

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

TESIS DE MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

**DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE INTERACCION
INTERMOLECULAR; EL CASO DE POZO CUADRADO Y DE YUKAWA**

PRESENTA

ENRIQUE LEMUS FUENTES

ASESOR: DR. LUIS MIER Y TERAN CASANUEVA

MARZO DE 1997

CONTENIDO

Capítulo I: INTRODUCCION	1
Capítulo II: FUNDAMENTOS DE FISICA ESTADISTICA	
II.1 Introducción	6
II.2 Función de distribución radial	8
II.3 Coeficiente virial	11
II.4 Colisiones moleculares	14
II.5 Coeficientes de transporte	15
Capítulo III: MODELOS DE POTENCIAL INTERMOLECULAR	
III.1 El potencial intermolecular	19
III.2 Métodos de inversión	23
III.3 Modelos del potencial intermolecular	32
Capítulo IV: DETERMINACION DE PARAMETROS	
IV.1 Mediciones experimentales	38
IV.2 Potencial de pozo cuadrado	43
IV. 2.a Segundo coeficiente virial	43
IV.2.b Viscosidad	44
IV.3 Potencial de Yukawa	48
IV.3.a Segundo coeficiente virial	48
Capítulo V: RESULTADOS	
V.1 Moléculas esféricas	49
V.2 Moléculas lineales	65
V.3 Moléculas globulares o aproximadamente esféricas	73
V.4 Moléculas aproximadamente lineales	79
V.5 Intervalo menor de temperatura	86

V.5.a Potencial de pozo cuadrado	86
V.5.b Potencial de Yukawa	87
V.&. Conclusiones	88
Bibliografía	92
Apéndice A. Método de Holleran y Hulburt	94
Apéndice B. Integrales de colisión para el potencial de pozo cuadrado	99
Apéndice C. Desarrollo del segundo coeficiente virial de Yukawa	105
Apéndice D. Método de descenso acelerado	107
Apéndice E. Método de Levemberg-Marquardt	110
Apéndice F. Coeficiente de Joule-Thompson	111
Apéndice G. Conductividad térmica de gases nobles	115
Apéndice H. Desviaciones experimentales	119

CAPITULO I

INTRODUCCION

Una industria en su aspecto tecnológico es la unificación de un conjunto de procesos cuyo fin es el de utilizar una o varias materias primas, usualmente de bajo valor comercial, para obtener uno o varios productos de mayor valor comercial. La existencia de un proceso o su posibilidad implica que habrá usuarios que pagarán por el material producido. Este deberá ser entregado en cantidades, calidades y precios aceptables por el usuario. En forma simultánea, se deberá pagar por los materiales, el trabajo y el equipo empleado en la manufactura, reportando ganancias sobre los costos. En los estudios económicos hay que determinar qué condiciones de operación son más rentables (al contabilizar las ventas y la distribución del ingreso en costos y ganancias, incluyendo el reemplazo de la planta). Los materiales producidos por la industria química se planean, y las plantas se construyen, antes de desarrollar un mercado potencial real. En el caso de un producto completamente nuevo, se deben elaborar estimaciones del mercado con el propósito de escalar la planta en forma proporcional.

Un proceso puede ser cualquier conjunto de etapas que impliquen modificaciones de la composición química, o ciertos cambios físicos en el material que se va a preparar, procesar, separar o purificar.

Ya que cada una de las etapas que constituyen un proceso se encuentra sujeta a variaciones, el ingeniero de proceso debe especificar las condiciones exactas bajo las cuales debe llevarse a cabo cada etapa.

Con frecuencia, es necesario aplicar los principios de la física y la fisicoquímica en las etapas de proceso que involucran cambios físicos, tales como vaporización, condensación o cristalización.

En la medida que avanza la comprensión de los modelos matemáticos que describen a los procesos químicos, el tratamiento de la química y física del proceso, se expresa en mayor grado en forma matemática. Los cálculos para el balance de materia y energía, que son fundamentales para el estudio de cualquier proceso, se expresan por lo general, en términos de matemática lineal, sin embargo, si se toman en cuenta los procesos atómicos, las moléculas químicas pocas veces se comportan de acuerdo con las reglas de la matemática lineal.

En la actualidad, la enorme cantidad de información que pueden procesar con rapidez las computadoras permite generar códigos que manipulan datos experimentales y teóricos, esto ayuda a formular relaciones o correlaciones adecuadas, sin embargo hay que hacer notar que se debe garantizar que entre los datos y los resultados haya consistencia, es decir, que dentro del conjunto de datos manipulados no existan contradicciones. La consistencia termodinámica garantiza que si hay varias subrutinas para diversos bancos de datos de una propiedad dada en un intervalo de valores, todos ellos sean consistentes entre sí. Se puede decir que esto no suele ser el caso que se presenta en la práctica.

Otro criterio que se debe tomar en cuenta al manejar datos experimentales es la confiabilidad en los errores asignados a los datos, debido a que con frecuencia las estimaciones de las barras de error que se publican con los datos, son el producto de los buenos deseos del experimentador y no de la estadística. Lo grave de esto es que es posible correlacionar datos no confiables dentro de un esquema termodinámico consistente y asignar a dicha correlación una condición de precisión en base a los datos. El uso de ellos en el diseño de equipo puede causar serias pérdidas económicas.

Existe desde hace algunos años un creciente interés por contar con datos confiables de propiedades termofísicas de sustancias puras y de mezclas, obtenidas con procedimientos basados en teorías bien establecidas. La mecánica estadística provee de un medio para derivar modelos termodinámicos tomando en cuenta la fenomenología molecular.

Entender el papel que juegan las fuerzas intermoleculares para obtener propiedades deseadas resulta valioso, ya que en base a propiedades que son relativamente fáciles de obtener en el laboratorio, tales como la viscosidad y el segundo coeficiente virial se puede obtener información del potencial intermolecular. O bien, conocido el potencial intermolecular es posible obtener, en principio, la información termodinámica del sistema.

Para el caso de la viscosidad, por ejemplo, la consistencia termodinámica está garantizada por el hecho de que todas las fórmulas se basan en la solución exacta de la ecuación de Boltzmann por el método de Chapman-Enskog. Una situación muy común es cuando existen datos experimentales en intervalos limitados de propiedades por lo que es necesario interpolar o extrapolar la información necesaria de manera que se ajusten a los requerimientos del proceso o unidad de procesamiento particular. Para llevar a cabo tales interpolaciones o extrapolaciones, se requieren modelos, y para asegurar que estos modelos

provean de datos confiables es esencial que se basen, tanto como sea posible, en el conocimiento que se tenga del comportamiento molecular que puede ser expresado en términos macroscópicos a través de la mecánica estadística.

En este trabajo se pretenden estudiar los potenciales intermoleculares de fluidos simples, necesarios en una ecuación de estado formulada en base a la mecánica estadística. Es de interés futuro estudiar las nuevas sustancias refrigerantes con el fin de obtener modelos adecuados del potencial intermolecular y así poder llegar a una ecuación de estado que sea lo suficientemente precisa y simple para poder ser utilizada en la práctica de la ingeniería química.

Los modelos de potencial intermolecular que se utilizan en este trabajo son el de pozo cuadrado y el de Yukawa. A partir de información de propiedades macroscópicas se extraerá información sobre el potencial intermolecular de fluidos simples, es decir, los parámetros del potencial.

Las funciones potenciales empíricas o modelos de potencial intermolecular tienen como base la información de los diversos tipos de interacción que surgen entre iones, átomos y moléculas. Dado que las fuerzas intermoleculares son repulsivas a distancias cortas y atractivas a distancias mayores, entonces deberán existir al menos dos contribuciones a la fuerza total y al potencial intermolecular correspondiente.

El problema más general de la interacción entre dos moléculas que no tienen simetría esférica, supone que la energía intermolecular no depende sólo de la separación intermolecular, sino también de la orientación relativa de las moléculas.

Estudiar los métodos o procedimientos para determinar el potencial intermolecular en base a datos experimentales de segundo coeficiente virial y de propiedades de transporte de las sustancias, permitirá conocer más acerca de los fenómenos que se llevan a cabo a nivel molecular y aprovechar esta información para formular ecuaciones de estado mejor fundamentadas teóricamente.

Un método heurístico para obtener información de las fuerzas intermoleculares consiste en proponer una forma algebraica de la dependencia entre las fuerzas intermoleculares con la separación intermolecular, calcular las propiedades físicas en bulto para el material con la teoría molecular apropiada y finalmente comparar estos cálculos con los datos experimentales para la misma propiedad física. La concordancia entre los dos conjuntos de datos indica lo apropiado de la ley de fuerzas intermoleculares considerada.

Para determinar empíricamente las fuerzas intermoleculares a partir de una propiedad macroscópica, es necesario que esta sea medible experimentalmente con suficiente precisión y que exista una descripción teórica refinada de la propiedad. Por esta razón, en este trabajo se han utilizado datos experimentales considerados como los mejores, ya que han sido evaluados críticamente, esta evaluación se basa en criterios objetivos y subjetivos entre los cuales se encuentran

(a) asegurarse de la confiabilidad de los datos, guiado por un examen de la consistencia interna de análisis de error y reproducibilidad;

(b) el informe de la precisión y exactitud de los autores;

(c) la comparación directa de resultados de laboratorios diferentes y de resultados obtenidos con diferentes métodos;

(d) una evaluación de la capacidad del método usado y de lo correcto de la teoría acerca del instrumento; y

(e) un escrutinio de la consistencia entre la medición de diferentes propiedades impuestas por la teoría.

La determinación de los parámetros ajustables de cualquier función potencial intermolecular $\phi(r)$ se hace con datos experimentales que dependen de la temperatura. En el caso de que la propiedad medida experimentalmente sea el segundo coeficiente virial, la expresión teórica será simple, sin embargo la determinación de los parámetros ajustables del modelo es en general laboriosa.

Esta tesis cuenta con otros cuatro capítulos. En el capítulo II se introducen los conceptos básicos relacionados con la física estadística, donde se muestra la relación entre las propiedades microscópicas con las macroscópicas. Además se muestra que un análisis de las leyes de la dinámica de los procesos de colisión que ocurren cuando dos moléculas monoatómicas interactúan entre sí, es decir, un análisis de las trayectorias individuales de las partículas, permite derivar una expresión para el ángulo de deflexión, a baja densidad. El ángulo de deflexión es la única propiedad de la colisión que se toma en cuenta en el cálculo de las propiedades de transporte. Se escriben las ecuaciones que relacionan el potencial intermolecular con propiedades físicas como la viscosidad y el segundo coeficiente virial. En el capítulo III se plantean los modelos para el potencial intermolecular que se estudian en el trabajo y su justificación. En el capítulo IV se plantea el método por el cual se determinan los parámetros del potencial intermolecular considerado. Se da el método para la determinación de los parámetros de datos de segundo coeficiente virial para el potencial de pozo cuadrado y el potencial de Yukawa, se da también el algoritmo utilizado para la determinación de los parámetros del potencial de pozo cuadrado cuando se tienen datos experimentales de viscosidad. En el capítulo V se reportan y se analizan los resultados obtenidos. En el apéndice A se revisa brevemente el método utilizado por Holleran y Hulburt para la determinación de los parámetros del potencial del pozo cuadrado a partir de datos experimentales de viscosidad. En el apéndice B se tabulan las integrales de colisión que se evaluaron para el modelo de potencial de pozo cuadrado. En el apéndice C se escribe el desarrollo en series de Taylor del segundo coeficiente virial para el potencial de Yukawa. En el apéndice D se revisa muy generalmente el método de minimización (maximización) de Levenberg-Marquardt, en el apéndice E se revisa el método de descenso acelerado (Steepest-descent). El apéndice F trata con el problema de determinar el coeficiente de Joule-Thompson a partir de información del potencial intermolecular de pozo cuadrado obtenida de datos de segundo coeficiente virial. En el apéndice G se utilizan los parámetros del potencial de pozo cuadrado hallados con datos de viscosidad y se utiliza para calcular la conductividad térmica de los gases nobles manejados en este trabajo.

CAPITULO II
ELEMENTOS DE FISICA ESTADISTICA Y TEORIA CINETICA

II.1 INTRODUCCION

La función de partición canónica Z_N de un sistema compuesto de N moléculas de masa m , en un volumen V en equilibrio con un baño térmico a temperatura T , es la suma sobre todos los estados de energía del sistema, $\exp(-E_i / kT)$, donde E_i es la energía del i -ésimo estado del sistema. En la estadística clásica la función de partición canónica para un sistema de N moléculas esféricas está dada por [Hirschfelder, Curtiss y Bird, 1954]

$$Z_N(V, T) = \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \right) \iint e^{-\frac{H(\mathbf{x}^N, \mathbf{p}^N)}{kT}} d\mathbf{x}^N d\mathbf{p}^N \quad (2.1)$$

en donde h es la constante de Planck. Las integrales de la ec. (2.1) se llevan a cabo sobre elementos de volumen en el espacio fase $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$. El elemento $d\mathbf{r}$ es integrado sobre el volumen V ocupado por las moléculas, mientras que el elemento de ímpetu $d\mathbf{p}$ de cada partícula no está limitado. Por otra parte

$$H(\mathbf{x}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \phi(\mathbf{x}^N) \quad (2.2)$$

es el Hamiltoniano clásico del sistema, y $\phi(\mathbf{r}^N)$ es la energía potencial total.

Con la suposición de que el potencial es aditivo por pares, podemos escribir la energía potencial del sistema como

$$\phi(\mathbf{x}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi(r_{ij}) \quad (2.3)$$

donde $\phi(r)$ es el potencial entre dos moléculas; y es sólo función de la separación intermolecular r .

Las relaciones entre la mecánica estadística y la termodinámica se establecen usualmente en términos de la función de partición. Si se cuenta con información acerca de los

estados de energía de un sistema, es posible, en principio, calcular todas las propiedades termodinámicas a partir de la función de partición.

A continuación se escriben las ecuaciones que relacionan a Z_N con las propiedades termodinámicas más comunes

Energía interna

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2.4)$$

Capacidad calorífica a volumen constante

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(kT^2 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (2.5)$$

Entropía

$$S = k \ln Z_N + \left(\frac{U}{T} \right) \quad (2.6)$$

Energía libre de Helmholtz

$$A = U - TS = -kT \ln Z_N \quad (2.7)$$

Entalpía

$$H = U + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_V + kTV \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_T \quad (2.8)$$

Energía libre de Gibbs

$$G = H - TS = -kT \ln Z_N + kTV \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_T \quad (2.9)$$

La teoría de la mecánica estadística puede también usarse para expresar a la ecuación de estado como

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_T \quad (2.10)$$

II.2 FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL

Para describir las propiedades macroscópicas de un sistema en equilibrio a partir de sus propiedades microscópicas es necesario conocer la función de partición, es decir, disponer de información sobre los estados microscópicos accesibles compatibles con los parámetros que definen su estado termodinámico. Debido a la gran complejidad que ello implica, en el caso particular de los fluidos, es conveniente utilizar un formalismo teórico que tenga en cuenta sus características estructurales de ordenamiento a corta distancia y permita describir los fenómenos colectivos de correlación asociados con la condensación y las transiciones de fase. El formalismo que se ha ideado para ello en las últimas décadas se basa en la utilización de las denominadas funciones de distribución de las posiciones de grupos de partículas.

La función de distribución radial $g(r)$ se define como la razón de la densidad numérica local, a una distancia r de la molécula central, a la densidad numérica del bulto;

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (2.11)$$

La función de distribución radial puede determinarse en experimentos de dispersión de rayos X y reviste suma importancia en lo referente a la estructura del fluido. Tiene, además, un destacado papel en el estudio de las propiedades termodinámicas de los sistemas.

La forma general de $g(r)$ para un fluido monoatómico denso refleja la existencia de un ordenamiento a corta distancia. En efecto, como se puede ver en la Fig. 2.1, para valores pequeños de r ($r < r_0$), donde r_0 es el valor de r que anula el potencial intermolecular, $g(r)$ resulta prácticamente nula debido a las enormes energías necesarias para vencer las fuerzas de

repulsión que se generan al tratar de superponer las partículas. A una distancia casi igual a r_0 (coincidente con el mínimo del potencial intermolecular) existe un pronunciado primer máximo de $g(r)$ que indica la presencia de una capa esférica poblada por vecinos más próximos con densidad numérica mayor que la correspondiente al valor medio. Para valores mayores de r las oscilaciones alrededor de la unidad (máximos y mínimos) representan nuevas capas donde se ubican, respectivamente, más o menos partículas que las que corresponden al valor medio. Estas oscilaciones decrecen en amplitud con r creciente, hasta que a la larga, $g(r)$ se aproxima a la unidad, ello indica que el número de partículas por unidad de volumen es independiente de r e igual al valor medio de la densidad numérica.

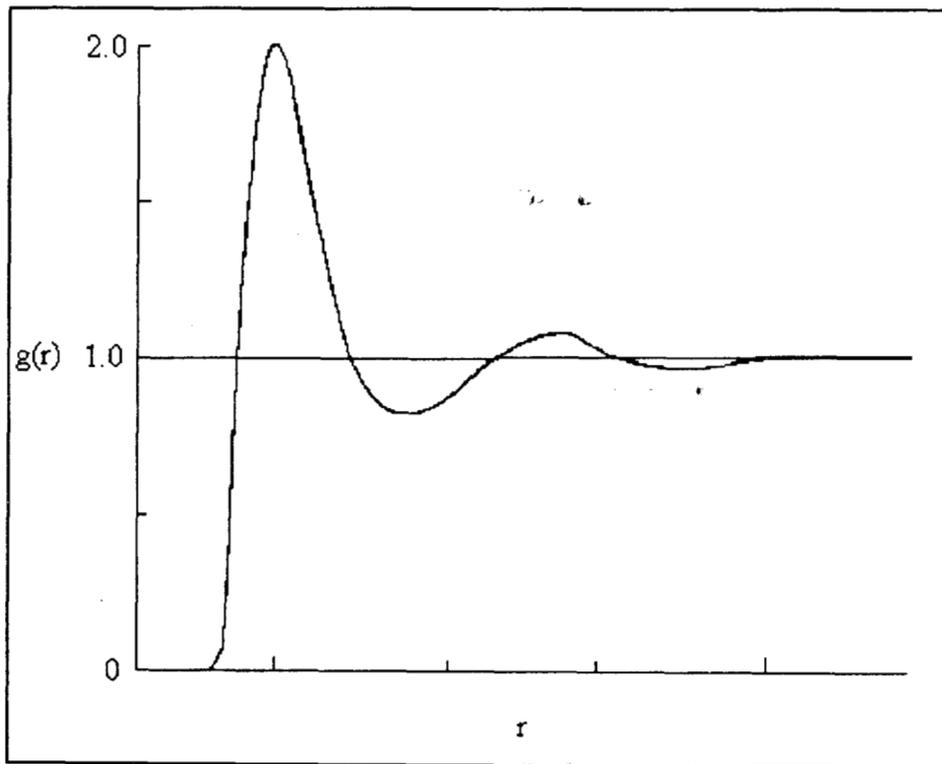


Figura 2.1 Forma genérica de la función de distribución radial.

