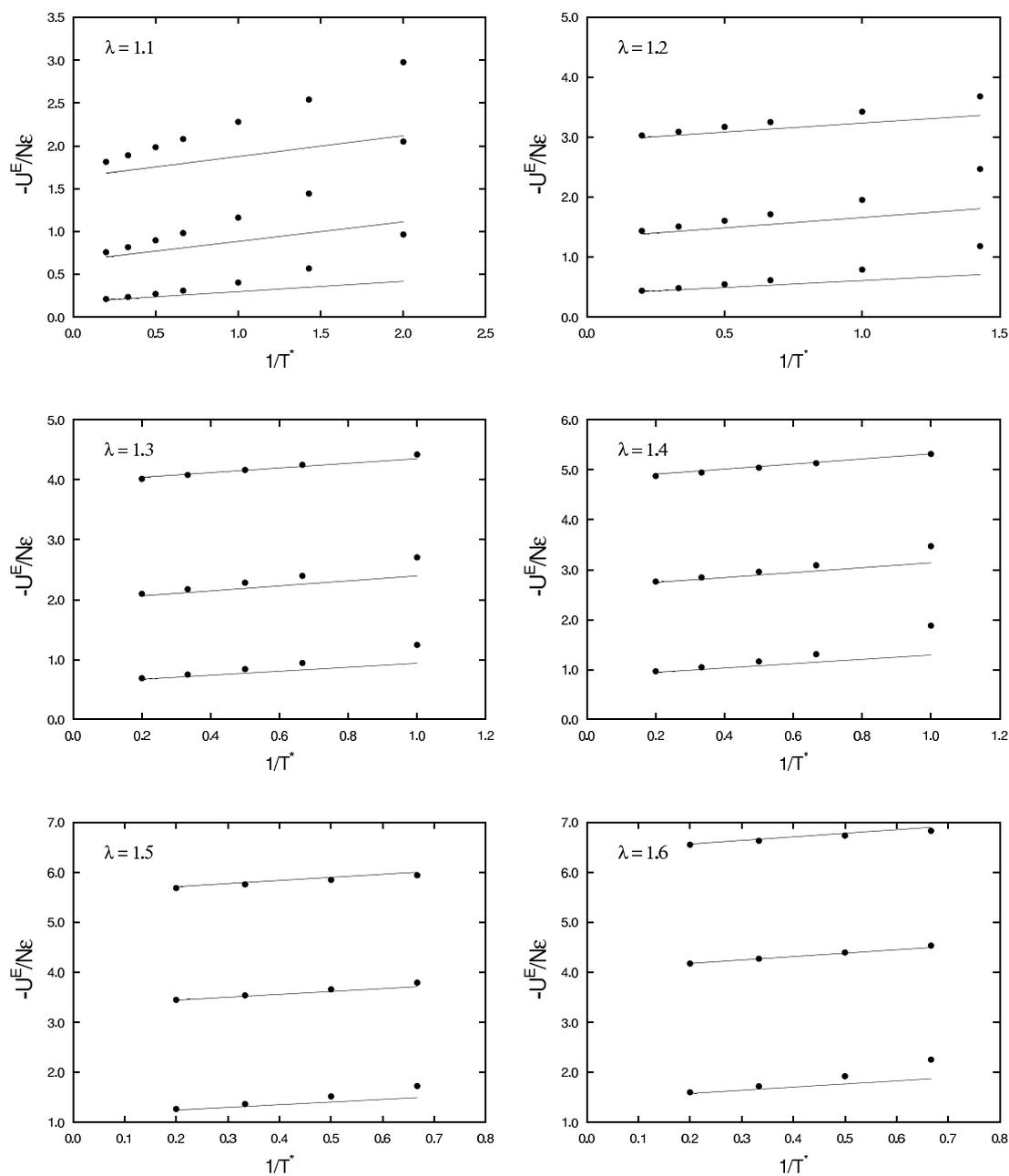


Figura 8.7: Comparación de la energía interna de exceso, $-U^E/N\varepsilon$ en función del inverso de la Temperatura reducida, de un fluido de pozo cuadrado, a las densidades reducidas $\rho^*=0.2, 0.5, 0.8$, de abajo a arriba. Puntos: datos de simulación perturbativos. Línea continua: Teoría de Tang y Lu.

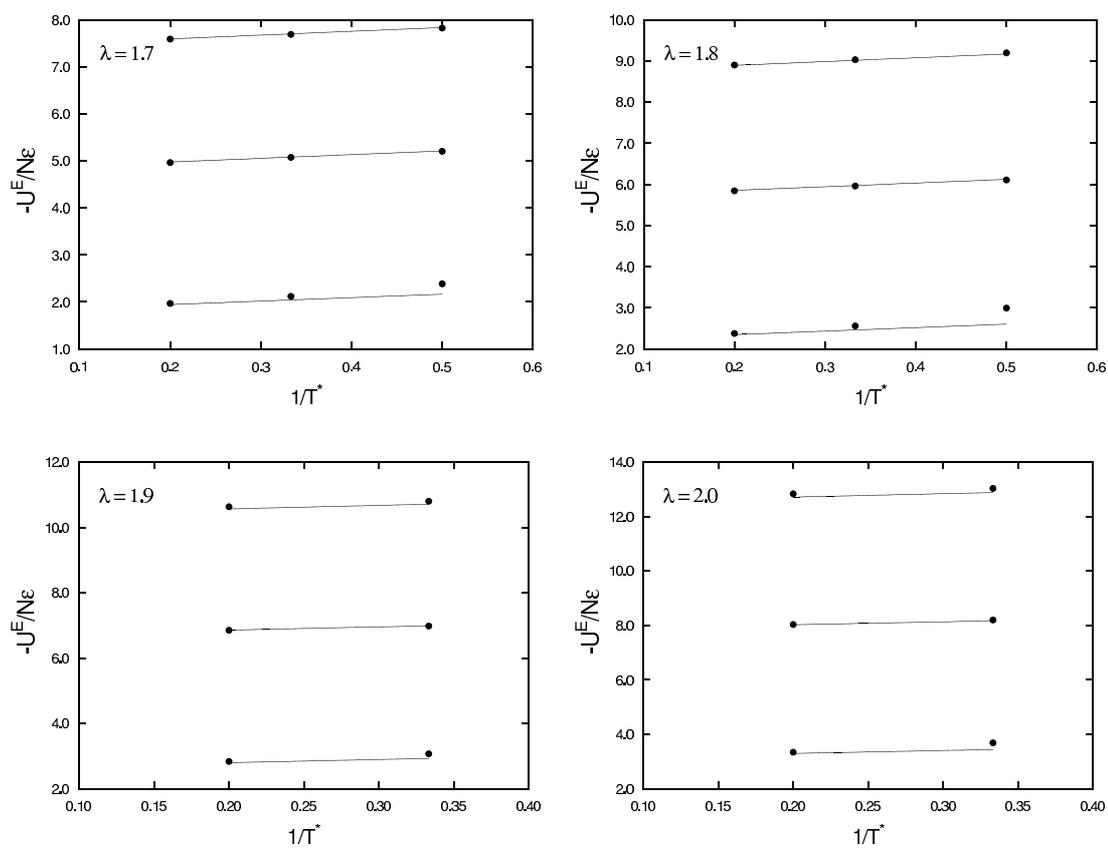


Figura 8.7: (Continuación).

Capítulo 9

Teoría del número de coordinación para fluidos de pozo cuadrado de rango variable

9.1. Introducción

En los capítulos anteriores se han analizado las cualidades y limitaciones de diversas teorías de perturbaciones basadas en el desarrollo de las propiedades termodinámicas del fluido en serie de potencias del inverso de la temperatura reducida, aplicadas al fluido de pozo cuadrado. Se puso de manifiesto que, especialmente para valores bajos de la temperatura, la densidad y el rango del potencial las mencionadas teorías de perturbaciones convergen lentamente, por lo que el truncamiento de la serie perturbativa en el término de segundo orden resulta insuficiente para obtener resultados satisfactorios.

El problema no se resuelve mediante un tratamiento más riguroso del término perturbativo de segundo orden como en la teoría de Smith et al. [74] vista en el Capítulo 7 o la de Tang y Lu [76] vista en el Capítulo 8. Ello es debido a que independientemente de que tales teorías no proporcionen resultados completamente satisfactorios en todos los casos, una teoría de perturbaciones de segundo orden es insuficiente para obtener resultados totalmente satisfactorios para todos los rangos de potencial, densidad y temperatura,

tal y como se puso de manifiesto en el Capítulo 6 al analizar los resultados que proporcionan las simulaciones MC-P que no involucran ninguna aproximación teórica. En tales circunstancias, sería necesario incluir términos de orden superior al segundo en la teoría de perturbaciones. Sin embargo, en el Capítulo 5 se comprobó que la técnica de resumado de la serie perturbativa en la teoría de Barker-Henderson no proporciona mejoras significativas con respecto a la teoría de perturbaciones de segundo orden. Por otra parte, aunque las teorías SHB o la de TL proporcionan resultados más satisfactorios para el término perturbativo de segundo orden, especialmente esta última, su extensión a términos de orden superior presentan en la actualidad dificultades difícilmente superables.

En tales circunstancias, parece conveniente explorar una vía alternativa, estrechamente relacionada con las teorías de perturbaciones, para obtener las propiedades termodinámicas de un fluido de pozo cuadrado como son las teorías del número de coordinación o teorías generalizadas de van der Waals (GvdW)[77]-[83]. Este grupo de teorías tienen en común su gran simplicidad, tanto desde el punto de vista conceptual como desde el operacional. Sin embargo, los modelos teóricos existentes para el número de coordinación no proporcionan, en general, resultados precisos y por eso frecuentemente son utilizadas parametrizaciones de los datos de simulación, a menudo carentes de fundamento teórico.

Dedicaremos este capítulo a exponer algunas de las teorías del número de coordinación existentes, analizando su fundamento así como sus cualidades y defectos. Propondremos a continuación una teoría más avanzada de este tipo y contrastaremos sus resultados con datos de simulación por MC que hemos obtenido para el número de coordinación de fluidos de pozo cuadrado de rango variable. En el capítulo siguiente analizaremos la calidad de esta teoría a la hora de predecir las propiedades termodinámicas de este tipo de fluidos.

9.2. El modelo de red y la aproximación cuasiquímica

Analizaremos en primer lugar con algún detalle los modelos de red para una mezcla y la aproximación cuasiquímica en los cuales se fundamentan las teorías del número de coordinación. Consideremos, por sencillez, una mezcla binaria constituida por N_1 partículas de la especie 1 y N_2 partículas de la especie 2 que tengan sólo grados de libertad

traslacionales. Supondremos que estas partículas están situadas en los vértices de una red regular, con una sola partícula en cada sitio, con un espaciado reticular constante, independientemente de la densidad y temperatura, de modo que el volumen de exceso es $V^E = 0$. Las partículas pueden vibrar alrededor de su posición de equilibrio. En esta situación, podemos suponer que la energía potencial del sistema $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ tiene dos contribuciones: la *energía reticular* E_l , que es la energía de la red cuando todas las partículas están en sus posiciones de equilibrio, y la *energía vibracional* E_v debida a las vibraciones de las partículas alrededor de sus posiciones de equilibrio. Suponemos, que la parte configuracional de la función de partición del sistema se puede expresar como el producto de dos términos, cada uno de los cuales corresponderá a cada una de las contribuciones mencionadas, es decir:

$$Q_c = Q_l Q_v, \quad (9.1)$$

y que Q_l depende de la composición, pero Q_v no.

Si denominamos u_{11} , u_{12} , y u_{22} , respectivamente, a las energías de interacción correspondientes a las tres posibles clases de pares de interacción entre partículas vecinas cuando estas están en sus posiciones de equilibrio, podemos expresar la energía reticular, suponiendo que cada partícula interacciona solamente con sus vecinas más próximas de la forma [84, 85]:

$$E_l = N_{11} u_{11} + N_{12} u_{12} + N_{22} u_{22}, \quad (9.2)$$

donde N_{11} , N_{12} , y N_{22} es el número de pares de cada tipo de interacción. Si el número de coordinación de la red es z , tendremos:

$$z N_1 = 2 N_{11} + N_{12}, \quad (9.3)$$

$$z N_2 = 2 N_{22} + N_{12}, \quad (9.4)$$

con lo cual:

$$E_l = \frac{1}{2} z N_1 u_{11} + \frac{1}{2} z N_2 u_{22} + N_{12} \left(u_{12} - \frac{1}{2} u_{11} - \frac{1}{2} u_{22} \right) = E_{11} + E_{22} + N_{12} w, \quad (9.5)$$

donde:

$$E_{11} = \frac{1}{2} z N_1 u_{11}, \quad (9.6)$$

$$E_{22} = \frac{1}{2} z N_2 u_{22}, \quad (9.7)$$

y

$$w = u_{12} - \frac{1}{2} u_{11} - \frac{1}{2} u_{22}. \quad (9.8)$$

E_{11} y E_{22} representan las energías reticulares de los dos sistemas puros consistentes en N_1 partículas de la especie 1 y N_2 partículas de la especie 2, respectivamente, mientras w es la energía de mezcla por cada par de tipo 12.

Teniendo en cuenta la ecuación (9.5), la contribución de red a la parte configuracional de la función de partición puede expresarse de la siguiente forma:

$$Q_l = \sum_{N_{12}} g(N_1, N_2, N_{12}) e^{-\beta E_l} = e^{-\beta(E_{11}+E_{22})} \sum_{N_{12}} g(N_1, N_2, N_{12}) e^{-\beta N_{12} w}, \quad (9.9)$$

donde $\beta = 1/kT$ y $g(N_1, N_2, N_{12})$ es la degeneración del nivel de energía $N_{12} w$, esto es, el número de modos en que el sistema puede tener esta energía, y la suma se extiende sobre todos los posibles valores de el número N_{12} de interacciones 12.

Como caso particular, si $w = 0$, la suma se reduce a:

$$\sum_{N_{12}} g(N_1, N_2, N_{12}) = \frac{N!}{N_1! N_2!}, \quad (9.10)$$

y sustituyendo en la ecuación (9.9) el resultado, es el correspondiente a una mezcla aleatoria. Esto es, el modelo de red con $w = 0$ corresponde a una *mezcla aleatoria*.

Vamos a considerar ahora la llamada *aproximación de orden cero o aproximación de Bragg-Williams*, que consiste en suponer $w \neq 0$ pero con la distribución de partículas aleatoria. En este caso el número de pares 12 es:

$$N_{12} = N z x_1 x_2, \quad (9.11)$$

donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de las especies 1 y 2, respectivamente. Sin embargo, es evidente que si $w \neq 0$ no todas las interacciones tienen la misma energía, por lo tanto habrá interacciones energéticamente favorables y la distribución de partículas no será aleatoria. Vamos a considerar entonces una hipotética reacción de creación-destrucción de pares 12 de la forma:



de modo que, de acuerdo con la ley de van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{N_{12} kT^2}, \quad (9.13)$$

donde K_x es la constante de equilibrio. En términos de las fracciones molares

$$K_x = \frac{x_{12}^2}{x_{11} x_{22}} = \frac{[N_{12}/(N_{11} + N_{22} + N_{12})]^2}{[N_{11}/(N_{11} + N_{22} + N_{12})][N_{22}/(N_{11} + N_{22} + N_{12})]} = \frac{N_{12}^2}{N_{11} N_{22}}. \quad (9.14)$$

Teniendo en cuenta que la variación de entalpía en la reacción de creación de dos pares 12 es:

$$\frac{\Delta H}{N_{12}} = 2w, \quad (9.15)$$

integrando (9.13) obtenemos:

$$K_x = \frac{N_{12}^2}{N_{11} N_{22}} = c e^{-2w/kT}, \quad (9.16)$$

donde c es una constante. Para obtenerla, consideremos de nuevo que $w = 0$, entonces a partir de las ecuaciones (9.3), (9.4), y (9.11), la ecuación (9.16) da:

$$c = \left(\frac{N_{12}^2}{N_{11} N_{22}} \right)_{w=0} = 4, \quad (9.17)$$

de modo que la ecuación (9.16) se convierte en:

$$\frac{N_{12}^2}{N_{11} N_{22}} = 4 e^{-2w/kT}, \quad (9.18)$$

que es la relación que, junto con las ecuaciones (9.3) y (9.4) nos permite obtener N_{12} dentro de esta aproximación, denominada *aproximación cuasiquímica* [86] debido a su parecido con una reacción química.

Por otra parte, en la ecuación (9.9) podemos reemplazar la suma por su término máximo, que es el que corresponde al valor de N_{12} en el estado de equilibrio termodinámico, esto es, aquel que resulta de (9.18). De este modo se puede obtener la contribución reticular a la parte configuracional de la función de partición y, a partir de esta, las propiedades termodinámicas.

9.3. Modelos para el número de coordinación de fluidos de pozo cuadrado

Si $w = 0$, la mezcla es aleatoria, por lo tanto, llamando z_{12} y z_{11} el número medio de próximos vecinos de la partícula 1 que son de la especie 2 y de la especie 1, respectivamente, tendremos:

$$z_{12} = z x_2, \quad (9.19)$$

y

$$z_{11} = z x_1, \quad (9.20)$$

de modo que

$$\frac{z_{12}}{z_{11}} = \frac{x_2}{x_1} = \frac{N_2}{N_1}. \quad (9.21)$$

Si, por el contrario, $w \neq 0$, la distribución de partículas no será aleatoria, por lo que la ecuación (9.21) necesita ser pesada mediante el factor de Boltzmann apropiado. De acuerdo con la ecuación (9.5), la diferencia de energía del sistema entre ambos casos es $N_{12} w$, porque la energía extra por cada par 12 es w . Por lo tanto, ahora tendremos que:

$$\frac{z_{12}}{z_{11}} = \frac{N_2}{N_1} e^{-w/kT}. \quad (9.22)$$

Vamos a considerar ahora que la especie 1 consiste en partículas que interaccionan mediante un potencial de pozo cuadrado, y la especie 2 consiste en huecos, de modo que, $u_{12} = u_{22} = 0$ y $u_{11} = -\varepsilon$, y la ecuación (9.8) se reduce a:

$$w = -\frac{1}{2}u_{11} = \frac{\varepsilon}{2}, \quad (9.23)$$

por la cual la ecuación (9.22) se transforma en:

$$\frac{z_{12}}{z_{11}} = \frac{N_2}{N_1} e^{-\varepsilon/2kT}, \quad (9.24)$$

y, teniendo en cuenta que $z_{11} + z_{12} = z$, tenemos:

$$z_{11} = \frac{z N_1}{N_1 + N_2 e^{-\varepsilon/2kT}}. \quad (9.25)$$

Por otra parte, debemos recordar que la especie 2 consiste en huecos y la especie 1 consiste en partículas. Cuando el sistema se encuentre en empaquetamiento regular compacto $V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$, que es el volumen mínimo que puede tener el sistema, por lo tanto el sistema no tendrá huecos, esto es $N_2 = 0$. Por tanto, la proporción relativa entre el

número de huecos y el número de partículas está relacionado con el volumen del sistema por medio de:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{V}{V_0} - 1. \quad (9.26)$$

Si además, llamamos N_c a z_{11} , que representa el número de coordinación, o lo que es igual, el número de sitios de red ocupados por partículas, que en un fluido de pozo cuadrado representa el número medio de partículas dentro del pozo de potencial, tendremos finalmente [79]:

$$N_c = \frac{z V_0 e^{\varepsilon/2kT}}{V + V_0 (e^{\varepsilon/2kT} - 1)}, \quad (9.27)$$

o, en términos de la densidad reducida $\rho^* = \rho\sigma^3$:

$$N_c = \frac{z \rho^* e^{\varepsilon/2kT}}{\sqrt{2} + \rho^* (e^{\varepsilon/2kT} - 1)}, \quad (9.28)$$

donde z , el número máximo de partículas en el pozo de potencial para una red cúbica centrada en las caras es [87] 12 para $\lambda \leq \sqrt{2}$, 18 para $\sqrt{2} \leq \lambda \leq \sqrt{3}$, 42 para $\sqrt{3} \leq \lambda \leq 2$, y así sucesivamente.

Sin embargo, por consistencia se ha propuesto [80] otra expresión ligeramente modificada:

$$N_c = \frac{z \rho^* e^{\varepsilon/\alpha kT}}{\sqrt{2} + \rho^* (e^{\varepsilon/\alpha kT} - 1)}, \quad (9.29)$$

donde $\alpha = \rho_{max}^*/(\rho_{max}^* - \rho^*)$, donde $\rho_{max}^* = \sqrt{2}$ es la densidad correspondiente a V_0 . La expresión (9.29) se comporta de una forma más satisfactoria que la ecuación (9.28) tanto en el límite de baja densidad, donde es compatible con el segundo coeficiente del virial del fluido de pozo cuadrado, como en límite de alta densidad $\rho^* = \rho_{max}^*$, en el cual N_c alcanza su máximo valor.

Una expresión ligeramente distinta se puede obtener considerando una reacción algo diferente de la dada por (9.12), de la forma:

$$11 + 22 \leftrightarrow 12 + 21, \quad (9.30)$$

esto es, si consideramos distinguibles los pares que forman las partículas de la especie 2 situadas alrededor de las partículas de la especie 1, de aquellos que forman las partículas de la especie 1 situadas alrededor de las partículas de la especie 2. Por supuesto, tendremos $N_{12} = N_{21}$. La razón de proceder de esta manera es que en realidad estamos interesados en la distribución de partículas de la especie 2 alrededor de partículas de la especie 1, esto es, la distribución de huecos alrededor de las partículas. La constante de equilibrio para esta reacción es:

$$K_x = \frac{N_{12} N_{21}}{N_{11} N_{22}} = c e^{-2w/kT}, \quad (9.31)$$

tomando $w = 0$ como antes, en este caso obtenemos $c = 1$, $N_{22}/N_{21} = N_2/N_1$, y:

$$N_c = z_{11} = \frac{z N_1}{N_1 + N_2 e^{-\varepsilon/kT}}. \quad (9.32)$$

Si tenemos en cuenta que:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\rho_{max} V - \rho V}{\rho V} = \frac{\rho_{max}^*}{\rho^*} - 1, \quad (9.33)$$

obtenemos finalmente [83]:

$$N_c = \frac{z \rho^* e^{\varepsilon/kT}}{\rho_{max}^* + \rho^* (e^{\varepsilon/kT} - 1)}. \quad (9.34)$$

La principal diferencia entre esta expresión y la (9.28), aparte del factor 2 en el denominador del exponente, reside en los valores de ρ_{max}^* y z . Para la primera de estas cantidades, se toma el valor 1 [83], muy próximo al valor de 0.9428 que corresponde a la densidad del fluido de esferas duras en equilibrio con el sólido correspondiente. Para determinar z hacemos uso de la relación entre el número de coordinación y la función de distribución radial (f.d.r.) $g(r)$:

$$N_c = 4\pi\rho^* \int_1^\lambda g(x) x^2 dx, \quad (9.35)$$

donde $x = r/\sigma$. En el límite $\rho \rightarrow 0$:

$$g(r) = e^{-\beta u(r)}, \quad (9.36)$$

y la ecuación (9.35) da:

$$N_c = \frac{4}{3} \pi \rho^* e^{\varepsilon/kT} (\lambda^3 - 1). \quad (9.37)$$

Por otra parte, a partir de la ecuación (9.34) en el límite $\rho^* \rightarrow 0$:

$$N_c = z \rho^* e^{\varepsilon/kT}. \quad (9.38)$$

Igualando ambas expresiones obtenemos $z = (4/3)\pi(\lambda^3 - 1)$. Suponiendo que este resultado es válido a cualquier densidad e introduciéndolo en la ecuación (9.34) obtenemos finalmente [83]:

$$N_c = \frac{\frac{4}{3} \pi \rho^* (\lambda^3 - 1) e^{\varepsilon/kT}}{1 + \rho^* (e^{\varepsilon/kT} - 1)}. \quad (9.39)$$

Esta expresión proporciona el límite correcto a baja densidad del número de coordinación.

9.4. Nuevo modelo para el número de coordinación de fluidos de pozo cuadrado

En el límite de altas temperaturas, $T \rightarrow \infty$, la ecuación (9.34) se reduce a

$$N_c = \frac{\rho}{\rho_{max}} z. \quad (9.40)$$

Por otra parte, a temperatura infinita, el fluido de pozo cuadrado se comporta como el fluido de esferas duras (HS), para el cual el número medio de partículas N_c^{HS} , hasta una distancia λ de una determinada partícula viene dado por la ecuación (9.35) tomando como función de distribución radial $g(r)$ la correspondiente a un fluido de esferas duras $g^{HS}(r)$. Por tanto, podemos escribir:

$$z = \frac{\rho_{max}}{\rho} N_c^{HS}. \quad (9.41)$$

Como función de distribución de esferas duras podemos tomar la solución de Bravo Yuste et al. [59, 60]. Nos bastará con utilizar la parte correspondiente a la primera celda de coordinación, que corresponde al intervalo $1 \leq x \leq 2$, ya que nosotros estamos interesados en rangos de potencial $1 \leq \lambda \leq 2$.

Recordando el comportamiento de ρ_{max}^* , la densidad máxima que un sistema de esferas duras puede alcanzar es $\rho^* = \sqrt{2}$, que corresponde a un volumen V_0 , el volumen de empaquetamiento regular compacto. Este límite superior se debe cumplir también en el sistema de pozo cuadrado. Sin embargo, para sistemas con empaquetamiento compacto más irregular, otros valores límite de la densidad del fluido de esferas duras son posibles [88]-[90]. De hecho, los datos de simulación para el fluido de esferas duras demuestran [89] que, partiendo de una configuración de equilibrio a una densidad dada y comprimiendo el sistema hasta empaquetamiento compacto, con el sistema restringido a permanecer en la misma *estructura inherente* a lo largo del proceso, se obtienen densidades límites ρ_{max}^* , comprendidas entre 1.01 y 1.2389 dependiendo de la configuración de equilibrio de partida. El último de dichos valores corresponde a la denominada *densidad de empaquetamiento aleatorio compacto*. Aún pueden obtenerse densidades de empaquetamiento más elevadas [90], correspondientes a sistemas parcialmente ordenados, con una densidad límite $\rho_{max}^* = \sqrt{2}$, correspondiente al empaquetamiento regular compacto de una red cúbica centrada en las caras (fcc). Cabe esperar que se produzca una situación similar en fluidos de pozo cuadrado, excepto por el hecho de que la densidad de empaquetamiento compacto puede depender del rango λ además de la densidad ρ^* . Con objeto de obtener alguna indicación sobre esta dependencia, vamos a considerar el límite de rango infinito $\lambda \rightarrow \infty$ en la ecuación (9.34), con z dado por (9.41). En este límite, las partículas se mueven en un fondo uniforme de potencial y el pozo de potencial no tiene efecto sobre el

número de coordinación, esto es, $N_c(\lambda = \infty) = N_c^{HS} = N$. De las ecuaciones (9.34) y (9.41) se concluye que $\rho_{max}^* = \rho^*$ en este límite. En el límite opuesto, $\lambda = 1$, la anchura del pozo de potencial es cero, pero las partículas se pueden pegar unas a otras, por tanto $N_c \neq N_c^{HS}$ excepto en el límite $T \rightarrow \infty$, o en el límite $\rho^* = \rho_{max}^*$. La última igualdad requiere que $\rho_{max}^* = \sqrt{2}$ para $\lambda = 1$. Quizás la forma más simple de interpolar los valores de ρ_{max}^* entre los dos valores extremos de λ sea tomar:

$$\rho_{max}^* = \rho^* + \frac{1}{\lambda^3} (\sqrt{2} - \rho^*). \quad (9.42)$$

A partir de las ecuaciones (9.34) y (9.41), la expresión del número de coordinación que proponemos es:

$$N_c = \frac{\rho_{max}^* N_c^{HS} e^{\varepsilon/kT}}{\rho_{max}^* + \rho^* (e^{\varepsilon/kT} - 1)}, \quad (9.43)$$

con ρ_{max}^* dada por (9.42). Obsérvese que, aunque cabe esperar que el valor de ρ_{max}^* dependa de la densidad por las razones antes apuntadas, su valor límite ρ^* para $\lambda \rightarrow \infty$ no puede justificarse solamente en base a tales argumentos. El hecho es que el modelo reticular que constituye la base de la derivación de muchos modelos del número de coordinación, y en particular la ecuación (9.34), de la cual deriva a su vez la (9.43), no es exacto, lo que se traduce en una incorrecta dependencia del número de coordinación con la densidad. Este defecto se corrige, hasta cierto punto, por medio de la dependencia con la densidad de ρ_{max}^* que resulta de las condiciones límite impuestas a N_c .

9.5. Resultados y discusión

Varios autores [79, 82, 83] han obtenido datos de simulación del número de coordinación del fluido de pozo cuadrado para valores de $\lambda=1.1$, 1.2, y 1.5. Nosotros hemos realizado extensas simulaciones para valores de λ desde 1.1 hasta 2.0, tal como se describió en el Capítulo 2. Los resultados para N_c se listan en la Tabla 9.1. Estos nuevos datos están en concordancia con los datos existentes en la literatura en los casos para los que se puede comparar.

Tabla 9.1: Número de coordinación N_c de fluidos de pozo cuadrado de rango variable obtenidos por MC.