La formulación de las propiedades termodinámicas de un fluido en términos de la función radial de distribución, $g(r)$, aprovecha la relación que existe entre ésta y la función de distribución de dos partículas $n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. La función de distribución $n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es la probabilidad de encontrar simultáneamente moléculas en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 y puede ser expresada como

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{(N-2)! Q_N} \int e^{-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}} d\mathbf{r}^{N-2} . \quad (2.12)$$

En donde Q_N es la integral de configuración definida como

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int e^{-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}} d\mathbf{r}^N , \quad (2.13)$$

y $d\mathbf{r}^N = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$

Similarmente, la función de distribución de una partícula, $n^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ es

$$n^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{(N-1)! Q_N} \int e^{-\frac{\phi(\mathbf{r}^N)}{kT}} d\mathbf{r}^{N-1} . \quad (2.14)$$

Para un fluido uniforme, $n^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ coincide con la densidad promedio $n^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho = N/V$.

La función de distribución $n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ está relacionada con la $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ mediante la ecuación

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^{(1)}(\mathbf{r}_1) n^{(1)}(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.15)$$

que para un fluido isotrópico se reduce a

$$n^{(2)}(r) = \rho^2 g(r) . \quad (2.16)$$

Una vez que la función de distribución es conocida para una densidad y temperatura, algunas propiedades termodinámicas pueden ser evaluadas de inmediato si se conoce el potencial $\phi(r)$ [Hirschfelder, Curtiss y Bird, 1954].

La energía interna puede ser escrita como

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2}kT + 2\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 dr \varphi(r) g(r) . \quad (2.17)$$

Similarmente, la presión está relacionada con la $g(r)$ a través de la ecuación

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^{\infty} g(r) \frac{d\varphi}{dr} r^3 dr \quad (2.18)$$

que es conocida como la ecuación virial.

Mencionaremos finalmente a la relación que hay entre la $g(r)$ y la compresibilidad isotérmica, esta es

$$kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = 1 + \frac{4\pi N}{V} \int (g(r) - 1) r^2 dr . \quad (2.19)$$

Es interesante hacer notar que la deducción de la ecuación de la compresibilidad no requiere de la suposición de aditividad por pares para el potencial intermolecular.

II.3 COEFICIENTE VIRIAL [Hirschfelder, Curtiss y Bird, 1954]

La ecuación virial de estado se escribe generalmente en la forma

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (2.20)$$

los coeficientes $B(T)$, $C(T)$, ... son los llamados el segundo , tercero, ... coeficientes viriales. Por medio de la mecánica estadística estos coeficientes pueden ser expresados en términos del potencial intermolecular. Por tanto, es posible obtener una interpretación cuantitativa de las desviaciones de la ley del gas ideal en términos de las fuerzas entre las moléculas.

En la mecánica estadística llega a ser evidente que las expresiones del segundo, tercero, cuarto, etc., coeficiente virial, representan las desviaciones del comportamiento ideal cuando las colisiones entre dos, tres, cuatro, etc., moléculas llegan a ser importantes en el gas. Por tanto, a bajas densidades las desviaciones de la idealidad son descritas adecuadamente por el segundo coeficiente virial.

Este está relacionado con el potencial $\varphi(r)$, de un fluido simple, a través de la ecuación

$$B(T) = -2\pi N \int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr . \quad (2.21)$$

La ec. (2.21) puede ser integrada por partes para obtener una expresión equivalente del segundo coeficiente virial en términos de la fuerza entre el par de moléculas $-d\varphi(r)/dr$,

$$B(T) = -\frac{2\pi N}{3kT} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\varphi(r)}{kT}} \frac{d\varphi(r)}{dr} r^3 dr \quad (2.22)$$

El coeficiente que toma en cuenta las colisiones entre tres moléculas es el tercer coeficiente virial dado por:

$$C(T) = -\frac{4\pi^2 N^2}{3kT} \iiint (1+f_{12}) f_{23} f_{13} r_{12}^2 r_{23} r_{13} \frac{d\varphi}{dr_{12}} dr_{12} dr_{23} dr_{13} \quad (2.23)$$

donde

$$f_{ij}(r_{ij}) = \left[e^{-\frac{\varphi_{ij}}{kT}} - 1 \right] , \quad (2.24)$$

es la llamada función de Mayer.

Para aquellos gases para los cuales las fuerzas intermoleculares se conocen como función de la separación entre las moléculas, la integración de la ecuación (2.21), lleva a un valor del segundo coeficiente virial como función de la temperatura, esta es la primera corrección que toma en cuenta la no idealidad del gas. Si se cuenta con mediciones correctas

de $B(T)$ se puede obtener cierta cantidad de información acerca de las fuerzas intermoleculares. Esta, en general es obtenida considerando una forma funcional para el potencial de interacción que es cualitativamente consistente con consideraciones teóricas y contiene varios parámetros ajustables. Estos parámetros son determinados para dar el mejor ajuste de los valores experimentales de $B(T)$. Esto es el conocido problema de la inversión del potencial y se suele hacer con la ecuación 2.21.

II.4 COLISIONES MOLECULARES [Hirschfelder, Curtiss y Bird 1954]

La mecánica estadística es una aplicación de las leyes de la dinámica y por tanto depende de la naturaleza de los procesos de colisión que ocurren cuando dos o más moléculas interactúan una con otra. Ya se mencionó que en una colisión entre dos partículas esféricas, el potencial de interacción existente es función sólo de la distancia que haya entre ellas, i.e. una partícula ejerce una fuerza sobre la otra que depende únicamente de la distancia entre sus centros.

De un análisis de las trayectorias individuales de las partículas se puede derivar una expresión para el ángulo de deflexión χ , que ocurre en una colisión binaria. Además se puede demostrar que a baja densidad, el ángulo de deflexión es la única propiedad de la colisión que se necesita tomar en cuenta en el cálculo de las propiedades de transporte.

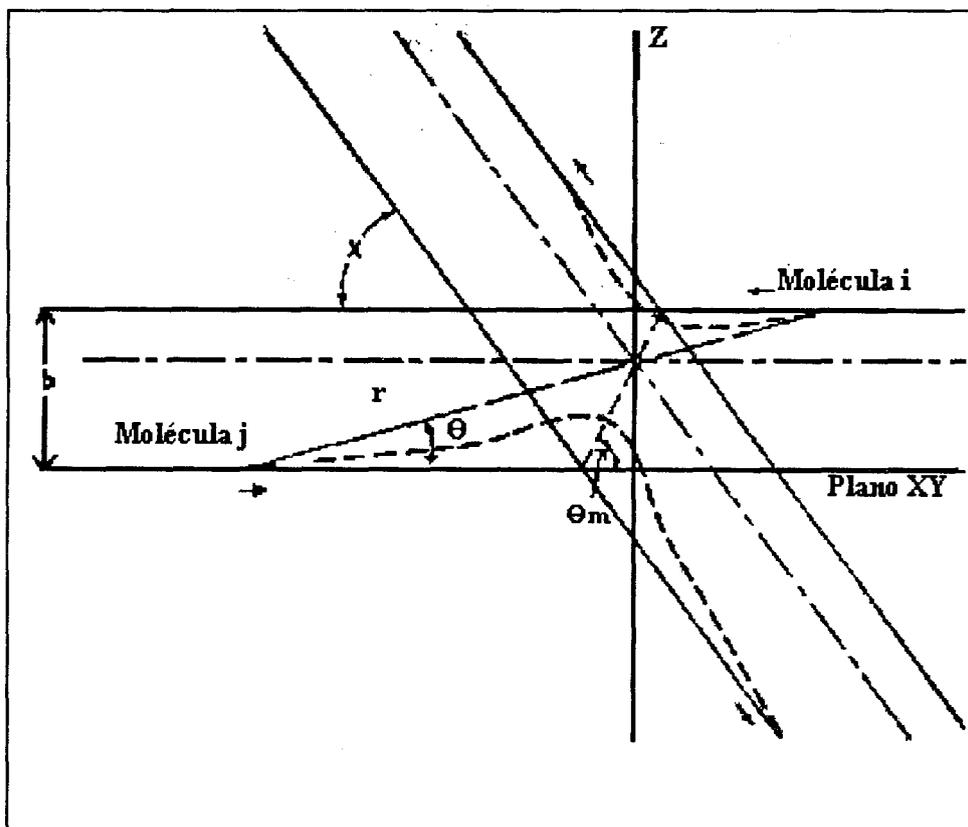


Figura 2.2. Esquema de una colisión binaria

$$\chi = \pi - 2 \theta_m$$

En la Fig. 2.2 se muestra la distancia intermolecular, r ; el ángulo especificando la orientación, Θ ; el valor de Θ a la distancia de máximo acercamiento, Θ_m ; el parámetro de impacto, b ; y el ángulo de deflexión, χ .

El parámetro de impacto, b , es la distancia de aproximación más cercana en la ausencia del potencial $\varphi(r)$; w es la velocidad inicial relativa de las partículas que colisionan. La masa reducida del par de moléculas que colisionan es $\mu = 1/m_i + 1/m_j$.

Así, el ángulo de deflexión para una colisión entre dos partículas está dado por:

$$\chi(w, b) = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \frac{dr/r^2}{\left[1 - \left(\frac{b}{r}\right)^2 - \frac{2\varphi(r)}{\mu w^2}\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.25)$$

II.5 COEFICIENTES DE TRANSPORTE [Hirschfelder, Curtiss y Bird, 1954]

El desarrollo riguroso de la teoría cinética de gases puros se basa en el conocimiento de la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Esta función representa el número de moléculas que al tiempo t están en un elemento de volumen alrededor del punto \mathbf{r} y que tienen ímpetu dentro de un intervalo alrededor de \mathbf{p} . Si no existen gradientes en la composición, velocidad y temperatura en el gas, entonces $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ se reduce a la distribución Maxwelliana

$$f^{(0)} = \rho \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m\mathbf{p}^2}{2kT}} \quad (2.26)$$

en donde m es la masa de una molécula.

Por otra parte, cuando el sistema no está en equilibrio, la función de distribución satisface la ecuación integro-diferencial de Boltzmann

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + u_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} = \int_{u_2} \int_b \int_{\psi}^{2\pi} (f_1' f_2' - f_1 f_2) w b db d\psi du_2 \quad (2.27)$$

donde por conveniencia se define $f' = f(\mathbf{r}, \mathbf{u}')$, $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{u})$ y \mathbf{u} es la velocidad de las partículas. Los subíndices 1 y 2 de f especifican la posición y la velocidad de la molécula a

la que se está refiriendo. Las cantidades con primas están referidas a velocidades después de la colisión.

Usualmente estamos interesados en las propiedades de gases que están en estados ligeramente distintos a los de equilibrio. De hecho es sólo bajo estas condiciones que los flujos son lineales en las derivadas y en las que aplican las definiciones usuales de los coeficientes de transporte. En este límite la función de distribución es cercanamente Maxwelliana y la ecuación de Boltzmann puede ser resuelta por un método perturbativo desarrollado por Chapman y Enskog. Las soluciones resultantes son utilizadas para obtener expresiones para los vectores de flujo y para los coeficientes de transporte. El resultado final consiste en poder expresar a todas las propiedades de transporte en términos de un conjunto de integrales $\Omega^{(l,s)*}$. Estas integrales involucran explícitamente la dinámica del encuentro molecular y por tanto de la ley intermolecular de fuerzas. La relación entre los coeficientes de transporte y las fuerzas intermoleculares permite obtener directamente información importante acerca de la naturaleza de las últimas.

Para hacer cálculos de los coeficientes de transporte para cualquier potencial $\phi(r)$ se necesitan varias integrales. En primer lugar está la llamada sección transversal de dispersión,

$$Q^{(l)}(w) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos^l \chi) b db . \quad (2.28)$$

Es también importante definir el conjunto de integrales de colisión $\Omega^{(l,s)}(T)$, en donde

$$\Omega^{(l,s)}(T) = \left(\frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-Y^2} Y^{2s+3} Q^{(l)}(w) dY \quad (2.29)$$

siendo

$$Y^2 = \left(\frac{1}{2} \right) \frac{\mu w^2}{kT} . \quad (2.30)$$

La viscosidad η de un gas puro diluído está relacionada con la integral de colisión $\Omega^{(2,2)*}$ de la manera siguiente

$$\eta = \left(\frac{5}{16} \right) \frac{(\pi m k T)^{\frac{1}{2}}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (2.31)$$

en donde $\Omega^{(l,s)*}$ son las integrales de colisión reducidas, definidas en general por

$$\Omega^{(l,s)*} = \frac{\Omega^{(l,s)}}{[\Omega^{(l,s)}]_{\text{esf. ríg.}}} \quad (2.32)$$

en donde $[\Omega^{(l,s)}]_{\text{esf. ríg.}}$ es el valor de la integral de colisión correspondiente al modelo de esferas rígidas de diámetro σ .

El coeficiente de difusión para una sustancia pura es

$$D = \left(\frac{3}{8} \right) \left(\frac{(\pi m k T)^{\frac{1}{2}}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(1,1)*}} \right) \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (2.33)$$

donde ρ es la densidad.

Por otra parte, el coeficiente de conductividad térmica está dado por

$$\lambda = \left(\frac{25}{32} \right) \left(\frac{(\pi m k T)^{\frac{1}{2}}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \right) \left(\frac{C_v}{m} \right) \quad (2.34)$$

donde C_v es la capacidad calorífica a volumen constante.

Las cantidades $\Omega^{(l,s)*}$ indican la desviación de cualquier modelo molecular con respecto al modelo idealizado de esfera rígida. En términos de estas cantidades, la formulación rigurosa de la teoría cinética para las propiedades de transporte mencionadas de una sustancia pura, a primera aproximación, están dadas por las ecuaciones 2.31, 2.33 y 2.34.

En este trabajo se utiliza la relación de la viscosidad, dada por la ecuación 2.31 para obtener los parámetros del modelo de potencial intermolecular considerado, también se utiliza

la expresión 2.21 del segundo coeficiente virial para el mismo fin. No se utilizarán las expresiones 2.33 y 2.34, difusión y conductividad térmica respectivamente, para hallar los parámetros del potencial. Los valores experimentales para los coeficientes de conductividad térmica y de difusión no son tan abundantes y confiables como lo son en el caso de la viscosidad. Se sabe además que la introducción de un modelo de potencial da como resultado que los valores de los parámetros del potencial obtenidos de datos de segundo coeficiente virial no coincidan con los obtenidos cuando se utilizan propiedades de transporte.

CAPITULO III

EL POTENCIAL INTERMOLECULAR Y LOS METODOS DE INVERSION

III.1 EL POTENCIAL INTERMOLECULAR

En general, el valor de la energía potencial se determina según los tipos de interacción intermolecular característicos de las moléculas involucradas, la distancia entre las moléculas, su orientación relativa y el número de moléculas que está interaccionando.

Para calcular el potencial intermolecular, a menudo se hacen las simplificaciones siguientes:

- La energía potencial intermolecular entre dos moléculas en el seno del fluido es igual a cuando éstas están aisladas.
- La energía configuracional de un sistema (dado un conjunto de posiciones y orientaciones moleculares) es la suma de todas las energías posibles entre pares aislados. Esta es la suposición de aditividad por pares.
- El potencial entre pares para fluidos simples depende sólo de la distancia entre los centros de masa.

Para expresar a la energía potencial, es común el uso de funciones analíticas aproximadas o modelos de potencial, que contienen una o más constantes características del tipo de molécula, como funciones de la distancia entre los centros de un par de moléculas y de su orientación relativa.

Las consideraciones anteriores pueden causar algún error a densidades grandes, falta de simetría esférica o la capacidad del modelo utilizado para reproducir el potencial intermolecular aislado. Debido a estas características, en la práctica se debe hallar un compromiso entre el realismo deseado y la conveniencia matemática y computacional de manejar el modelo.

El conocimiento acerca de las interacciones intermoleculares proviene de dos fuentes, la teoría cuántica y la experimentación. La evaluación de potenciales intermoleculares a partir de la teoría cuántica requiere la solución de la ecuación de Schrödinger para un par de moléculas, una tarea bastante complicada. Los resultados de tales cálculos sirven como una guía valiosa para la selección de una función para modelar el potencial. Las fuentes experimentales de información incluyen mediciones de propiedades de un gas diluido tales como segundo coeficiente virial, viscosidad, conductividad térmica, etc.

Para el caso de átomos con simetría esférica, la forma general de la energía potencial intermolecular $\varphi(r)$ se muestra en la Fig. 3.1, donde se muestra también la curva de la fuerza intermolecular correspondiente $F(r)$.

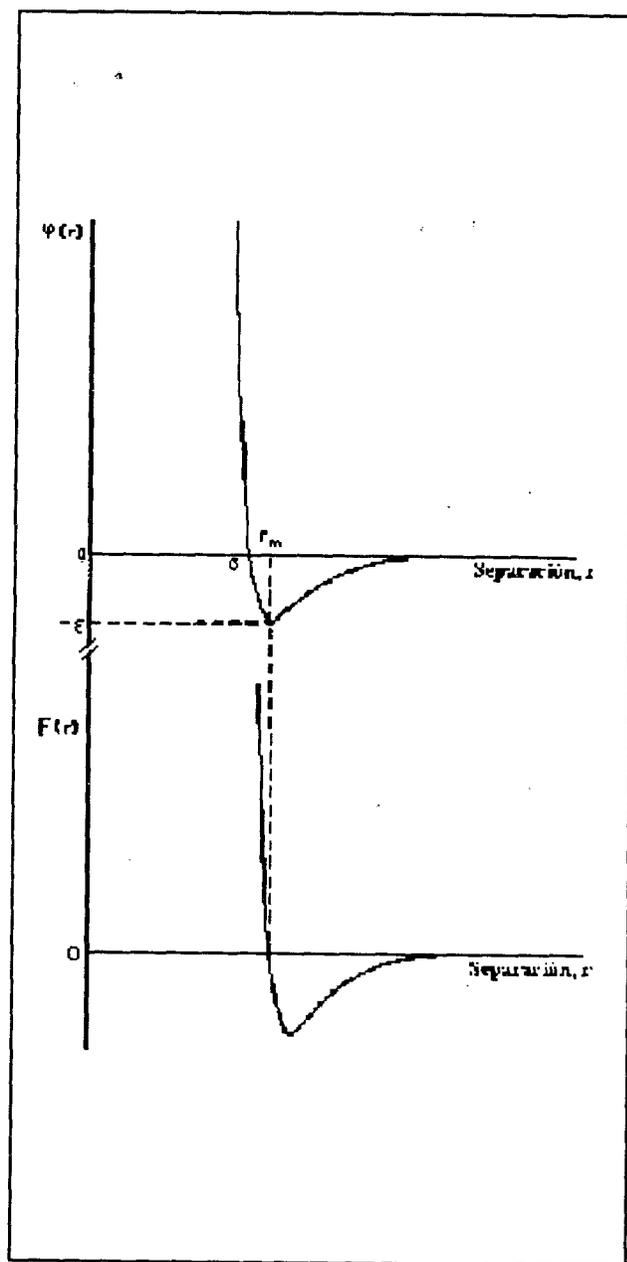


Fig. 3.1. Esquema de la función de energía potencial intermolecular.

La Fig. 3.1 muestra la forma general de la energía intermolecular para una molécula no polar, referida a $\phi = 0$ en $r = \infty$. La separación a la que la curva cruza $\phi = 0$ se designa con σ , y el potencial es mínimo, $\phi = -\epsilon$, en $r = r_m$. La energía potencial ϕ es la suma de contribuciones positivas representando fuerzas repulsivas y contribuciones negativas representando fuerzas atractivas. Las contribuciones principales a ϕ son:

1.- Corto alcance ($r < \sigma$). Energías químicas o de valencia que, para moléculas químicamente saturadas, contribuyen con un término positivo que corresponde a una fuerza de repulsión.