λ	ρ^*	$T^* = kT/\varepsilon$						
		0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
1.1	0.20	1.97	1.13	0.81	0.62	0.54	0.47	0.42
	0.30	2.65	1.69	1.26	1.00	0.89	0.79	0.71
	0.40	3.46	2.27	1.76	1.44	1.30	1.17	1.07
	0.50	4.05	2.89	2.33	1.96	1.79	1.63	1.51
	0.60	4.66	3.55	2.96	2.57	2.38	2.21	2.07
	0.70	5.29	4.26	3.70	3.29	3.10	2.91	2.76
	0.80	5.96	5.09	4.55	4.16	3.97	3.78	3.63
1.2	0.20		2.37	1.58	1.23	1.09	0.97	0.88
	0.30		3.31	2.35	1.90	1.72	1.56	1.44
	0.40		4.09	3.12	2.63	2.43	2.24	2.10
	0.50		4.90	3.92	3.42	3.22	3.02	2.87
	0.60		5.59	4.79	4.32	4.12	3.93	3.78
	0.70		6.39	5.75	5.34	5.16	4.98	4.84
	0.80		7.34	6.85	6.51	6.35	6.19	6.06
1.3	0.20			2.47	1.89	1.68	1.50	1.38
	0.30			3.50	2.82	2.57	2.36	2.21
	0.40			4.48	3.78	3.53	3.30	3.14
	0.50			5.42	4.80	4.56	4.35	4.19
	0.60			6.41	5.92	5.71	5.51	5.37
	0.70			7.55	7.15	6.97	6.79	6.65
	0.80			8.84	8.49	8.33	8.16	8.03

Tabla 9.1: (Continuación)

λ	ρ^*	$T^* = kT/\varepsilon$						
		0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
1.4	0.20			3.75	2.62	2.33	2.09	1.93
	0.30			4.99	3.80	3.47	3.21	3.03
	0.40			6.04	4.96	4.66	4.41	4.22
	0.50			6.96	6.18	5.92	5.69	5.52
	0.60			8.00	7.48	7.27	7.07	6.91
	0.70			9.27	8.88	8.68	8.50	8.35
	0.80			10.64	10.27	10.09	9.90	9.75
1.5	0.20				3.44	3.04	2.73	2.53
	0.30				4.89	4.45	4.12	3.91
	0.40				6.22	5.85	5.56	5.37
	0.50				7.59	7.32	7.08	6.90
	0.60				9.06	8.85	8.64	8.47
	0.70				10.56	10.36	10.15	9.99
	0.80				11.89	11.71	11.53	11.38
1.6	0.20				4.50	3.84	3.45	3.20
	0.30				6.16	5.51	5.12	4.87
	0.40				7.57	7.13	6.81	6.59
	0.50				9.08	8.80	8.55	8.35
	0.60				10.71	10.49	10.27	10.08
	0.70				12.29	12.08	11.87	11.70
	0.80				13.67	13.47	13.28	13.11

Tabla 9.1: (Continuación).

λ	ρ^*	$T^* = kT/\varepsilon$						
		0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0
1.7	0.20				6.38	4.79	4.23	3.94
	0.30				7.87	6.70	6.20	5.92
	0.40				9.22	8.52	8.16	7.93
	0.50				10.71	10.40	10.14	9.93
	0.60				12.54	12.30	12.05	11.85
	0.70				14.30	14.06	13.81	13.61
	0.80				15.89	15.64	15.39	15.18
1.8	0.20					5.98	5.13	4.76
	0.30					8.12	7.41	7.08
	0.40					10.08	9.67	9.40
	0.50					12.22	11.92	11.69
	0.60					14.38	14.10	13.87
	0.70					16.44	16.14	15.90
	0.80					18.38	18.06	17.80
1.9	0.20					8.38	6.13	5.67
	0.30					10.20	8.78	8.37
	0.40					12.05	11.37	11.06
	0.50					14.33	13.96	13.70
	0.60					16.88	16.53	16.25
	0.70					19.43	19.04	18.74
	0.80					22.04	21.60	21.26
2.0	0.20						7.37	6.69
	0.30						10.42	9.83
	0.40						13.32	12.95
	0.50						16.40	16.06
	0.60						19.51	19.16
	0.70						22.71	22.31
	0.80						26.08	25.63

En las Figuras 9.1-9.10 comparamos los resultados obtenidos mediante las ecuaciones (9.28), (9.29), (9.39), y (9.43) con los datos de simulación. Se puede ver que las ecuaciones (9.28) y (9.29) presentan una concordancia razonable con los datos de simulación para $\lambda=1.3$ y $\lambda=1.5$, mientras que los valores que predicen para $\lambda \leq 1.2$ y $\lambda \geq 1.8$ son muy altos y demasiado bajos para los demás casos. La razón de este comportamiento es la variación discontinua de z con λ en estos modelos, como mencionamos antes. La ecuación (9.39) es exacta a bajas densidades para cualquier valor de λ , pero a altas densidades la concordancia con los datos de simulación sólo es satisfactoria para rangos de potencial $\lambda \geq 1.8$. La expresión (9.43) derivada en este trabajo da unos resultados excelentes en todos los casos, excepto para temperaturas $T^* \leq 0.7$ y $\lambda \leq 1.2$.

De las consideraciones precedentes, podemos concluir que nuestra expresión para el número de coordinación de pozo cuadrado, constituye una mejora sustancial con respecto a los modelos existentes anteriormente. Sin embargo, aún se requieren mejoras adicionales si se desea reproducir con suficiente precisión los resultados de simulación del número de coordinación para rangos cortos a bajas temperaturas.

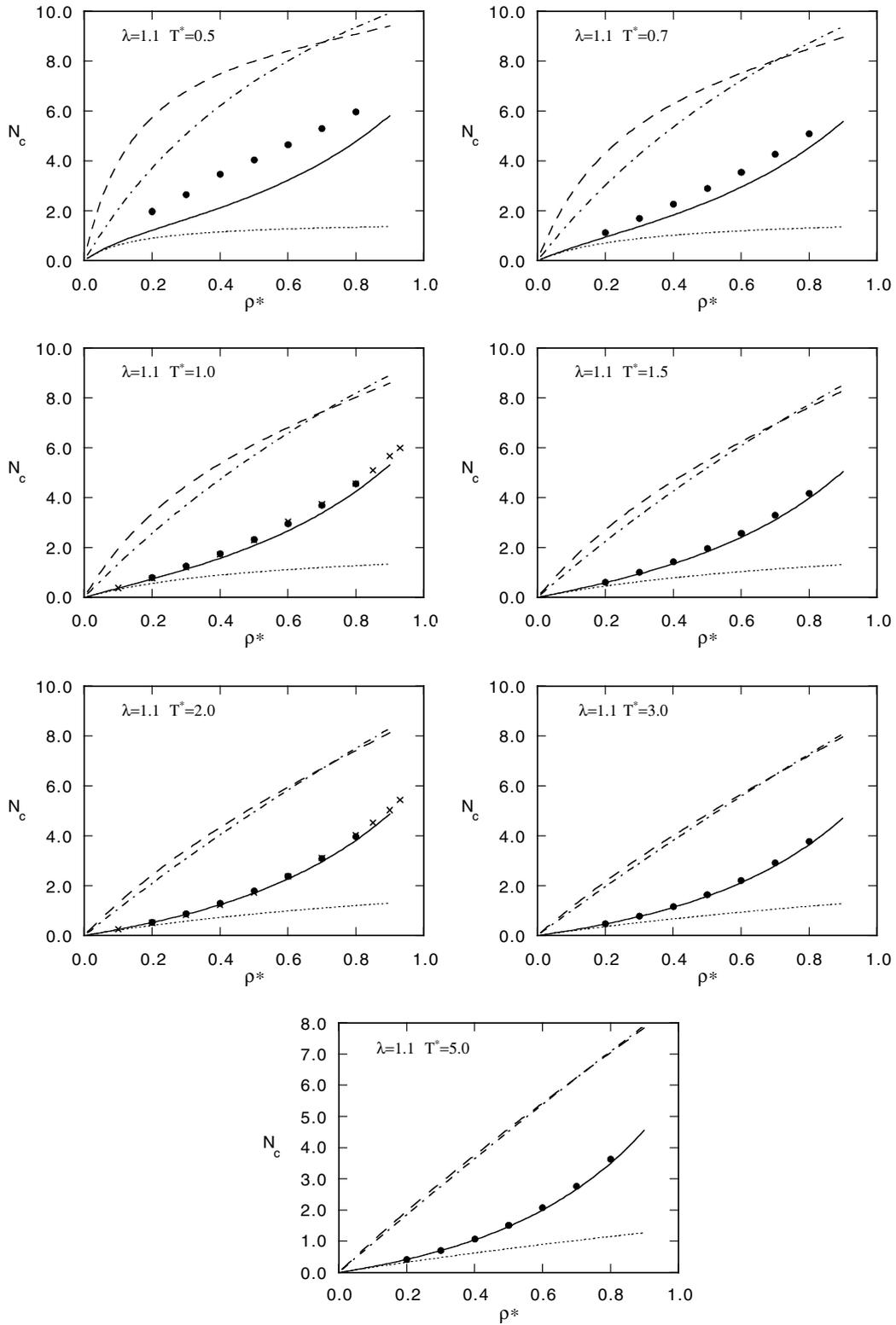
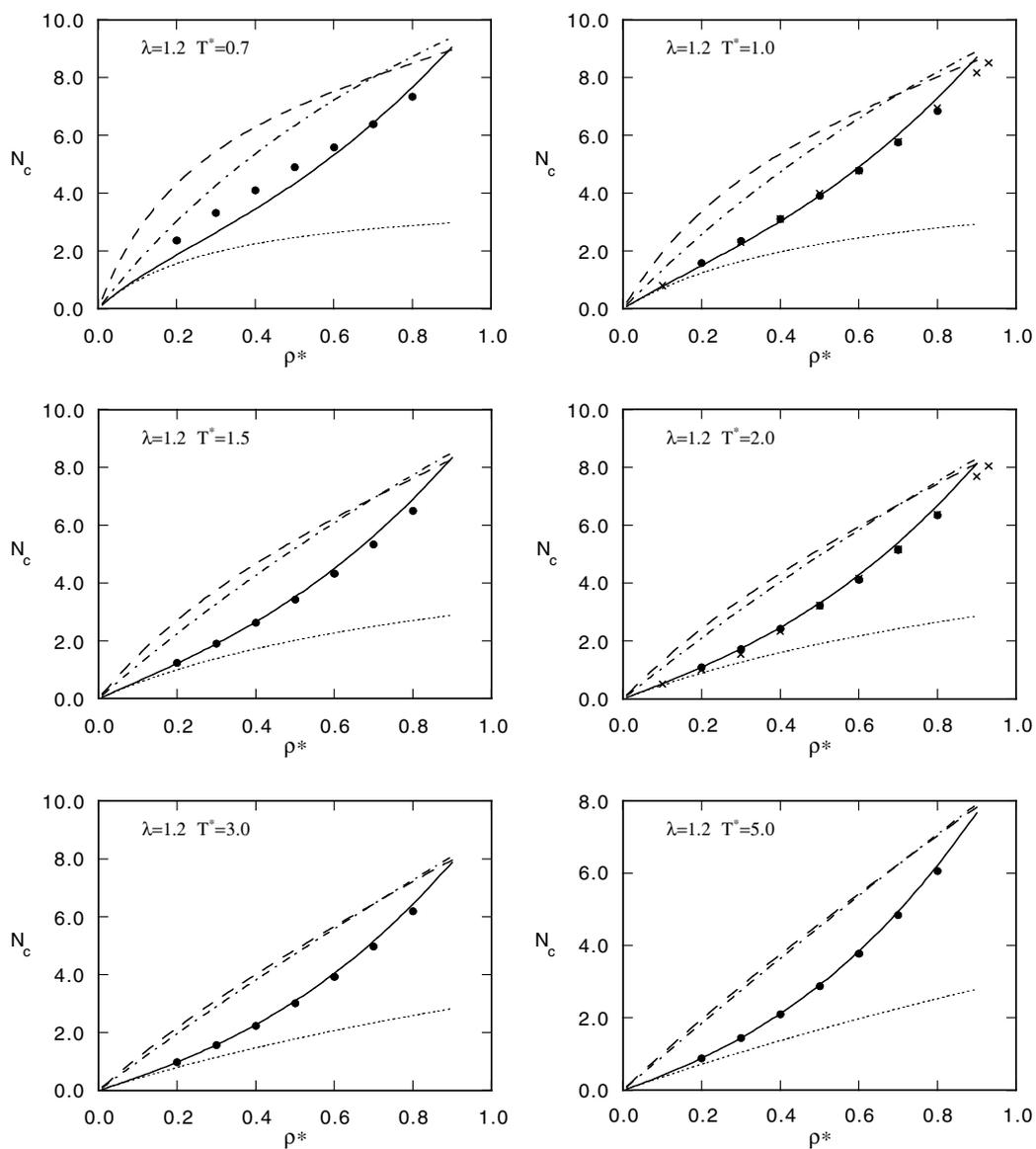


Figura 9.1: Número de coordinación para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.1$, en función de la densidad reducida $\rho^* = N\sigma^3/V$ para diversos valores de la temperatura reducida $T^* = kT/\varepsilon$. Puntos: datos de simulación del presente trabajo. Cruces: datos de simulación de la ref. [83]. Curvas continuas ecuación (9.43). Curvas de trazo y punto: ecuación (9.28). Curvas de trazos: ecuación (9.29). Curvas de puntos: ecuación (9.39).

Figura 9.2: Como en la Figura 9.1 para $\lambda = 1.2$.

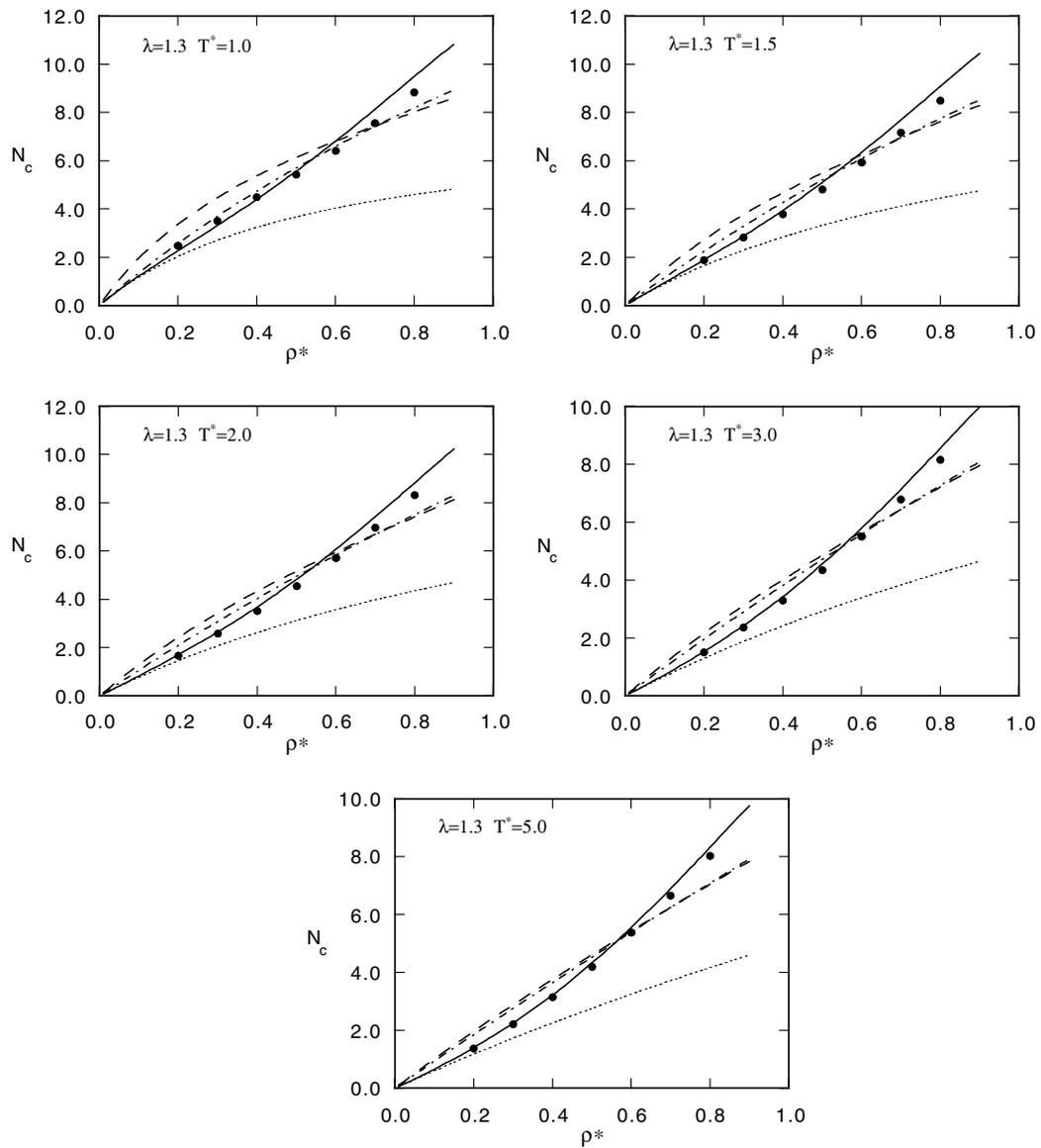


Figura 9.3: Como en la Figura 9.1 para $\lambda = 1.3$, excepto por la ausencia de datos de otros autores.

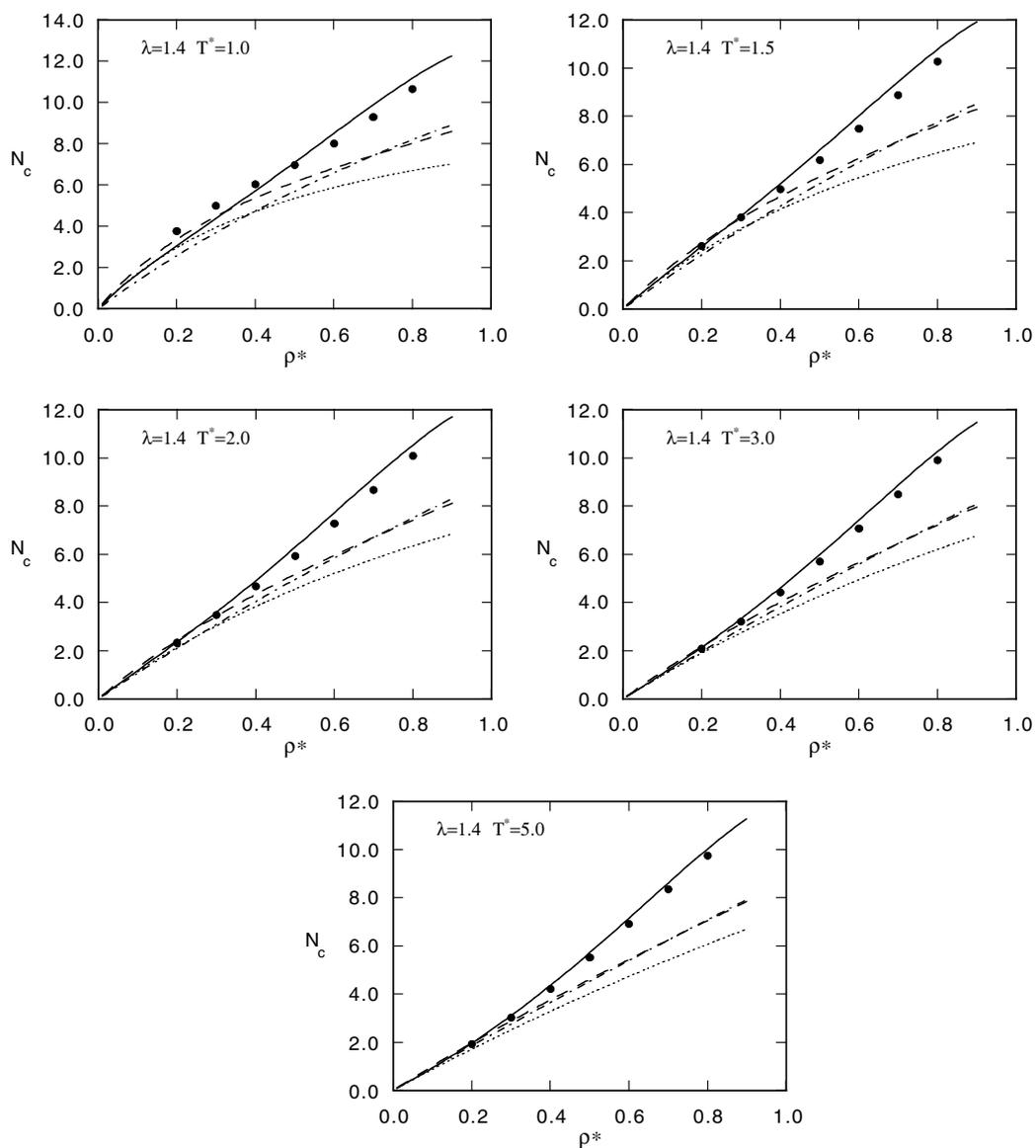


Figura 9.4: Como en la Figura 9.1 para $\lambda = 1.4$, excepto por la ausencia de datos de otros autores.

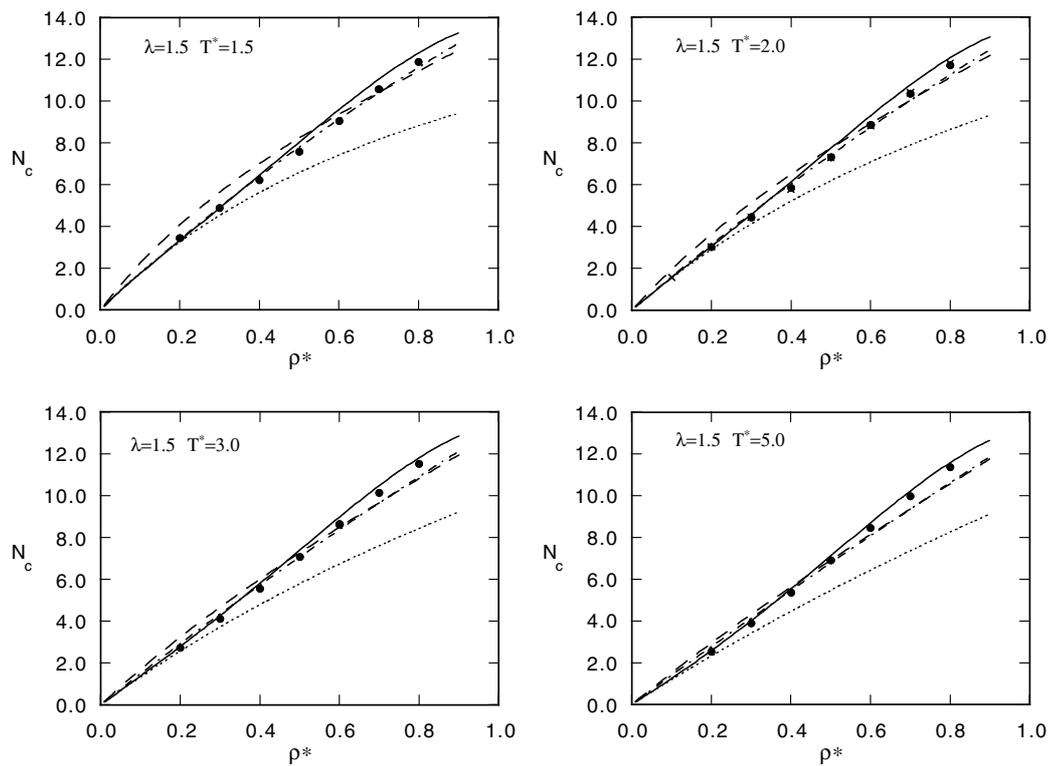


Figura 9.5: Como en la Figura 9.1 para $\lambda = 1.5$, excepto por el hecho de que aquí las cruces (para $T^* = 2.0$) representan los datos de simulación de la ref. [79]. Las cruces son prácticamente indistinguibles de los datos de simulación del presente trabajo a la escala de la figura.

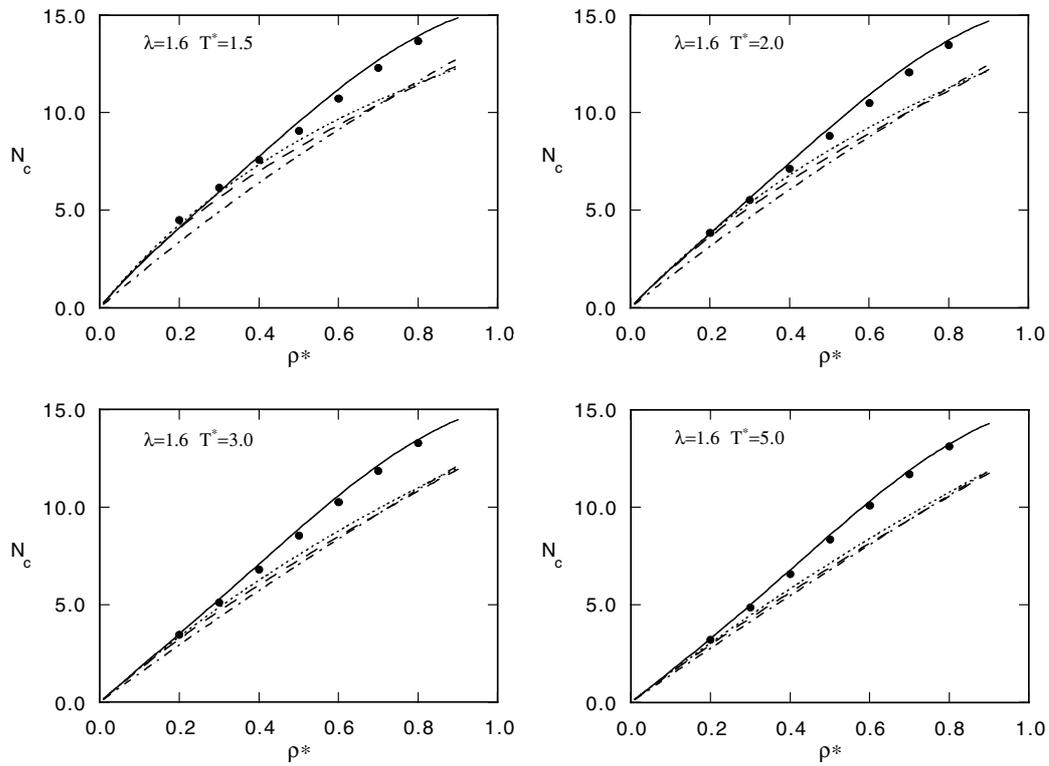


Figura 9.6: Como en la Figura 9.1 para $\lambda = 1.6$, excepto por la ausencia de datos de simulación de otros autores.

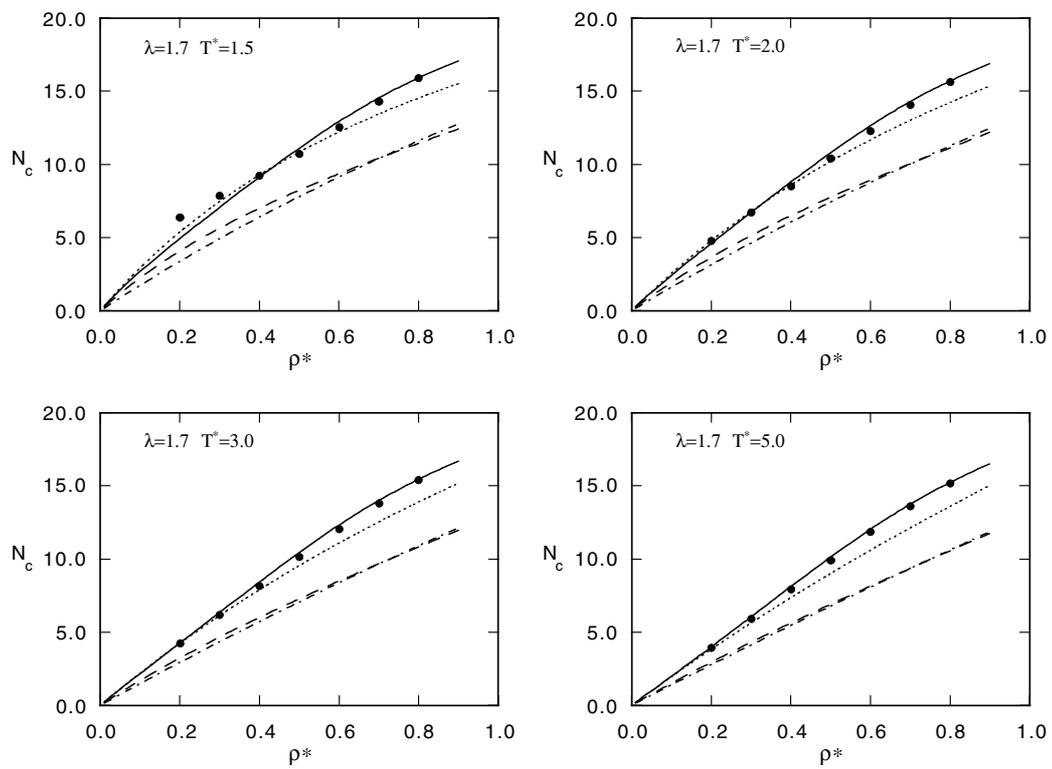


Figura 9.7: Como en la Figura 9.1 para $\lambda = 1.7$, excepto por la ausencia de datos de simulación de otros autores.