2.- Corto alcance e intervalo intermedio ($0 < r < r_m$). Interacciones de valencia residual, un ejemplo son los enlaces de hidrógeno, que son descritos por energías de enlace químico. Las magnitudes de estas energías químicas residuales son bajas comparadas a los enlaces químicos usuales y son del mismo orden que las energías de interacción física. Por esta razón, su influencia es evidente en el comportamiento de las propiedades físicas. Las moléculas que exhiben interacción de valencia residual se llaman moléculas de asociación. Las complejidades en la transferencia de carga, son comúnmente llamadas complejidades donador-receptor de electrones y han sido estudiadas como contribución a la interacción de asociación.

3.- Largo alcance ($r > r_m$)

a) Energías de fluctuación o dispersión. El término dispersión se utiliza para designar estas energías debido a que ellas surgen de efectos cuánticos que también se asocian con la dispersión de luz por la materia. Cuando dos moléculas no polares interactúan aparecen fuerzas de largo alcance entre ellas. En cualquier momento los electrones en una de las moléculas se encuentran en alguna configuración que da lugar a un momento dipolar instantáneo. Ese momento dipolar induce un momento dipolar en la otra molécula. El momento dipolar inducido interactúa con el dipolo instantáneo de la primera para producir una energía de atracción entre las dos moléculas. Esa energía es independiente de la orientación del dipolo instantáneo.

b) Energías de polarización o inducción. Estas energías se relacionan a la interacción de la polarizabilidad (distorsión de una distribución de carga eléctrica en un campo eléctrico) de una molécula con los momentos multipolares de la otra molécula del par.

c) Energías electrostáticas directas. Surgen de las energías coulombicas clásicas con momentos dipolares, cuadrupolares y mayores momentos eléctricos que caracterizan la distribución de carga de cada molécula en un par interactuante. Estas últimas energías, como

aquéllas del tipo mencionado en 3b, pueden ser formuladas directamente de la teoría electrostática clásica y consecuentemente difieren de los otros tipos 1, 2, 3a, que se derivan de la teoría cuántica. La interacción total, sin embargo, puede ser formulada por la mecánica cuántica.

Las moléculas se clasifican de acuerdo a cuales de las contribuciones anteriores surgen en su interacción mutua.

En una molécula no polar los centros de cargas negativas y positivas coinciden. Los tipos de energías requeridas en la suma para determinar la energía total de un par de moléculas nopolares son 1, 3a, y las de 3c que surgen de momentos multipolares mayores que los momentos dipolares. Las energías del tipo 3b existen para estas moléculas, pero son pequeñas.

En una molécula polar los centros de las cargas negativas y positivas no son coincidentes. Estos dos centros constituyen un dipolo y consecuentemente producen un momento dipolar. Los tipos de energías en la suma de un par de moléculas polares son 1, 3a, 3b y 3c, incluyendo el término para la interacción de dipolos en las dos moléculas.

La forma del potencial de moléculas no polares y polares es desconocida en la región intermedia. La interacción de corto y largo alcance se expresa como términos separados, y la región intermedia se deriva empíricamente.

Para seleccionar la forma de un potencial intermolecular, utilizada en cálculos de varias propiedades, se deberán considerar, entre otras cosas:

- las particularidades de la interacción molecular que se desee representar,
- el grado de realismo deseado,
- las dificultades matemáticas y numéricas asociadas con la manipulación de la función.

III. 2 METODOS DE INVERSION [Maitland et al., 1981]

El método de inversión más general consiste en encontrar la función potencial intermolecular, a partir de los datos experimentales, sin suponer una forma particular o modelo del potencial. Existe sin embargo la posibilidad, y es muy común encontrarla en la literatura, de suponer un modelo de potencial y utilizar el método de inversión para determinar los valores de los parámetros de ese modelo. A ese problema le llamaremos el de la inversión restringida y es el que usaremos en este trabajo.

III.2.1 El método general de inversión

En años recientes las funciones de energía potencial intermolecular han sido establecidas apropiadamente para gases inertes, principalmente. Estos desarrollos son en gran parte debidos a la disponibilidad de datos termofísicos confiables, la medición de nuevas propiedades relacionadas directamente con la función de energía potencial intermolecular, y al incremento de técnicas sofisticadas de análisis de datos. Se ha probado que es posible dilucidar métodos por los cuales la información acerca de las funciones de energía potencial intermolecular contenidas en un conjunto de datos termofísicos puede ser extraída directamente, sin la necesidad de considerar la forma de la función y que esto requiere solamente que un parámetro se determine independientemente. Los métodos de inversión de datos utilizados requieren un conocimiento de un parámetro adicional, siendo la cantidad más conveniente la profundidad máxima del pozo, que para los gases inertes se determina de datos espectroscópicos.

III.2.1.1 Inversión a partir de datos de segundo coeficiente virial

Como ya hemos visto en el capítulo II, el segundo coeficiente virial, $B(T)$, es una cantidad experimental que está asociada con el potencial de interacción molecular. La expresión de $B(T)$ para fluidos simples está dada por la ec. (2.21); el problema es invertir esta integral, para obtener $\varphi(r)$ a partir de B como función de la temperatura T .

Al construir métodos de inversión de datos, se deberán hacer dos preguntas acerca de la medición física:

- ¿Qué información específica acerca del potencial contiene?
- ¿Qué tan buena puede ser la información extraída?

El valor de la aproximación y los principios involucrados pueden ser ilustrados por medio de dos de los métodos de inversión que se han desarrollado específicamente para el segundo coeficiente virial.

De la ec. (2.22) es posible escribir el segundo coeficiente virial $B(T)$ de una mol de moléculas simples como

$$B(T) = - \frac{2\pi N_A}{3kT} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} \frac{d\phi}{dr} r^3 dr \quad (3.1)$$

donde N_A es el número de Avogadro.

Puede derivarse otra expresión equivalente para el segundo coeficiente virial si se escribe en términos de la energía intermolecular con la separación. Esto se logra definiendo una energía intermolecular $u(r) = \phi(r) + \epsilon$, donde ϵ es la profundidad del pozo del potencial, y separando a $u(r)$ en dos ramas, izquierda u_I y derecha u_D , que se juntan suavemente en r_m como se ilustra en la Fig. 3.2. Expresando a $u(r)$ como $u(r) = u_I(r) + u_D(r)$, con lo cual la ec. 3.1 puede reescribirse como

$$e^{\left(\frac{-\epsilon}{kT}\right)} \left(\frac{3kT}{2\pi N_A}\right) B(T) = - \int_0^{r_m} r^3 \frac{du_I}{dr} e^{\left(\frac{-u_I}{kT}\right)} dr - \int_{r_m}^{\infty} r^3 \frac{du_D}{dr} e^{\left(\frac{-u_D}{kT}\right)} dr$$

Cambiando la variable de integración a u , sujeta a los límites siguientes:

- 1) cuando $r = 0$, $u = u_I = \infty$;
- 2) cuando $r = r_m$, $u = u_I = u_D = 0$;
- 3) cuando $r = \infty$, $u = u_D = \epsilon$;

se obtiene que

$$e^{\left(\frac{-\epsilon}{kT}\right)} \left(\frac{3kT}{2\pi N_A}\right) B(T) = - \int_{\infty}^0 r^3 e^{\left(\frac{-u_I}{kT}\right)} du_I - \int_0^{\epsilon} r^3 e^{\left(\frac{-u_D}{kT}\right)} du_D$$

la segunda integral puede ser extendida a $u_D = \infty$ aprovechando que el integrando no está definido para $u_D \geq \epsilon$ de manera que

$$e^{\left(\frac{-\epsilon}{kT}\right)} \left(\frac{3kT}{2\pi N_A}\right) B(T) = \int_0^{\infty} r^3 e^{\left(\frac{-u}{kT}\right)} du - \int_0^{\infty} r^3 e^{\left(\frac{-u}{kT}\right)} du$$

donde se han borrado los subíndices en u_I y u_D puesto que se refieren a la misma variable u .

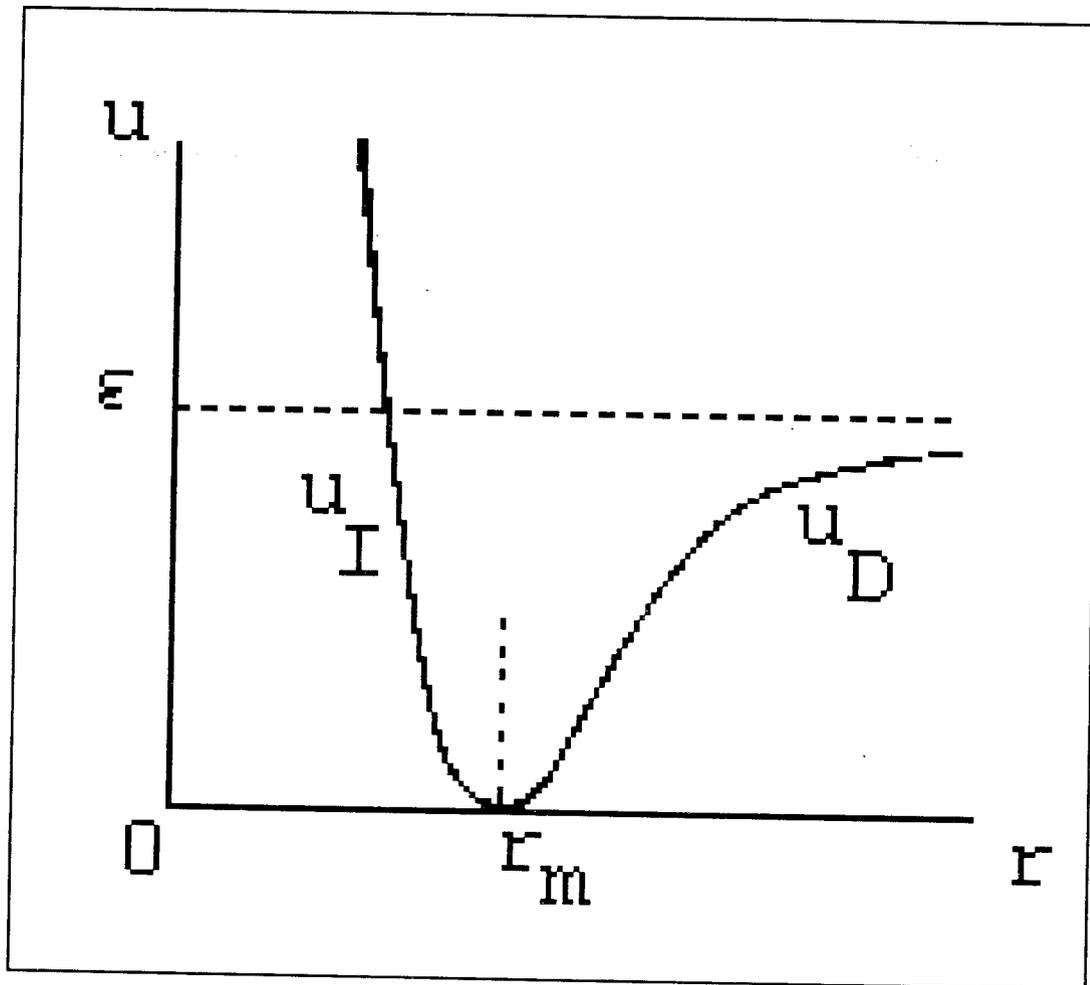


Fig. 3.2 Función de energía potencial en términos de $u = u_I + u_D$

De aquí se obtiene una ecuación más para $B(T)$,

$$B(T) = e^{\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)} \left(\frac{2\pi N_A}{3kT}\right) \int_0^{\infty} \Delta(u) e^{\left(\frac{-u}{kT}\right)} du \quad (3.2)$$

donde $\Delta(u)$ es la función de anchura del pozo $\Delta(u) = r^3(u_i) - r^3(u_D)$ siempre que $u \leq \epsilon$ y $\Delta(u) = r^3(u_i)$ para cuando $u > \epsilon$. Las r son los puntos de retorno del pozo del potencial a la energía u . La forma típica de $\Delta(u)$ se ilustra en la Fig. 3.3. La ec. 3.2 sugiere que el segundo coeficiente virial puede sólo dar información acerca de la función $\Delta(u)$. Para $u > \epsilon$ solamente indica la energía del par intermolecular. En la región $u \leq \epsilon$ la información disponible es, en general, sólo la anchura del pozo como función de su profundidad.

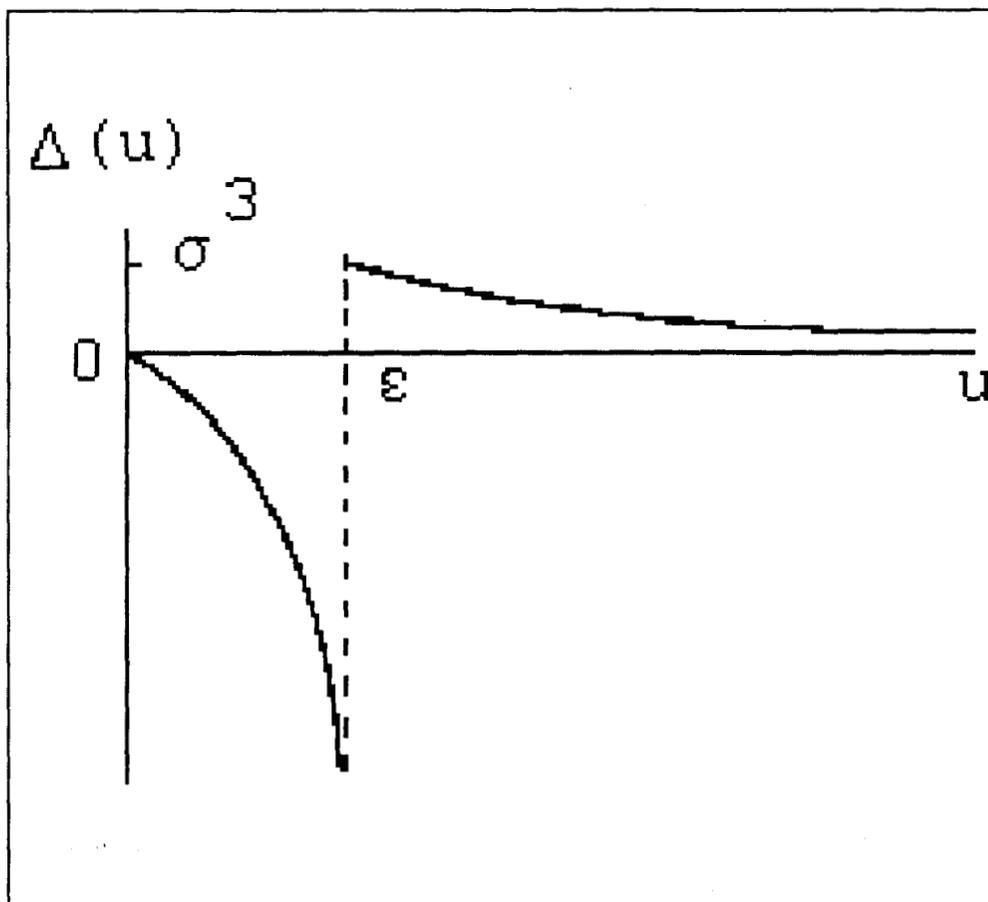


Figura 3.3 La función $\Delta(u)$ para una función de energía potencial intermolecular del tipo mostrado en la Fig. 3.2.

De esta manera, el segundo coeficiente virial clásico de un gas puede ser expresado por

$$\frac{B(T)}{\alpha} = \frac{2\pi N_A}{3kT} \int_0^{\infty} \Delta e^{(-u/kT)} du \quad (3.3)$$

donde $\Delta = r_1^3 - r_D^3$, $\alpha = \exp(\epsilon/kT)$ y $u = \varphi + \epsilon$. Las variables r_1 y r_D son las coordenadas interiores y exteriores de la función de energía potencial en u donde ϵ es la energía medida desde el fondo del pozo. En la región repulsiva $\Delta = r_1^3$, es posible hacer una inversión formal de esta expresión dado que es aparente que $B(T) k T / (2/3 \pi N_A \alpha)$ es la transformada de Laplace de Δ . Así, la inversión de $B(T)$ puede dar, en principio, la parte repulsiva de la función de energía potencial y la anchura del pozo como función de su profundidad. Entonces $B(T)$ no define únicamente a $u(r)$, excepto en la región repulsiva. Un método posible de invertir (3.3) puede ser el ajustar $B(T) k T / (2/3 \pi N_A \alpha) = L$ a una función cuya transformada inversa de Laplace se conozca. Esta fue la primera técnica de inversión exitosa pero esto sólo se pudo llevar a cabo para el helio, para el cual se dispone de datos a temperaturas lo suficientemente elevadas [Maitland et al., 1981].

III.2.1.2 Método formal de inversión

Una inversión formal de (3.3) para un $\Delta(u)$ derivado de un potencial intermolecular realista puede ser llevado a cabo usando técnicas de cuadratura numérica. Escogiendo $s=1/kT$, la ecuación (3.3) puede ser escrita como

$$F(s) = \frac{3B(s)}{2\pi N_A \alpha s} = L[\Delta(u)] = \int_0^{\infty} \exp(-us) \Delta(u) du \quad (3.4)$$

Utilizando las propiedades multiplicativas de la transformada de Laplace

$$L[\Delta(au)] = \int_0^{\infty} \exp(-us) \Delta(au) du = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{us}{a}\right) \Delta(au) du \quad (3.5)$$

donde a es una constante, así

$$\frac{F(s/a)}{a} = \int_0^{\infty} \exp(-us) \Delta(au) du \quad (3.6)$$

escribiendo $x=e^{-u}$ y aplicando la fórmula de cuadratura de N-ésimo orden al lado derecho de la ecuación (3.6), lleva a

$$L = \frac{F(s/a)}{a} = \frac{3B(s/a)a}{2\pi N_A \alpha s} = \sum_{i=1}^N w_i x_i^{s-1} \Delta(-a \ln x_i) \quad (3.7)$$

donde w_i son factores de peso en los puntos x_i . Conociendo el lado derecho de la ecuación (3.7), L , para N valores de s/a , $s = 1$ a N , (correspondiendo a N valores de $B(T)$ a las temperaturas $T = (a/s)$ lleva a un conjunto de N ecuaciones lineales, o

$$A \Delta = L$$

donde A es una matriz de $N \times N$, Δ y L son matrices de $N \times 1$. La solución de esta ecuación da

$$\Delta = A^{-1} L$$

dando N valores de la transformada de Δ a los valores apropiados de u , $-a \ln x_i$.

Desafortunadamente el procedimiento de inversión formal descrito es inherentemente inestable debido a que la matriz A es mal condicionada. Esto significa que aunque L (o B(T)) sea relativamente insensible a cambios pequeños en u, el último es inusualmente sensible a cambios pequeños en L.

III.2.1.3 Inversión con coeficientes de transporte

El método se describirá sólo para la viscosidad, que está asociada a la integral $\Omega_{\text{exp}}^{(2,2)}$, Ec. (2.31). Sin embargo, el procedimiento para cualquier otra integral de colisión, $\Omega_{\text{exp}}^{(1,s)}$, es análogo.