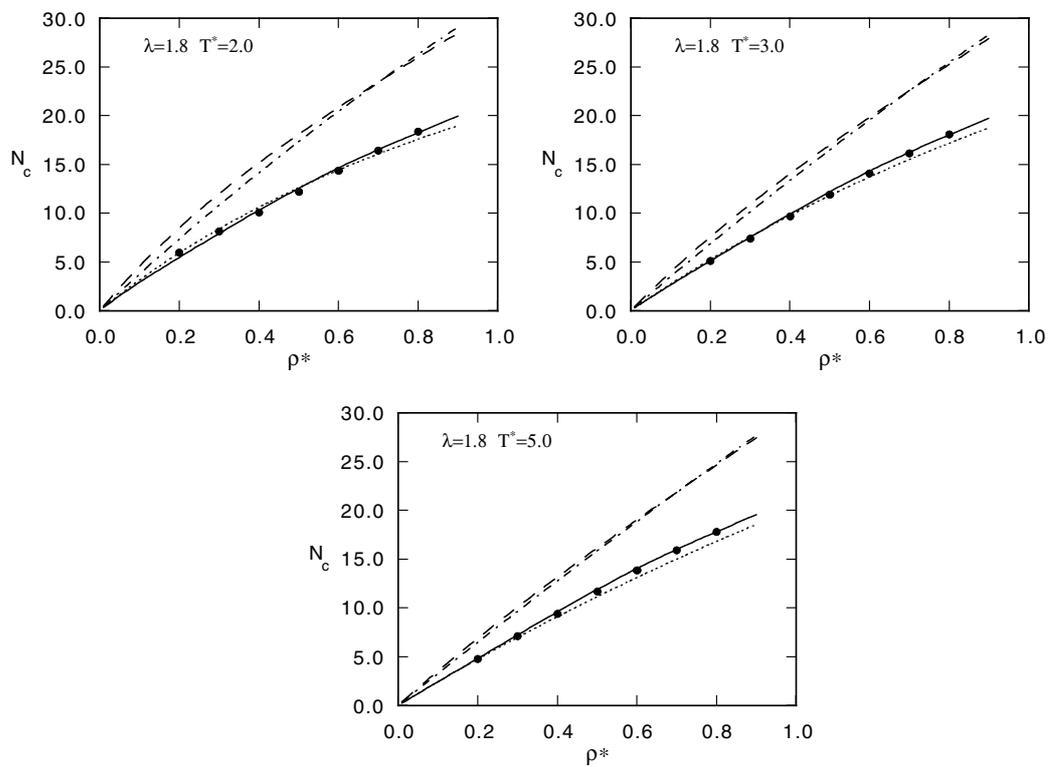


Figura 9.8: Como en la Figura 9.1 para $\lambda = 1.8$, excepto por la ausencia de datos de simulación de otros autores.

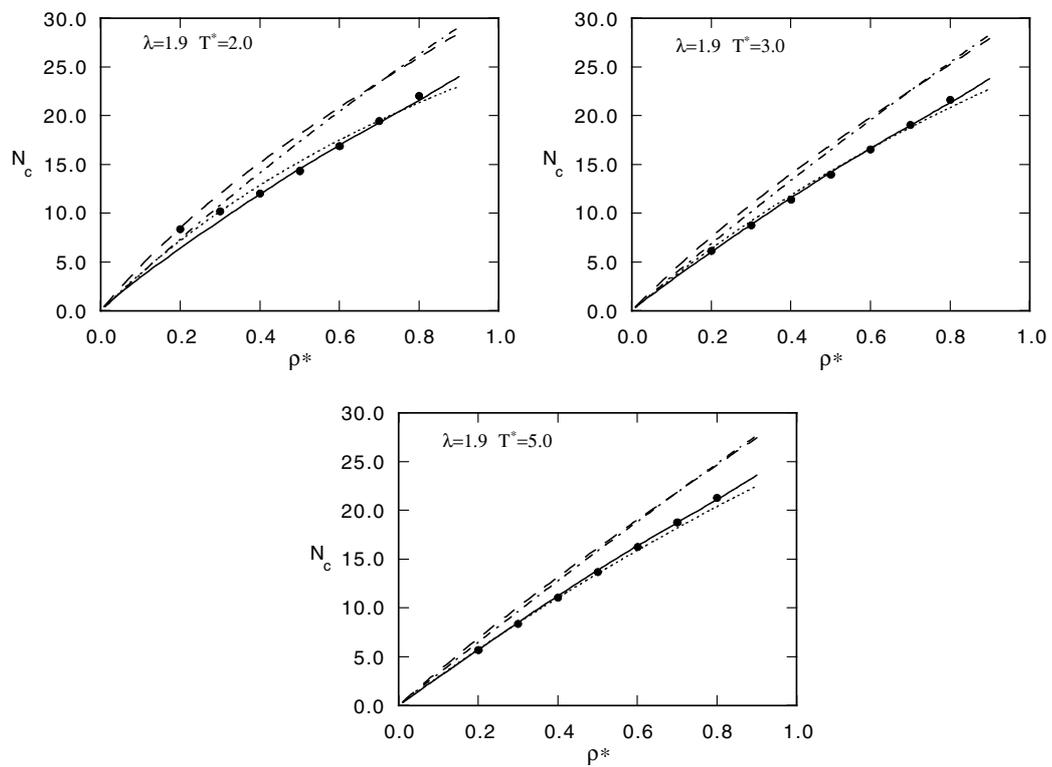


Figura 9.9: Como en la Figura 9.1 para $\lambda = 1.9$, excepto por la ausencia de datos de simulación de otros autores.

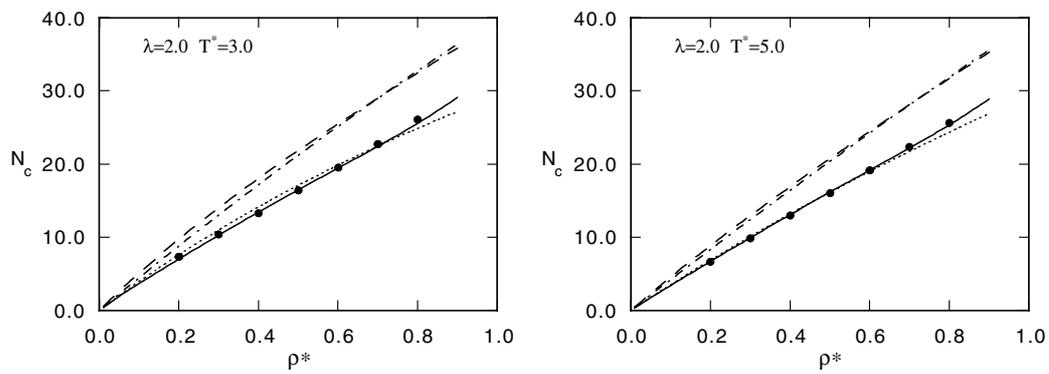


Figura 9.10: Como en la Figura 9.1 para $\lambda = 2.0$, excepto por la ausencia de datos de simulación de otros autores.

Capítulo 10

Teoría generalizada de van der Waals para las propiedades termodinámicas de fluidos de pozo cuadrado

10.1. Introducción

Una de las teorías más prometedoras desarrolladas para fluidos de pozo cuadrado es la teoría generalizada de van der Waals [77]-[83], que obtiene las propiedades termodinámicas de este tipo de fluidos a partir del número de coordinación, o número medio de partículas en el interior del pozo de potencial, tal como se mencionó en el Capítulo 9. En el mismo capítulo hemos desarrollado un modelo teórico para el número de coordinación de fluidos de pozo cuadrado que, como hemos visto, proporciona excelente concordancia con los datos de simulación para un amplio rango de densidades, temperaturas y anchuras del pozo de potencial. Analizaremos aquí la capacidad de dicha expresión del número de coordinación, en el contexto de una teoría generalizada de van der Waals (GvdW), para reproducir las propiedades termodinámicas del fluido de pozo cuadrado.

10.2. Teoría generalizada de van der Waals

La función de partición canónica de un sistema monoatómico viene dada por (2.3):

$$Q = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} Q_c, \quad (10.1)$$

donde $\Lambda = (h^2/2\pi mkT)^{1/2}$ es la longitud de onda térmica, y

$$Q_c = \int_V \cdots \int_V e^{-\beta\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N, \quad (10.2)$$

es la función de partición configuracional con $\beta = 1/kT$ y $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ la energía potencial del sistema para la configuración particular $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$.

Una vez conocida la función de partición, las propiedades termodinámicas pueden obtenerse por medio de relaciones bien conocidas, como ya hemos visto en diversas ocasiones. Así, recordemos que la energía libre viene dada por:

$$F = -kT \ln Q, \quad (10.3)$$

la energía interna:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (10.4)$$

y la presión:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}. \quad (10.5)$$

Las correspondientes propiedades de exceso con respecto al gas ideal pueden obtenerse a partir de la función de partición configuracional de un modo similar. En particular, la energía interna de exceso U^E es:

$$U^E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_c}{\partial T} \right)_{N,V}. \quad (10.6)$$

Si la energía potencial del sistema es aditiva por pares y el potencial intermolecular es de simetría esférica, la energía de exceso del sistema puede expresarse en la forma:

$$U^E = 2\pi N\rho \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr. \quad (10.7)$$

En consecuencia, si se conoce la f.d.r., podemos obtener la energía de exceso U^E , e integrando la ecuación (10.6), la función de partición configuracional en la forma:

$$\ln Q_c = \ln Q_c(T = \infty) + \int_\infty^T \frac{U^E}{kT^2} dT, \quad (10.8)$$

de donde la contribución configuracional a la energía libre:

$$F_c = F_c(T = \infty) + \frac{1}{2} N \psi, \quad (10.9)$$

donde:

$$\psi = -\frac{2kT}{N} \int_\infty^T \frac{U^E}{kT^2} dT = -4\pi kT \rho \int_\infty^T \frac{1}{kT^2} \left[\int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr \right] dT. \quad (10.10)$$

Si el potencial intermolecular $u(r)$ tiene un núcleo duro (esférico), entonces $Q_c(T = \infty) = V_f^N$, donde V_f es el *volumen libre* de un fluido de esferas duras, de modo que, incluyendo la contribución cinética $\Lambda^{-3N}/N!$ a la función de partición y a la energía libre, obtenemos finalmente [78]:

$$Q = Q^{HS} e^{-N\psi/2kT}, \quad (10.11)$$

y

$$F = F^{HS} + \frac{1}{2} N \psi. \quad (10.12)$$

A partir de estas expresiones, la presión y la energía interna se obtienen de la forma habitual, con el resultado:

$$p = p^{HS} - \frac{1}{2}N \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (10.13)$$

o bien:

$$Z = Z^{HS} - \frac{1}{2} \frac{V}{kT} \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (10.14)$$

y

$$U = \frac{3}{2}NkT + U^E = \frac{3}{2}NkT - \frac{N}{2}kT^2 \left[\frac{\partial (\psi/kT)}{\partial T} \right]_{N,V}. \quad (10.15)$$

Para el caso particular de un fluido cuyas partículas interaccionen mediante un potencial de pozo cuadrado:

$$U^E = -2\pi N \rho \varepsilon \int_{\sigma}^{\lambda \sigma} g(r) r^2 dr = -\frac{N}{2} \varepsilon N_c, \quad (10.16)$$

y

$$\psi = kT \varepsilon \int_{\infty}^T \frac{N_c}{kT^2} dT. \quad (10.17)$$

Por otra parte, en el Capítulo 9 hemos obtenido una expresión para el número de coordinación del fluido de pozo cuadrado en la forma:

$$N_c = \frac{\rho_{max}^* N_c^{HS} e^{\varepsilon/kT}}{\rho_{max}^* + \rho^* (e^{\varepsilon/kT} - 1)}, \quad (10.18)$$

donde:

$$\rho_{max}^* = \rho^* + \frac{1}{\lambda^3} (\sqrt{2} - \rho^*), \quad (10.19)$$

y N_c^{HS} es el número de coordinación del fluido de esferas duras hasta una distancia reducida λ . Hemos determinado dicho número de coordinación mediante la expresión (5.27), que fue obtenida a partir de la teoría de Bravo Yuste et al. [59, 60] para la función de distribución radial del fluido de esferas duras.

10.3. Resultados y discusión

Al objeto de contrastar las predicciones teóricas que proporcionan las ecuaciones (10.18) y (10.17), utilizaremos los datos de simulación listados en el Capítulo 2.

Los resultados se muestran en las Figuras 10.1-10.10 para la ecuación de estado, donde se ha utilizado para la ecuación de estado de esferas duras la ecuación de Carnahan-Starling [23] y en las Figuras 10.11-10.20 para la energía interna de exceso. Puede verse que las predicciones teóricas para ambas propiedades termodinámicas son muy buenas, excepto quizás para rangos de potencial muy pequeños y temperaturas muy bajas. En cualquier caso, si se comparan las Figuras 10.21 y 7.3, de la energía interna de exceso en función del inverso de la temperatura reducida, obtenidas mediante nuestra teoría GvdW y mediante las teorías de perturbaciones, respectivamente, puede observarse que la primera proporciona mejores resultados que las segundas.

Por lo que se refiere a la predicción del equilibrio de fases a partir de la teoría GvdW, mostrado en la Figura 10.22, los resultados son comparables a los obtenidos mediante la teoría de perturbaciones. En cualquier caso, la teoría GvdW sobreestima la temperatura crítica de forma considerable.

Tampoco los resultados que proporciona la teoría GvdW, no incluidos en las gráficas, mejoran apreciablemente los que proporciona la teoría de perturbaciones.

Al objeto de mejorar los resultados en los casos mencionados, es preciso mejorar la propia expresión (10.18). De cualquier modo, la teoría que hemos desarrollado constituye sin duda una prometedora línea de trabajo susceptible de ulterior desarrollo.

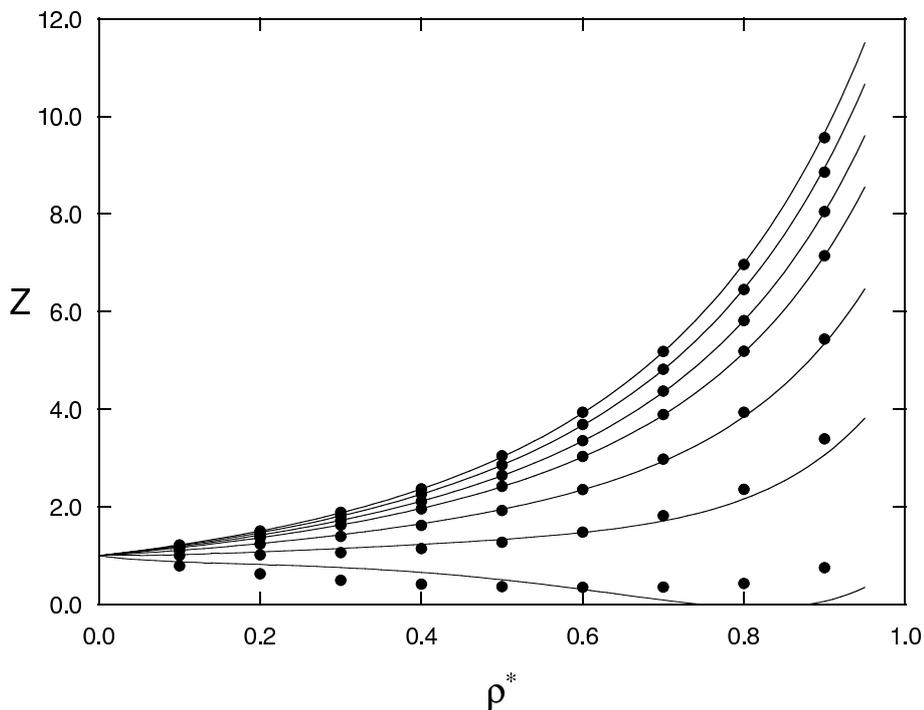


Figura 10.1: Factor de compresibilidad $Z = pV/NkT$ para fluidos de pozo cuadrado en función de la densidad reducida y de la temperatura reducida para $\lambda = 1.1$. Curva continua: ecuación (10.14), junto con las ecuaciones (10.17) y (10.18). Puntos: datos de simulación para $T^* = 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0$ de abajo arriba.

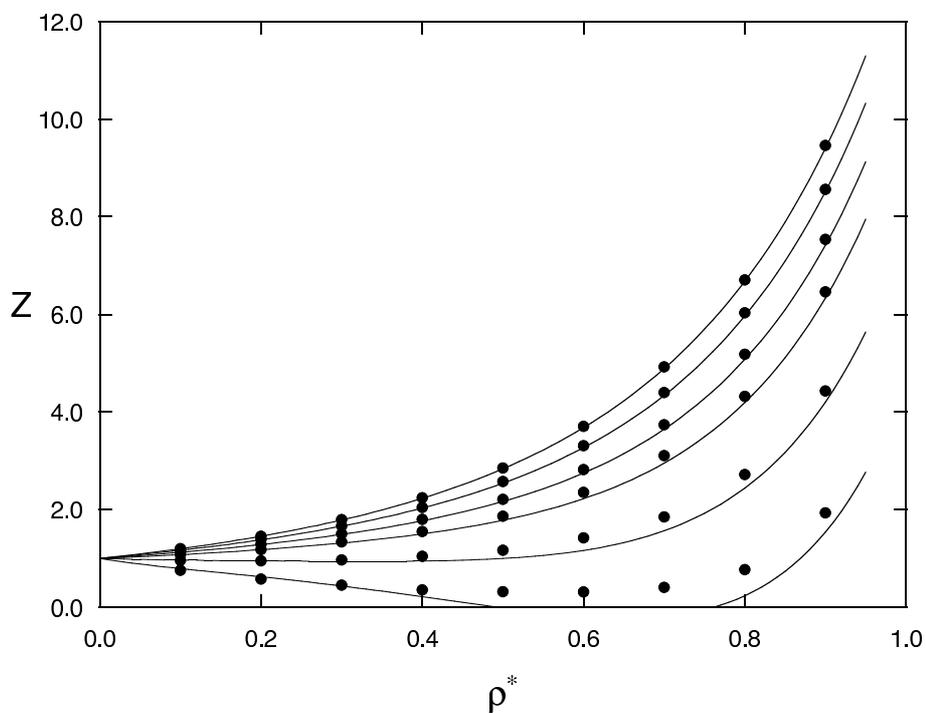


Figura 10.2: Como en la Figura 10.1 para $\lambda = 1.2$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^* = 0.7$.

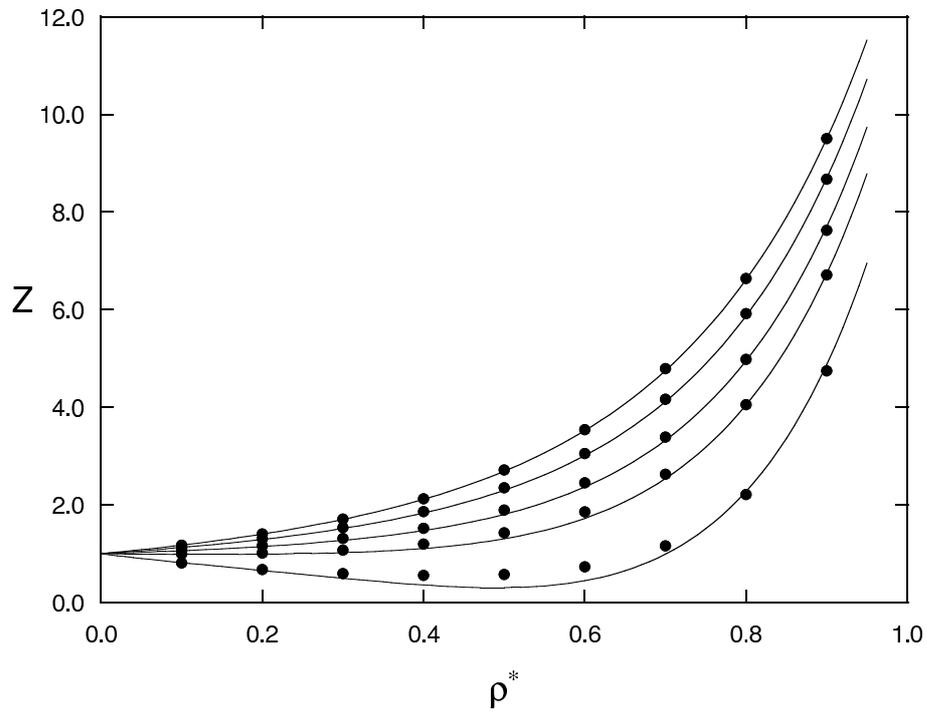


Figura 10.3: Como en la Figura 10.1 para $\lambda = 1.3$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^* = 1.0$.

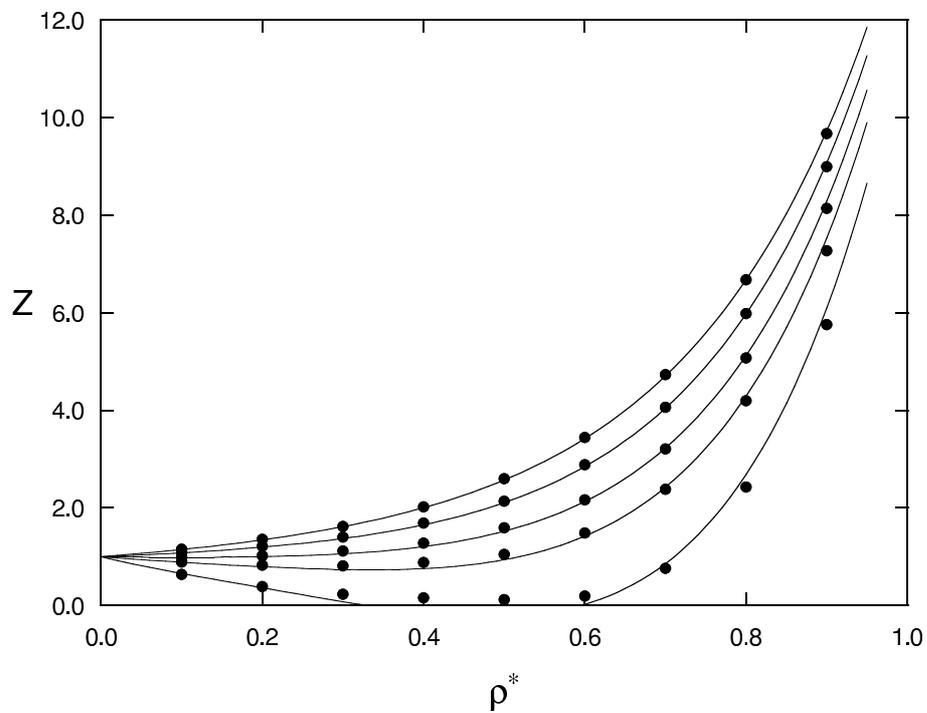


Figura 10.4: Como en la Figura 10.1 para $\lambda = 1.4$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^* = 1.0$.

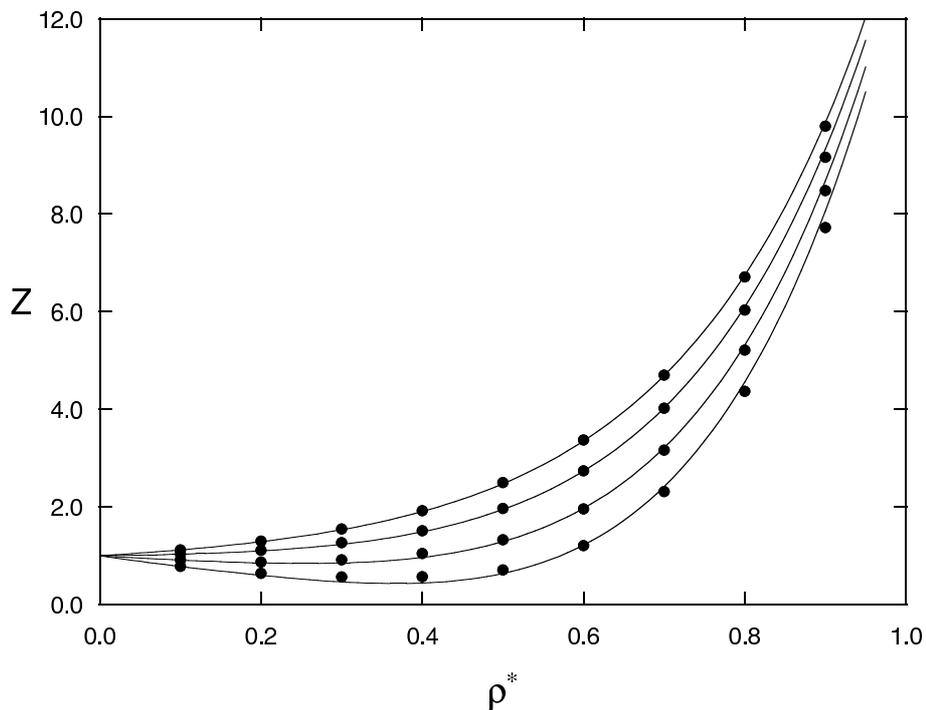


Figura 10.5: Como en la Figura 10.1 para $\lambda = 1.5$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=1.5$.

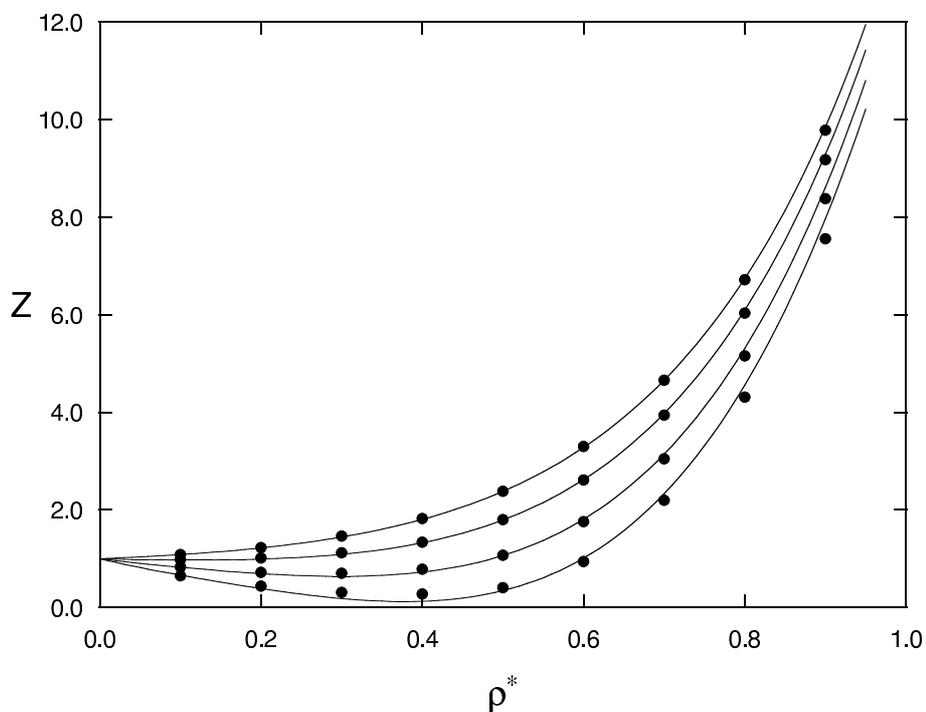


Figura 10.6: Como en la Figura 10.1 para $\lambda = 1.6$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=1.5$.

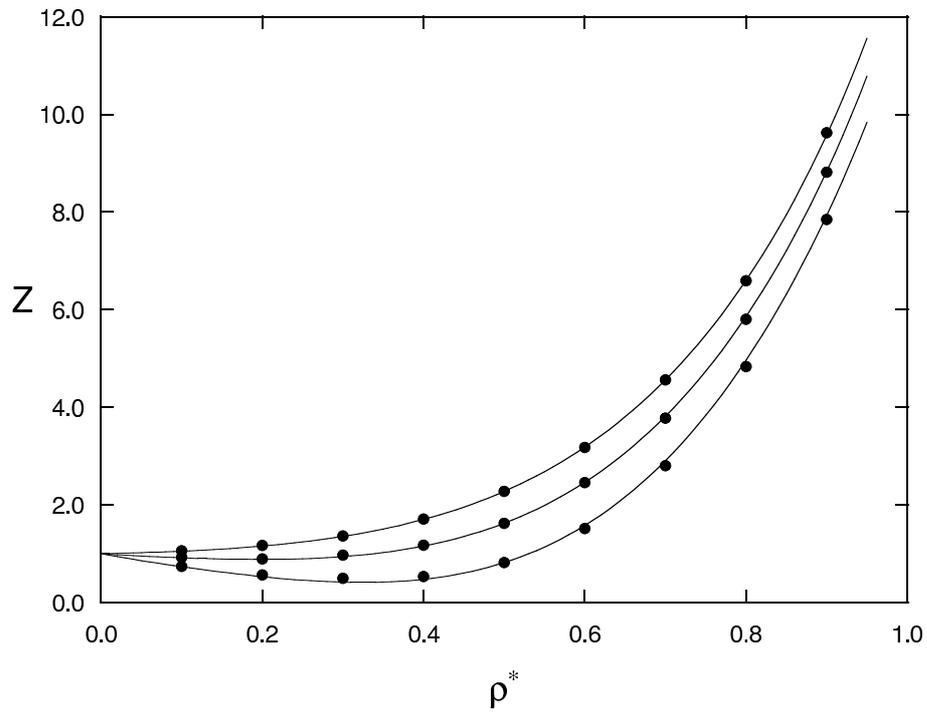


Figura 10.7: Como en la Figura 10.1 para $\lambda = 1.7$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=2.0$.

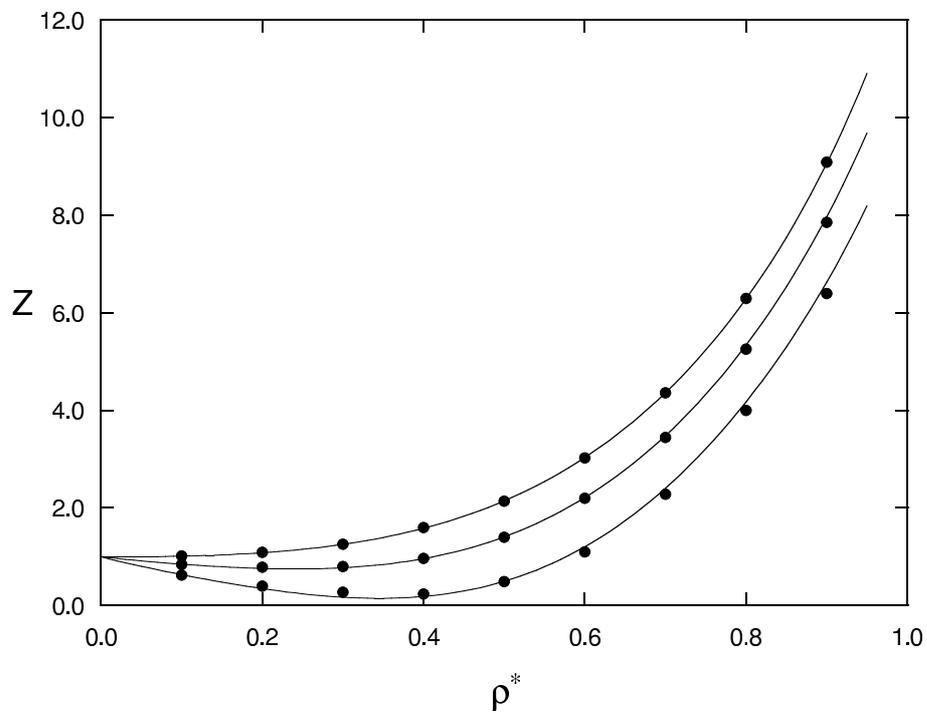


Figura 10.8: Como en la Figura 10.1 para $\lambda = 1.8$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=2.0$.

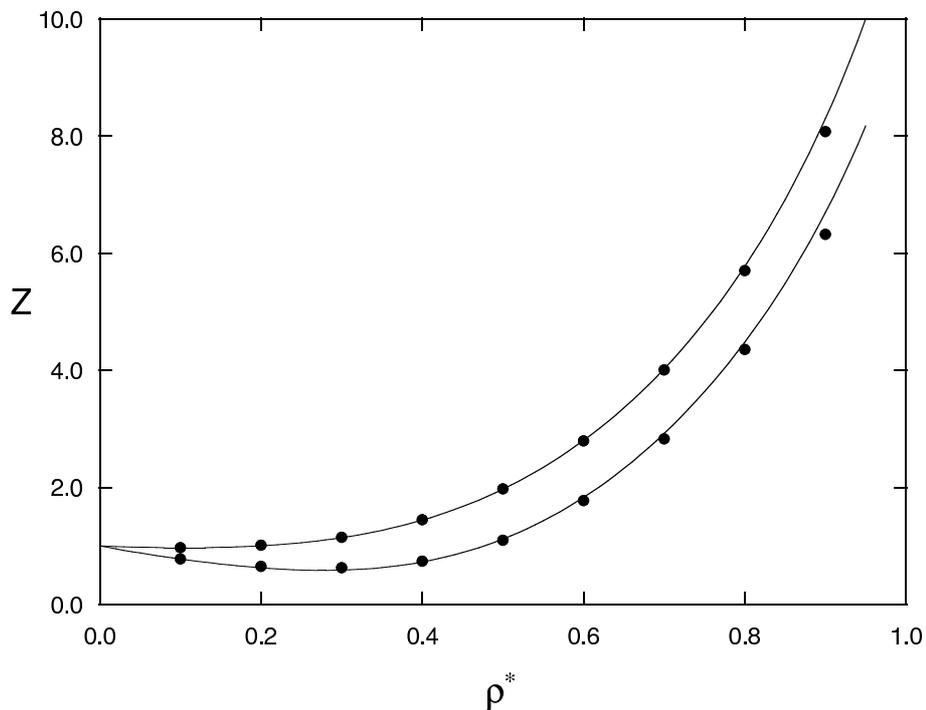


Figura 10.9: Como en la Figura 10.1 para $\lambda = 1.9$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=3.0$.

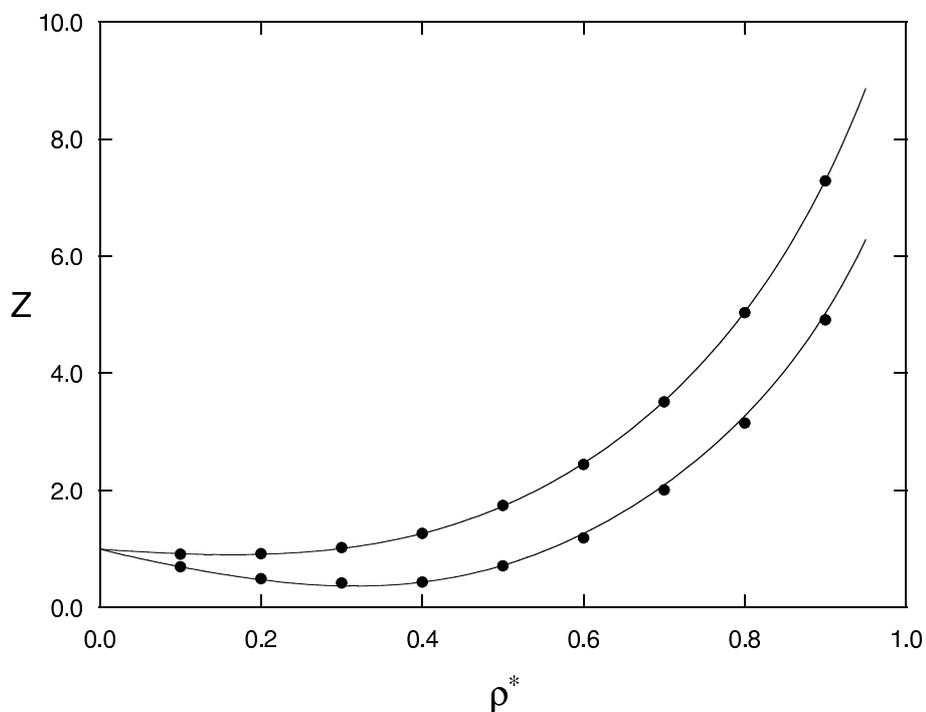


Figura 10.10: Como en la Figura 10.1 para $\lambda = 2.0$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=3.0$.

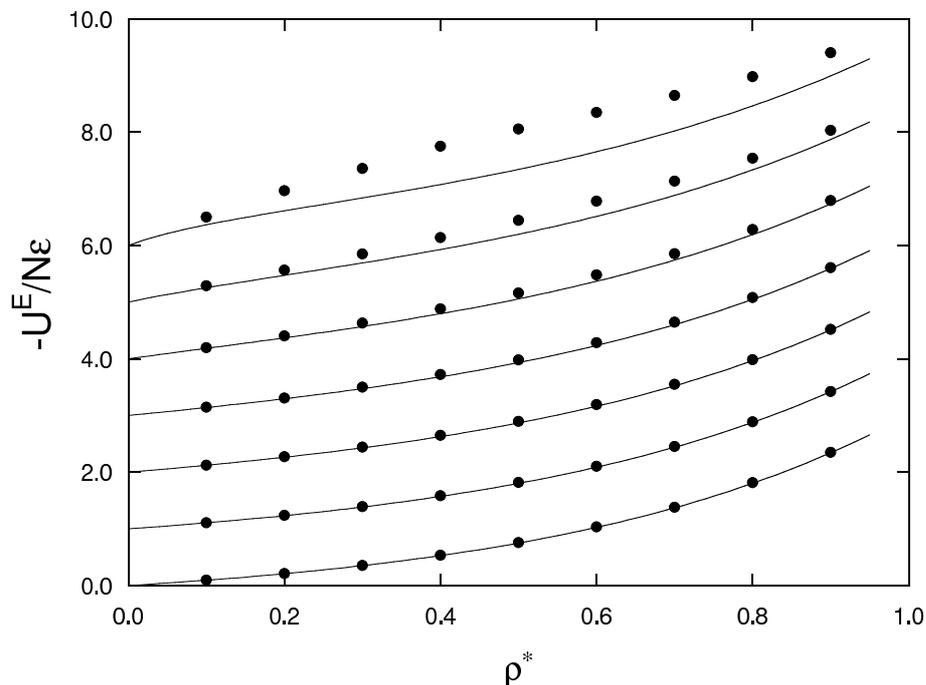


Figura 10.11: Energía interna de exceso $-U^E/N\varepsilon$ para fluidos de pozo cuadrado en función de la densidad reducida $\rho^* = \rho\sigma^3$ y de la temperatura reducida $T^* = kT/\varepsilon$ para $\lambda = 1.1$. Curva continua: ecuación (10.16), junto con la ecuación (10.18). Puntos: Datos de simulación para $T^* = 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0$ de arriba abajo. Cada curva y los puntos correspondientes han sido desplazados una unidad con respecto a la inmediatamente inferior para mayor claridad.

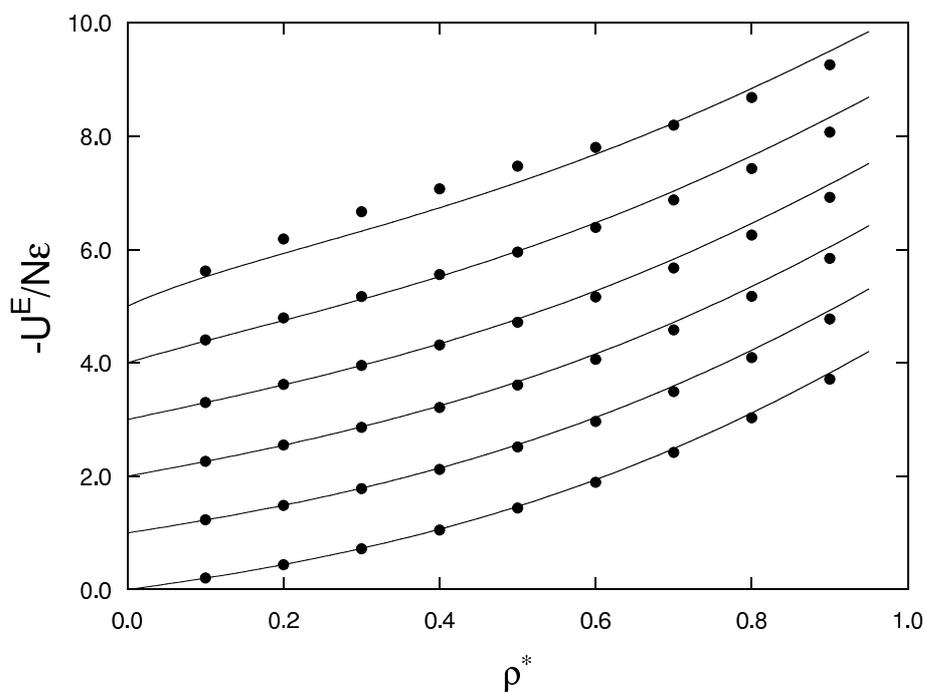


Figura 10.12: Como en la Figura 10.11 para $\lambda = 1.2$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^* = 0.7$.

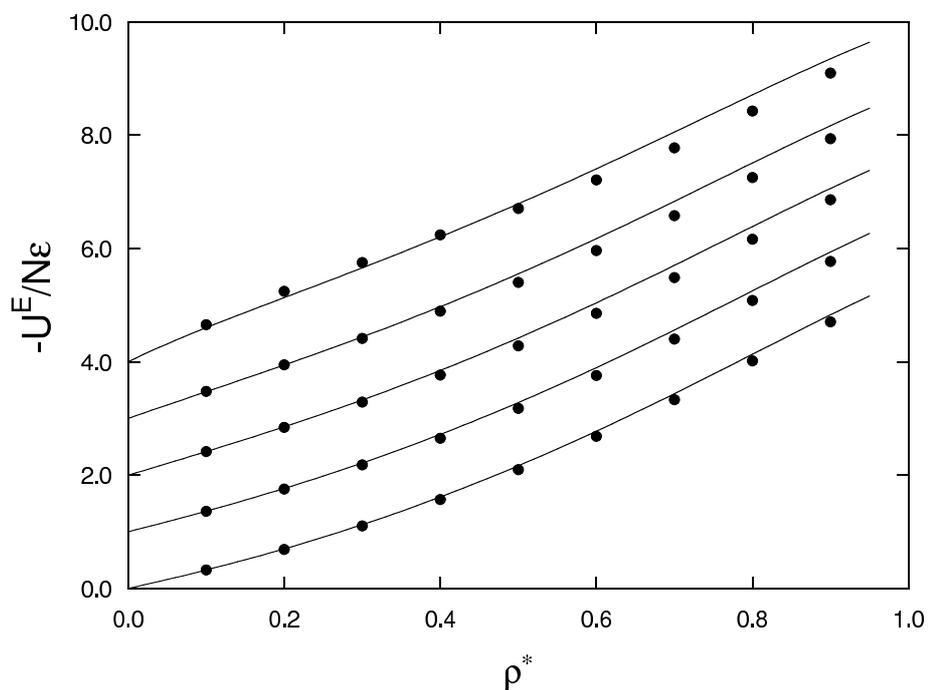


Figura 10.13: Como en la Figura 10.11 para $\lambda = 1.3$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=1.0$.

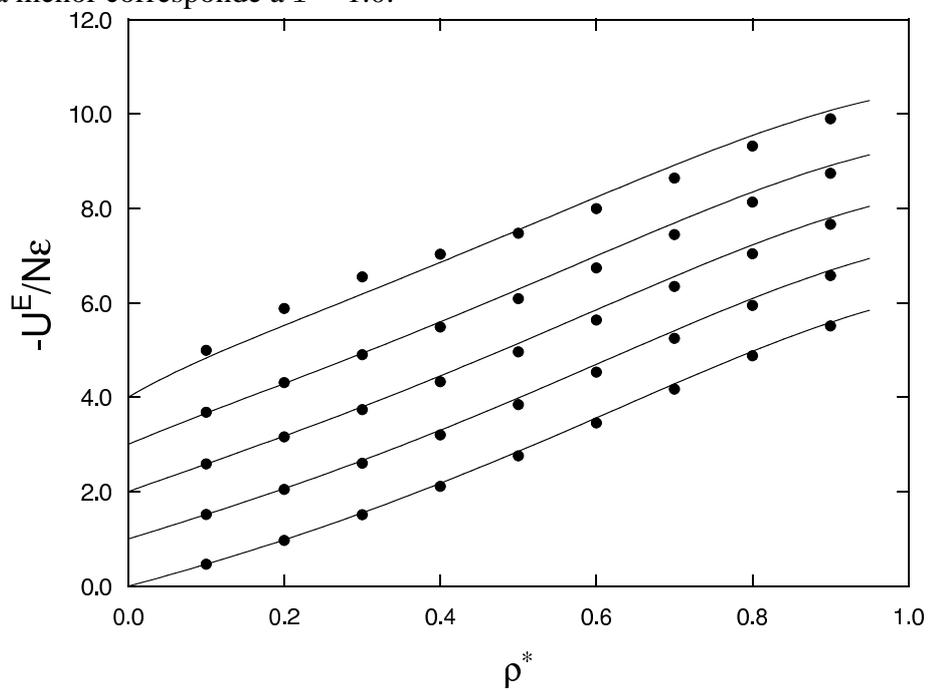


Figura 10.14: Como en la Figura 10.11 para $\lambda = 1.4$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=1.0$.

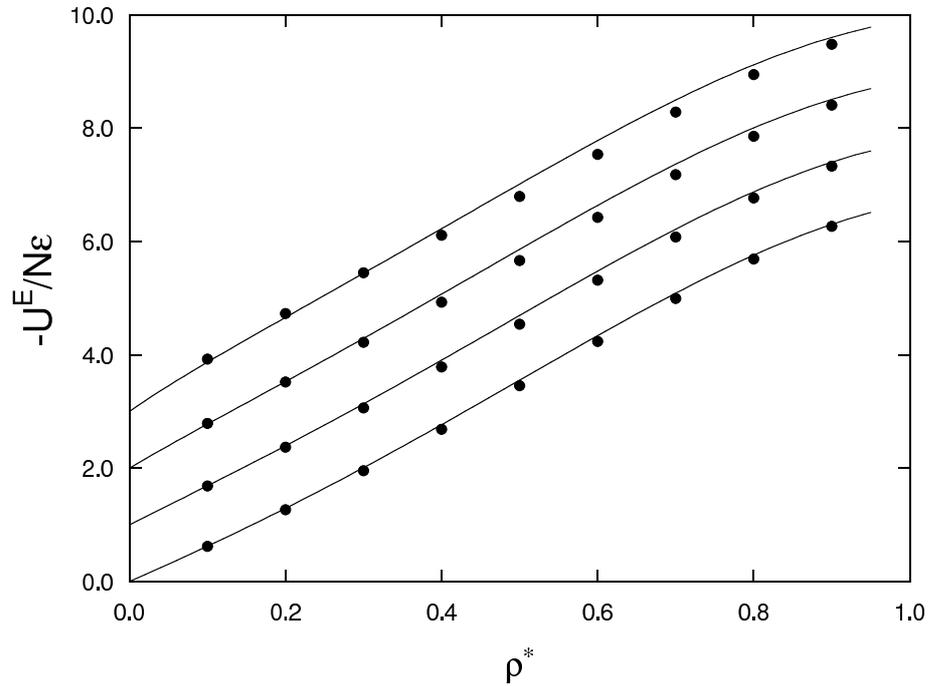


Figura 10.15: Como en la Figura 10.11 para $\lambda = 1.5$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^* = 1.5$.

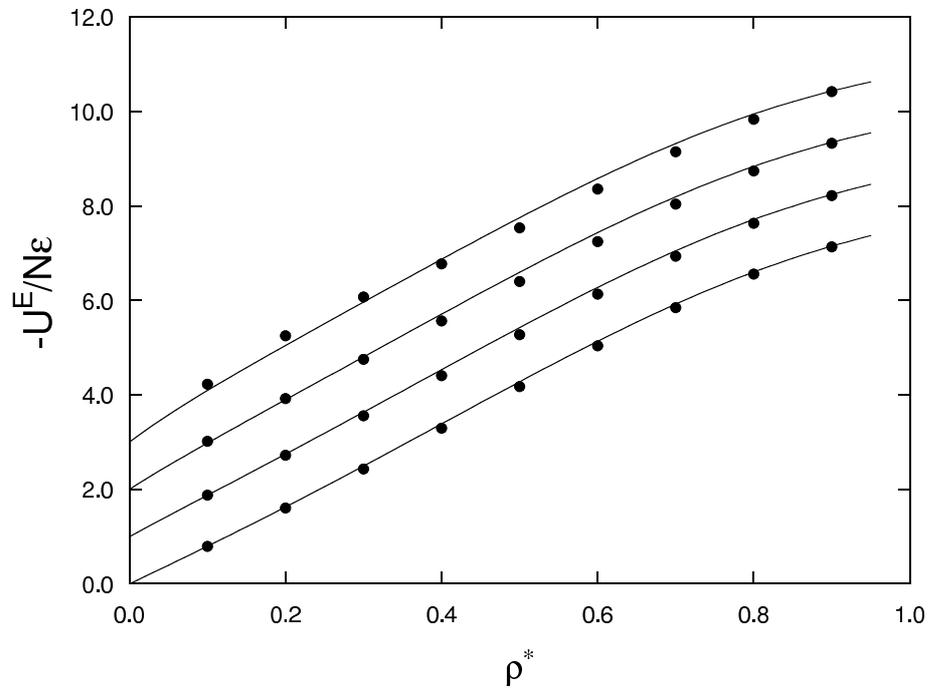


Figura 10.16: Como en la Figura 10.11 para $\lambda = 1.6$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^* = 1.5$.

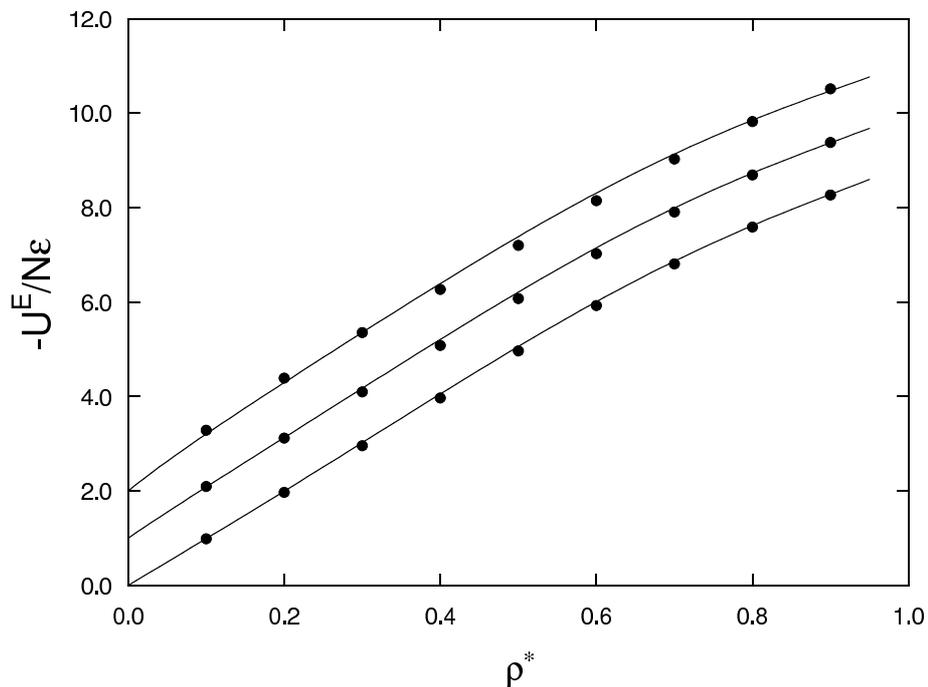


Figura 10.17: Como en la Figura 10.11 para $\lambda = 1.7$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=2.0$.

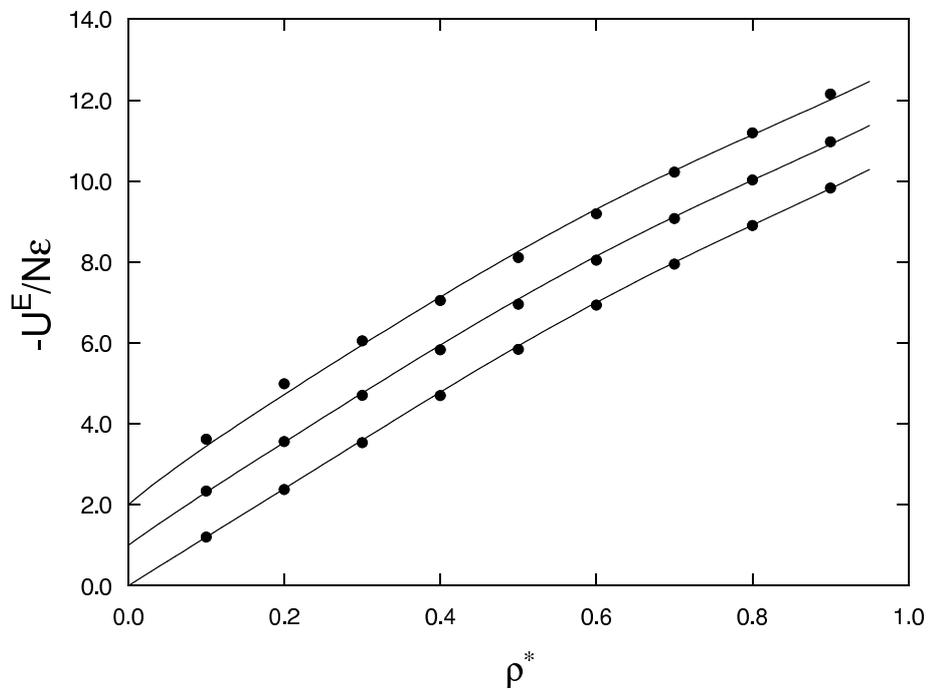


Figura 10.18: Como en la Figura 10.11 para $\lambda = 1.8$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=2.0$.

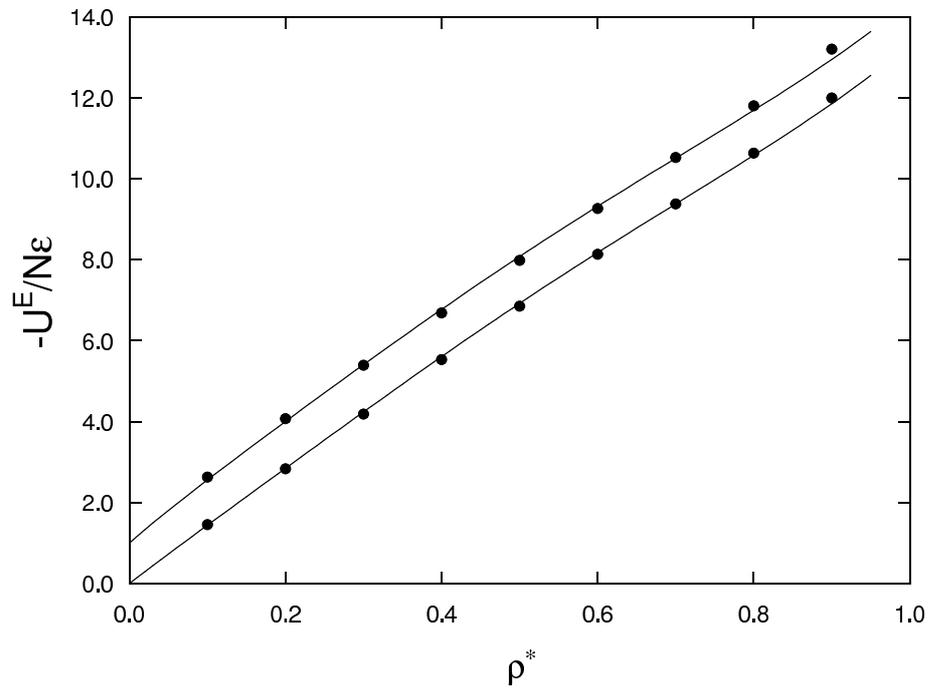


Figura 10.19: Como en la Figura 10.11 para $\lambda = 1.9$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=3.0$.

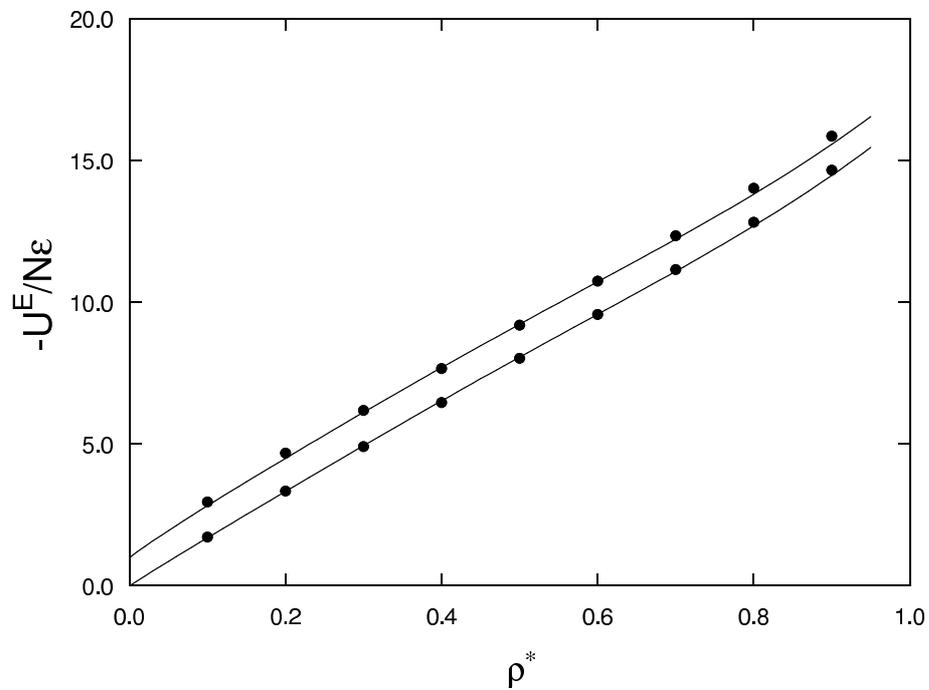


Figura 10.20: Como en la Figura 10.11 para $\lambda = 2.0$, excepto por el hecho de que la isoterma menor corresponde a $T^*=3.0$.

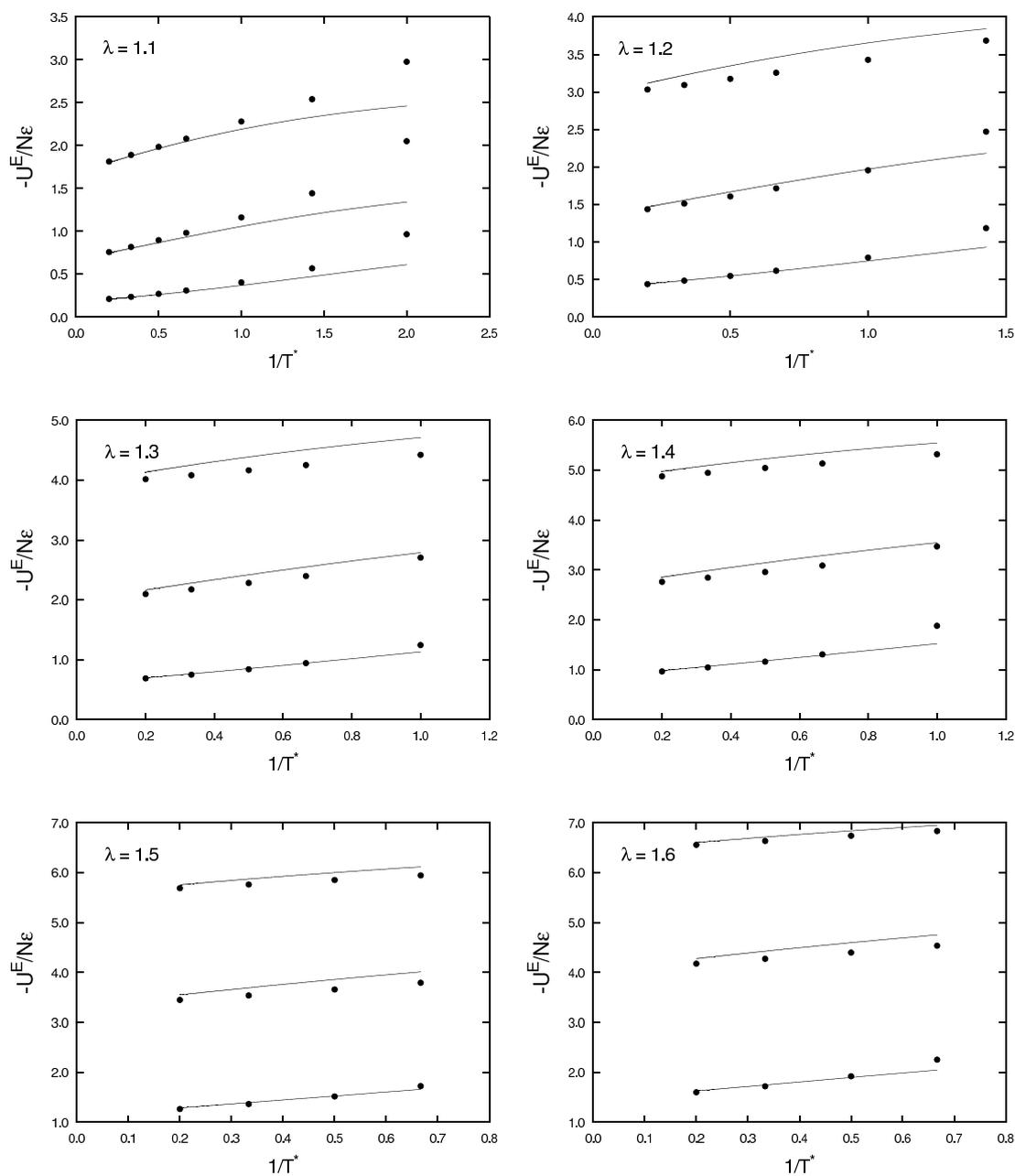


Figura 10.21: Comparación de la energía interna de exceso, $-U^E/N\epsilon$ en función del inverso de la Temperatura reducida, de un fluido de pozo cuadrado, a las densidades reducidas $\rho^*=0.2, 0.5, 0.8$, de abajo a arriba. Puntos: datos de simulación. Línea continua: resultados teoría GvdW.