El procedimiento de inversión comienza empleando datos de viscosidad experimentales para proveer valores de $\Omega_{\text{exp}}^{(2,2)}(T)$ a cada temperatura experimental. Se selecciona una profundidad para el pozo ϵ/k y entonces se hace una suposición inicial de la función potencial de interacción que se denota por $\phi_o(r)$. Una selección razonable para esta aproximación inicial es la función de Lennard-Jones (6-12). Con esta suposición de la función potencial se generan integrales de colisión $\Omega_o^{(2,2)*}(T^*)$ y se define una longitud dependiente de la temperatura característica r_o^* por $r_o^* = \{\Omega_o^{(2,2)*}\}^{1/2}$ y también la función, $G_o(T^*)$

$$G_o(T^*) = \frac{\phi_o^*(r_o^*)}{T^*} \quad (3.8)$$

donde

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad \text{y} \quad \phi_o^* = \frac{\phi_o}{\epsilon} \quad (3.9)$$

La función adimensional $G(T^*)$ se conoce como la función de inversión y el subíndice en la ec. (3.8) indica que corresponde a la estimación inicial del potencial.

El postulado fundamental del procedimiento de inversión es el de que la serie de datos puntuales (ϕ_1, r) generados por la aplicación de las ecuaciones

$$r = \left(\frac{\Omega_{\text{exp}}^{(2,2)}(T)}{\Pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

y

$$\varphi_1 = k T G_o (T^*) \quad (3.11)$$

de cada dato experimental a cada temperatura, constituye una aproximación más cercana al potencial verdadero que la función original supuesta $\varphi_o(r)$. Como resultado de estas operaciones la nueva aproximación al potencial (φ_1, r) se define sobre un rango de separaciones correspondiente al rango de datos de viscosidades disponible. Para desarrollar un esquema iterativo es necesario por tanto extrapolar la función $\varphi(r)$ a separaciones grandes y pequeñas para que las integrales de colisión $\Omega_1^{(2,2)*}$ puedan ser calculadas.

Para largo alcance la extrapolación puede ser llevada a cabo por medio de una función de potencia inversa -6.

$$\varphi(r) = \frac{C_6}{r^6} \quad \text{cuando } r \rightarrow \infty$$

que es el límite asintótico. Sin embargo, a corto alcance, es necesario adoptar una función completamente empírica. Una función particularmente apropiada para esto es:

$$\varphi(r) = A e^{(-Br^3)} \quad \text{cuando } r \rightarrow 0$$

El potencial que se obtenga finalmente dentro del rango de separaciones definido por los datos experimentales es esencialmente independiente de las extrapolaciones empleadas.

Una vez que las extrapolaciones se han llevado a cabo, el primer potencial iterado $\varphi_1(r)$ puede emplearse para calcular la integral de colisión correspondiente $\Omega_1^{(2,2)}(T^*)$ y por tanto una nueva función de inversión

$$r_1^* = (\Omega_1^{(2,2)*}(T^*))^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

$$G_1(T^*) = \frac{\varphi_1^*(r_1^*)}{T^*} \quad (3.13)$$

Esta nueva función de inversión puede emplearse para generar una segunda secuencia de iteración de datos puntuales (φ_2, r) para el potencial verdadero por el uso repetido de:

$$r = \left(\frac{\Omega_{\text{exp}}^{(2,2)}(T)}{\Pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.14)$$

y

$$\varphi_2(r) = k T G_1(T_1^*) \quad (3.15)$$

La segunda iteración da un estimado para la energía en cada separación y se considera más cercana al potencial "verdadero" que la primera iteración y el proceso se repite hasta la convergencia.

Existen métodos para probar los modelos de potenciales intermoleculares. El método que se ha utilizado en el pasado (tradicional) consiste de un procedimiento de prueba y error. Se comienza suponiendo un modelo para el potencial de interacción molecular y la integral de colisión $\Omega^{(1,s)}(T^*)$ se obtiene por integración numérica de las ecuaciones (3.13), (3.14), y (3.15). El paso siguiente consiste en variar los parámetros del potencial considerado para obtener la mínima desviación entre las integrales de colisión generadas $\Omega^{(1,s)}(T)$ y las experimentales $\Omega_{\text{exp}}^{(1,s)}(T)$. Los parámetros que se varían en el modelo del potencial son a menudo σ , la separación a la que la energía potencial es cero y ϵ la profundidad del pozo del potencial.

Cuando se aplica este procedimiento a una serie de mediciones experimentales, los resultados obtenidos muestran sus limitaciones. Se ha observado que para un modelo de potencial dado y un coeficiente de transporte particular los valores óptimos de ϵ y σ dependen del intervalo de temperatura estudiado.

Lo que se debe señalar de este método tradicional es que los valores de σ y ϵ derivados así son estimaciones y no determinaciones precisas, por lo que los potenciales obtenidos con este método deberán ser vistos con cierto cuidado.

III.3 MODELOS DEL POTENCIAL INTERMOLECULAR

III.3.1 LENNARD JONES

Este potencial ha sido ampliamente estudiado para el cálculo de propiedades de la materia en estado gaseoso, líquido y sólido. Los parámetros σ y ϵ del modelo pueden ser determinados por análisis de datos experimentales de segundo coeficiente virial. La teoría de Chapman-Enskog de gases monoatómicos a baja densidad da expresiones para los coeficientes de transporte en función de la energía potencial de interacción entre dos moléculas del gas. Si se conociese exactamente cómo varían las fuerzas entre las moléculas, en función de la distancia entre ellas, se podrían substituir en las ecuaciones de Chapman-Enskog y calcular los coeficientes de transporte. La forma exacta de la función $\phi(r)$ no se conoce, pero afortunadamente, se ha comprobado, mediante una investigación copiosa [Bird, Stewart y Lightfoot, 1982], que una función empírica muy satisfactoria de la energía potencial es el potencial (6-12) de Lennard-Jones [1932]

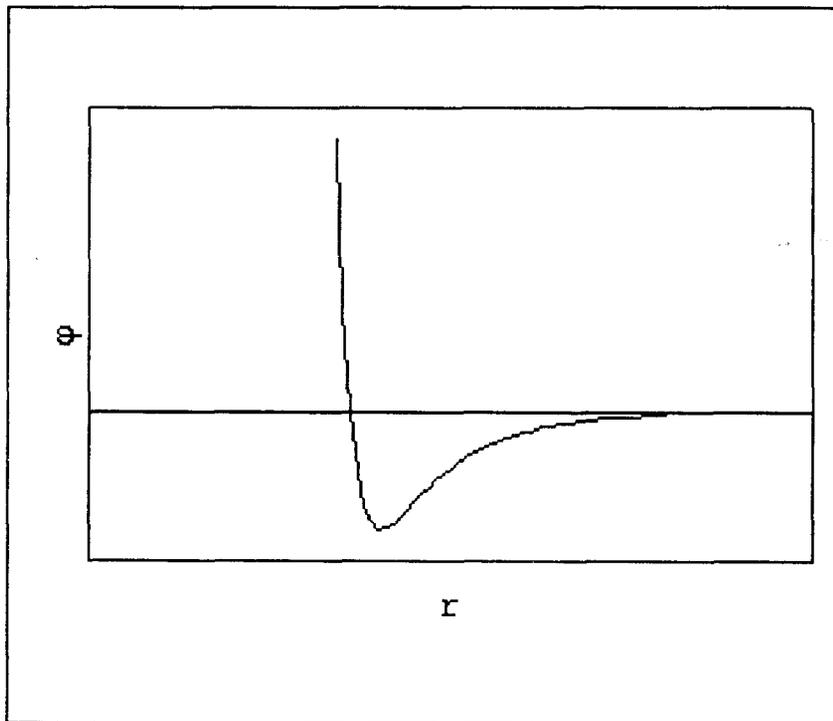


Figura 3.4. Esquema del modelo de Lennard-Jones

$$\varphi(r) = 4 \varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

donde σ es el valor de r en el que $\varphi(r) = 0$, es decir, el diametro de colisión. ε es la máxima energía de atracción o profundidad del pozo de potencial. Esta función se representa en la Fig. 3.4, que pone de manifiesto las características típicas de las interacciones moleculares: débil atracción para grandes separaciones (proporcional a r^{-6}), y fuerte repulsión para separaciones pequeñas (aproximadamente proporcional a r^{-12}). Este potencial resulta muy satisfactorio para numerosas moléculas no polares como los gases nobles. Los valores de σ y ε se conocen para varias sustancias [Bird, Stewart y Lightfoot, 1982].

Posteriormente con la disponibilidad de computadoras electrónicas a partir de la década de los 50, la solución de ecuaciones integrales que surgen de la teoría de ecuaciones integrales llegó a ser factible, el potencial de Lennard-Jones se utilizó y se sigue utilizando ampliamente en este problema [Lee, 1988].

Para obtener la estructura de un líquido existen tres vías (i) por ecuaciones integrales; (ii) por simulación en computadora usando el método de Monte-Carlo o dinámica molecular; (iii) por experimentos de dispersión. Los métodos (i) y (ii) tratan con modelos del fluido hipotético basado en ciertas consideraciones del potencial de interacción, usualmente expresado en la forma de funciones matemáticas. Por ejemplo, el modelo de Lennard-Jones se ha usado para representar propiedades termodinámicas y de transporte del Argón. Excepto para condiciones extremas, la concordancia es generalmente satisfactoria. El potencial de Lennard-Jones con parámetros efectivos también se ha utilizado en la teoría de Percus-Yevick para calcular las propiedades P-V-T del metano, etano y propano [Lee, 1988].

III.3.2 POZO CUADRADO

Se ha trabajado con este potencial desde la década de los 40 [Hirschfelder, McClure y Weeks, 1942], entonces se estudió la posibilidad de representar moléculas simples y complejas, a partir del segundo coeficiente virial. Después, en la década de los 50 [Holleran y Hulburt, 1951], se estudió la posibilidad de representar a las propiedades de transporte de moléculas simples y complejas, dando desde entonces representaciones apropiadas para las propiedades termofísicas de las moléculas estudiadas. Este modelo se ha utilizado para cálculos exploratorios y ofrece buenos resultados para moléculas simples y complejas debido a que tiene tres parámetros ajustables. Se han hecho distintos estudios con este potencial, entre ellos el desarrollo de una teoría de perturbación que toma al sistema de pozo cuadrado como sistema de referencia [Lonngi, del Río, 1983].

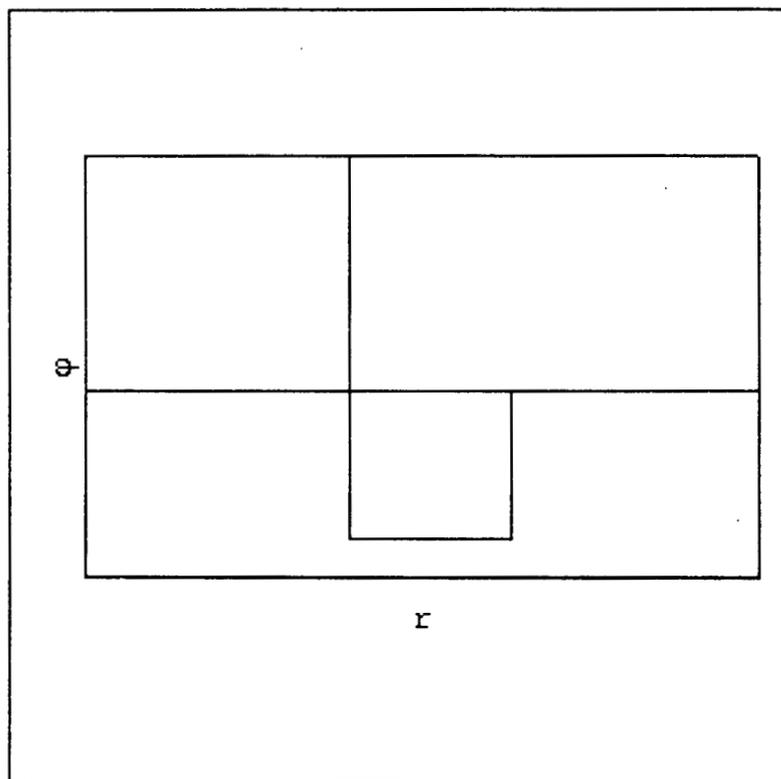


Figura 3.5. Esquema del modelo de pozo cuadrado

El modelo de potencial de pozo cuadrado se expresa como:

$$\begin{aligned}\varphi(r) &= \infty & r < \sigma \\ \varphi(r) &= -\varepsilon & \sigma < r < R\sigma \\ \varphi(r) &= 0 & r > R\sigma\end{aligned}$$

Este modelo representa esferas duras de diámetro σ circundadas por una cubierta atractiva de energía $-\varepsilon$ que se extiende a separaciones $R\sigma$. De esta manera la idea de fuerzas atractivas y repulsivas se toma en cuenta de una manera muy burda.

Desde 1965 han aparecido estudios por computadora para el modelo de pozo cuadrado. Estos estudios comprenden el uso de los métodos de Monte-Carlo y dinámica molecular para determinar la función de distribución por pares en función de la distancia intermolecular. Las teorías que se han estudiado considerando como potencial de interacción intermolecular al pozo cuadrado son las de Percus-Yevick, cadena hipertejida, y aproximación esférica media [Henderson et al., 1976, 1980].

Recientemente se ha trabajado en el desarrollo de ecuaciones de estado para fluidos reales cuya base molecular involucra al potencial de pozo cuadrado [Tapia, 1994., Kanchanakpan et al., 1986].

III.3.3 YUKAWA

Aunque existe evidencia de que este potencial se ha utilizado desde el siglo pasado [Rowlinson, 1989], esta función fue utilizada independientemente por Percus [1964] y van Kampen [1964], donde se le nombra por primera vez como el "potencial de Yukawa". Desde entonces este nombre se ha utilizado en artículos de mecánica estadística.

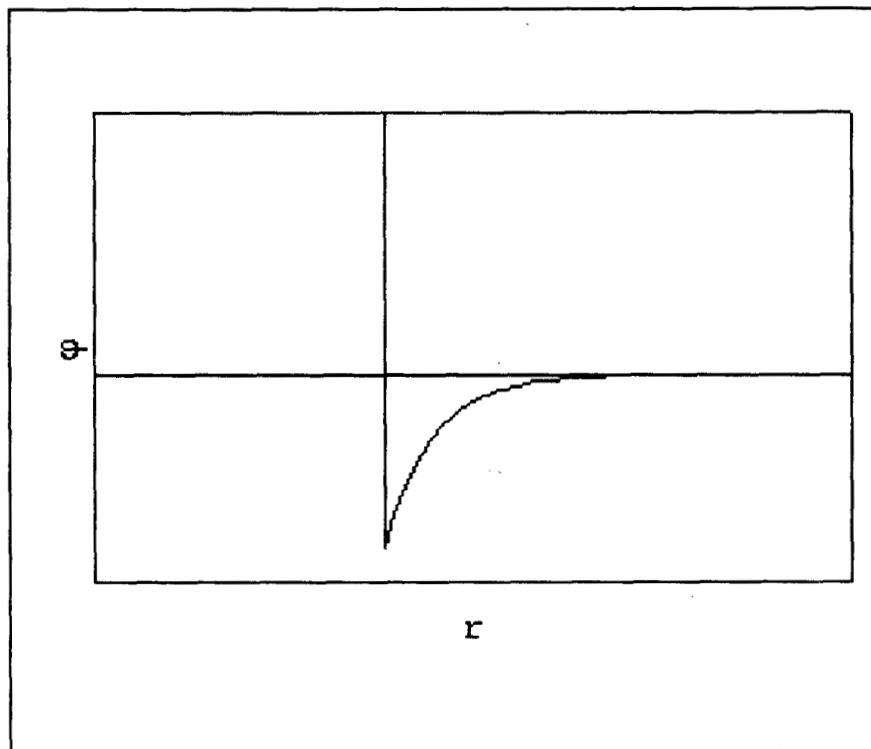


Figura 3.6. Esquema del modelo de Yukawa

El modelo de Yukawa se expresa como

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty & r < \sigma \\ \varphi(r) &= (\epsilon/r) e^{-2(r-\sigma)/\sigma} & r > \sigma \end{aligned}$$

Este potencial representa esferas duras de diámetro σ que se atraen una a otra de acuerdo a una ley exponencial de potencia inversa. Este es un modelo lo bastante realista y razonablemente fácil de manejar.

El uso del potencial de Yukawa ha llegado a generalizarse desde que Sullivan [1979, 1981] mostró que los trabajos de van Kampen y Percus en sistemas no homogéneos de van der Waals pueden ampliarse a fluidos cercanos a paredes. Una línea diferente de investigación fue abierta por un artículo de Waisman [1973], quien buscó mejorar la aproximación esférica promedio de Lebowitz y Percus [1966].

Una extensión interesante de los trabajos que se han realizado hasta la fecha muestra que seleccionar apropiadamente un par de potenciales de Yukawa puede mimetizar sorprendentemente bien un potencial de Lennard-Jones [Rowlinson, 1989].

Las razones para estudiar el potencial de Yukawa a nivel microscópico son

i) Pueden hacerse simulaciones de Monte-Carlo confiables en la ausencia de fuerzas de largo alcance.

ii) La interacción Coulómbica puede recuperarse cuando $z \rightarrow 0$, así las simulaciones tienen significado para soluciones iónicas.

iii) El comportamiento de diferentes aproximaciones teóricas se altera cuando el rango de las fuerzas intermoleculares se acorta. Por ejemplo, en el caso de la teoría de aproximación esférica media, los resultados se deterioran cuando z se incrementa, es decir, cuando el rango de interacción se acorta [Lee, 1988].

Larsen y Rodge [1980] llevaron a cabo simulaciones de Monte-Carlo para el potencial de Yukawa para intentar encontrar un principio de estados correspondientes entre el caso de Yukawa y el caso Coulómbico apantallado sin llegar al límite $z = 0$.

Este modelo de potencial tiene tres parámetros ajustables. Existe un creciente interés en él debido a la capacidad de representar la actividad de electrolitos fuertes, y la propiedad que tiene la ecuación de Ornstein-Zernike de resolverse analíticamente en la propiedad de aproximación esférica media [E. Waisman, 1973].

CAPITULO IV

DETERMINACION DE PARAMETROS

IV.1 MEDICIONES EXPERIMENTALES

La determinación experimental de propiedades termofísicas puede verse en principio como una tarea sencilla, donde se deben hacer mediciones de la propiedad en función de una o más variables. Sin embargo, una inspección un poco más detallada revela que existen varios problemas serios. Por ejemplo, una propiedad que se mida a presiones elevadas refleja una desviación del comportamiento ideal. Por tanto se necesita tener una seguridad y confiabilidad muy alta en las mediciones que se lleven a cabo de la propiedad.

En la actualidad para corroborar que los datos experimentales son los adecuados, se hacen análisis críticos de estas mediciones [Kestin et al., 1984], entre las cuales se encuentran:

- a) asegurarse de la confiabilidad de los datos, guiándose por un examen de la consistencia interna de análisis de error y reproducibilidad;
- b) el informe de la precisión y exactitud estimada por los autores;
- c) la comparación directa de resultados de laboratorios diferentes y de resultados obtenidos con diferentes métodos;
- d) una evaluación de la capacidad del método usado y de lo correcto de la teoría del instrumento; y
- e) un escrutinio de la consistencia entre la medición de diferentes propiedades impuestas por la teoría.

A los datos experimentales que cumplen con estas condiciones se les conoce como **datos primarios**.