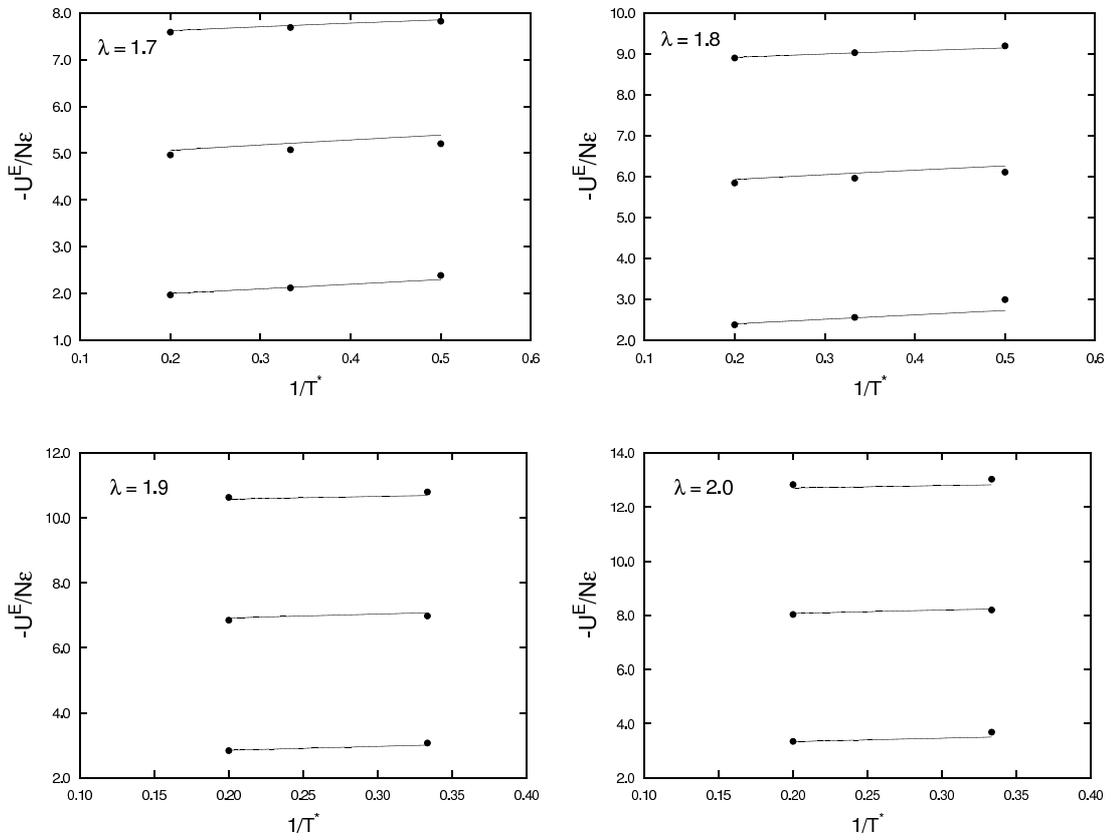


Figura 10.21: (Continuación).

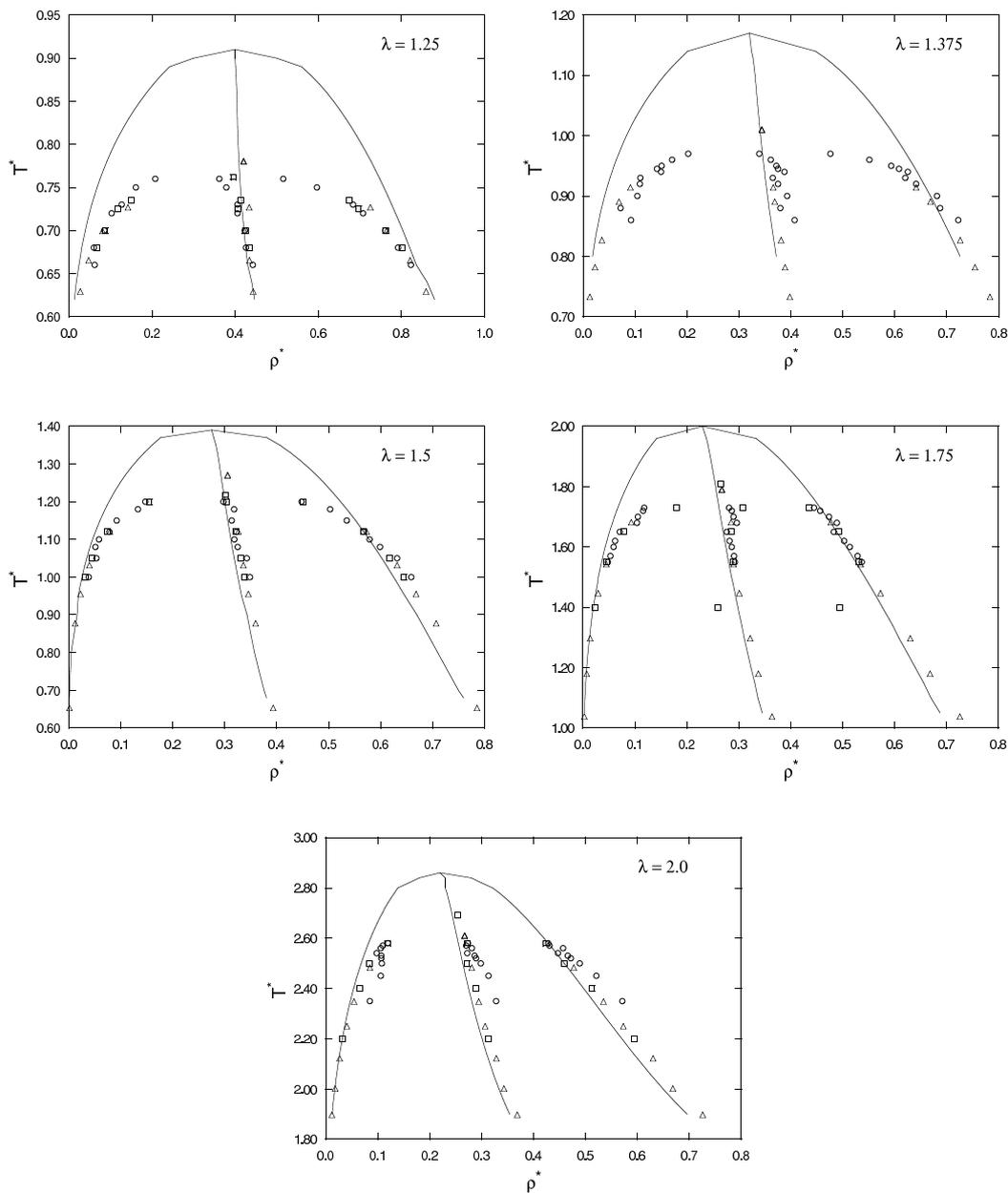


Figura 10.22: Densidades de coexistencia y ley de diámetros rectilíneos para diferentes rangos de potencial. Línea continua: predicción de la teoría de van der Waals generalizada. Datos de simulación: círculos [15], triángulos [16], cuadrados [18].

Conclusiones

1. Se ha puesto a punto un programa de simulación por Monte Carlo *NVT* de fluidos de pozo cuadrado.
2. Se han realizado extensas simulaciones para obtener la función de distribución radial, la ecuación de estado, el número de coordinación, la energía interna de exceso y la capacidad calorífica de exceso de fluidos de pozo cuadrado con rangos λ de potencial comprendidos en el intervalo 1.1-2.0, cubriendo un amplio intervalo de densidades y diversas temperaturas supercríticas.
3. Se han contrastado los datos de simulación obtenidos con los existentes en la bibliografía para el mismo tipo de fluidos, cuando tal comparación ha sido posible, encontrándose excelente concordancia, en general, entre unos y otros. La excepción la constituyen los datos correspondientes al calor específico de exceso obtenidos en el presente trabajo, que son notablemente más altos que los escasos datos existentes en la bibliografía. Esta discrepancia se atribuye a que estos últimos son bastante antiguos y presumiblemente obtenidos a partir de un insuficiente número de configuraciones.
4. Se han contrastado los resultados que proporcionan diversas expresiones analíticas de la función de distribución radial del fluido de esferas duras con los datos de simulación existentes en la bibliografía para la primera celda de coordinación. las expresiones analizadas son las de Chang y Sandler, Bravo Yuste et al. y Tang y Lu,

con el resultado de que las dos últimas proporcionan excelente concordancia con los datos de simulación, siendo la de Bravo Yuste et al. notablemente más sencilla de utilizar que la de Tang y Lu, por lo que resulta preferible en el contexto que nos interesa. No obstante, se ha encontrado que incluso la expresión de Chang y Sandler de la solución de la ecuación de Percus-Yevick puede ser suficiente para muchos propósitos y aún más sencilla de utilizar que las otras dos.

5. Se ha obtenido el número de coordinación de esferas duras para diversas distancias reducidas λ mediante simulación por Monte Carlo. Tales datos se han utilizado para contrastar los resultados que, para dicho número de coordinación, proporcionan las tres expresiones analíticas de la f.d.r mencionadas en el punto anterior. Se ha encontrado que el número de coordinación del fluido de esferas duras es escasamente sensible a la f.d.r. empleada, excepto en el caso de rangos pequeños y densidades altas, en cuyo caso la solución de la ecuación de Percus-Yevick se desvía ligeramente de los datos de simulación. Además, se ha comprobado que las f.d.r. de Bravo Yuste et al. y de Tang y Lu proporcionan resultados prácticamente idénticos.
6. Se ha obtenido una expresión analítica simplificada del número de coordinación de esferas duras a partir de la teoría de Bravo Yuste et al. Para ello se ha utilizado un procedimiento general desarrollado por Tang y Lu. En el contexto del presente trabajo, la ventaja, de la expresión resultante para el número de coordinación es que el cálculo de sus derivadas con respecto a la fracción de empaquetamiento se simplifica considerablemente con respecto al procedimiento habitual.
7. Se han analizado los resultados que proporciona la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson, tanto en la aproximación de compresibilidad macroscópica como en la aproximación de compresibilidad local por comparación con los datos de simulación obtenidos. De dicho análisis se desprenden las siguientes conclusiones:
 - 7.1. La teoría proporciona excelentes resultados para el factor de compresibilidad, excepto quizás a temperaturas muy bajas para rangos de potencial muy peque-

ños, sin que existan diferencias notables entre las aproximaciones de compresibilidad macroscópica y de compresibilidad local.

- 7.2. La teoría de Barker-Henderson, con cualquiera de las dos aproximaciones, subestima considerablemente la energía interna en valor absoluto, tanto más cuanto más bajos son la temperatura y el rango de potencial.
 - 7.3. Como consecuencia, del resultado precedente, la teoría subestima, y de forma aún más notable, los valores del calor específico de exceso a volumen constante.
 - 7.4. La teoría predice de forma cualitativamente correcta el equilibrio de fases, y la ley de diámetros rectilíneos, de acuerdo con los datos de simulación disponibles en la bibliografía. Sin embargo, sobreestima considerablemente la temperatura crítica, tanto más cuanto más bajo es el rango del potencial.
 - 7.5. La inclusión de los términos perturbativos de orden superior al segundo no mejora apreciablemente los resultados.
8. Al objeto de determinar si las discrepancias observadas entre los resultados de la teoría de perturbaciones y los datos de simulación son debidos a las aproximaciones teóricas empleadas o a los propios fundamentos de la teoría de perturbaciones, se han determinado mediante simulación por Monte Carlo en el sistema de referencia de esferas duras los primeros términos en el desarrollo perturbativo de diversas propiedades. De este modo se han obtenido las contribuciones de orden cero y de primer orden a la f.d.r. y al factor de compresibilidad, así como las contribuciones de primer y segundo orden a la energía libre y a la energía interna, para los diferentes rangos de potencial considerados y para todo el rango de densidades. De la comparación de dichos datos de simulación con los de otros autores, cuando ello es posible, se desprenden las siguientes conclusiones.

- 8.1. Los valores obtenidos para la contribución de orden cero a la f.d.r., es decir, para la f.d.r. del fluido de referencia, se encuentran en excelente concordancia con datos existentes en la bibliografía.
 - 8.2. Los valores obtenidos para la contribución de primer orden a la f.d.r. para un rango de potencial $\lambda = 1.5$ están en buena concordancia con los existentes en la bibliografía, aunque los obtenidos en el presente trabajo presentan menor dispersión.
 - 8.3. De forma similar, los valores de los términos perturbativos de primer y segundo orden de la energía libre obtenidos en el presente trabajo para el rango $\lambda = 1.5$, también están de acuerdo con los procedentes de la bibliografía, aunque los valores de F_2 de este trabajo, presentan menor dispersión.
 - 8.4. También los valores obtenidos para la contribución de orden cero al factor de compresibilidad, es decir, el factor de compresibilidad del fluido de referencia de esferas duras, coinciden con gran precisión con los existentes en la bibliografía, pero los valores obtenidos para la contribución de primer orden para $\lambda = 1.5$ son considerablemente más bajos que los disponibles en la bibliografía, lo cual se atribuye al hecho de que estos últimos fueron obtenidos extrapolando datos de simulación del fluido de pozo cuadrado a temperatura infinita, lo que puede conllevar un error considerable.
9. Utilizando los términos del desarrollo perturbativo de las funciones termodinámicas obtenidos por MC, y truncando los diferentes desarrollos en el término correspondiente en cada caso, se obtiene lo que hemos denominado teoría de Monte Carlo perturbativa (MC-P), la cual se encuentra libre de aproximaciones teóricas. Comparando los resultados que proporciona para las diferentes propiedades con los datos de simulación obtenidos por MC para el fluido de pozo cuadrado, se obtienen las siguientes conclusiones:

- 9.1. Fuera del pozo de potencial, la f.d.r. obtenida mediante MC-P presenta una concordancia excelente con los valores de MC. Dentro del pozo de potencial, dicha concordancia es buena para densidades y temperaturas moderadas y altas para cualquier rango de potencial, pero las discrepancias aumentan a medida que disminuyen la temperatura, la densidad y el rango de potencial. Por tanto, para temperaturas, densidades y rangos de potencial bajos, el desarrollo perturbativo de la f.d.r. converge lentamente, por lo que una teoría de perturbaciones para la f.d.r. truncada en el término de primer orden no proporcionará resultados suficientemente satisfactorios.
- 9.2. Por el contrario, los resultados que proporciona la teoría MC-P truncada en el término de primer orden para el factor de compresibilidad se encuentran en excelente concordancia con los datos de MC, excepto quizás para las temperaturas más bajas y los rangos más cortos. Este hecho ha de atribuirse en parte a una afortunada cancelación de errores, dado lo observado en el caso de la f.d.r..
- 9.3. Por lo que se refiere a la energía interna, el método MC-P proporciona resultados mucho más satisfactorios que la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson, aunque a las temperaturas y densidades más bajas aún se producen algunas discrepancias con respecto a los datos de MC, tanto más notables cuanto menor es el rango de potencial.
- 9.4. Por último, los resultados que proporciona el procedimiento MC-P para el calor específico de exceso a volumen constante, mejoran sustancialmente con respecto a los que proporciona la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson. De hecho, la concordancia con los datos de MC es excelente a altas densidades, aunque a densidades moderadas o bajas la discrepancia entre unos y otros datos es aún considerable.

Así pues, aunque parte de la discrepancia entre la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson y los datos de simulación es debida a las aproximaciones introducidas

por dicha teoría, otra parte considerable es debida al truncamiento de la serie perturbativa.

10. Se ha calculado el segundo término perturbativo de la energía libre mediante un procedimiento teórico más sofisticado y riguroso, desarrollado por Smith, Henderson y Barker, como paso previo a un posible intento de cálculo teórico de los términos de orden superior. Dicho procedimiento no afecta al término perturbativo de primer orden, que proporciona resultados en perfecta concordancia con los datos de simulación. Se ha encontrado que el procedimiento avanzado proporciona resultados para F_2 considerablemente mejores que las aproximaciones de compresibilidad macroscópica o local, especialmente a densidades moderadamente elevadas, aunque todavía las desviaciones con respecto a los datos de simulación son apreciables, especialmente para rangos de potencial intermedios. Más notable es la mejora observada en la predicción de la energía interna de exceso, aunque los resultados no son suficientemente satisfactorios, especialmente para valores bajos del rango de potencial y de la temperatura o la densidad.

11. Se han analizado los resultados que proporciona la teoría de perturbaciones de Tang y Lu basada en ecuaciones integrales, que tiene la ventaja con respecto a la de Barker-Henderson de proporcionar expresiones analíticas del término de primer orden en el desarrollo de la f.d.r. en serie de potencias del inverso de la temperatura reducida. Además permite obtener expresiones analíticas de los términos perturbativos de primer y segundo orden de la energía interna, la energía libre, y el factor de compresibilidad. De la comparación de dichos resultados con los datos de simulación se desprenden las siguientes conclusiones:
 - 11.1. Por lo que se refiere al primer término perturbativo de la f.d.r., la concordancia entre la teoría y los datos de simulación es bastante buena para rangos de potencial $\lambda \geq 1.5$, pero la concordancia empeora para rangos de potencial inferiores, especialmente a altas densidades.

- 11.2. Los resultados de la teoría para el término perturbativo de primer orden de la energía libre son excelentes. En cuanto al término de segundo orden, los resultados teóricos son cualitativa y cuantitativamente correctos para rangos de potencial $\lambda \geq 1.3$. Para rangos inferiores, aunque los resultados teóricos son cualitativamente correctos, se desvían apreciablemente de los datos de simulación a densidades moderadas y altas. En cualquier caso, estos resultados para F_2 son claramente superiores a los que proporciona el procedimiento de Smith, Henderson y Barker.
- 11.3. Los resultados que proporciona la teoría de Tang y Lu para el término perturbativo de primer orden del factor de compresibilidad son excelentes para todas las densidades y rangos de potencial.
- 11.4. Finalmente, en cuanto a la energía interna de exceso, la teoría proporciona resultados excelentes para rangos de potencial $\lambda \geq 1.5$, excepto quizás a las densidades más bajas a bajas temperaturas. Para rangos de potencial inferiores, las predicciones teóricas se desvían de los datos de simulación progresivamente a medida que disminuyen el rango de potencial y la temperatura, incluso a densidades moderadas y altas.
12. Se ha desarrollado un modelo para el número de coordinación del fluido de pozo cuadrado que proporciona excelentes resultados, por comparación con los datos de simulación, y constituye una notable mejora con respecto a los modelos preexistentes.
13. El modelo del número de coordinación desarrollado para el fluido de pozo cuadrado, se ha utilizado en el contexto de una teoría generalizada de van der Waals (GvdW) para obtener las propiedades termodinámicas de dicho tipo de fluidos. De la comparación de los resultados obtenidos con los datos de simulación se obtienen las siguientes conclusiones:

- 13.1. Los resultados que proporciona la teoría para el factor de compresibilidad son excelentes en todos los casos, excepto quizás para rangos de potencial $\lambda \leq 1.2$ a las temperaturas más bajas. Lo mismo puede decirse de la energía de exceso.
- 13.2. La concordancia de la nueva teoría con los datos de simulación es similar a la que proporciona la teoría de perturbaciones de Barker-Henderson, por lo que se refiere al factor de compresibilidad y notablemente superior en el caso de la energía interna de exceso.
- 13.3. Sin embargo, por lo que se refiere al equilibrio de fases los resultados son similares a los de la teoría de perturbaciones. Tanto una como otra sobreestiman considerablemente la temperatura crítica.
- 13.4. De forma similar los resultados que proporciona la teoría GvdW para el calor específico no son significativamente mejores que los que proporciona la teoría de perturbaciones.

Futuras líneas de investigación

El trabajo realizado en relación con la presente Tesis no puede considerarse como una meta alcanzada sin posibilidad de continuación, sino que ha de considerarse más bien como un punto de partida para diversas líneas futuras de trabajo en parte complementarias. Tales líneas de trabajo surgen de tres de los aspectos desarrollados que son:

- a) El desarrollo de un programa de simulación por Monte Carlo *NVT* para la obtención de las propiedades termodinámicas de fluidos de pozo cuadrado.
- b) La implementación del método MC-P que permite obtener mediante simulación en el sistema de referencia de los primeros términos en el desarrollo perturbativo de la f.d.r. y las propiedades termodinámicas sin necesidad de recurrir a aproximaciones teóricas.
- c) El desarrollo de un modelo del número de coordinación para fluidos de pozo cuadrado para su utilización en el contexto de una teoría generalizada de van der Waals al objeto de obtener las propiedades termodinámicas de tales fluidos.

Analizaremos a continuación brevemente las posibilidades de trabajo futuro que surgen de los dos primeros aspectos mencionados y con mayor extensión las que surgen del tercero.

El programa indicado en el apartado a) puede modificarse ligeramente para obtener las propiedades termodinámicas de fluidos cuyas partículas interaccionen mediante potenciales con núcleo duro y cola atractiva continua o incluso para potenciales con núcleo blando, como el potencial 6-12 de Lennard-Jones. Ello permitiría obtener amplias bases de datos de simulación para tales potenciales, en caso de que los disponibles en la literatura fuesen insuficientes, al objeto de extender los estudios realizados en la presente Tesis a los mencionados tipos de fluidos. También una ligera modificación permitiría adaptar el programa al colectivo NpT .

En relación con el aspecto b), algunas de las tablas de datos generadas en el cálculo mediante MC-P de las propiedades termodinámicas de fluidos de pozo cuadrado, permiten determinar las propiedades termodinámicas de fluidos que interaccionen mediante otros tipos de potencial de núcleo duro. Lo que permitiría analizar la capacidad de una teoría de perturbaciones de segundo orden, sin aproximaciones teóricas, para obtener las propiedades termodinámicas de fluidos con potenciales del mencionado tipo, mediante la comparación de los resultados así obtenidos con los datos de simulación disponibles en la bibliografía o generados mediante la explotación del programa mencionado en relación con el aspecto a). También podrían utilizarse tales datos para determinar mediante MC-P las propiedades termodinámicas de fluidos con potenciales continuos, como el de Lennard-Jones, contrastando el efecto de determinar el diámetro efectivo mediante los procedimientos de BH o de WCA, entre otros.

Sin embargo, es quizás el último de los aspectos mencionados el que presenta perspectivas más interesantes. En efecto, por un lado podría intentarse perfeccionar el modelo para mejorar sus resultados, especialmente para rangos de potencial pequeños y temperaturas bajas. Por otro, podría intentarse la extensión del modelo para otros tipos de potencial de núcleo duro, o incluso a potenciales continuos como el de Lennard-Jones.

El problema que se presenta con este tipo de teoría, dadas sus peculiares características, en cuanto a su extensión a fluidos cuyas partículas interaccionen mediante modelos de potencial continuos es que el concepto de número de coordinación tal como lo hemos definido pierde su significado en tales fluidos.

Una manera de abordar el problema consiste en reemplazar el fluido de que se trate por un fluido equivalente de pozo cuadrado, determinando un rango $\lambda = \lambda(\rho, T)$ apropiado, que eventualmente sería función de la temperatura y de la densidad, y aplicar la teoría GvdW tal como se ha desarrollado para el fluido de pozo cuadrado, con un número de coordinación dado por la expresión desarrollada en el presente trabajo.

A tal fin podemos utilizar el procedimiento desarrollado por del Río et al. [93]-[95]. Dichos autores determinan los parámetros σ y λ de un potencial de pozo cuadrado equivalente a un potencial arbitrario de simetría esférica como la distancia media de máxima aproximación entre dos partículas al colisionar y la distancia media de máxima separación entre dos partículas ligadas, respectivamente, considerando que dos partículas están ligadas cuando la energía cinética total del centro de masas está comprendida entre 0 y $-\varepsilon$. La profundidad máxima $-\varepsilon$ de ambos potenciales es la misma.

Si como función de peso se utiliza la distribución normalizada de energías cinéticas, resulta [93]:

$$\sigma(T) = \int_0^{r_m} \{1 - \exp[-\beta(\varepsilon + u)]\} dr, \quad (12.1)$$

y

$$\lambda(T) = r_m + [\exp(\beta\varepsilon) - 1]^{-1} \int_{r_m}^{\infty} \{\exp[-\beta(\varepsilon + u)] - 1\} dr, \quad (12.2)$$

donde $\beta = 1/kT$ y r_m es la posición del mínimo del potencial de que se trate.

Un procedimiento alternativo [94], aunque estrechamente emparentado con el anterior, consiste en igualar las ecuaciones de la presión (teorema del virial) del fluido real y y del fluido equivalente de pozo cuadrado. El teorema del virial de un fluido con potencial de simetría esférica $u(r)$ puede expresarse en términos de la función de distribución de cavidades $y(r) = g(r)e^{-\beta u(r)}$ en la forma:

$$\begin{aligned} Z &= 1 + \frac{2}{3}\pi\rho \int_0^{\infty} r^3 y(r) \frac{d}{dr} [e^{-\beta u(r)}] dr = \\ &= 1 + \frac{2}{3}\pi\rho \left\{ \int_0^{r_m} r^3 y(r) \frac{d}{dr} [e^{-\beta u(r)}] dr + \int_{r_m}^{\infty} r^3 y(r) \frac{d}{dr} [e^{-\beta u(r)}] dr \right\}, \quad (12.3) \end{aligned}$$

donde hemos dividido el intervalo de integración en dos partes, correspondientes a las contribuciones del potencial a la fuerza repulsiva y a la fuerza atractiva, respectivamente. En el caso particular de un potencial de pozo cuadrado, la expresión anterior toma la forma:

$$Z^{SW} = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho \left[\sigma^3 y^{SW}(\sigma) e^{\beta\varepsilon} - (\lambda\sigma)^3 y^{SW}(\lambda\sigma) (e^{\beta\varepsilon} - 1) \right]. \quad (12.4)$$

Igualando ambas expresiones, resulta [94]:

$$\sigma^3(\rho, T) = \frac{1}{y^{SW}(\sigma) e^{\beta\varepsilon}} \int_0^{r_m} r^3 y(r) \frac{d}{dr} [e^{-\beta u(r)}] dr, \quad (12.5)$$

y:

$$\lambda^3(\rho, T) = -\frac{1}{\sigma^3 y^{SW}(\lambda\sigma) (e^{\beta\varepsilon} - 1)} \int_{r_m}^{\infty} r^3 y(r) \frac{d}{dr} [e^{-\beta u(r)}] dr. \quad (12.6)$$

En el límite de bajas densidades $y(r) = 1$ y las dos últimas expresiones, tras una integración por partes, se reducen a [95]:

$$\sigma^3(T) = 3 \int_0^{r_m} r^2 \{1 - e^{-\beta[u(r)+\varepsilon]}\} dr, \quad (12.7)$$

y:

$$\lambda^3(T) = r_m^3 + \frac{3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \int_{r_m}^{\infty} r^2 [e^{-\beta u(r)} - 1] dr, \quad (12.8)$$

respectivamente.

En el caso particular de que el fluido de partida tenga un potencial con núcleo duro de forma esférica de diámetro σ , las expresiones (12.1), (12.5) y (12.7) proporcionan un diámetro efectivo igual a σ . Además, se verifica en este caso que $r_m = \sigma$, por lo que sólo hay que determinar la anchura efectiva $\lambda(\rho, T)$ del pozo de potencial equivalente.

En cualquier caso, quedaría por resolver el problema de la determinación de la anchura efectiva λ del pozo de potencial equivalente. Si utilizamos las aproximaciones

(12.2) o (12.8), el problema se resuelve fácilmente, dado que en tal caso λ es función exclusivamente de la temperatura.

La situación se complica cuando se considera la expresión general (12.6), dado que en tal caso, λ será función de la temperatura y de la densidad y además, para obtenerlo necesitamos la expresión de la función de distribución de cavidades $y(r)$ del fluido que estamos considerando. Pero si conociésemos dicha función podríamos utilizar directamente las ecuaciones de la presión y de la energía para obtener las propiedades termodinámicas.