IV.1.1 Segundo coeficiente virial

IV.1.1.a Métodos directos

Aunque existen distintos métodos experimentales para la determinación de segundo coeficiente virial, los más utilizados se basan en modificaciones del aparato clásico de Boyle. Para determinar el segundo coeficiente virial a bajas presiones se toman una serie de mediciones PV a una temperatura fija con la cual se puede obtener un valor para el segundo coeficiente virial a partir de la pendiente de la gráfica PV contra P o bien $1/V$. El aparato de Boyle utilizado en este caso tiene desventajas, su uso se limita a presiones bajas y moderadas

para que la altura de la columna de mercurio no presente ningún problema en el intervalo de temperatura en el que el mercurio es líquido y su presión de vapor es baja. En general, las mediciones con este tipo de aparato han sido restringidos principalmente a vapores orgánicos a temperatura ambiente. Las incertidumbres típicas con este aparato son de ± 50 a $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Entre las técnicas utilizadas para la determinación de propiedades termofísicas el método directo es muy utilizado [Maitland et al., 1984]. Para la determinación del segundo coeficiente virial se utiliza el método directo en el que se hacen mediciones absolutas de P, V, T y la cantidad de sustancia de la cual se determina la propiedad. Después se lleva a cabo un ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación de estado del virial, sobre estos resultados para obtener los valores del segundo coeficiente virial y las incertidumbres asociadas.

Se puede lograr mayor confiabilidad utilizando una variante del aparato de Boyle. En este diseño una cantidad dada de masa de gas se expande en varios volúmenes previamente calibrados y se mide la presión en cada punto.

Existe una forma alternativa de este aparato, apropiada para usarse a temperaturas bajas, por debajo del punto de congelamiento del mercurio. En este dispositivo, los volúmenes de expansión están contenidos en un termostato a temperatura ambiente y sólo el volumen del gas en el recipiente primario se mantiene a la temperatura de interés. La presencia de mercurio puede ser completamente eliminada por el uso de un vacío diferencial que aisle los manómetros del aparato. Para lograr resultados de alta confiabilidad es vital considerar los volúmenes muertos debido a conexiones, válvulas, etc. Cuando se hace esto, el aparato puede dar resultados con incertidumbres que pueden ser menores que $5 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

IV.1.1.b Métodos diferenciales

En los métodos que se mencionaron antes, la medición precisa de la presión es esencial. Las incertidumbres en el valor absoluto de la aceleración de la gravedad puede ser la fuente limitante de error en tales mediciones. Este problema puede ser eliminado por el uso de procedimientos diferenciales. En éstos, el comportamiento del gas bajo estudio se compara con el de otro gas (seleccionado usualmente porque tiene propiedades cercanas a la idealidad), que está sujeta a cambios PV muy similares a los que tiene el gas bajo estudio. La diferencia en presión resultante de cambios en volumen similares o alternativamente el pequeño cambio en

volumen adicional necesario para reestablecer la igualdad de presión siguiendo una gran expansión puede ser usada para dar una medida más o menos directa de la diferencia en la idealidad de los dos gases. Debe conocerse el segundo coeficiente virial del gas de referencia para determinar el valor absoluto del segundo coeficiente virial del gas bajo estudio. Estos métodos y pequeñas variantes de los mismos, han sido usados extensamente para obtener resultados de alta confiabilidad, usualmente a temperatura ambiente, dado que el mercurio es usado generalmente en tales diseños.

Un tipo alternativo de aparato diferencial usa dos recipientes similares que inicialmente se llenan para igualar la presión correspondiente a la temperatura ambiente, usando un gas de referencia en un recipiente y en el otro el gas bajo estudio. Las temperaturas de los recipientes se alteran y se determina el cambio de volumen en un recipiente, necesario para restablecer la igualdad en presiones entre los recipientes. Esto puede ser relacionado a la diferencia entre los cambios en el segundo coeficiente virial con la temperatura para los dos gases. Este método puede dar resultados de alta precisión si se tiene cuidado en la calibración adecuada de las presiones, este método se ha utilizado exitosamente en estudios de baja temperatura. Se han reportado frecuentemente incertidumbres de menos de $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

IV.1.1.c Adsorción de gas

En el estudio de interacciones intermoleculares es particularmente útil la medición de segundo coeficiente virial a temperaturas bajas, alrededor del punto normal de ebullición de la sustancia. Desafortunadamente bajo estas condiciones pueden surgir complicaciones serias como resultado de la adsorción de cantidades significativas de gas en las paredes del recipiente. Esto reduce la cantidad de sustancia presente en la fase gas y puede llevar a grandes errores en el segundo coeficiente virial calculado. Es muy deseable en tales mediciones intentar un estimado confiable de la magnitud de este efecto, que se puede lograr usando dos sistemas en los que la relación superficie/volumen sea muy diferente, y extrapolando los resultados al límite de área superficial cero. Este problema ha dado avances significativos en el estudio de la interacción entre gases y superficies determinando el segundo coeficiente virial apropiado para esta interacción.

IV.1.2 Viscosidad

La medición experimental de la viscosidad se ha llevado a cabo por lo menos desde hace setenta años, sin embargo sólo hace treinta años se tienen mediciones confiables de la viscosidad en intervalos amplios de temperatura. La razón principal de esto es que se tenían diseños poco adecuados de los aparatos de medición y un conocimiento inadecuado de la teoría que respaldara los métodos experimentales.

Para obtener resultados confiables de viscosidad de gases puros diluídos y mezclas de gases se utilizan dos técnicas experimentales. Smith et al., 1970 han empleado el método de viscosimetría de flujo en un capilar, donde se mide el tiempo que tarda en fluir un volumen conocido de gas de un recipiente cerrado, a través de un tubo de sección transversal pequeña, que puede relacionarse a la viscosidad del gas a la temperatura del tubo por la ecuación de Hagen-Poiseuille para flujo laminar.

El diseño cuidadoso de un viscosímetro capilar es esencial para obtener mediciones confiables. La densidad del gas en el viscosímetro debe controlarse de manera que no se presenten efectos de no idealidad. Como una consecuencia de esto puede presentarse deslizamiento del fluido con las paredes del conducto y por tanto las moléculas no tienen velocidad cero en este punto como se considera en el análisis continuo del flujo. Por tanto el viscosímetro se opera usualmente en un intervalo de densidad que cumple el compromiso entre dos efectos opuestos de la densidad del gas. El efecto de deslizamiento se elimina al utilizar los tiempos que le toma al fluido transportarse medidos en una serie de presiones y extrapolando los resultados a presión infinita donde los efectos de deslizamiento no se presentan.

Kestin et al., 1978, han empleado un viscosímetro de disco oscilante para la medición de viscosidad de 19 gases puros y sus mezclas en un intervalo de temperatura de 298-973 K. Una selección juiciosa de las características del sistema de suspensión permite mediciones absolutas de viscosidad con este método. Los resultados tienen un estimado de confiabilidad de ± 0.1 por ciento a temperatura ambiente llegando hasta ± 0.3 por ciento a 973 K.

Una forma de obtener información de las fuerzas intermoleculares consiste en suponer una forma algebraica de la dependencia entre las fuerzas intermoleculares con la separación intermolecular o modelo de potencial y calcular las propiedades físicas en bulto para el

material con la teoría molecular apropiada. Finalmente se comparan estos cálculos con los datos experimentales de la misma propiedad física. La concordancia entre los dos conjuntos de datos indica lo apropiado de la ley de fuerzas intermoleculares considerada. Este es el tipo de estudio que hacemos en este trabajo.

IV.1.3 Mediciones acústicas

Una de las técnicas modernas para la determinación de propiedades termofísicas de fluidos con mayor repunte en los últimos años son las mediciones acústicas.

Con la llegada de instrumentación moderna es posible ahora determinar con alta precisión la velocidad y absorción del sonido, a través de la dependencia de aquellas cantidades sobre variables como temperatura, presión y frecuencia para obtener una medida sensitiva de una o más propiedades del fluido

Recientemente Trusler y Ewing, han empleado un resonador esférico para medir la velocidad del sonido, con la cual han obtenido estimados de error para el segundo coeficiente virial que varían desde $\pm 0.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ cerca de la temperatura experimental más baja (80 K) hasta $0.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ cerca de la temperatura más alta (375 K).

La medición de propiedades de transporte tal como viscosidad y conductividad térmica se puede hacer por medio de métodos acústicos tal como lo indica la teoría, además de que estas técnicas son insensibles a efectos de deslizamiento y saltos de temperatura a bajas presiones. Así que la complicación de estimar o medir los coeficientes de salto que aparecen en la descripción usual de estos fenómenos, pueden evitarse en métodos que exploten la absorción del sonido en una superficie.

Las mediciones acústicas pueden dar precisiones típicas de 0.1 por ciento para viscosidad en gases y de 0.5 por ciento para la conductividad térmica en gases, esto está en concordancia con métodos convencionales para un intervalo de temperatura común.

Una ventaja que ofrecen las mediciones acústicas es de que se pueden hacer en fase gaseosa, líquida y sólida por lo que es promisorio su desarrollo y explotación en un futuro.

IV.2 POTENCIAL DE POZO CUADRADO

IV.2.a SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

Utilizando datos experimentales primarios definidos al inicio de este capítulo [Bousheri et al., 1987, Kestin et al., 1984, Haar y Gallager, 1978] del segundo coeficiente virial en un intervalo amplio de temperatura se hizo una optimización para encontrar los valores de los parámetros σ , ϵ/k y R del potencial de pozo cuadrado.

Si se escoge como $\phi(r)$ el potencial de pozo cuadrado, entonces el segundo coeficiente virial puede ser calculado analíticamente

$$B_i^{calc} = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 [1 + (R^3 - 1) (1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT_i}})] \quad (4.1)$$

Así, mediante un criterio de mínimos cuadrados, se buscaron los valores de los parámetros que hacen mínima la función

$$F = \sum_{i=1}^N (B_i^{exp} - B_i^{calc})^2 \quad (4.2)$$

el método de minimización utilizado fue el de Levenberg-Marquardt y para comprobación de resultados se utilizó el método de steepest-descent [Edgar y Himmelblau, 1989]. Más adelante, en el capítulo V se describen los resultados para las once moléculas estudiadas, las cuales las hemos clasificado en esféricas (gases nobles), lineales (N_2 , O_2 , CO_2), moléculas globulares o aproximadamente esféricas (CH_4 , NH_3) y moléculas aproximadamente lineales (C_2H_4 , C_2H_6).

IV.2.b VISCOSIDAD

Utilizando datos experimentales primarios de la viscosidad $\eta(T)$ [Bousheri et al., 1987, Kestin et al., 1984, Stephan y Lucas, 1979] y un esquema de optimización basado en el método de descenso acelerado [Edgar y Himmelblau, 1989], se determinaron los parámetros del potencial de pozo cuadrado [Holleran y Hulburt, 1951].

El objetivo consiste en hacer mínima la función definida por el criterio de mínimos cuadrados

$$F = \sum_{i=1}^N (r_{oi}^* - R_{oi}^*)^2 \quad (4.3)$$

en donde R_{oi}^* definida en la ec. 2.31, depende de la viscosidad experimental

$$R_{oi}^* = \frac{5}{16} \frac{\left(\frac{mkT_i}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}}{\eta_i \sigma^2} \quad (4.4)$$

La cantidad r_{oi}^* requiere el cálculo de las integrales $\Omega^{(2,2)*}$, pues

$$r_{oi}^* = \Omega^{(2,2)*}(T_i^*) \quad (4.5)$$

en donde la temperatura reducida T_i^* está definida como

$$T_i^* = \frac{kT_i}{\epsilon} \quad (4.6)$$

Las integrales en la ec. 4.5 se pueden calcular analíticamente (ver el apéndice A) aunque esto es muy engorroso, en lugar de eso se utiliza un método numérico apropiado para resolver las integrales.

A continuación describiremos el método utilizado para la determinación de la R , σ y ε/k .

ALGORITMO

1. Escoger un valor del inverso del alcance del potencial $d = 1/R$ y de σ .
2. Utilizar este valor de " σ " y el conjunto de valores η_{exp} en función de T para calcular $R_{oi}^{*2}(T^*)$ de la ecuación 4.4.
3. Con el valor de " d " utilizar los valores tabulados de r_{oi}^{*2} de la ec. 4.5 en función de T^* para el modelo de potencial elegido.
4. Utilizar el método de minimización de descenso acelerado o paso descendente descrito en el apéndice D (steepest descent) para encontrar el valor de ε/k que hace mínima la ecuación 4.3, para los valores de " d " y de σ escogidos.
5. Escoger otro valor de " d " y de σ , y para cada valor obtener el valor correspondiente de ε/k . Es decir, se repiten los pasos 1 a 4.
6. Finalmente, con el conjunto de valores de " d ", σ y ε/k , aplicar de nueva cuenta el método de minimización antes señalado para encontrar los valores óptimos de " d ", σ y ε/k .

Una forma de ilustrar el método utilizado para encontrar los parámetros del potencial de pozo cuadrado se muestra en la Fig. 4.1, donde se observa la función a minimizar contra los parámetros ϵ/k y σ para un valor fijo de $d = 1/R$.

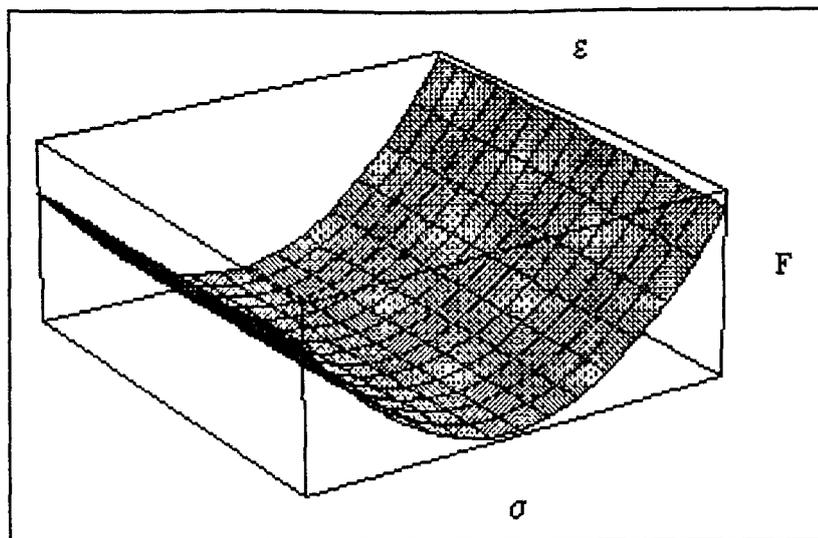


Figura 4.1 Representación de la función a minimizar en términos de ϵ/k y de σ .

Otra gráfica donde se representa la función a minimizar contra el parámetro σ , con ϵ/k y $d = 1/R$ fijos se muestra en la Fig. 4.2.

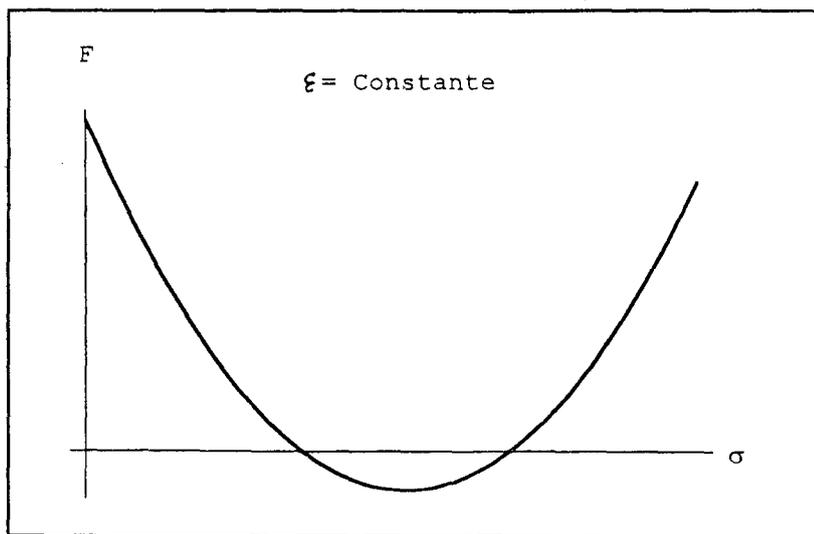


Figura 4.2 Representación de la función a minimizar contra σ .

Otra gráfica donde se representa la función a minimizar contra el parámetro ε , con σ y $d = 1/R$ fijos se muestra en la Fig. 4.3.

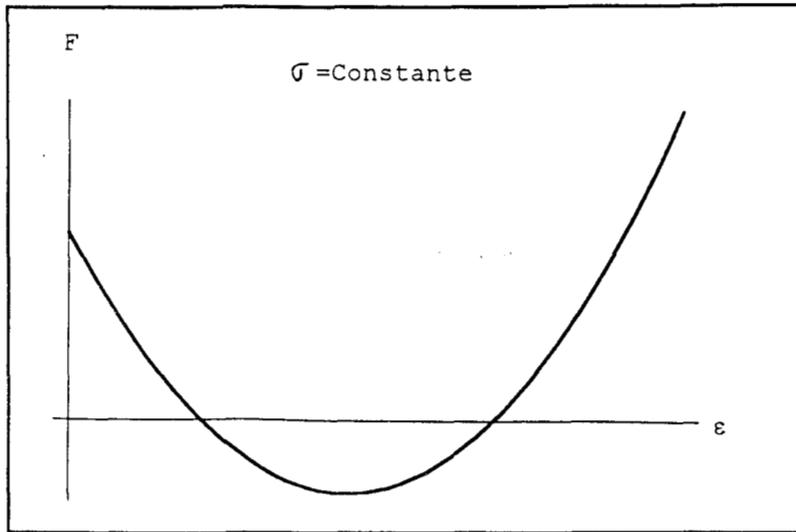


Figura 4.3 Representación de la función a minimizar contra ε .

IV.3 POTENCIAL DE YUKAWA

IV.3.1 SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

Se utilizaron datos experimentales primarios [Bousheri et al., 1987, Kestin et al., 1984, Haar y Gallager, 1978] del segundo coeficiente virial $B(T)$ en un intervalo amplio de temperatura, con lo cual se hizo una optimización utilizando el método de Levenberg-Marquardt descrito en el apéndice E, para encontrar los valores de los parámetros σ , ϵ/k y z del potencial de Yukawa [Edgar y Himmelblau, 1989]. Cuando se escoge como $\phi(r)$ el modelo de Yukawa, el segundo coeficiente virial puede escribirse como

$$B(T) = 2\pi N \int_0^{\sigma} r^2 dr - 2\pi N \int_{\sigma}^{\infty} \beta \epsilon e^{-z(r-\sigma)} r dr \quad (4.7)$$

después de hacer un desarrollo en series de Taylor truncado a cuarto orden (Apéndice C) se puede escribir que

$$B(T) = 2\pi N \sigma^3 \left[\frac{1}{3} + \frac{\beta \epsilon}{z \sigma^2} + \frac{\beta \epsilon}{z^2 \sigma^3} - \frac{(\beta \epsilon)^2}{4 z \sigma^3} + \frac{(\beta \epsilon)^3 e^{3z\sigma}}{6 \sigma^4} \right]. \quad (4.8)$$

La ecuación anterior simplifica la evaluación de las integrales, ya que de otra forma se complica la evaluación numérica de las integrales.

De este modo, mediante un criterio de mínimos cuadrados se buscaron los valores de los parámetros que hacen mínima la función

$$F = \sum_{i=1}^N (B_i^{\text{exp}} - B_i^{\text{calc}})^2 \quad (4.9)$$

el método de minimización utilizado fue el de Levenberg-Marquardt y se comprobaron los resultados con el método de steepest-descent [Edgar y Himmelblau, 1989]. En el capítulo V se describen los resultados para las once moléculas estudiadas, las cuales las hemos clasificado en esféricas (gases nobles), lineales (N_2 , O_2 , CO_2), moléculas aproximadamente esféricas (CH_4 , NH_3) y moléculas aproximadamente lineales (C_2H_4 , C_2H_6).

Hace falta hacer después una comparación de resultados entre las ecuaciones (4.8) y la expresión (4.7) sin desarrollar.

CAPITULO V

RESULTADOS

Con el fin de evaluar la validez de utilizar el potencial de pozo cuadrado (PPC) y el potencial de Yukawa (PDY) para representar a la interacción molecular de algunos fluidos, se comparan los datos experimentales del segundo coeficiente virial con los que se encuentran al sustituir los valores de los parámetros de los potenciales estudiados en las ecuaciones correspondientes. Lo mismo se hace para la viscosidad, pero sólo para el PPC. Una forma de corroborar la validez de utilizar los potenciales es la desviación cuadrática media porcentual definida por

$$rms = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N \left[\frac{W_i - W_i^*}{W_i} \right]^2 \right)^{\frac{1}{2}} 100 \quad (5.1)$$

donde N es el número de puntos experimentales, W_i son los valores experimentales y W_i^* son los valores calculados. Se ha dividido el análisis en moléculas esféricas (gases nobles), moléculas de forma lineal (N_2 , O_2 , CO_2), moléculas globulares o aproximadamente esféricas (CH_4 , NH_3) y moléculas aproximadamente lineales (C_2H_4 , C_2H_6).

V.1. MOLECULAS ESFERICAS

En esta sección se muestran algunas figuras para cuatro gases nobles: argón, kriptón, neón y xenón, en éstas se comparan los datos experimentales [Kestin et al., 1984] con los resultados obtenidos a partir de los valores de los parámetros del PPC obtenidos con la minimización descrita en las secciones IV.2.1 y IV.3.1 respectivamente. Los valores de R, σ y ϵ/k del PPC obtenidos para varias moléculas aparecen en la tabla 5.1. En esa misma tabla aparecen los valores de la desviación cuadrática media porcentual. Los valores de la desviación cuadrática media en el segundo coeficiente virial, rms, van desde el 5.48% para el xenón al 1.29% para el neón. Para el PDY, los valores de z, σ y ϵ/k obtenidos para esas cuatro moléculas se reportan en la tabla 5.2, donde se puede observar que existen diferencias pronunciadas en la capacidad de representación de la propiedad estudiada entre el PPC y el PDY. Hay sustancias para las que la representación de la propiedad con el PDY no es adecuada, esto se puede apreciar en la rms de 10.23% del xenón y de 5.04% para el kriptón, que comparadas con las rms para el argón y el neón (menores del 1%) resultan muy grandes.

V.1.1. ARGON

Debido a sus importantes atributos de simetría esférica, comportamiento clásico (en el sentido de que sólo se le deben hacer pequeñas correcciones cuánticas) y de estar comúnmente disponible, el argón ha sido estudiado ampliamente por investigadores en el área de interacciones moleculares. En los primeros años del siglo XX se pudieron establecer parámetros razonablemente consistentes al ajustar datos experimentales al potencial de Lennard-Jones, este es uno de los primeros intentos exitosos para establecer una función a un potencial de interacción. Varios investigadores han estudiado el potencial de interacción del argón [Hirschfelder et al., 1954, Sherwood y Prausnitz, 1964, Hanley, 1966, Maitland et al., 1984]. Los estudios se han centrado en peculiaridades del potencial y no se discutirán aquí, las referencias antes mencionadas tratan en profundidad este tema. En la actualidad se han compilado una gran cantidad de mediciones experimentales que cumplen con varios criterios que garantizan la calidad en las mediciones hechas [Kestin et al., 1984]. En la Fig. 5.1 se muestra el esquema del PPC y PDY derivados de datos de segundo coeficiente virial, donde se aprecian las características de cada potencial, asimismo se muestra el esquema del PPC derivado de datos de viscosidad, donde se aprecian las características del potencial.

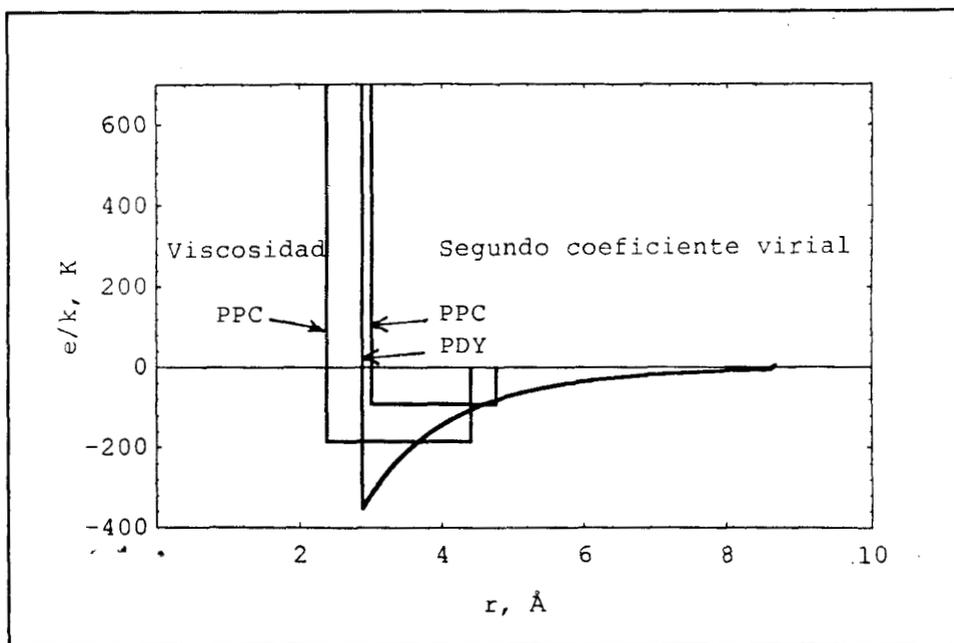


Figura 5.1.- Esquema de los potenciales de pozo cuadrado y de Yukawa para el argón, derivado de datos experimentales de segundo coeficiente virial, asimismo se muestra el potencial de pozo cuadrado derivado de datos experimentales de viscosidad.

V.1.1.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

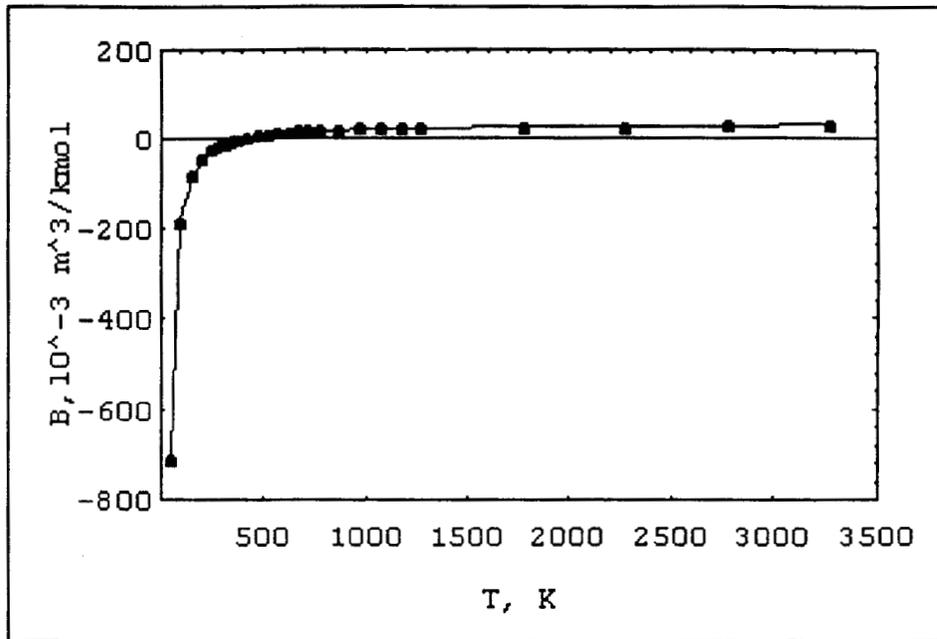


Figura 5.2.- Segundo coeficiente virial del argón calculado para el modelo de PPC. La línea continúa representa a la función $B(T)$ obtenida mediante el proceso de ajuste y los puntos son los valores experimentales.

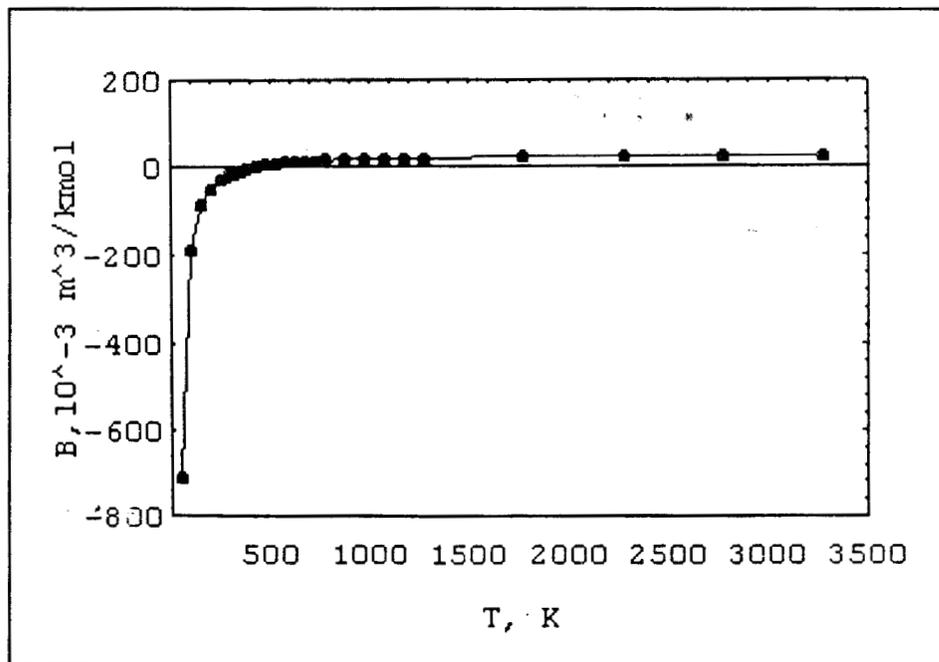


Figura 5.3.- Segundo coeficiente virial del argón calculado para el modelo de PDY.

La línea continúa representa a la función $B(T)$ obtenida mediante el proceso de ajuste y los puntos son los valores experimentales.

V.1.1.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.4 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del argón. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en la sección IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

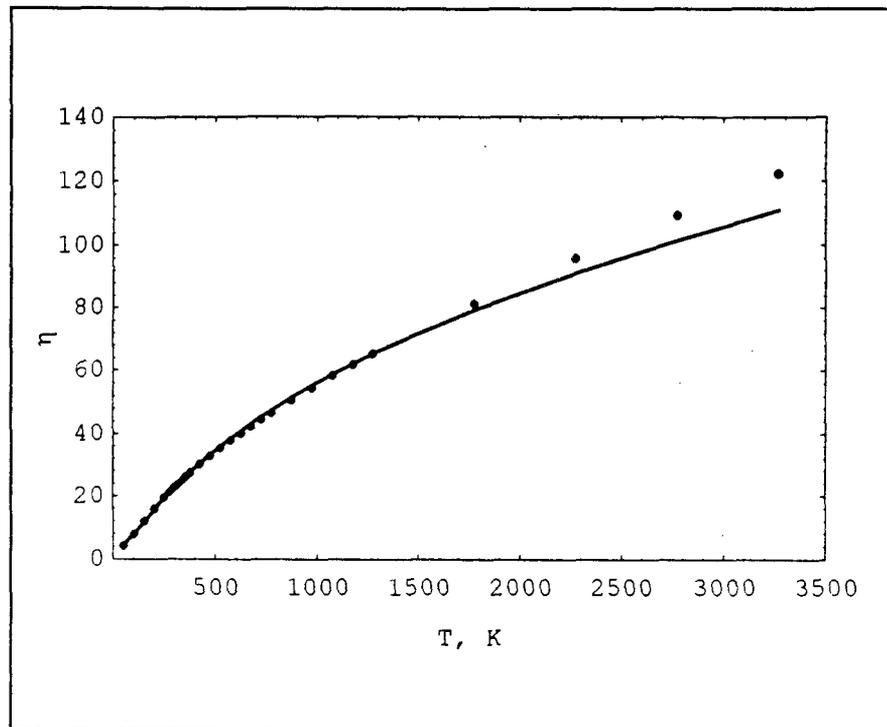


Figura 5.4.- Viscosidad del argón calculado para el modelo del PPC.

La línea continúa representa a la función $\eta(T)$ obtenida mediante el proceso de ajuste y los puntos son los valores experimentales.

V.1.2. KRIPTON

El estudio de la interacción entre átomos de kriptón se inició al mismo tiempo que el argón, por sus características similares. Se ha llegado a establecer una buena representación de la interacción entre átomos de kriptón en base a distintas funciones que representan la interacción. Los estudios utilizan datos de segundo coeficiente virial, propiedades de transporte y espectroscópicos. Sin embargo, queda por conocer aún más acerca del potencial para lograr un mejor entendimiento de él.

En la Fig. 5.5 y 5.6 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de segundo coeficiente virial del kriptón. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC y PDY. En las tablas 5.1 y 5.2 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de segundo coeficiente virial que resultan de la minimización descrita en las secciones IV.2.1 y IV.3.1, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

V.1.2.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

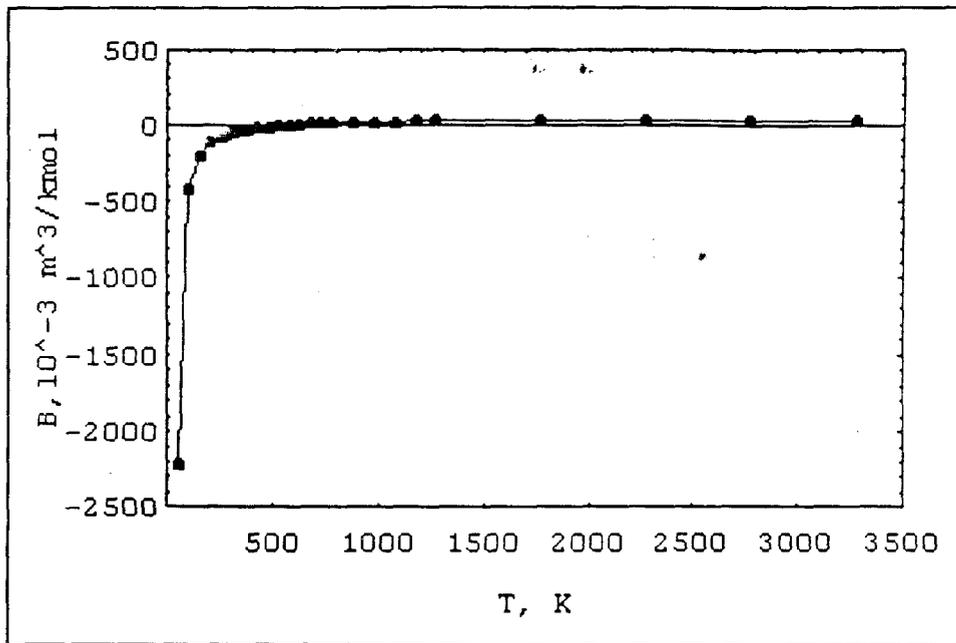


Figura 5.5.- Segundo coeficiente virial del kriptón calculado para el modelo de PPC. La simbología es similar a la de la figura 5.2.

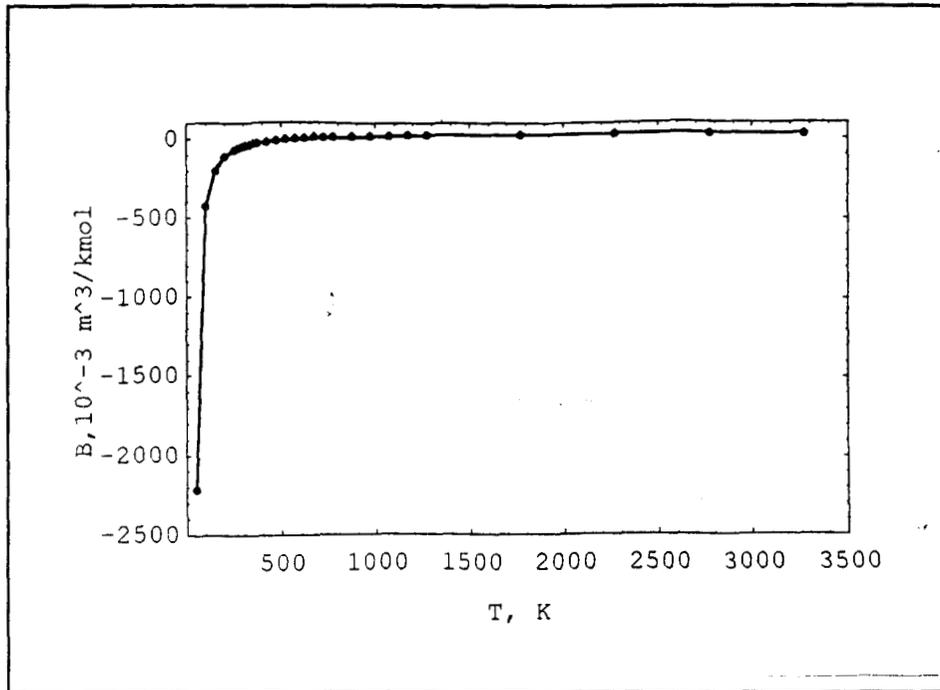


Figura 5.6.- Segundo coeficiente virial del kriptón calculado para el modelo de PDY. La simbología es similar a la de la figura 5.3.

V.1.2.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.7 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del kriptón. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

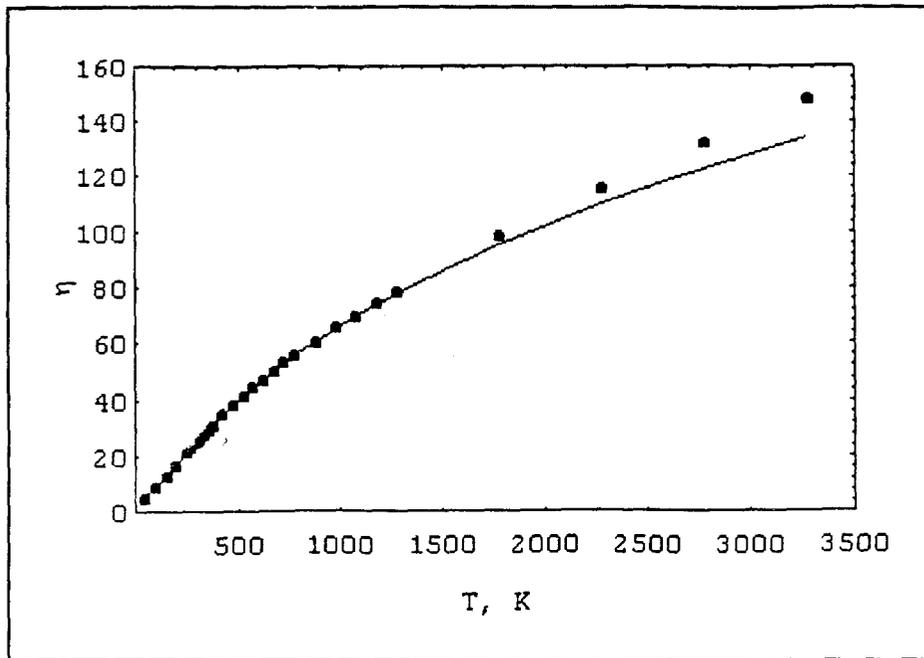


Figura 5.7.- Viscosidad del kriptón calculado para el modelo de PPC.