El problema puede simplificarse aproximando, tanto $y(r)$ como $y^{SW}(\lambda\sigma)$, por los correspondientes a un fluido de esferas duras, para lo cual podría utilizarse alguna de las expresiones analíticas vistas en el Capítulo 4. Aún así, los cálculos serían muy laboriosos. Ahora bien, siguiendo el procedimiento sugerido en la ref. [94], a bajas densidades las funciones $y^{SW}(\lambda\sigma)$ e $y(r)$ pueden desarrollarse en serie de potencias de la densidad, lo que daría lugar, a partir de la (12.6), a una anchura λ del pozo efectivo de potencial expresada como serie de potencias de la densidad, de la forma:

$$\lambda(\rho, T) = \lambda_0(T) + \lambda_1(T)\rho + \lambda_2(T)\rho^2 + \dots \quad (12.9)$$

Si además, tal como proponemos nosotros, sustituimos las funciones $y^{SW}(\lambda\sigma)$ e $y(r)$ por las correspondientes al fluido de esferas duras, desarrolladas en serie de potencias de la densidad, podemos hacer uso del hecho de que la f.d.r. de dicho fluido es conocida exactamente hasta el primer orden en la densidad [87]. Viene dada por:

$$g^{HS}(x) = \begin{cases} 0, & x < 1 \\ 1 + \frac{4}{3}\pi\rho^* \left(1 - \frac{3}{4}x + \frac{1}{16}x^3\right), & 1 < x < 2 \\ 1, & x > 2 \end{cases} \quad (12.10)$$

En caso necesario, podrían introducirse términos de orden superior en este desarrollo.

Así pues, como ya hemos dicho, el trabajo realizado en la presente Tesis deja un camino abierto a futuros trabajos sobre la misma temática, los cuales eventualmente podrían dar lugar a la realización de nuevas Tesis.

Apéndice A

Solución de la ecuación de Ornstein-Zernicke en la aproximación de Percus-Yevick para el fluido de esferas duras

La solución analítica de la ecuación de Ornstein-Zernicke en la aproximación de Percus-Yevick para el fluido de esferas duras, fue desarrollada independientemente por Wertheim [52] y Thiele [53] en 1963. A pesar del tiempo transcurrido, hoy en día se ven planteamientos similares del mismo problema por ejemplo, el de Chang y Sandler [57], quienes dan expresiones análogas a las planteadas por Wertheim y Thiele pero de más sencilla implementación. Dado su gran interés y su amplia utilización en este trabajo, en este apéndice expondremos con algún detalle el procedimiento seguido por Wertheim y Thiele para obtener la función de distribución radial del fluido de esferas duras en la aproximación de Percus-Yevick, así como enunciaremos las propuestas de otros autores para mejorar el formalismo.

A.1. Planteamiento

El punto de partida es la conocida relación de Ornstein-Zernike (OZ) [28]:

$$h(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = c(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) + \rho \int c(|\vec{r}_3 - \vec{r}_1|) h(|\vec{r}_3 - \vec{r}_2|) d\vec{r}_3, \quad (\text{A.1})$$

donde $h(r)$ es la función de correlación total y $c(r)$ la función de correlación directa.

Esta ecuación necesita una relación de cierre. Para un fluido homogéneo e isótropo, Percus-Yevick (PY) propuso la siguiente expresión:

$$c(r) = g(r) \{1 - e^{\beta u(r)}\}, \quad (\text{A.2})$$

que haciendo uso de $y(r) = g(r) e^{\beta u(r)}$ y $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$ se transforma en:

$$c(r) = f(r) y(r). \quad (\text{A.3})$$

Introduciendo la relación de PY en la relación OZ se obtiene la expresión:

$$y(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = 1 + \rho \int f(|\vec{r}_3 - \vec{r}_1|) y(|\vec{r}_3 - \vec{r}_1|) \{[1 + f(|\vec{r}_3 - \vec{r}_2|)] y(|\vec{r}_3 - \vec{r}_2|) - 1\} d\vec{r}_3, \quad (\text{A.4})$$

que reordenada nos queda de la siguiente manera:

$$y(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) = 1 - \rho \int f(|\vec{r}_3 - \vec{r}_1|) y(|\vec{r}_3 - \vec{r}_1|) d\vec{r}_3 + \rho \int f(|\vec{r}_3 - \vec{r}_1|) y(|\vec{r}_3 - \vec{r}_1|) [1 + f(|\vec{r}_3 - \vec{r}_2|)] y(|\vec{r}_3 - \vec{r}_2|) d\vec{r}_3. \quad (\text{A.5})$$

El cálculo de la primera de estas integrales no presenta ningún tipo de dificultad, por lo que vamos a centrarnos en el estudio de la segunda de las integrales. Para evaluar esta segunda integral es conveniente expresarla en coordenadas bipolares. Para simplificar las expresiones vamos a hacer $|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| = r_{12}$, $|\vec{r}_3 - \vec{r}_1| = r_{13}$, $|\vec{r}_3 - \vec{r}_2| = r_{23}$.

La relación entre las coordenadas cartesianas y las coordenadas bipolares se puede observar de una forma sencilla en la Figura A.1. Ya que la posición de la partícula 3 está determinada por la distancia de esta partícula a dos partículas fijas.

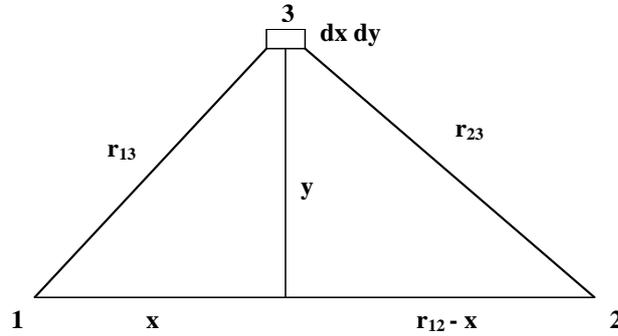


Figura A.1: Relación entre coordenadas cartesianas y bipolares

Así podemos expresar el elemento de volumen en la forma $d\vec{r}_3 = 2\pi y dx dy$. También podemos obtener las siguientes relaciones entre las coordenadas bipolares y cartesianas:

$$r_{13} = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (\text{A.6})$$

$$r_{23} = \sqrt{(r_{12} - x)^2 + y^2}, \quad (\text{A.7})$$

$$dr_{13} dr_{23} = \frac{\partial (r_{13}, r_{23})}{\partial (x, y)} dx dy = \frac{y r_{12}}{r_{13} r_{23}} dx dy, \quad (\text{A.8})$$

por lo que podemos expresar:

$$d\vec{r}_3 = 2\pi \frac{r_{13} r_{23}}{r_{12}} dr_{13} dr_{23}. \quad (\text{A.9})$$

Los límites de integración de estas variables se pueden poner de la siguiente manera para integrar sobre todo el espacio:

$$0 \leq r_{13} \leq \infty,$$

$$|r_{12} - r_{13}| \leq r_{23} \leq r_{12} + r_{13}.$$

La segunda integral de (A.5) la podemos expresar ahora como:

$$\rho \int f(r_{13}) y(r_{13}) [1 + f(r_{23})] y(r_{23}) 2\pi \frac{r_{13} r_{23}}{r_{12}} dr_{13} dr_{23}, \quad (\text{A.10})$$

por lo que, separando variables y teniendo en cuenta los límites de integración, la ecuación (A.5) quedaría de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} r_{12} y(r_{12}) = & r_{12} \left(1 - 4\pi\rho \int_0^\infty f(r_{13}) y(r_{13}) r_{13}^2 dr_{13} \right) + \\ & + 2\pi\rho \int_0^\infty f(r_{13}) y(r_{13}) r_{13} dr_{13} \int_{|r_{12}-r_{13}|}^{r_{12}+r_{13}} [1 + f(r_{23})] y(r_{23}) r_{23} dr_{23}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Aún nos conviene hacer un cambio más, $r = r_{12}/\sigma$, $x = r_{13}/\sigma$, $y = r_{23}/\sigma$, donde σ es el diámetro de la esfera. Muchos autores, para simplificar las expresiones, definen una nueva función $\psi(r) = r y(r)$. Por comodidad de momento no nos preocupamos de la primera integral, que como hemos dicho no presenta ningún tipo de complicación. Así definiendo la constante A , e introduciendo la fracción de empaquetamiento de esferas duras $\eta = \frac{\pi}{6}\rho\sigma^3$, tendremos:

$$A = 1 - 24\eta \int_0^\infty f(x)\psi(x)xdx, \quad (\text{A.12})$$

$$\psi(r) = Ar + 12\eta \int_0^\infty f(x)\psi(x)dx \int_{|r-x|}^{|r+x|} [1 + f(y)] \psi(y)dy. \quad (\text{A.13})$$

Hasta ahora hemos supuesto solo que el fluido es homogéneo e isótropo y, en el último párrafo, que es de núcleo duro. Ahora vamos a centrarnos en el potencial de esferas duras (1.1)

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

para el cual:

$$f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1 = \begin{cases} -1 & \text{si } r \leq 1 \\ 0 & \text{si } r > 1 \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

de modo que la ecuación (A.13) para esferas duras se convierte en:

$$\psi(r) = Ar - 12\eta \int_0^1 \psi(x) dx \int_{|r-x|}^{|r+x|} H(y-1)\psi(y) dy, \quad (\text{A.16})$$

donde $H(y-1)$ es la función escalón de Heaviside.

A.2. Obtención de $c(r)$ y la ecuación de estado

Ahora vamos a estudiar la forma de $y(r)$ para el fluido de esferas duras. Para ello seguiremos el procedimiento descrito por Martynov [91] ya que es más intuitivo que el seguido por Wertheim [52] y Thiele [53], aunque es equivalente.

Para conocer la forma de $y(r)$ debemos obtener las derivadas con respecto a r de esta función o de $\psi(r)$. Como la ecuación (A.16) contiene la función de Heaviside en el integrando, la función $\psi(r)$ y sus derivadas tendrán distinta expresión en función del intervalo de r que estemos considerando. Entonces definiendo dos funciones auxiliares:

$$p(r) = \begin{cases} \psi(r) & \text{si } 0 \leq r < 1 \\ 0 & \text{si } 1 < r < \infty \end{cases} \quad (\text{A.17})$$

$$q(r) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 \leq r < 1 \\ \psi(r) & \text{si } 1 < r < \infty \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

podemos reescribir (A.16) en la forma:

$$\psi(r) = Ar - 12\eta \int_0^1 p(x) dx \int_{|r-x|}^{|r+x|} q(y) dy. \quad (\text{A.19})$$

Si $r < 1$, derivando con respecto a r resulta:

$$p'(r) = A - 12\eta \int_0^1 p(x) \{q(|r+x|) \pm q(|r-x|)\} dx, \quad (\text{A.20})$$

que como $r < 1$ y $0 < x < 1 \rightarrow |r-x| < 1$, y como $q(y) \neq 0$ sólo si $y > 1$, ha de ser $r+x > 1$, con todo lo cual la expresión anterior se transforma en:

$$p'(r) = A - 12\eta \int_{1-r}^1 p(x)q(r+x)dx. \quad (\text{A.21})$$

Si hacemos las derivadas de orden superior

$$p''(r) = -12\eta p(1-r)q(1) - 12\eta \int_{1-r}^1 p(x)q'(r+x)dx, \quad (\text{A.22})$$

$$p'''(r) = 12\eta p'(1-r)q(1) - 12\eta p(1-r)q'(1) - 12\eta \int_{1-r}^1 p(x)q''(r+x)dx, \quad (\text{A.23})$$

$$\begin{aligned} p^{iv}(r) = & -12\eta p''(1-r)q(1) + 12\eta p'(1-r)q'(1) - \\ & - 12\eta p(1-r)q''(1) - 12\eta \int_{1-r}^1 p(x)q'''(r+x)dx, \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

etc . . .

Evaluándolas para $r = 0$ las integrales que aparecen se hacen nulas. Además, imponiendo que las derivadas sean continuas en $r = 1$, obtenemos:

$$\begin{aligned} p(0) = 0; \quad p'(0) = A; \quad p''(0) = -12\eta p^2(1); \\ p^{(2m+1)}(0) = 0 \quad \text{si } m \geq 1; \\ p^{iv}(0) = -12\eta \{2p(1)p''(1) - [p'(1)]^2\}; \\ p^{vi}(0) = -12\eta \{2p(1)p^{iv}(1) + [p''(1)]^2 - [p''(0)]^2 - 2p'(1)p''(1)\}. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Entonces las derivadas de la función $p(t)$ en $t = 0$ están determinadas por las derivadas de la misma función en $t = 1$. De ello se deduce que $p(t)$ es independiente de $q(t)$ y entonces la ecuación (A.16) en el intervalo $[0, 1]$ es autoconsistente. Es más se puede expresar:

$$p(r) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m r^m, \quad (\text{A.26})$$

y teniendo en cuenta (A.25):

$$p(r) = a_1 r + \sum_{m=1}^{\infty} a_{2m} r^{2m}. \quad (\text{A.27})$$

Si introducimos esta expresión en $p^{iv}(0)$ y derivadas superiores evaluadas en $r = 0$, éstas se anulan si $a_{2m} = 0$ para $m \geq 3$, por lo tanto,

$$p(r) = a_1 r + a_2 r^2 + a_4 r^4. \quad (\text{A.28})$$

Para conocer los tres coeficientes hacemos uso de las tres ecuaciones (A.25) no nulas. El resultado final es:

$$a_1 = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad (\text{A.29})$$

$$a_2 = \frac{-6\eta \left(1 + \frac{1}{2}\eta\right)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad (\text{A.30})$$

$$a_4 = \frac{\eta (1 + 2\eta)^2}{2 (1 - \eta)^4}, \quad (\text{A.31})$$

que ya fue enunciado de una forma equivalente en el Capítulo 4, expresiones (4.17)-(4.21).

Por otra parte, como para el fluido de esferas duras $p(r) = r y(r) = -r c(r)$ para $r < 1$, podemos conocer la función de correlación directa, ya que para esferas duras en la aproximación de PY, $c(r) = 0$ si $r > 1$. Sorprendentemente, esto nos permite determinar la ecuación de estado sin determinar $\psi(r)$ para $r > 1$. Ya que podemos expresar la ecuación (4.7) en términos de la $c(r)$ en la forma:

$$\begin{aligned} \rho kT K_T &= \frac{1}{1 - \rho \int_0^{\infty} c(r) 4\pi r^2 dr} = \\ &= \rho kT \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T, \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

que tras la integración nos da la *ecuación de estado de Percus-Yevick de la compresibilidad* [53]:

$$Z_{PY}^c = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (\text{A.33})$$

Por otra parte, para el fluido de esferas duras tenemos que $g(1) = -c(1)$ por lo que, teniendo en cuenta el teorema del virial aplicado al fluido de esferas duras (4.22)

$$Z = \frac{p}{\rho kT} = 1 + \frac{2\pi}{3} \rho^* g(1), \quad (\text{A.34})$$

se obtiene [52, 53] la *ecuación de estado de Percus-Yevick del virial* (4.23):

$$Z_{PY}^v = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}. \quad (\text{A.35})$$

La discrepancia entre ambos resultados indica la inconsistencia termodinámica de la aproximación de Percus-Yevick.

A.3. Cálculo de la función de distribución radial

Para el cálculo de la función de distribución radial, partimos de la ecuación (A.16) y tomando la transformada de Laplace a ambos lados:

$$\int_0^\infty \psi(r) e^{-tr} dr = A \int_0^\infty r e^{-tr} dr - 12\eta \int_0^\infty e^{-tr} dr \int_0^1 \psi(x) dx \int_{|r-x|}^{|r+x|} H(y-1) \psi(y) dy. \quad (\text{A.36})$$

Intercambiando el orden de integración:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \psi(r) e^{-tr} dr &= A \int_0^\infty r e^{-tr} dr - 12\eta \int_0^1 \psi(x) dx \int_1^\infty \psi(y) dy \int_{r=y-x}^{r=y+x} e^{-tr} dr = \\ &= A \int_0^\infty r e^{-tr} dr - 12\eta \int_0^1 \psi(x) dx \int_1^\infty \psi(y) dy \left[\frac{e^{-t(y+x)}}{-t} - \frac{e^{-t(y-x)}}{-t} \right] = \end{aligned}$$

$$= A \int_0^{\infty} r e^{-tr} dr + 12\eta \frac{1}{t} \int_0^1 \psi(x) (e^{-tx} - e^{-t(-x)}) dx \int_1^{\infty} \psi(y) e^{-ty} dy, \quad (\text{A.37})$$

y, recordando que $\psi(r) = ry(r)$, y que:

$$A = 1 + 24\eta K, \quad K = \int_0^1 r^2 y(r) dr, \quad (\text{A.38})$$

y definiendo:

$$F(t) = \int_0^1 r y(r) e^{-tr} dr, \quad (\text{A.39})$$

$$G(t) = \int_1^{\infty} r y(r) e^{-tr} dr, \quad (\text{A.40})$$

nos queda el resultado obtenido por Wertheim y Thiele [52, 53].

$$t [F(t) + G(t)] = \frac{1}{t} A - 12\eta [F(-t) - F(t)] G(t). \quad (\text{A.41})$$

Resolviendo esta ecuación para $G(t)$, resulta:

$$G(t) = \frac{1 + 24\eta K - t^2 F(t)}{t^2 + 12\eta t [F(-t) - F(t)]}. \quad (\text{A.42})$$

Introduciendo la expresión obtenida para $c(x)$ en la ecuación (A.42), se encuentra que en el numerador y en el denominador hay un factor común $12\eta L(-t) + S(-t)e^{-t}$ que se cancela. Tanto $c(x)$ como $L(t)$ y $S(t)$ están definidos en el Capítulo 4 expresiones (4.26,4.27). Haciendo la transformada inversa de Laplace de (A.42) ya simplificada obtenemos:

$$x g(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} \frac{t L(t) e^{tx}}{12\eta L(t) + S(t)e^t} dt. \quad (\text{A.43})$$

Para obtener $g(x)$ de una forma explícita es necesario desarrollar el denominador en potencias de $12\eta L(t)/S(t)$, por lo que debemos encontrar un entorno en el cual $|S(t)| >$

$|12\eta L(t)e^{-t}|$, lo cual es inmediato si $S(t)$ es un polinomio de un orden mayor que el polinomio $L(t)$ y además $t > 0$. En tales circunstancias, la f.d.r. vendrá dada como la suma de una serie de la forma:

$$g(x) = \sum_{n=1}^{\infty} g_n(x), \quad (\text{A.44})$$

donde:

$$g_n(x) = \frac{(-1)^{n+1}}{24\eta \pi i x} \int_{\delta-i\infty}^{\delta+i\infty} e^{t(x-n)} \left[\frac{12\eta L(t)}{S(t)} \right]^n t dt. \quad {}^1 \quad (\text{A.45})$$

Resultando oportuno comentar aquí, una propiedad de las transformadas inversas de Laplace que normalmente pasa desapercibida y que es la que introduce las discontinuidades de las g_n .

Si

$$\mathcal{L}^{-1}[f(t)] = F(x),$$

entonces

$$\mathcal{L}^{-1}[f(t)e^{-nt}] = F(x-n)H(x-n), \quad (\text{A.46})$$

donde H es la función de Heaviside, por eso las funciones $g_n(x)$ son nulas para $x < n$.

Las integrales (A.45) [56] se pueden evaluar mediante el teorema de los residuos. Si buscamos los polos de la función a integrar encontraremos un número de polos determinado, de un orden determinado, para un valor de t determinado. Así el valor del residuo de una función $f(z)$ con un polo de orden n en $z = a$ es:

$$R_n = \frac{1}{(n-1)!} \lim_{z \rightarrow a} \left\{ \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} [(z-a)^n f(z)] \right\}. \quad (\text{A.47})$$

¹Wertheim no incluye el $(-1)^{n+1}$ que aparece al desarrollar el denominador y Throop y Bearman olvidan dividir por η .

En nuestro caso los polos van a estar situados en los ceros de $S(t)$ (tres) y serán de orden n . Obtenemos

$$g_1(x) = \frac{1}{12\eta x} \sum_{i=1}^3 \lim_{t \rightarrow t_i} \left\{ (t - t_i) \frac{12\eta L(t)}{S(t)} t e^{t(x-1)} \right\} H(x-1), \quad (\text{A.48})$$

$$g_2(x) = \frac{-1^2}{12\eta x} \sum_{i=1}^3 \lim_{t \rightarrow t_i} \frac{d}{dt} \left\{ (t - t_i)^2 \left[\frac{12\eta L(t)}{S(t)} \right]^2 t e^{t(x-2)} \right\} H(x-2), \quad (\text{A.49})$$

$$g_3(x) = \frac{1}{24\eta x} \sum_{i=1}^3 \lim_{t \rightarrow t_i} \frac{d^2}{dt^2} \left\{ (t - t_i)^3 \left[\frac{12\eta L(t)}{S(t)} \right]^3 t e^{t(x-3)} \right\} H(x-3). \quad (\text{A.50})$$

Esto es particularmente sencillo para $n = 1$, ya que los polos son de orden 1, y entonces podemos expresarla (A.48) en la forma:

$$g_1(x) = \frac{1}{12\eta x} \sum_{i=1}^3 \left\{ \frac{12\eta L(t_i)}{S'(t_i)} t_i e^{t_i(x-1)} \right\} H(x-1), \quad (\text{A.51})$$

donde $S'(t) = dS(t)/dt$. A partir de estos resultados y teniendo en cuenta que al ser $S(t)$ un polinomio de orden tres tiene tres raíces, una real y las otras dos complejas conjugadas Chang y Sandler [57], consiguen eliminar los números complejos al poner $g(x)$ en función de senos y cosenos, tal y como se vió en el Capítulo 4.

Apéndice B

Datos de simulación de la función de distribución radial de esferas duras

En este Apéndice se dan los resultados de simulación obtenidos para la función de distribución radial de un fluido de esferas duras y se contrastan con los datos disponibles en la bibliografía.

La simulación de este fluido se ha realizado por Monte Carlo *NVT* para un conjunto de 512 partículas, situadas inicialmente en un red cristalina de tipo fcc. Después de 20000 ciclos de equilibrado se calculan las propiedades durante otros 50000 ciclos de cálculo. Al final se calcula la $g(x)$ hasta la tercera celda. Los datos obtenidos reproducen perfectamente los datos de simulación existentes en la bibliografía.

Tabla B.1: Resultados de simulación de $g^{HS}(x)$.

x	ρ^*								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1.01	1.141	1.311	1.525	1.792	2.124	2.544	3.096	3.819	4.801
1.03	1.134	1.304	1.496	1.736	2.029	2.388	2.844	3.409	4.118
1.05	1.133	1.284	1.468	1.684	1.945	2.251	2.618	3.049	3.546
1.07	1.125	1.272	1.439	1.637	1.864	2.124	2.418	2.740	3.072
1.09	1.121	1.258	1.411	1.589	1.787	2.005	2.241	2.470	2.675
1.11	1.116	1.241	1.388	1.544	1.717	1.896	2.076	2.236	2.343
1.13	1.108	1.228	1.359	1.503	1.649	1.800	1.934	2.030	2.065
1.15	1.102	1.213	1.336	1.462	1.589	1.708	1.801	1.852	1.831
1.17	1.099	1.203	1.311	1.422	1.530	1.623	1.682	1.697	1.632
1.19	1.091	1.189	1.289	1.387	1.478	1.543	1.577	1.559	1.464
1.21	1.087	1.182	1.269	1.354	1.424	1.474	1.484	1.440	1.323
1.23	1.079	1.167	1.248	1.322	1.376	1.408	1.398	1.334	1.203
1.25	1.080	1.156	1.227	1.291	1.333	1.348	1.320	1.242	1.101
1.27	1.074	1.144	1.210	1.263	1.292	1.294	1.252	1.159	1.013
1.29	1.069	1.136	1.191	1.234	1.252	1.242	1.188	1.088	0.940
1.31	1.064	1.125	1.175	1.207	1.218	1.196	1.133	1.025	0.876
1.33	1.062	1.112	1.160	1.183	1.183	1.154	1.081	0.972	0.823
1.35	1.060	1.106	1.145	1.162	1.152	1.115	1.038	0.922	0.778
1.37	1.052	1.098	1.127	1.139	1.122	1.078	0.997	0.881	0.738
1.39	1.048	1.090	1.113	1.119	1.098	1.046	0.959	0.845	0.706
1.41	1.044	1.082	1.100	1.099	1.072	1.017	0.929	0.814	0.679
1.43	1.042	1.074	1.089	1.079	1.048	0.989	0.901	0.788	0.658
1.45	1.037	1.064	1.077	1.065	1.027	0.965	0.876	0.767	0.641
1.47	1.036	1.058	1.063	1.049	1.008	0.944	0.854	0.749	0.630
1.49	1.031	1.052	1.055	1.035	0.991	0.925	0.836	0.733	0.622
1.51	1.029	1.046	1.044	1.021	0.975	0.907	0.821	0.722	0.617
1.53	1.027	1.039	1.035	1.007	0.961	0.893	0.809	0.714	0.617
1.55	1.026	1.031	1.025	0.998	0.948	0.880	0.799	0.709	0.620
1.57	1.020	1.029	1.017	0.987	0.938	0.870	0.792	0.708	0.628
1.59	1.021	1.023	1.009	0.977	0.928	0.861	0.787	0.709	0.639
1.61	1.015	1.020	1.002	0.969	0.918	0.854	0.784	0.715	0.654
1.63	1.013	1.014	0.997	0.961	0.910	0.849	0.783	0.721	0.674
1.65	1.012	1.011	0.991	0.955	0.906	0.846	0.785	0.731	0.697
1.67	1.013	1.006	0.985	0.949	0.900	0.843	0.789	0.745	0.724
1.69	1.012	1.003	0.980	0.944	0.897	0.844	0.795	0.761	0.756

Tabla B.1: (Continuación).

x	ρ^*								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1.71	1.006	0.999	0.977	0.940	0.894	0.845	0.805	0.781	0.792
1.73	1.005	0.995	0.973	0.938	0.895	0.850	0.815	0.803	0.833
1.75	1.003	0.992	0.970	0.936	0.895	0.856	0.828	0.827	0.875
1.77	1.001	0.991	0.968	0.934	0.897	0.863	0.844	0.854	0.920
1.79	1.002	0.989	0.966	0.934	0.900	0.869	0.860	0.882	0.964
1.81	0.998	0.987	0.965	0.935	0.902	0.881	0.878	0.912	1.006
1.83	1.002	0.987	0.964	0.936	0.908	0.892	0.897	0.942	1.046
1.85	0.999	0.987	0.963	0.938	0.915	0.904	0.918	0.972	1.083
1.87	0.995	0.984	0.965	0.941	0.921	0.917	0.940	1.001	1.116
1.89	0.997	0.984	0.964	0.943	0.929	0.932	0.962	1.031	1.146
1.91	0.996	0.985	0.967	0.948	0.939	0.947	0.985	1.059	1.174
1.93	0.997	0.984	0.968	0.953	0.948	0.963	1.008	1.088	1.199
1.95	0.997	0.986	0.971	0.960	0.959	0.979	1.031	1.115	1.224
1.97	0.996	0.988	0.973	0.965	0.971	0.998	1.055	1.143	1.249
1.99	0.998	0.989	0.977	0.972	0.983	1.016	1.079	1.173	1.278
2.01	0.997	0.989	0.981	0.981	0.996	1.035	1.103	1.199	1.305
2.03	0.998	0.990	0.986	0.987	1.008	1.049	1.121	1.216	1.315
2.05	0.997	0.993	0.988	0.994	1.017	1.062	1.132	1.221	1.308
2.07	0.998	0.993	0.991	0.999	1.023	1.068	1.138	1.218	1.288
2.09	0.998	0.995	0.993	1.003	1.029	1.077	1.140	1.209	1.260
2.11	0.998	0.994	0.996	1.007	1.034	1.080	1.138	1.195	1.227
2.13	0.999	0.997	0.999	1.010	1.038	1.080	1.133	1.179	1.191
2.15	0.999	0.998	1.000	1.013	1.040	1.080	1.126	1.158	1.155
2.17	0.999	0.998	1.002	1.016	1.042	1.079	1.117	1.138	1.118
2.19	0.999	0.999	1.004	1.017	1.042	1.076	1.107	1.118	1.082
2.21	0.999	0.999	1.004	1.019	1.042	1.072	1.096	1.096	1.049
2.23	0.998	0.999	1.005	1.020	1.042	1.067	1.085	1.075	1.018
2.25	1.001	1.000	1.006	1.020	1.041	1.062	1.073	1.054	0.988
2.27	1.000	1.000	1.006	1.020	1.039	1.056	1.061	1.035	0.962
2.29	1.000	1.001	1.007	1.020	1.038	1.051	1.050	1.016	0.938
2.31	0.999	1.002	1.008	1.019	1.034	1.045	1.038	0.998	0.918
2.33	1.000	1.002	1.007	1.018	1.032	1.039	1.027	0.983	0.899
2.35	0.999	1.002	1.008	1.018	1.029	1.033	1.017	0.968	0.885
2.37	1.000	1.003	1.008	1.017	1.026	1.027	1.007	0.956	0.871
2.39	1.000	1.003	1.008	1.016	1.024	1.020	0.997	0.945	0.862

Tabla B.1: (Continuación).