La línea continúa representa a la función $\eta(T)$ obtenida mediante el proceso de ajuste y los puntos son los valores experimentales.

V.1.3. NEON

La función del potencial del neón ha sido estudiado por una cantidad importante de investigadores, cuyos resultados han sido controversiales en el sentido que se han propuesto varias funciones del potencial derivadas de diferentes propiedades físicas, entre las que se encuentran datos de estado sólido, espectroscópicos, dispersiones de baja energía, segundo coeficiente virial, viscosidad y en general propiedades de transporte. Sin embargo, conforme se requiere una precisión mayor en la representación del potencial, la función se vuelve más compleja. En la Fig. 5.8 y 5.9 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de segundo coeficiente virial del neón. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC y PDY. En las tablas 5.1 y 5.2 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de segundo coeficiente virial que resultan de la minimización descrita en el capítulo IV.2.1 y IV.3.1, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

V.1.3.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

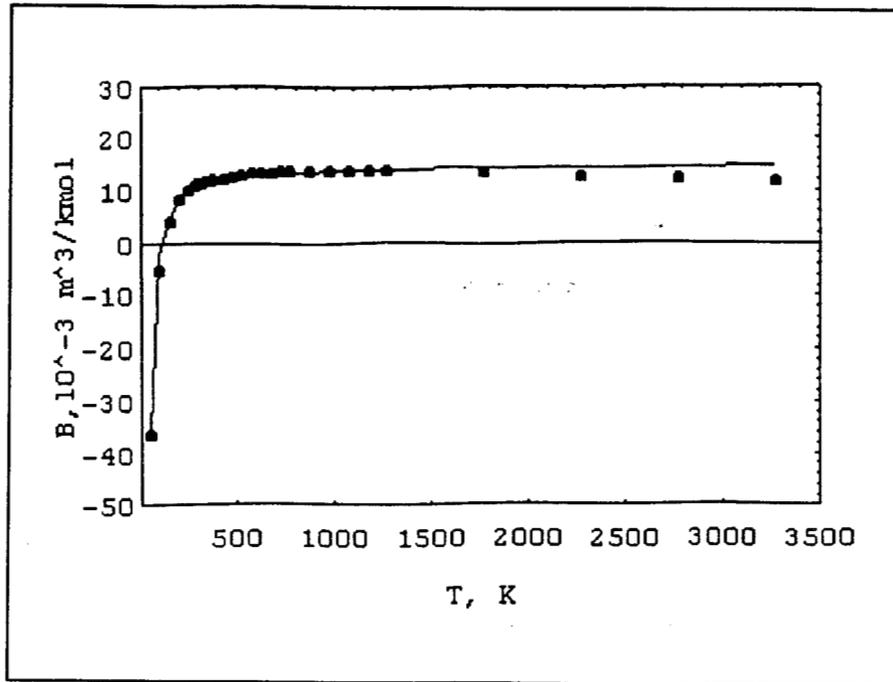


Figura 5.8.- Segundo coeficiente virial del neón calculado para el modelo de PPC.
La simbología es similar a la de la figura 5.2.

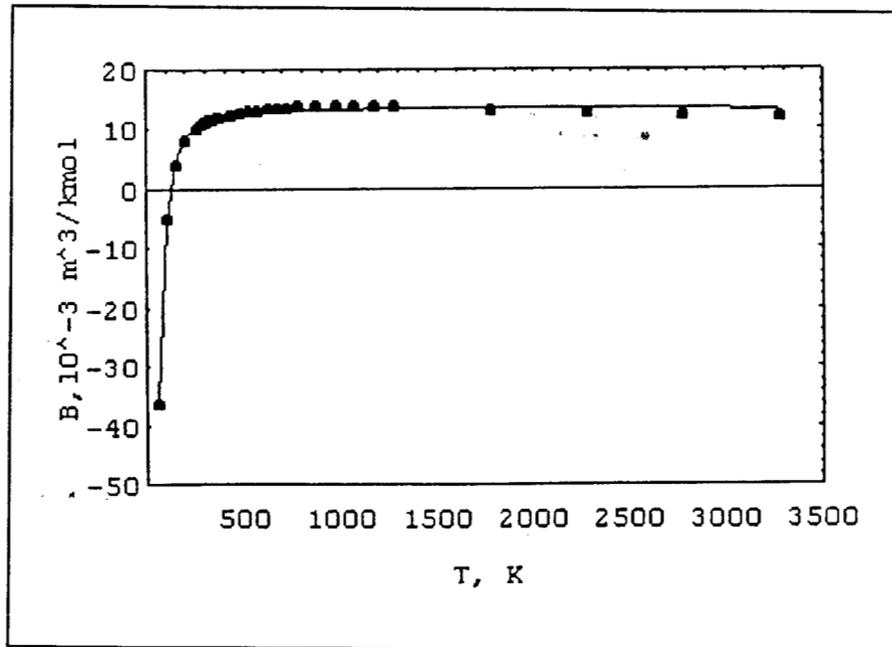


Figura 5.9.- Segundo coeficiente virial del neón calculado para el modelo de PDY.
La simbología es similar a la de la figura 5.3.

V.1.3.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.10 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del neón. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

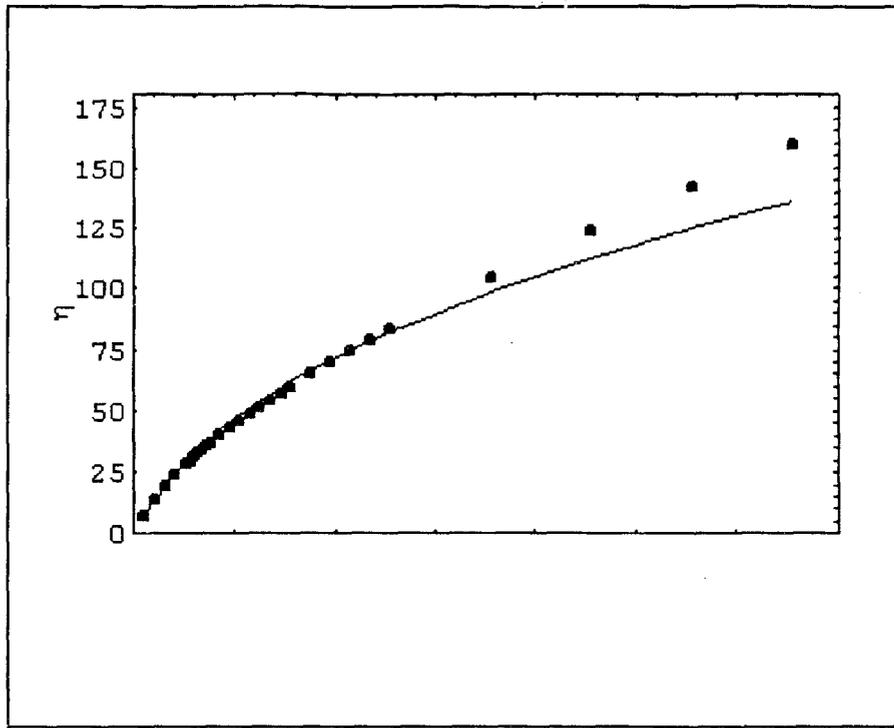


Figura 5.10.- Viscosidad del neón calculado para el modelo de PPC.

La línea continúa representa a la función $\eta(T)$ obtenida mediante el proceso de ajuste y los puntos son los valores experimentales.

V.1.4. XENON

De los cuatro gases nobles estudiados, la función del potencial de interacción del xenón no se ha llegado a entender adecuadamente, esto se debe al hecho que no se ha estudiado tan ampliamente como los tres gases anteriormente mencionados. Particularmente Barker et al., 1976., han estudiado la función del potencial de interacción del xenón en base al análisis de un amplio rango de propiedades de dispersión y termofísicas. Existen discrepancias marcadas entre la predicción de este potencial y datos de estado sólido, que pueden eliminarse adicionando más términos a la función. Los resultados de la aplicación de esta función a propiedades en bulto no se ha reportado.

En la Fig. 5.11 y 5.12 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de segundo coeficiente virial del xenón. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC y PDY. En las tablas 5.1 y 5.2 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de segundo coeficiente virial que resultan de la minimización descrita en el capítulo IV.2.1 y IV.3.1, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

V.1.4.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

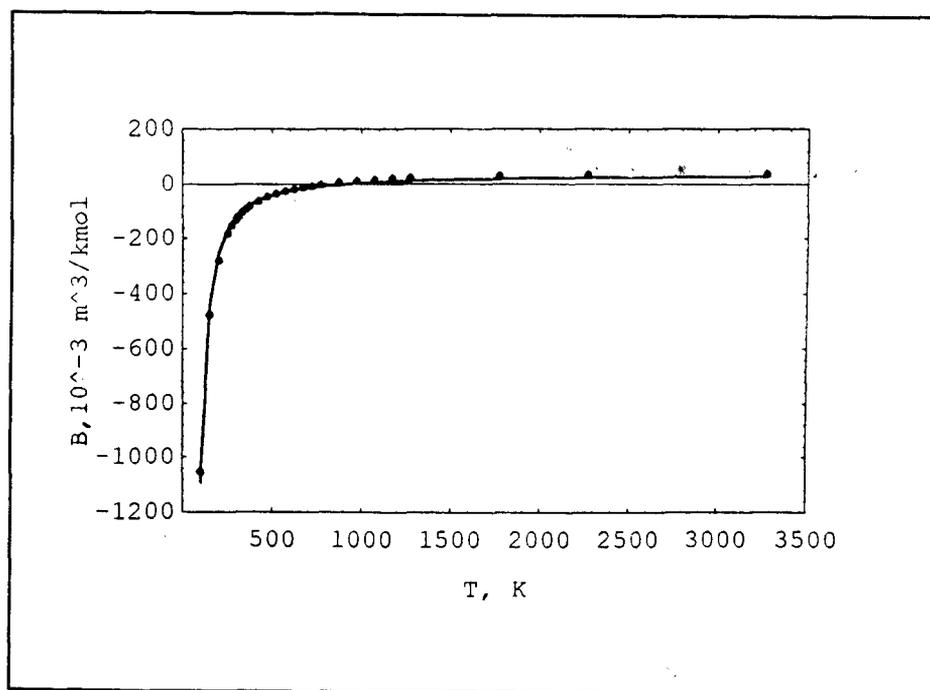


Figura 5.11.- Segundo coeficiente virial del xenón calculado para el modelo de PPC.

La simbología es similar a la de la Fig. 5.2.

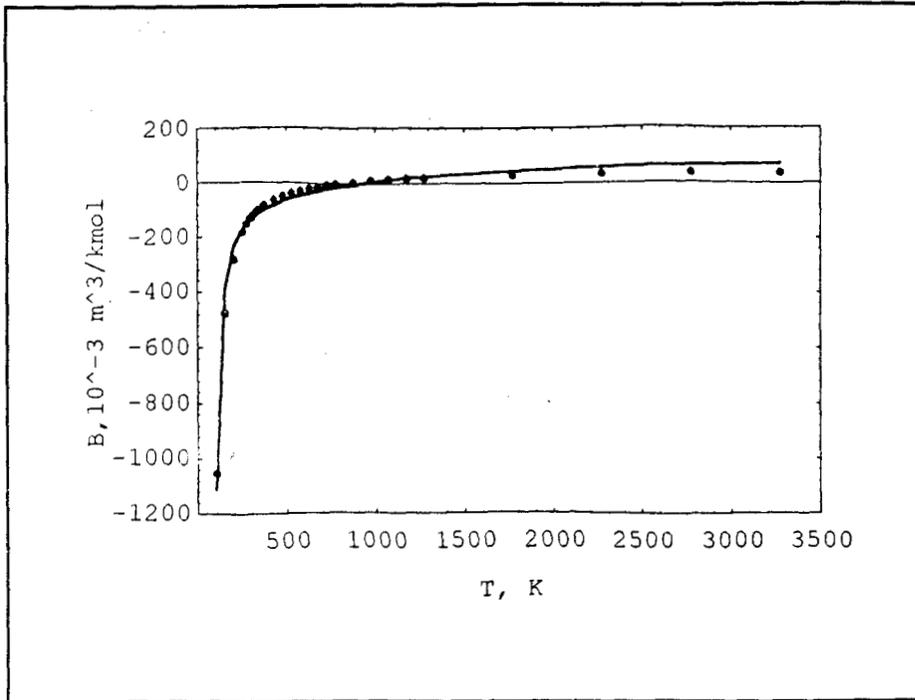


Figura 5.12.- Segundo coeficiente virial del xenón calculado para el modelo de PDY. La simbología es similar a la de la figura 5.3.

V.1.4.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.13 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del xenón. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

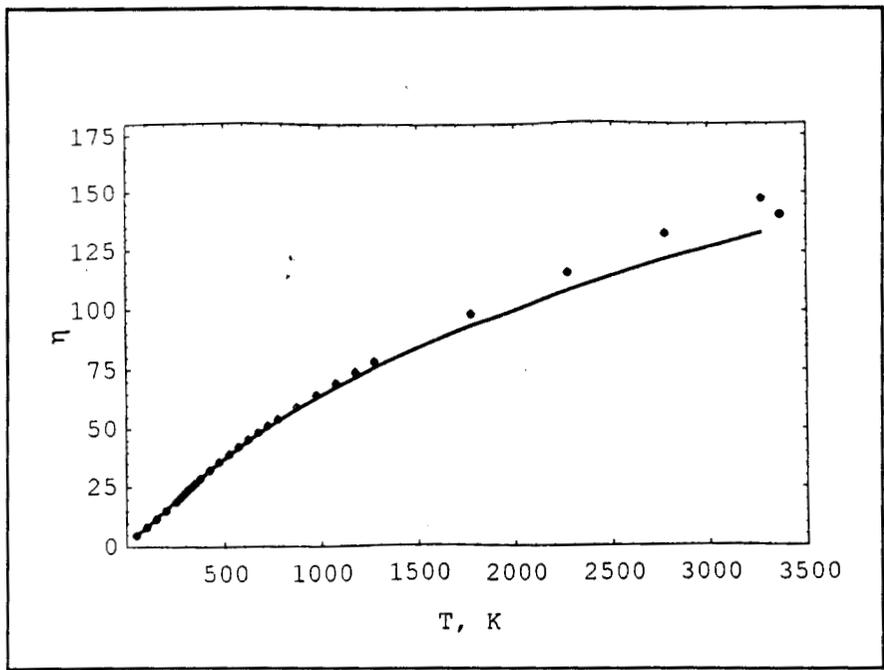


Figura 5.13.- Viscosidad del xenón calculado para el modelo de PPC.

La simbología es similar a la de la Fig. 5.10.

La función de energía potencial intermolecular es uno de los conceptos más poderosos de la Fisicoquímica. En principio, el comportamiento de los sistemas moleculares se define implícitamente por estas funciones. Las funciones del potencial son una manera de representar una gran cantidad de información en forma muy compacta, esta característica la hace atractiva para su uso en ingeniería.

Una discusión detallada de las funciones de potenciales de interacción entre los gases nobles puede hallarse en el libro *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, Maitland et al., 1984, Clarendon Press, Oxford.

Si se comparan los parámetros del potencial determinados por datos experimentales de viscosidad contra los de segundo coeficiente virial, pueden distinguirse diferencias, éstas se deben a que la viscosidad enfatiza la parte repulsiva del modelo del potencial a una extensión mayor que la que provee el segundo coeficiente virial y a que el modelo de potencial no es totalmente apropiado. Puede observarse también que la representación de la viscosidad tiene menor error que la obtenida para el segundo coeficiente virial. Se observa que la determinación de $B(T)$ es muy aceptable y permite representar la interacción de los gases nobles analizados.

Tabla 5.1

Molécula	B	σ (Å)	ϵ/k (K)	rms %	Int. (K)	Ref
Argón	1.75	3.0	89.83	5.14	50/3273	23
Kriptón	1.70	3.2	134.46	2.75	50/3273	23
Neón	1.29	2.27	69.25	1.29	50/3273	23
Xenón	1.69	3.16	212.97	5.48	100/3273	23
Nitrógeno	1.46	3.14	122.53	5.14	100/3273	5
Oxígeno	1.43	2.95	161.28	1.13	150/3273	5
Metano	1.48	3.25	187.27	1.27	200/3273	5
Dióxido Carbono	1.36	3.27	368.19	4.02	250/3273	5
Amoniaco	1.28	2.65	725.27	0.78	200/700	12
Etano	1.563	4.04	226.91	0.88	250/2273	5
Etileno	1.522	3.71	241.46	3.61	250/2273	5

Parámetros del PPC determinados de datos experimentales de segundo coeficiente virial.

En la tabla 5.1 se puede apreciar que la expresión de la mecánica estadística para el segundo coeficiente virial es apropiada para correlacionar datos usando el modelo de potencial de pozo cuadrado. Puede observarse también que la representación de la propiedad es bastante buena como lo muestra la desviación cuadrática media, una característica importante de la tabla es la comparación que se hace entre las moléculas esféricas, globulares o aproximadamente esféricas, lineales y aproximadamente lineales que permiten apreciar que el modelo de potencial utilizado es apropiado para representar en un intervalo amplio de temperatura a una gran cantidad de moléculas, hay que resaltar que entre éstas hay moléculas polares como el dióxido de carbono y el amoniaco y aún así la representación de la propiedad es muy aceptable.

Tabla 5.2

Molécula	z_0	σ (Å)	ϵ/k (K)	rms %	Int. (K)	Ref.
Argón	1.49	2.87	316.33	0.83	50/3273	23
Kriptón	0.47	3.22	38.13	5.04	50/3273	23
Neón	5.86	2.18	880.41	0.42	50/3273	23
Xenón	1.69	4.34	683.63	10.23	100/3273	23
Nitrógeno	3.38	2.98	1282.5	6.90	100/3273	5
Oxígeno	15.62	2.77	580.43	0.73	150/3273	5
Metano	5.15	3.06	660.30	0.68	200/3273	5
Dióxido Carbono	20.36	3.12	1790.45	0.28	250/3273	5
Amoniacó	0.56	4.04	381.21	0.43	200/700	12
Etano	9.00	3.74	853.62	0.38	250/2273	5
Etileno	16.93	3.45	2413.04	0.40	250/2273	5

Parámetros del PDY determinados de datos de segundo coeficiente virial.

En la tabla 5.2 se puede apreciar que la expresión de la mecánica estadística para el segundo coeficiente virial es apropiada para correlacionar datos usando el modelo de potencial de Yukawa con los parámetros del potencial que aparecen en las tres primeras columnas, puede observarse también que la representación de la propiedad es bastante buena como lo muestra la desviación cuadrática media, una característica importante de la tabla es la comparación que se hace entre las moléculas esféricas, globulares o aproximadamente esféricas, lineales y aproximadamente lineales que permiten apreciar que el modelo de potencial utilizado es apropiado para representar en un intervalo amplio de temperatura a una gran cantidad de moléculas, debe notarse que entre éstas hay moléculas polares como el dióxido de carbono y el amoniacó y aún así la representación de la propiedad es muy aceptable.