x	ρ^*								
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2.41	0.999	1.004	1.006	1.015	1.021	1.015	0.989	0.935	0.854
2.43	1.001	1.002	1.007	1.014	1.016	1.010	0.981	0.928	0.849
2.45	1.000	1.003	1.008	1.013	1.014	1.005	0.975	0.920	0.848
2.47	1.002	1.003	1.008	1.012	1.012	1.000	0.969	0.916	0.848
2.49	1.000	1.003	1.007	1.010	1.009	0.996	0.963	0.912	0.851
2.51	1.002	1.003	1.006	1.009	1.007	0.992	0.960	0.910	0.856
2.53	1.000	1.002	1.006	1.008	1.005	0.988	0.956	0.910	0.864
2.55	1.001	1.004	1.006	1.007	1.002	0.985	0.953	0.911	0.874
2.57	1.001	1.002	1.005	1.005	1.000	0.983	0.951	0.913	0.886
2.59	1.000	1.004	1.004	1.005	0.998	0.980	0.951	0.917	0.900
2.61	1.000	1.002	1.004	1.004	0.996	0.978	0.951	0.922	0.915
2.63	1.002	1.002	1.004	1.003	0.996	0.978	0.951	0.928	0.931
2.65	1.001	1.003	1.003	1.001	0.992	0.976	0.953	0.935	0.947
2.67	1.001	1.001	1.003	1.001	0.993	0.975	0.954	0.942	0.965
2.69	1.000	1.002	1.003	1.000	0.991	0.975	0.957	0.951	0.982
2.71	1.001	1.002	1.002	1.000	0.991	0.975	0.961	0.960	0.999
2.73	1.000	1.002	1.001	0.999	0.990	0.976	0.964	0.969	1.016
2.75	1.001	1.002	1.002	0.998	0.989	0.976	0.968	0.978	1.032
2.77	1.001	1.002	1.003	0.999	0.989	0.979	0.972	0.988	1.047
2.79	1.000	1.002	1.002	0.998	0.989	0.980	0.977	0.997	1.060
2.81	1.001	1.001	1.001	0.997	0.990	0.981	0.983	1.006	1.071
2.83	1.002	1.001	1.000	0.997	0.990	0.984	0.986	1.014	1.080
2.85	1.000	1.002	1.000	0.997	0.990	0.986	0.991	1.023	1.087
2.87	1.000	1.001	1.000	0.997	0.991	0.988	0.997	1.030	1.092
2.89	1.000	1.001	1.000	0.997	0.991	0.991	1.002	1.036	1.095
2.91	1.000	1.000	1.001	0.997	0.994	0.994	1.006	1.042	1.097
2.93	1.000	1.001	1.000	0.997	0.994	0.995	1.010	1.047	1.097
2.95	1.000	1.001	0.999	0.997	0.995	0.998	1.015	1.050	1.095
2.97	1.000	1.002	1.000	0.997	0.997	1.001	1.018	1.053	1.092
2.99	1.000	1.001	1.000	0.998	0.998	1.002	1.021	1.055	1.088

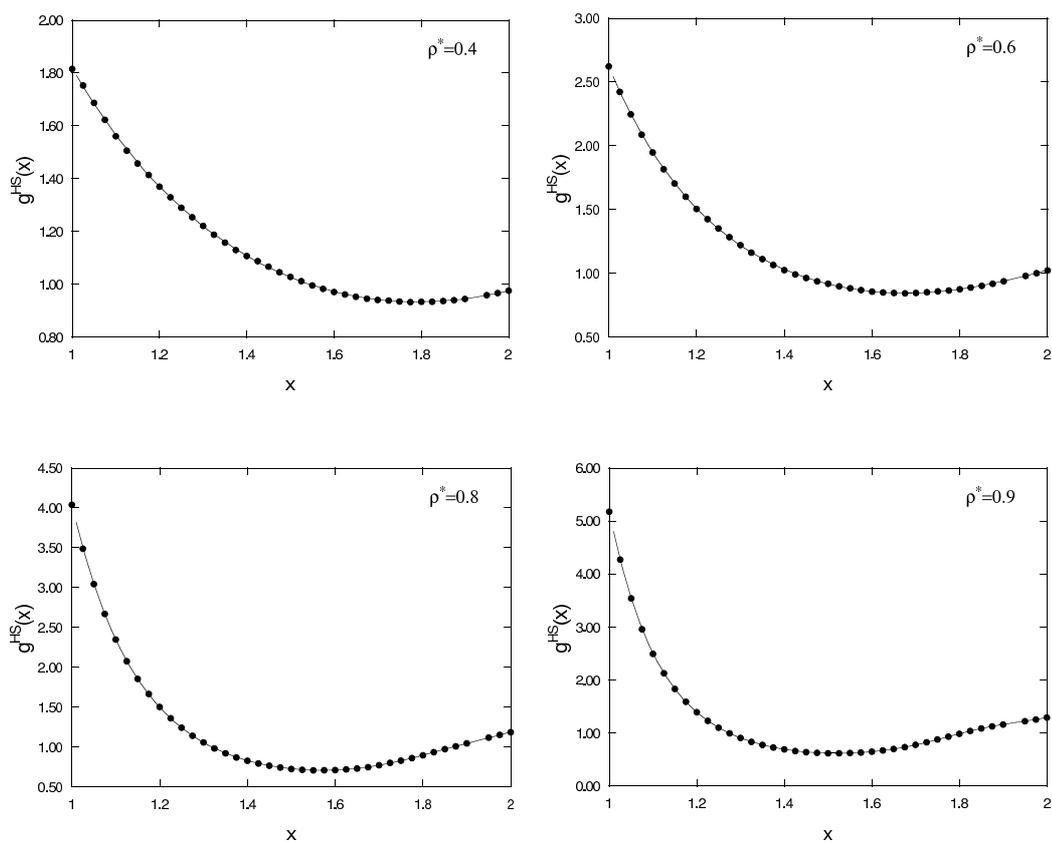


Figura B.1: Comparación de los datos de simulación de la f.d.r. de esferas duras obtenidos en el presente trabajo (líneas continuas) con los existentes en la bibliografía: [67] (puntos).

Apéndice C

Comparación con otros autores de los datos de simulación

Presentamos una serie de gráficas que comparan los datos de simulación del presente trabajo con los de otros autores, cuando esto es posible.

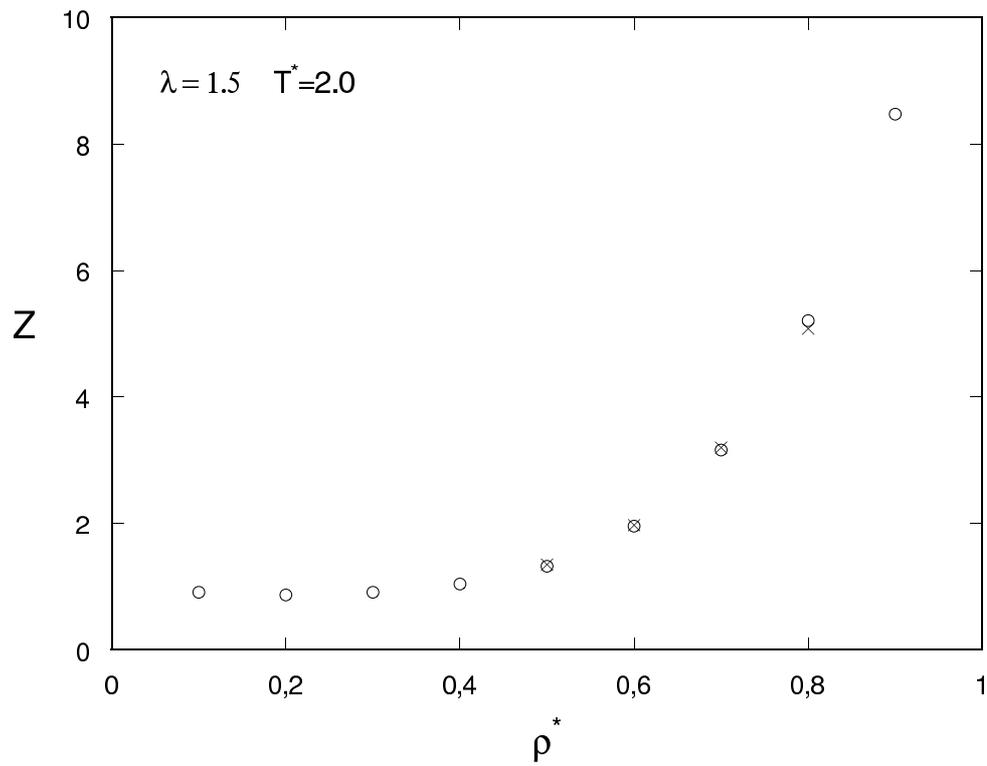


Figura C.1: Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ a $T^*=2.0$.
Círculos: datos de simulación del presente trabajo. Cruces: datos de la referencia [10].

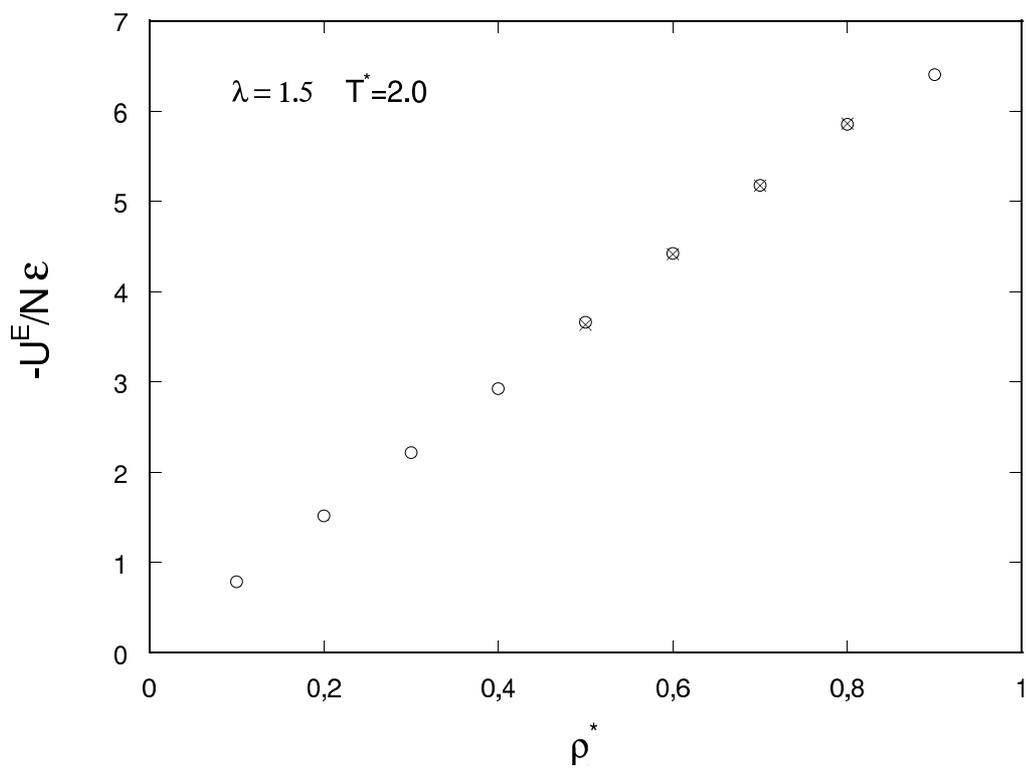


Figura C.2: $-U^E/N\epsilon$ de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ a $T^*=2.0$. Círculos: datos de simulación del presente trabajo. Cruces: datos de la referencia [10].

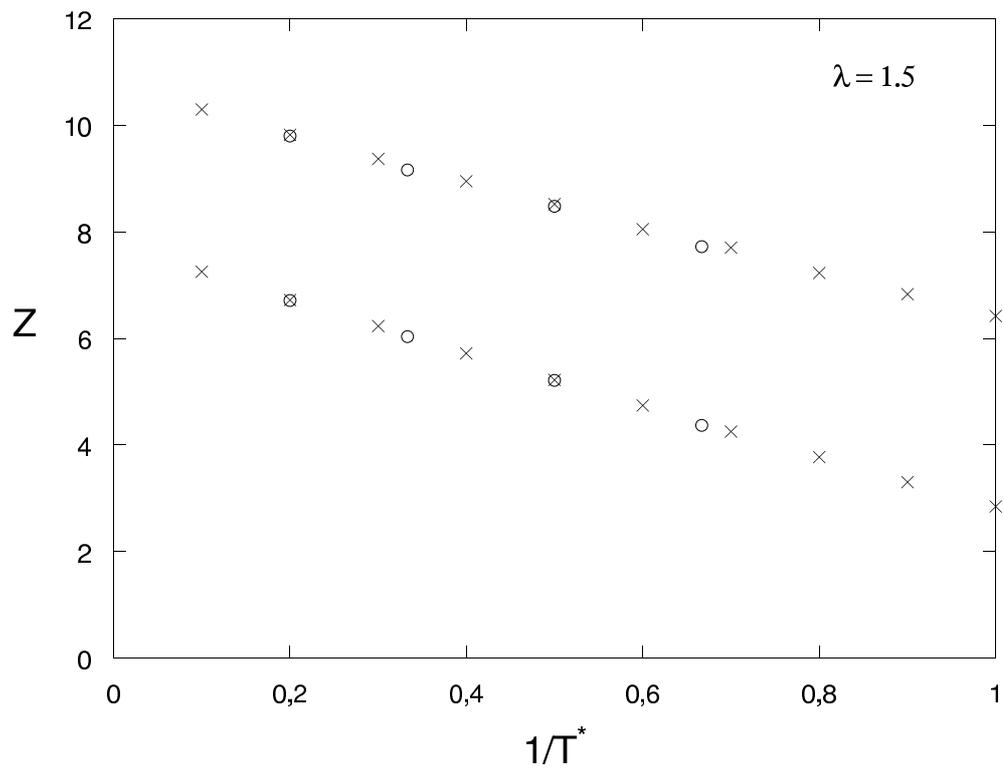


Figura C.3: Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ y densidades $\rho^*=0.8$ y 0.9 . Círculos: datos de simulación del presente trabajo. Cruces: datos de la referencia [92].

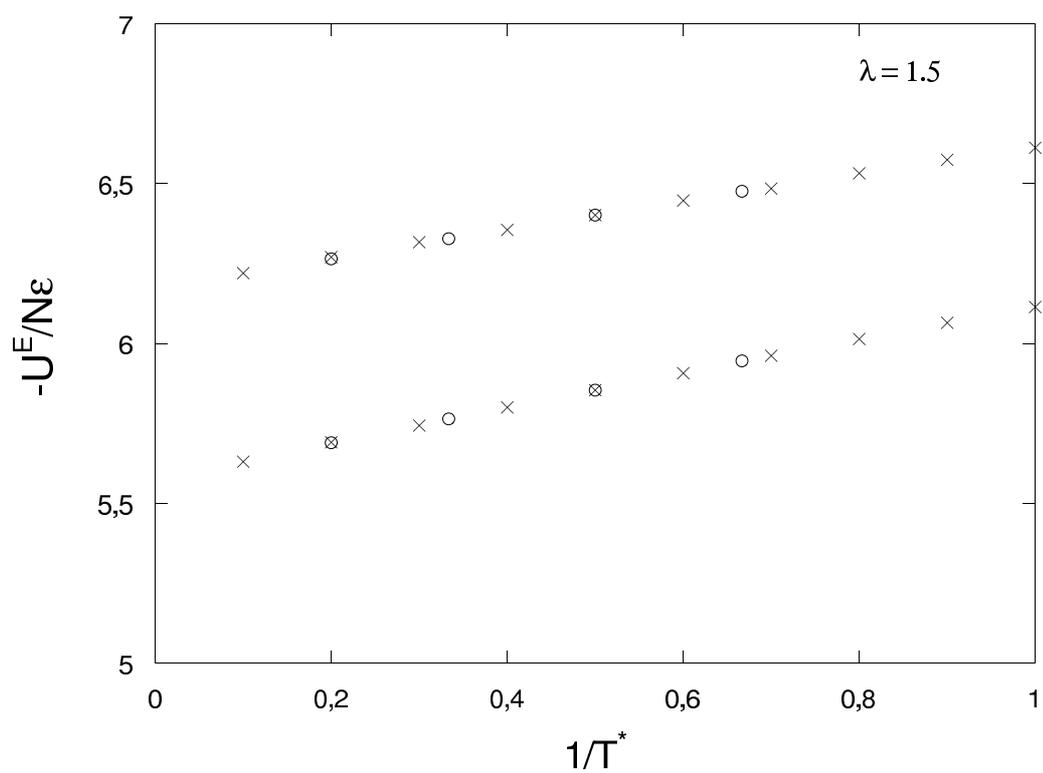


Figura C.4: $-U^E/N\epsilon$ de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ y densidades $\rho^*=0.8$ y 0.9 . Círculos: datos de simulación del presente trabajo. Cruces: datos de la referencia [92].

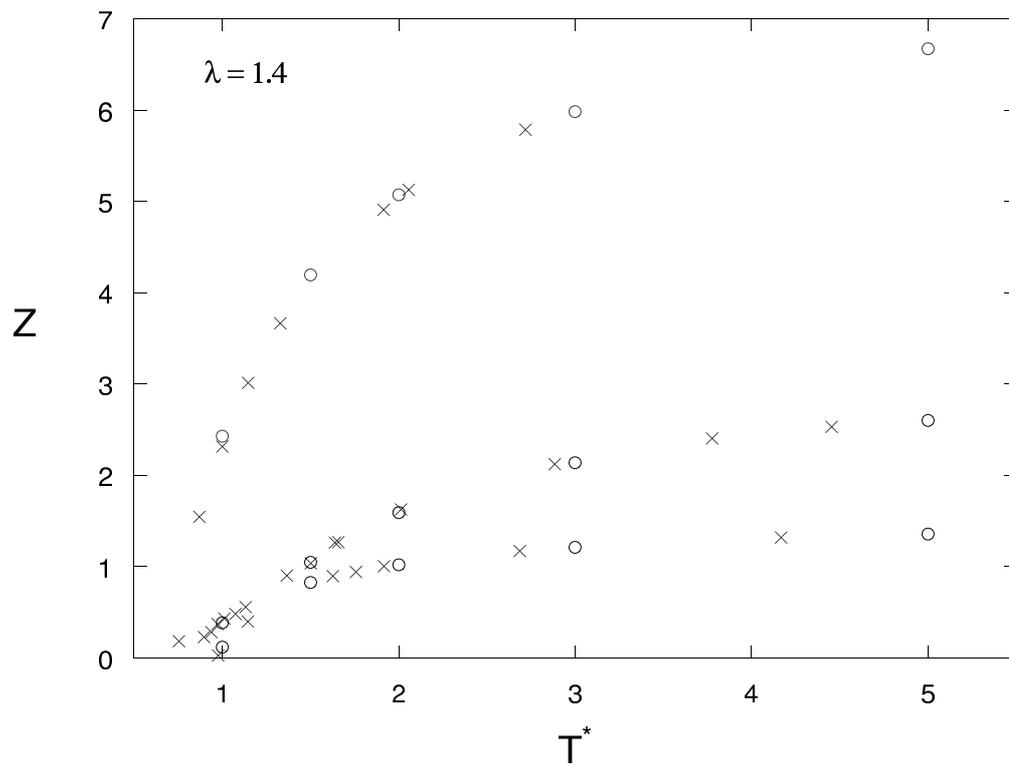


Figura C.5: Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.4$ y densidades $\rho^* = 0.2, 0.5$ y 0.8 . Círculos: datos de simulación del presente trabajo. Cruces: datos de la referencia [13].

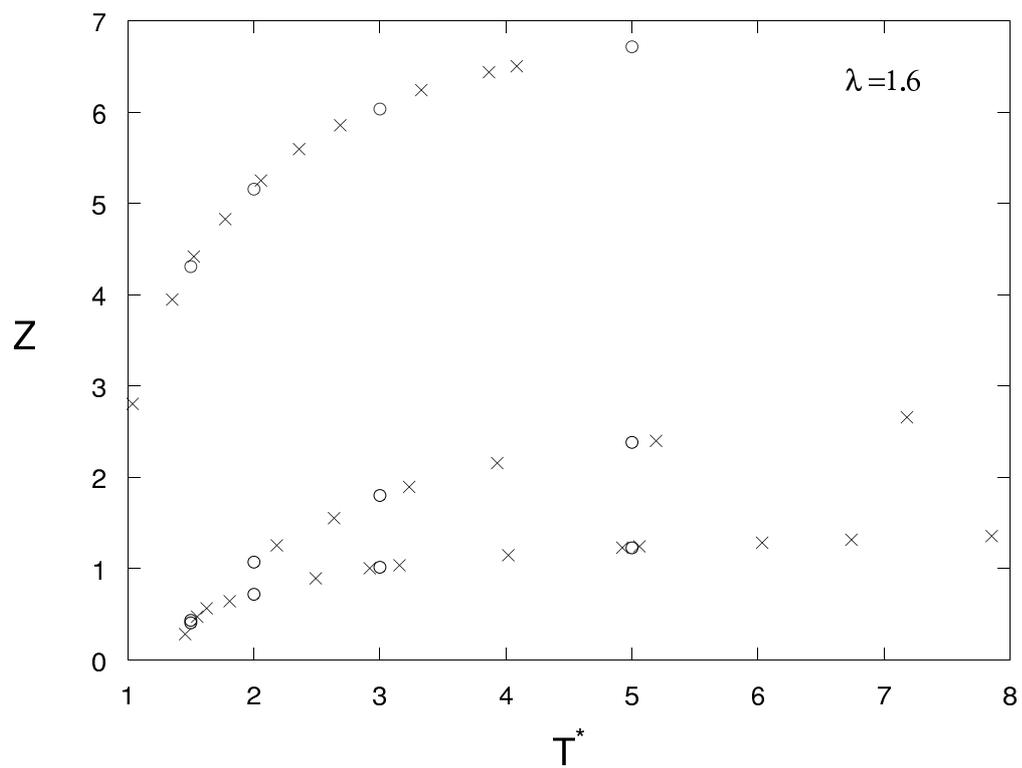


Figura C.6: Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.6$ y densidades $\rho^*=0.2, 0.5$ y 0.8 . Círculos: datos de simulación del presente trabajo. Cruces: datos de la referencia [13].

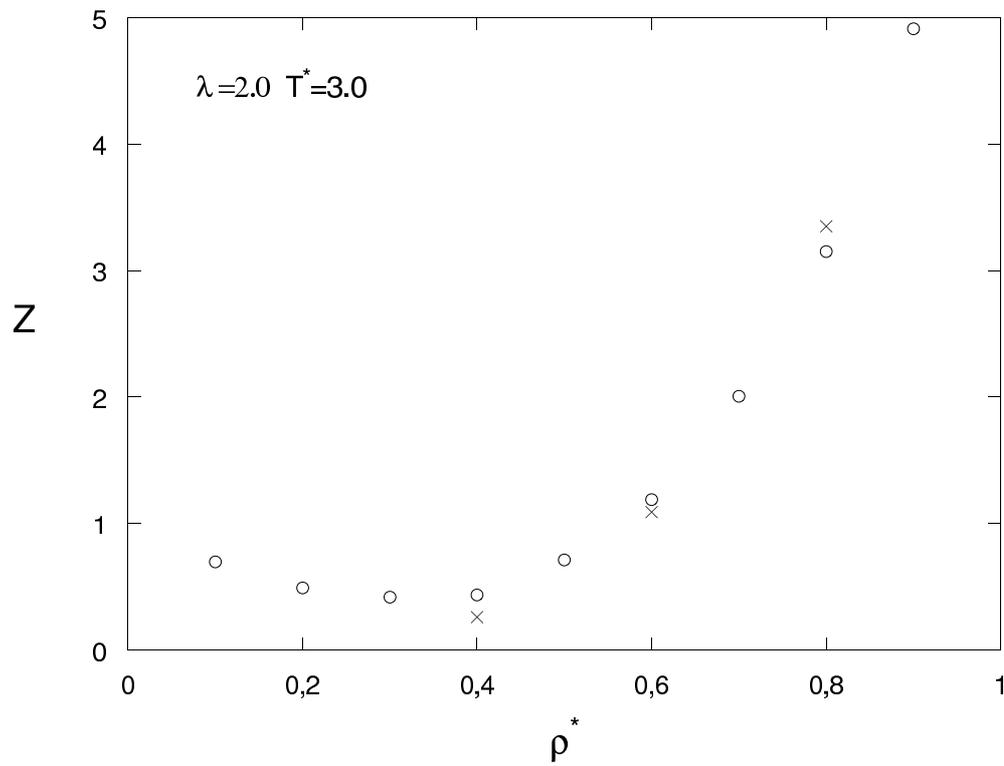


Figura C.7: Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 2.0$ y $T^* = 3.0$.
Círculos: datos de simulación del presente trabajo. Cruces: datos de la referencia [12].

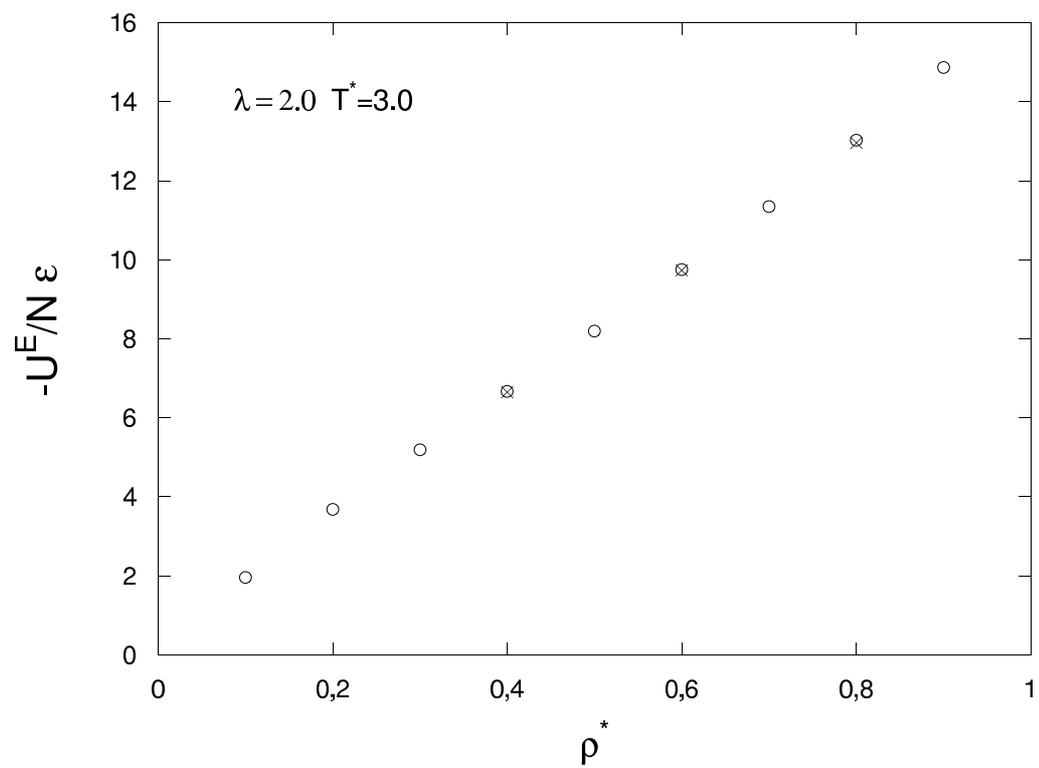


Figura C.8: $-U^E/N\epsilon$ de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 2.0$ y $T^*=3.0$. Círculos: datos de simulación del presente trabajo. Cruces: datos de la referencia [12].

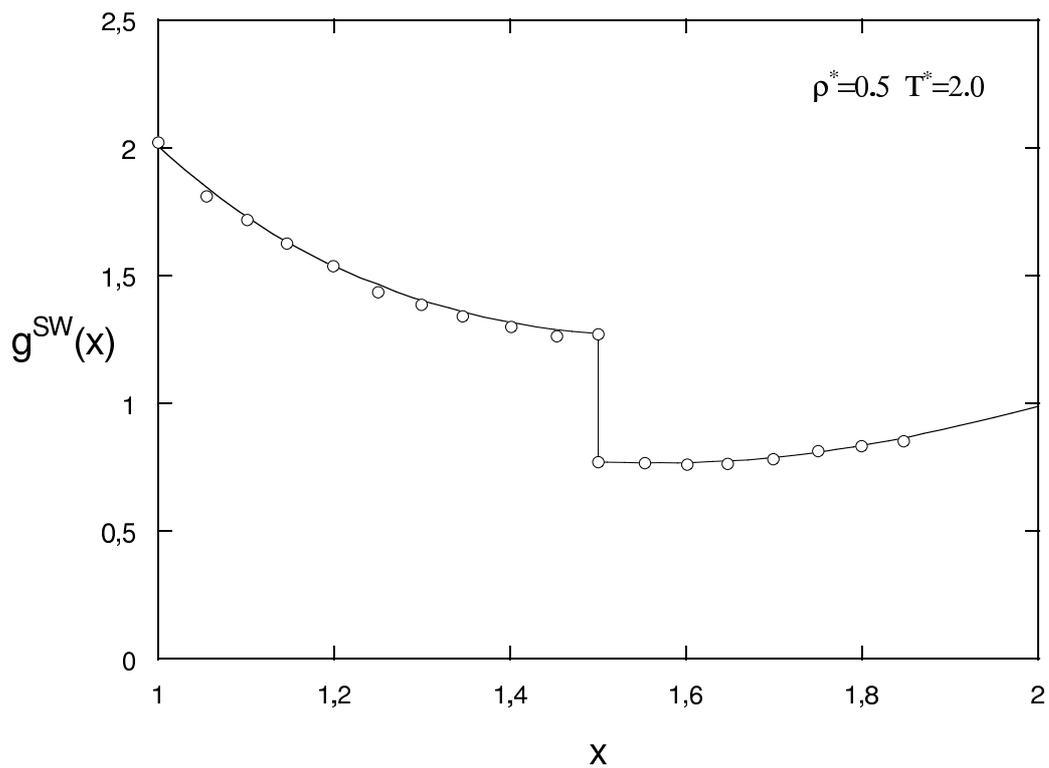


Figura C.9: Función de distribución radial de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ a $T^* = 2.0$ y $\rho^* = 0.5$. Círculos: datos de simulación de la referencia [10]. Línea continua: datos de simulación del presente trabajo. Tanto en unos como en otros hemos incluido los valores de extrapolación para $x = \sigma$, $\lambda\sigma^-$ y $\lambda\sigma^+$.

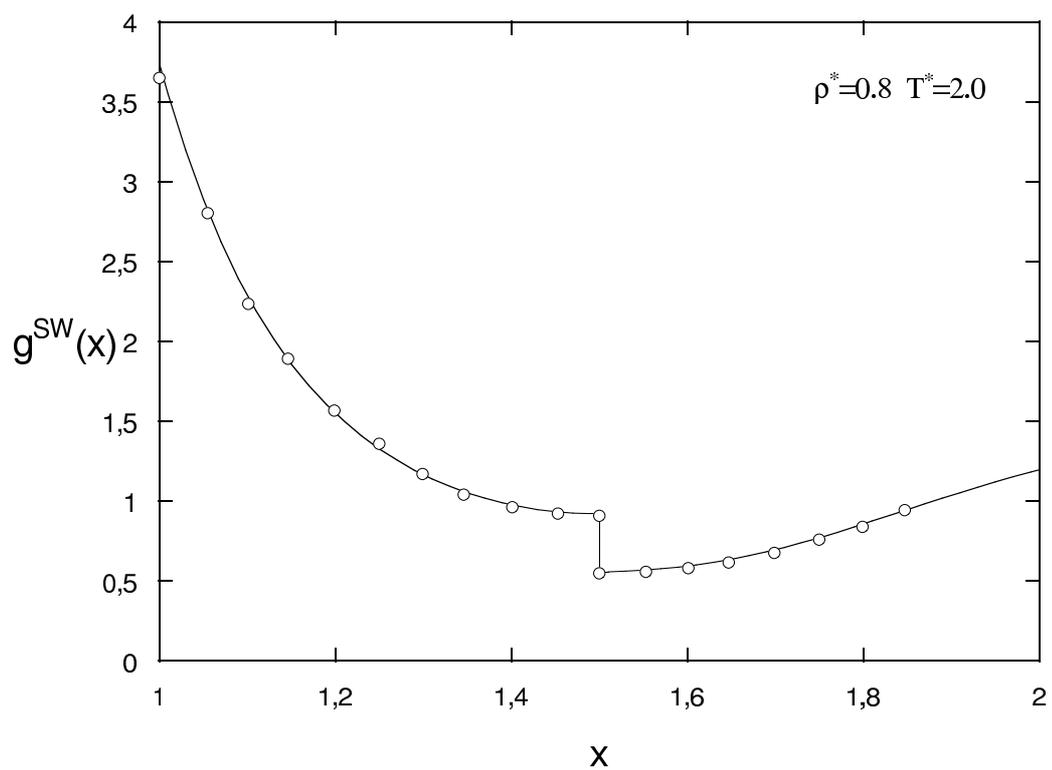


Figura C.10: Función de distribución radial de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ a $T^*=2.0$ y $\rho^*=0.8$. Círculos: datos de simulación de la referencia [10]. Línea continua: datos de simulación del presente trabajo. Tanto en unos como en otros hemos incluido los valores de extrapolación para $x=\sigma$, $\lambda\sigma^-$ y $\lambda\sigma^+$.

Bibliografía

- [1] W. G. Rudd, Z. W. Slasburg, A. P. Yu, and F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **49**, 4857 (1968). [1](#)
- [2] B. J. Alder, W. G. Hoover, and D. A. Young, *J. Chem. Phys.* **49**, 3688 (1968). [1](#)
- [3] D. A. Young and B. J. Alder, *J. Chem. Phys.* **70**, 473 (1979). [1](#)
- [4] G. A. Baker, P. Graves-Morris, and P. A. Carruthers, *Padé Approximants* Vols. I and II, Addison-Wesley, Reading (1981). [1](#)
- [5] M. Baus and J. L. Colot, *Phys. Rev. A* **36**, 3912 (1987). [1](#)
- [6] M. P. Allen, and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Ed. Clarendon Press, Oxford (1987). [1](#)
- [7] D. Frenkel, and B. Smit *Understanding Molecular Simulation*, Ed. Academic Press, London (1996). [1](#)
- [8] A. Rotemberg, *J. Chem. Phys.* **43**, 1198 (1965). [2.2](#)
- [9] B. J. Alder, D. A. Young, and M. A. Mark, *J. Chem. Phys.* **56**, 3013 (1972). [2.2](#), [2.5.1](#), [2.5.2](#), [2.1](#), [2.6](#), ([document](#))
- [10] D. Henderson, W. G. Madden, and D. D. Fitts, *J. Chem. Phys.* **64**, 5026 (1976). [2.2](#), [C.1](#), [C.2](#), [C.9](#), [C.10](#)
- [11] Y. Rosenfeld and R. Thieberger, *J. Chem. Phys.* **63**, 1875 (1975). [2.2](#), [5.4](#)
- [12] D. Henderson, O. H. Scalise, and W. R. Smith, *J. Chem. Phys.* **72**, 2431 (1980). [2.2](#), [5.4](#), [C.7](#), [C.8](#)

- [13] D. A. de Lonngi, P. A. Lonngi, and J. Alejandro, *J. Chem. Phys.* **71**, 427 (1990). [2.2](#), [5.4](#), [C.5](#), [C.6](#)
- [14] A. L. Benavides, J. Alejandro, and F. del Río, *Mol. Phys.* **74**, 321 (1991). [2.2](#)
- [15] L. Vega, E. de Miguel, L. F. Rull, G. Jackson, and I. A. McLure, *J. Chem. Phys.* **96**, 2296 (1992). [2.2](#), [5.4](#), [5.30](#), [10.22](#)
- [16] J.R. Elliott and L. Hu, *J. Chem. Phys.* **110**, 3043 (1999). [2.2](#), [5.4](#), [5.30](#), [10.22](#)
- [17] E. de Miguel, *Phys. Rev. E* **55**, 1347 (1997). [2.2](#)
- [18] F. del Río, E. Ávalos, R. Espíndola, L.F. Rull, G. Jackson, S. Lago, *Mol. Phys.* **100**, 2531 (2002). [2.2](#), [5.4](#), [5.30](#), [10.22](#)
- [19] J. Largo y J.R. Solana, trabajo no publicado. Los datos se encuentran disponibles para el que los solicite. [2.5.2](#), [6.1](#), [6.5](#)
- [20] H. Reiss, *Adv. Chem. Phys.* **9**, 1 (1965). [3.1](#)
- [21] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **39**, 2808 (1963). [3.1](#)
- [22] N. F. Carnahan and K. E. Starling, *AIChE J.* **18**, 1184 (1972). [3.1](#)
- [23] N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969). [3.1](#), [3.2](#), [4.3](#), [5.1](#), [10.3](#)
- [24] N. W. Ashcroft and J. Lekner, *Phys. Rev.* **145**, 83 (1966). [3.1](#)
- [25] L. Verlet, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968). [3.1](#)
- [26] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971). [3.1](#), [3.4](#), [3.4](#), [5.1](#)
- [27] R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **22**, 1420 (1954). [3.2](#)
- [28] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Ed. Academic Press, London (1976). [3.2](#), [3.2](#), [3.4](#), [3.5](#), [4.1](#), [4.1](#), [4.1](#), [4.1](#), [4.2](#), [7.2](#), [A.1](#)
- [29] J. A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 586 (1976). [3.2](#), [3.2](#), [3.2](#), [3.3](#), [3.3](#), [3.3](#), [6.2](#)

- [30] J. A. Barker and D. Henderson, en *Proceedings of the Fourth Symposium On Thermophysical Properties*, Ed. J. R. Moszynsky, ASME, NY, p. 30 (1968). [3.2](#)
- [31] J. A. Barker and D. Henderson, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **23**, 439 (1972). [3.2](#), [3.3](#)
- [32] B. J. Alder, D. A. Young, and M. A. Mark, *J. Chem. Phys.* **56**, 3013 (1972). [3.2](#), [5.4](#), [6.3](#), [6.4](#), [7.1](#), [7.2](#)
- [33] J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **47**, 2856 (1967). [3.3](#), [3.3](#), [3.3](#), [6.2](#)
- [34] J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **47**, 4714 (1967). [3.3](#), [5.1](#)
- [35] D. Henderson and J. A. Barker, en *Physical Chemistry: an Advanced Treatise* Vol. VIIIA, Cap. 6. Ed. D. Henderson, Academic Press, New York (1971). [3.3](#)
- [36] E. Praestgaard and S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* **51**, 1895 (1969). [3.3](#), [3.3](#)
- [37] S. Toxvaerd and E. Praestgaard, *J. Chem. Phys.* **53**, 2389 (1970). [3.3](#)
- [38] J. L. Lebowitz, E. Helfand, and E. Praestgaard, *J. Chem. Phys.* **43**, 774 (1965). [3.3](#)
- [39] T. Boublík, I. Nezbeda, and K. Hlavaty, en *Statistical thermodynamics of simple liquids and their mixtures*, Ed. Elsevier, Amsterdam (1980). [3.3](#), [3.3](#)
- [40] M. J. Moffat and J. J. Kozak, *J. Chem. Phys.* **55**, 3794 (1971). [3.3](#)
- [41] D. Chandler and J. D. Weeks, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 149 (1970). [3.4](#)
- [42] J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **55**, 5422 (1971). [3.4](#)
- [43] L. Verlet and J.-J. Weis *Phys. Rev. A* **5**, 939 (1972). [3.4](#), [4.3](#)
- [44] J. S. Rowlinson, *Mol. Phys.* **8**, 107 (1964). [3.5](#), [3.5](#), [3.5](#), [3.5](#)
- [45] J. S. Rowlinson, *Mol. Phys.* **7**, 349 (1964). [3.5](#)
- [46] J. S. Rowlinson, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **85**, 970 (1981). [3.5](#), [3.5](#)
- [47] P. C. Hemmer, *J. Math. Phys.* **5**, 75 (1964). [3.5](#), [3.5](#)

- [48] J. L. Lebowitz, G. Stell, and S. Baer, *J. Math. Phys.* **6**, 1282 (1965). [3.5](#)
- [49] H. C. Andersen and D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **57**, 1918 (1972). [3.5](#)
- [50] H. C. Andersen, D. Chandler, and J.D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **57**, 2626 (1972). [3.5](#)
- [51] J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958). [4.2](#), [4.2](#)
- [52] M. S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 321 (1963). [4.2](#), [4.2](#), [4.2](#), [4.2](#), [4.2](#), [4.2](#), [A](#), [A.2](#), [A.2](#), [A.3](#)
- [53] E. Thiele, *J. Chem. Phys.* **39**, 474 (1963). [4.2](#), [4.2](#), [4.2](#), [A](#), [A.2](#), [A.2](#), [A.2](#), [A.3](#)
- [54] W. R. Smith and D. Henderson, *Mol. Phys.* **19**, 411 (1970). [4.2](#), [4.2](#), [4.2](#)
- [55] F. del Río and L. Benavides, *Mol. Phys.* **72**, 307 (1991). [4.2](#), [4.2](#)
- [56] G. J. Throop and R. J. Bearman *J. Chem. Phys.* **42**, 2408 (1965). [4.2](#), [A.3](#)
- [57] J. Chang and S. I. Sandler, *Mol. Phys.* **81**, 735 (1994). [4.2](#), [4.2](#), [4.2](#), [4.2](#), [4.1](#), [5.2](#), [5.1](#), [A](#), [A.3](#)
- [58] R. J. Baxter, *Aust. J. Phys.* **21**, 563 (1968). [4.2](#)
- [59] S. Bravo Yuste and A. Santos, *Phys. Rev. A* **43**, 5418 (1991). [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.6](#), [4.1](#), [5.2](#), [5.2](#), [5.1](#), [7.3](#), [7.4](#), [9.4](#), [10.2](#)
- [60] S. Bravo Yuste, M. López de Haro, and A. Santos, *Phys. Rev. E* **53**, 4820 (1996). [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.4](#), [4.6](#), [4.1](#), [5.2](#), [5.2](#), [5.1](#), [7.3](#), [7.4](#), [9.4](#), [10.2](#)
- [61] J. de Boer, *Rep. Prog. Phys.* **12**, 305 (1949). [4.4](#)
- [62] D. Henderson and L. Blum, *Mol. Phys.* **32**, 1627 (1976). [4.4](#), [4.5](#)
- [63] J. S. Høye and L. Blum, *J. Stat. Phys.* **16**, 399 (1977). [4.4](#), [4.5](#)
- [64] E. J. Janse van Rensburg, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26**, 4805 (1993). [4.4](#), [5.1](#)
- [65] Y. Tang and B. C.-Y. Lu, *J. Chem. Phys.* **99**, 9828 (1993). [4.5](#), [4.5](#), [4.5](#), [4.5](#), [4.5](#), [8.1](#)

- [66] Y. Tang and B. C.-Y. Lu, *J. Chem. Phys.* **103**, 7463 (1995). [4.5](#), [4.5](#), [4.5](#), [4.5](#), [4.1](#), [5.2](#), [5.1](#)
- [67] I. Nezbeda, S. Labík, and A. Malijevsky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **54**, 1137 (1989), y referencias que contiene. [4.6](#), [4.1](#), [6.4](#), [B.1](#)
- [68] Y. Tang and B. C.-Y. Lu, *J. Chem. Phys.* **100**, 6665 (1994). [5.3](#), [8.1](#), [1](#)
- [69] W. R. Smith, D. Henderson, and J. A. Barker, *J. Chem. Phys.* **55**, 4027 (1971). [6.2](#), [6.3](#), [6.4](#), [6.1](#)
- [70] P. Schofield, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 149 (1966). [6.2](#)
- [71] W. R. Smith, D. Henderson, and J. A. Barker, *Can. J. Phys.* **46**, 1725 (1968). [6.2](#)
- [72] J. Largo y J.R. Solana, trabajo no publicado. Los datos se encuentran disponibles para el que los solicite. [6.4](#), [8.4](#)
- [73] J. J. Erpenbeck and W. W. Wood, *J. Stat. Phys.* **35**, 321 (1984). [6.4](#)
- [74] W. R. Smith, D. Henderson, and J. A. Barker *J. Chem. Phys.* **53**, 508 (1970). [7.1](#), [7.1](#), [7.2](#), [7.4](#), [7.2](#), [8.1](#), [9.1](#)
- [75] J.A. Barker, J. J. Monaghan, *J. Chem. Phys.* **36**, 2564 (1962). [7.3](#)
- [76] Y. Tang and B. C.-Y. Lu, *J. Chem. Phys.* **100**, 3079 (1994). [8.1](#), [9.1](#)
- [77] J. H. Vera and J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. J.* **3**, 1 (1972). [9.1](#), [10.1](#)
- [78] S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilibria* **19**, 233 (1985). [10.2](#)
- [79] K.-H. Lee, M. Lombardo, and S. I. Sandler, *Fluid Phase Equilibria* **21**, 177 (1985). [9.3](#), [9.5](#), [9.5](#)
- [80] K.-H. Lee, S. I. Sandler, and N. C. Patel, *Fluid Phase Equilibria* **25**, 31 (1986). [9.3](#)
- [81] R. J. Lee and K. C. Chao, *Mol. Phys.* **65**, 1253 (1988).
- [82] M. Guo, W. Wang, and H. Lu, *Fluid Phase Equilibria* **60**, 37 (1990). [9.5](#)

- [83] D. M. Heyes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 3373 (1991). [9.1](#), [9.3](#), [9.3](#), [9.3](#), [9.5](#), [9.1](#), [10.1](#)
- [84] I. Prigogine, A. Bellemans, V. Mathot, *The Molecular Theory of Solutions*, Ed. North-Holland, Amsterdam (1957). [9.2](#)
- [85] D. Henderson, P. J. Leonard, *Liquid Mixtures*, in the book: *Physical Chemistry. An advanced Treatise*, Vol. VIII B, Ed. Academic Press, New York (1971). [9.2](#)
- [86] E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Ed. Oxford University Press, London (1952). [9.2](#)
- [87] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Ed. John Wiley and Sons, New York (1964). [9.3](#), [\(document\)](#)
- [88] L. V. Woodcock, *Ann. NY Acad. Sci.* **371**, 274 (1981). [9.4](#)
- [89] R. J. Speedy, *J. Phys.: Condens. matter* **10**, 4185 (1998). [9.4](#)
- [90] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2064 (2000). [9.4](#)
- [91] G. A. Martynov, *Fundamental Theory of liquids*, Ed. Adam Hilger (1992). [A.2](#)
- [92] S. Labik, A. Malijevsky, R. Kao, W. R. Smith and F. del Río. *Mol. Phys.* **96**, 849 (1999). [C.3](#), [C.4](#)
- [93] D. A. de Lonngi y F. del Río, *Mol. Phys.* **48**, 293 (1983). [\(document\)](#)
- [94] A. Gil-Villegas, M. Chávez y F. del Río, *Rev. Mex. Fís.* **39**, 513 (1993). [\(document\)](#)
- [95] F. del Río, I. A. McLure, A. M. Arrieta y J. E. Ramos, *AIP Conf. Proc.* **342**, 695 (1995). [\(document\)](#)

Índice de tablas

2.1. Resultados de C_V^E/Nk obtenidos por MC para $\lambda = 1.5$ para varios de los estados analizados en la referencia [9].	21
2.2. Resultados de simulación por MC del factor de compresibilidad Z y de la energía interna de exceso (cambiada de signo) $-U^E/N\varepsilon$ para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.1$	24
2.3. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.2$	25
2.4. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.3$	26
2.5. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.4$	27
2.6. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.5$	28
2.7. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.6$	29
2.8. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.7$	30
2.9. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.8$	31
2.10. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.9$	32
2.11. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 2.0$	33
2.12. Resultados de simulación por MC de C_V^E/Nk para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.1$	34
2.13. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.2$	34
2.14. . . . para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.3$	35

2.15. ... para el fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.5$	35
5.1. Número de coordinación del fluido de esferas duras para diversos rangos λ calculado por Monte Carlo.	100
6.1. Resultados de simulación por MC-P para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$	131
6.2. ... de rango $\lambda = 1.2$	131
6.3. ... de rango $\lambda = 1.3$	132
6.4. ... de rango $\lambda = 1.4$	132
6.5. ... de rango $\lambda = 1.5$	133
6.6. ... de rango $\lambda = 1.6$	133
6.7. ... de rango $\lambda = 1.7$	134
6.8. ... de rango $\lambda = 1.8$	134
6.9. ... de rango $\lambda = 1.9$	135
6.10. ... de rango $\lambda = 2.0$	135
7.1. Expresiones de los $P_l(\cos(\theta))$	166
7.2. Resultados de los J_i para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$. . .	172
7.3. ... de rango $\lambda = 1.2$	173
7.4. ... de rango $\lambda = 1.3$	174
7.5. ... de rango $\lambda = 1.4$	175
7.6. ... de rango $\lambda = 1.5$	176
7.7. ... de rango $\lambda = 1.6$	177
7.8. ... de rango $\lambda = 1.7$	178
7.9. ... de rango $\lambda = 1.8$	179

7.10. ... de rango $\lambda = 1.9$	180
7.11. ... de rango $\lambda = 2.0$	181
9.1. Número de coordinación N_c de fluidos de pozo cuadrado de rango variable obtenidos por MC.	215
9.1. (Continuación)	216
9.1. (Continuación).	217
B.1. Resultados de simulación de $g^{HS}(x)$	274
B.1. (Continuación).	275
B.1. (Continuación).	276

Índice de figuras

2.1. Ventajas de la simulación	8
2.2. Condiciones periódicas	13
2.3. Situación inicial de las partículas	14
2.4. Intento de movimiento de una partícula	14
2.5. Programa de Simulación	20
2.6. Comparación de los resultados obtenidos por Monte Carlo para el Calor específico de exceso para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$ a $V/V_0 = 1.6$	22
2.7. . . . para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$ a $V/V_0 = 2.0$	23
2.8. . . . para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$ a $V/V_0 = 3.0$	23
4.1. Representación de diversas teorías de la función de distribución radial del fluido de esferas duras $g^{HS}(x)$, con datos de simulación	93
5.1. Comparación con datos de simulación de diversas teorías del Número de coordinación de un fluido de esferas duras en función de la densidad reducida para fluidos de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1, 1.2,$ y 1.3	100
5.2. . . . de rango $\lambda = 1.4, 1.5,$ y 1.6	101
5.3. . . . de rango $\lambda = 1.7, 1.8, 1.9,$ y 2.0	101

5.4. Comparación con los datos de simulación del factor de compresibilidad $Z = pV/NkT$, calculado mediante la teoría de BH para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$	108
5.5. . . . de rango $\lambda = 1.2$	108
5.6. . . . de rango $\lambda = 1.3$	109
5.7. . . . de rango $\lambda = 1.4$	109
5.8. . . . de rango $\lambda = 1.5$	110
5.9. . . . de rango $\lambda = 1.6$	110
5.10. . . . de rango $\lambda = 1.7$	111
5.11. . . . de rango $\lambda = 1.8$	111
5.12. . . . de rango $\lambda = 1.9$	112
5.13. . . . de rango $\lambda = 2.0$	112
5.14. Comparación con los datos de simulación de la energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\varepsilon$, calculada mediante la teoría de BH para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$	113
5.15. . . . de rango $\lambda = 1.2$	113
5.16. . . . de rango $\lambda = 1.3$	114
5.17. . . . de rango $\lambda = 1.4$	114
5.18. . . . de rango $\lambda = 1.5$	115
5.19. . . . de rango $\lambda = 1.6$	115
5.20. . . . de rango $\lambda = 1.7$	116
5.21. . . . de rango $\lambda = 1.8$	116
5.22. . . . de rango $\lambda = 1.9$	117
5.23. . . . de rango $\lambda = 2.0$	117

5.24. Comparación con los datos de simulación de la energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\varepsilon$, calculada mediante la teoría BH, para fluidos de pozo cuadrado de rangos $\lambda = 2, 1.5$ y 1.1 , a la temperatura reducida $T^* = 5$	118
5.25. Comparación con los datos de simulación de la energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\varepsilon$, calculada mediante la teoría BH, para fluidos de pozo cuadrado de rango $\lambda = 2$ y $T^* = 3$, $\lambda = 1.5$ y $T^* = 1.5$ y para $\lambda = 1.1$ y $T^* = 0.5$	118
5.26. Comparación con los datos de simulación del Calor específico de exceso, C_V^E/Nk , calculado mediante la teoría BH, para fluidos de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$	119
5.27. . . . de rango $\lambda = 1.2$	119
5.28. . . . de rango $\lambda = 1.3$	120
5.29. . . . de rango $\lambda = 1.5$	120
5.30. Predicción del equilibrio de fases de la teoría de perturbaciones de BH	121
6.1. Comparación de los datos de simulación para el primer término perturbativo de la f.d.r. del fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda=1.5$	130
6.2. Comparación de la teoría de perturbaciones MC-P, con los datos de simulación para la función de distribución radial de un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$ a la densidad reducida de $\rho^* = 0.2$	137
6.3. . . . a la densidad reducida de $\rho^* = 0.5$	138
6.4. . . . a la densidad reducida de $\rho^* = 0.8$	139
6.5. Comparación de la teoría de perturbaciones MC-P, con los datos de simulación para la función de distribución radial de un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$ a la densidad reducida de $\rho^* = 0.2$	140
6.6. . . . a la densidad reducida de $\rho^* = 0.5$	141
6.7. . . . a la densidad reducida de $\rho^* = 0.8$	142

6.8. Comparación de la teoría de perturbaciones MC-P, con los datos de simulación para la función de distribución radial de un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 2.0$ a la densidad reducida de $\rho^* = 0.2$	142
6.9. . . . a la densidad reducida de $\rho^* = 0.5$	143
6.10. . . . a la densidad reducida de $\rho^* = 0.8$	143
6.11. Comparación con los datos de simulación del factor de compresibilidad $Z = pV/NkT$ calculado mediante MC-P, para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$	145
6.12. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.2$	145
6.13. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.3$	146
6.14. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.4$	146
6.15. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$	147
6.16. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.6$	147
6.17. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.7$	148
6.18. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.8$	148
6.19. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.9$	149
6.20. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 2.0$	149
6.21. Comparación con los datos de simulación de la energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\varepsilon$, calculada mediante MC-P, para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$	150
6.22. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.2$	150
6.23. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.3$	151
6.24. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.4$	151
6.25. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$	152
6.26. . . . para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.6$	152

6.27. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.7$	153
6.28. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.8$	153
6.29. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.9$	154
6.30. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 2.0$	154
6.31. Comparación con los datos de simulación de la energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\varepsilon$, calculada mediante MC-P, para fluidos de pozo cuadrado de rangos $\lambda = 2, 1.5$ y 1.1 , a la temperatura reducida $T^* = 5$	155
6.32. Comparación con los datos de simulación de la energía interna de exceso, cambiada de signo, $-U^E/N\varepsilon$, calculada mediante MC-P, para fluidos de pozo cuadrado de rangos: $\lambda = 2$ y $T^* = 3$, para $\lambda = 1.5$ y $T^* = 1.5$ y para $\lambda = 1.1$ y $T^* = 0.5$	155
6.33. Comparación con los datos de simulación del calor específico de exceso, C_V^E/Nk , calculado mediante MC-P, para fluidos de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$	156
6.34. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.2$	156
6.35. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.3$	157
6.36. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$	157
7.1. Comparación del término perturbativo de primer orden F_1/NkT de la energía libre calculado mediante la teoría de SHB, frente a los datos de simulación	164
7.1. (Continuación).	165
7.2. Comparación del término perturbativo de segundo orden F_2/NkT de la energía libre, calculado mediante la teoría de SHB, en la aproximación l.c. y aproximación m.c., frente a los datos de simulación	168
7.2. (Continuación).	169
7.3. Comparación de la energía interna de exceso, $-U^E/N\varepsilon$ calculado mediante la teoría de SHB, frente a los datos de simulación, en función del inverso de la Temperatura reducida	170

7.3. (Continuación).	171
8.1. Comparación con los datos de simulación del primer término perturbativo de la función de distribución radial, obtenido mediante la teoría de TL, para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$	191
8.2. . . . para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$	192
8.3. . . . para el fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 2.0$	193
8.4. Comparación con los datos de simulación del primer término perturbativo de la energía libre, obtenido mediante la teoría de TL.	194
8.4. (Continuación).	195
8.5. Comparación con los datos de simulación del segundo término perturbativo de la energía libre, obtenido mediante la teoría de TL.	196
8.5. (Continuación).	197
8.6. Comparación con los datos de simulación del primer término perturbativo de la ecuación de estado, obtenido mediante la teoría de TL.	198
8.6. (Continuación).	199
8.7. Comparación con los datos de simulación de la energía interna de exceso, $-U^E/N\varepsilon$, obtenida mediante la teoría de TL, en función del inverso de la Temperatura reducida	200
8.7. (Continuación).	201
9.1. Comparación de diversas teorías del Número de coordinación, frente a datos de simulación de un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.1$, en función de la densidad reducida ρ^* y para diversos valores de la temperatura reducida T^*	219
9.2. . . . para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.2$	220
9.3. . . . para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.3$	221
9.4. . . . para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.4$	222

9.5. ... para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.5$	223
9.6. ... para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.6$	224
9.7. ... para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.7$	225
9.8. ... para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.8$	226
9.9. ... para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 1.9$	227
9.10. ... para un fluido de pozo cuadrado con rango $\lambda = 2.0$	228
10.1. Comparación con datos de simulación del factor de compresibilidad $Z = pV/NkT$ calculado mediante una teoría GvdW, para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$, en función de la densidad reducida y de la temperatura reducida	234
10.2. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.2$	234
10.3. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.3$	235
10.4. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.4$	235
10.5. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$	236
10.6. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.6$	236
10.7. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.7$	237
10.8. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.8$	237
10.9. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.9$	238
10.10. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 2.0$	238
10.11. Comparación con datos de simulación de $-U^E/N\varepsilon$ calculada mediante una teoría GvdW, para fluidos de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.1$ en función de la densidad reducida ρ^* y de la temperatura reducida T^*	239
10.12. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.2$	239
10.13. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.3$	240
10.14. ... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.4$	240

10.15.... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.5$	241
10.16.... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.6$	241
10.17.... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.7$	242
10.18.... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.8$	242
10.19.... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 1.9$	243
10.20.... para un fluido de pozo cuadrado de rango $\lambda = 2.0$	243
10.21. Comparación de la energía interna de exceso, $-U^E/N\varepsilon$ calculado mediante la teoría GvdW, frente a los datos de simulación, en función del inverso de la Temperatura reducida	244
10.21.(Continuación).	245
10.22.Predicción del equilibrio de fases de la teoría GvdW	246
A.1. Relación entre coordenadas cartesianas y bipolares	263
B.1. Comparación de los datos de simulación de la f.d.r. de esferas duras obtenidos en el presente trabajo con los existentes en la bibliografía	277
C.1. Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ a $T^*=2.0$.	280
C.2. $-U^E/N\varepsilon$ de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ a $T^*=2.0$	281
C.3. Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ y densidades $\rho^*=0.8$ y 0.9	282
C.4. $-U^E/N\varepsilon$ de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ y densidades $\rho^*=0.8$ y 0.9	283
C.5. Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.4$ y densidades $\rho^*=0.2, 0.5$ y 0.8	284
C.6. Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.6$ y densidades $\rho^*=0.2, 0.5$ y 0.8	285

-
- C.7. Ecuación de estado de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 2.0$ y $T^*=3.0$ 286
- C.8. $-U^E/N\varepsilon$ de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 2.0$ y $T^*=3.0$ 287
- C.9. f.d.r. de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ a $T^*=2.0$ y $\rho^*=0.5$ 288
- C.10. f.d.r. de un fluido de pozo cuadrado con $\lambda = 1.5$ a $T^*=2.0$ y $\rho^*=0.8$ 289