Tabla 5.3

Molécula	R	σ (Å)	ϵ/k (K)	rms %	Int. (K)	Ref.
Argón	2.03	2.37	183.89	0.263	50/3273	23
Kriptón	2.05	2.59	225.29	0.255	50/3273	23
Neón	1.67	1.81	139.15	0.498	50/3273	23
Xenón	2.01	2.91	273.04	0.328	100/3273	23
Nitrógeno	1.80	2.50	192.18	0.359	100/3273	5
Oxígeno	1.71	2.34	248.66	0.231	150/3273	5
Metano	1.77	2.58	293.81	0.656	200/3273	5
Dióxido Carbono	1.91	2.67	345.98	0.111	250/3273	5
Amoniaco	2.30	2.07	539.18	0.054	310/900	35
Etano	1.94	3.12	315.85	0.070	250/2273	5
Etileno	1.95	2.91	318.06	0.071	250/2273	5

Parámetros del PPC determinados de datos experimentales de viscosidad

En la tabla 5.3 se puede apreciar que la expresión de la teoría cinética de gases para la viscosidad es apropiada para correlacionar datos usando el modelo de potencial de pozo cuadrado, puede observarse también que la representación de la propiedad es excelente como lo muestra la desviación cuadrática media que es inferior al 1% en todos los casos, una característica importante de la tabla es la comparación que se hace entre las moléculas esféricas, globulares o aproximadamente esféricas, lineales y aproximadamente lineales que permiten apreciar que el modelo de potencial utilizado es apropiado para representar en un intervalo amplio de temperatura a una gran cantidad de moléculas, hay que resaltar que entre éstas hay moléculas polares como el dióxido de carbono y el amoniaco y aún así la representación de la propiedad es excelente.

V.2 MOLECULAS LINEALES

En esta sección se muestran algunas figuras para moléculas lineales: nitrógeno, oxígeno y dióxido de carbono, en éstas se comparan los datos experimentales [Bousheri et al., 1987] contra los resultados obtenidos a partir de los valores de los parámetros de PPC obtenidos con la minimización descrita en las secciones IV.2.1 y IV.3.1 respectivamente. Los valores de R , σ y ϵ/k del PPC obtenidos para esas moléculas aparecen en la tabla 5.1. Los valores de la desviación cuadrática media en el segundo coeficiente virial, rms, para el oxígeno es inferior al 2%, para el nitrógeno, la rms es de 5.14 % y para el dióxido de carbono de 4.02%. En esa misma tabla aparecen los valores de la desviación cuadrática media porcentual. Para el PDY, los valores de z , σ y ϵ/k obtenidos para esas tres moléculas se reportan en la tabla 5.2, allí mismo se puede observar que la rms para el oxígeno y el dióxido de carbono son menores del 1%, mientras que la rms del nitrógeno es cercano a 7%. En las Figs. 5.16, 5.19 y 5.22 se resumen los resultados obtenidos de datos de viscosidad de las mismas moléculas lineales. En ellas se muestran los datos experimentales y los datos obtenidos al utilizar como modelo de potencial al PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en la sección IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

V.2.1 NITROGENO

La función del potencial de interacción del nitrógeno ha sido objeto de numerosas investigaciones. Las investigaciones comprenden entre otros, estudios mecánico cuánticos detallados de una gran cantidad de interacciones y su anisotropía. La anisotropía de esta molécula es mayor que la del hidrógeno y la importancia de utilizar una representación confiable de la dependencia de la orientación de la energía de dispersión en el cálculo del segundo coeficiente virial se ha enfatizado.

Childs y Hanley, 1966, han estudiado al nitrógeno por medio de teoría cinética para la viscosidad y la conductividad térmica. Las funciones estudiadas son Lennard-Jones, Kihara, Exp 6 y Morse, el método que se estudia indica la selección de una función del potencial y sus parámetros para relacionar la teoría con datos experimentales.

No obstante los numerosos estudios que se han hecho sobre el nitrógeno, no existe una representación segura y confiable del potencial y se han propuesto numerosos modelos.

V.2.1.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

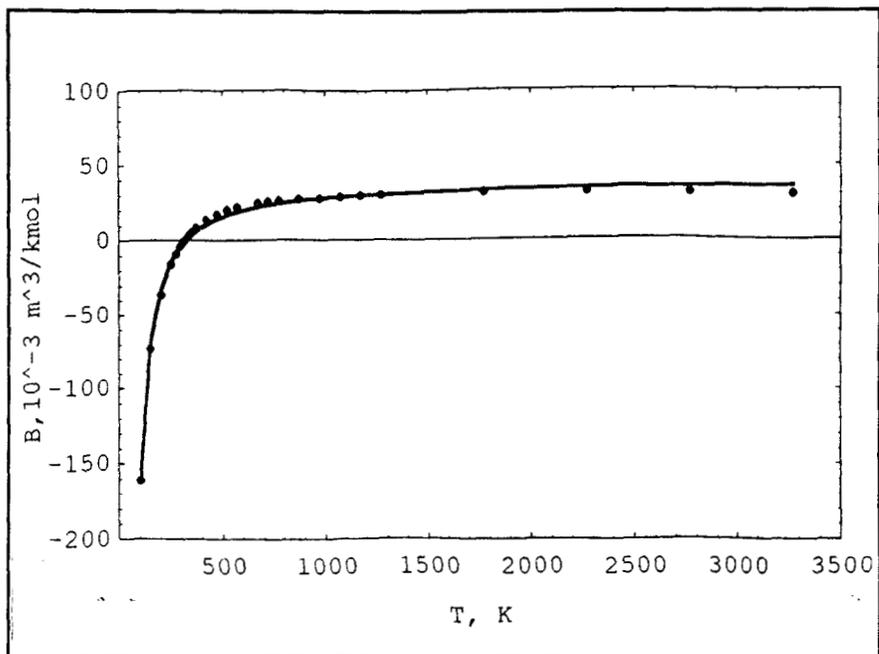


Figura 5.14.- Segundo coeficiente virial del nitrógeno calculado para el modelo de PPC.

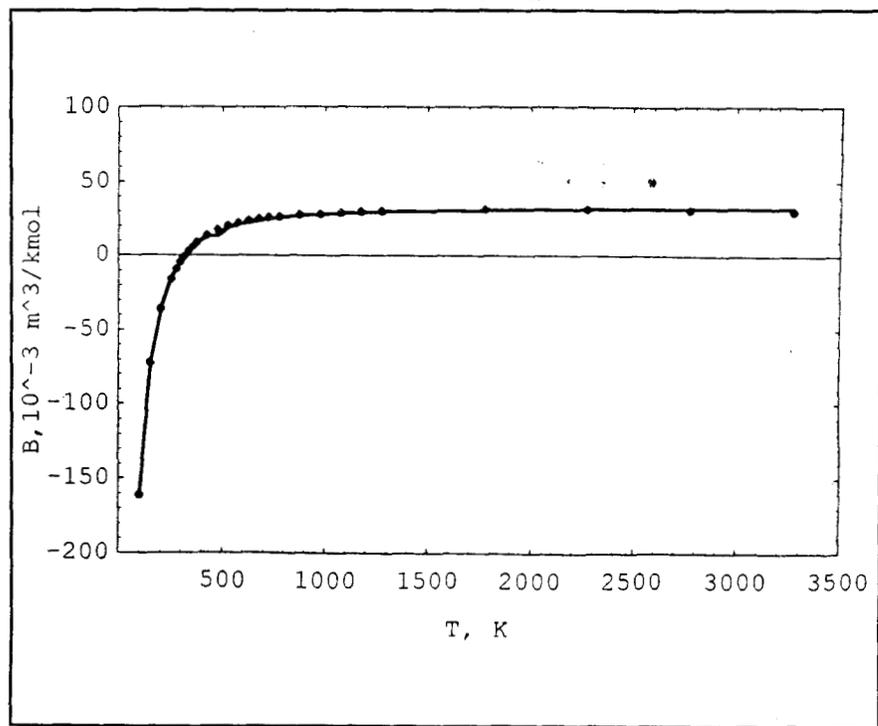


Figura 5.15.- Segundo coeficiente virial del nitrógeno calculado para el modelo de PDY.

V.2.1.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.16 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del nitrógeno. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

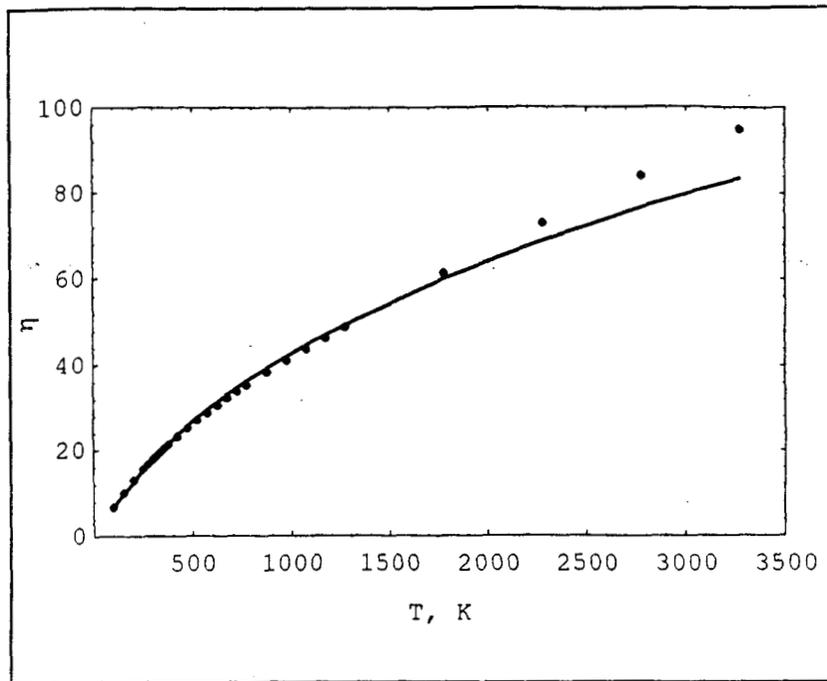


Figura 5.16.- Viscosidad del nitrógeno calculado para el modelo de PPC.

V.2.2 OXIGENO

La función del potencial del oxígeno ha sido estudiada por varios investigadores, entre ellos Childs y Hanley, 1966, que estudiaron varias funciones del potencial intermolecular y sus parámetros correspondientes obtenidos de datos experimentales de viscosidad y de conductividad térmica, recientemente Bousheri et al., 1987, proponen correlaciones para representar propiedades termofísicas. Dichas correlaciones se basan en el principio de estados correspondientes debido a Kestin et al., 1972. La base del principio mejorado de estados correspondientes es un conjunto de parámetros que caracterizan la interacción por pares por

medio de funciones y un conjunto de integrales de colisión completamente consistente y asintótico que aparecen de la teoría rigurosa. Estas relaciones se refuerzan con cálculos mecánico cuánticos aplicados en regiones donde son significativas.

V.2.2.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

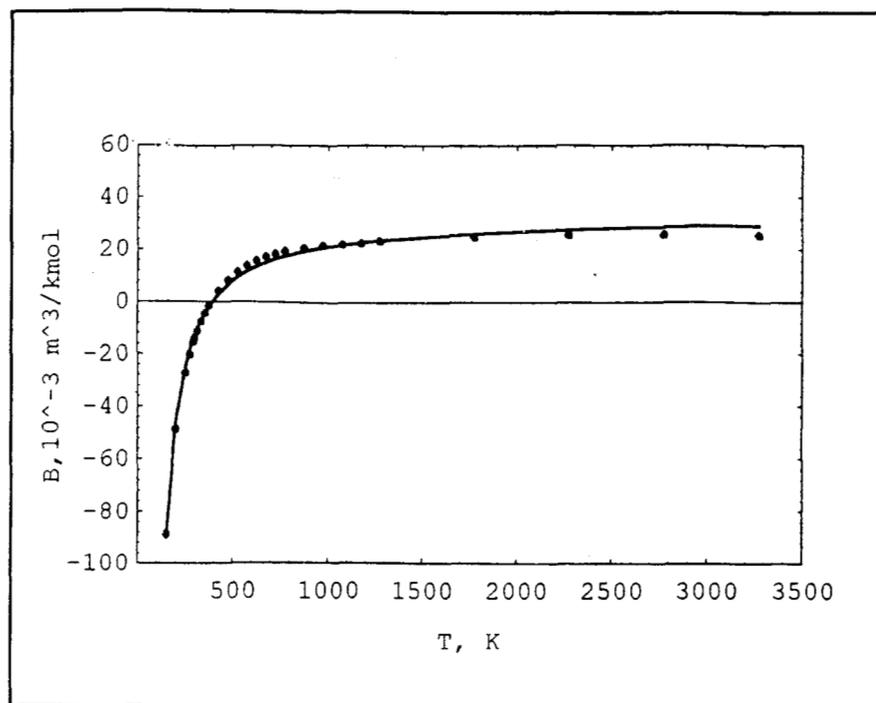


Figura 5.17.- Segundo coeficiente virial del oxígeno calculado para el modelo de PPC.

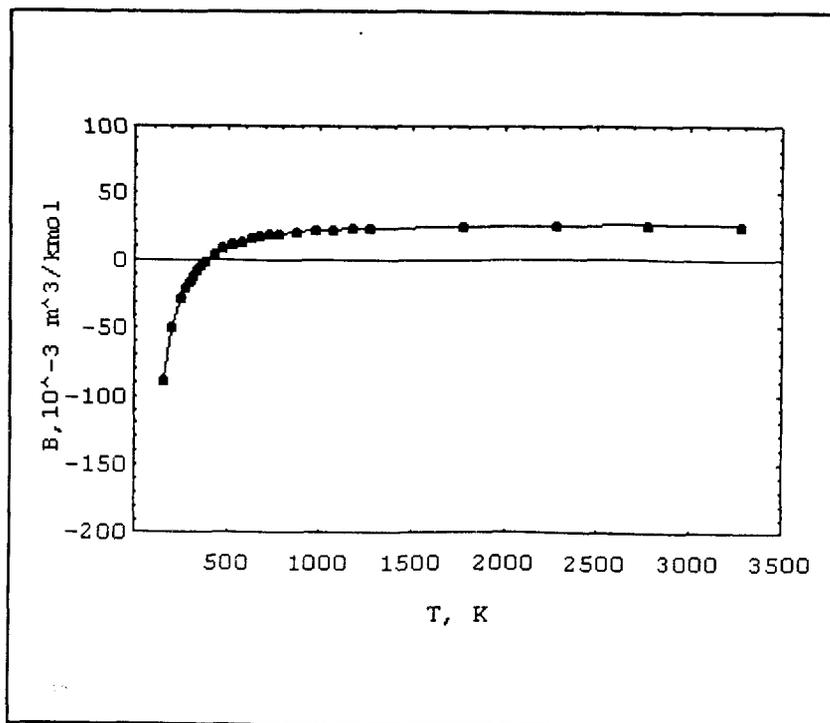


Figura 5.18.- Segundo coeficiente virial del oxígeno calculado para el modelo de PDY.

V.2.2.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.19 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del oxígeno. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

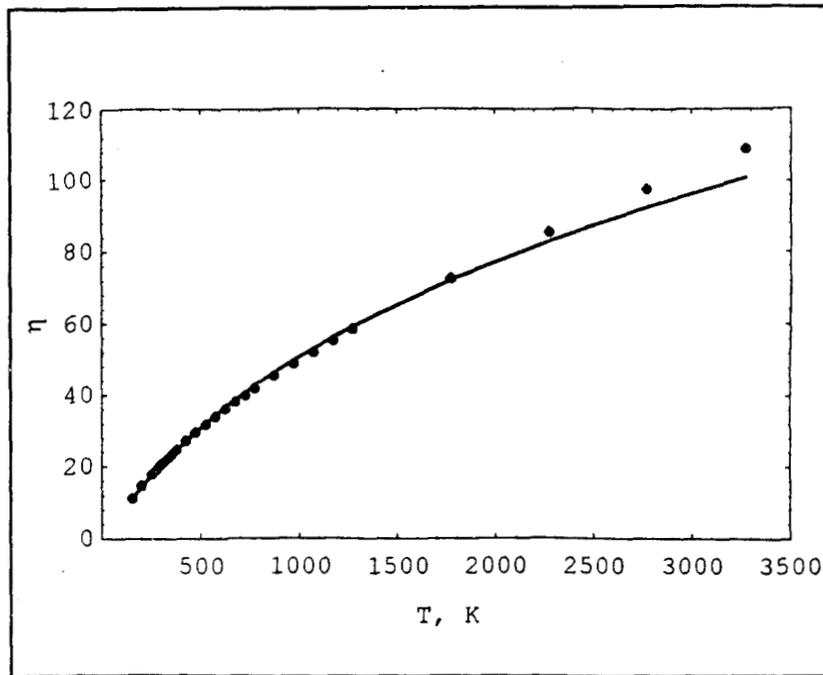


Figura 5.19.- Viscosidad del oxígeno calculado para el modelo de PPC.

V.2.3 DIOXIDO DE CARBONO

Debido a la importancia que tiene el dióxido de carbono, Hirschfelder et al., 1954, le dedicaron mucha atención a la investigación de sus propiedades desde hace muchos años, sus estudios comprenden desde la determinación de propiedades como el segundo coeficiente virial, viscosidad, hasta la energía de dispersión y la magnitud de las contribuciones al potencial intermolecular.

Avances más recientes son los que se reportan por Rowlinson et al., 1976, donde se analizan diversas propiedades y se propone una representación confiable por medio de una ecuación de estado.

En la actualidad los datos de propiedades experimentales que se consideran como primarios en un intervalo muy amplio de temperaturas son los que se reportan por Boushehri et al., 1987, donde se proponen funciones universales para la representación de propiedades termofísicas.

V.2.3.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

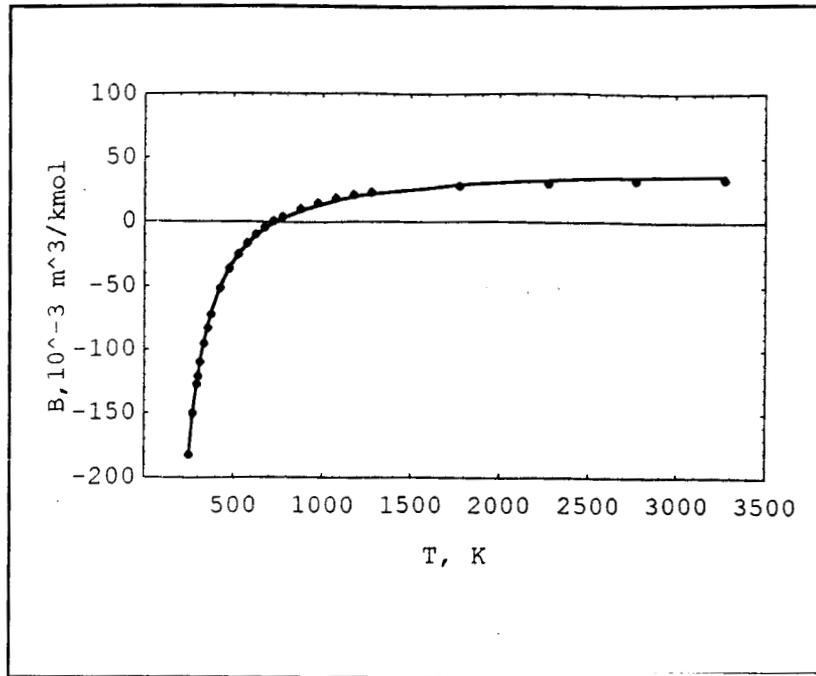


Figura 5.20.- Segundo coeficiente virial del dióxido de carbono calculado para el PPC.

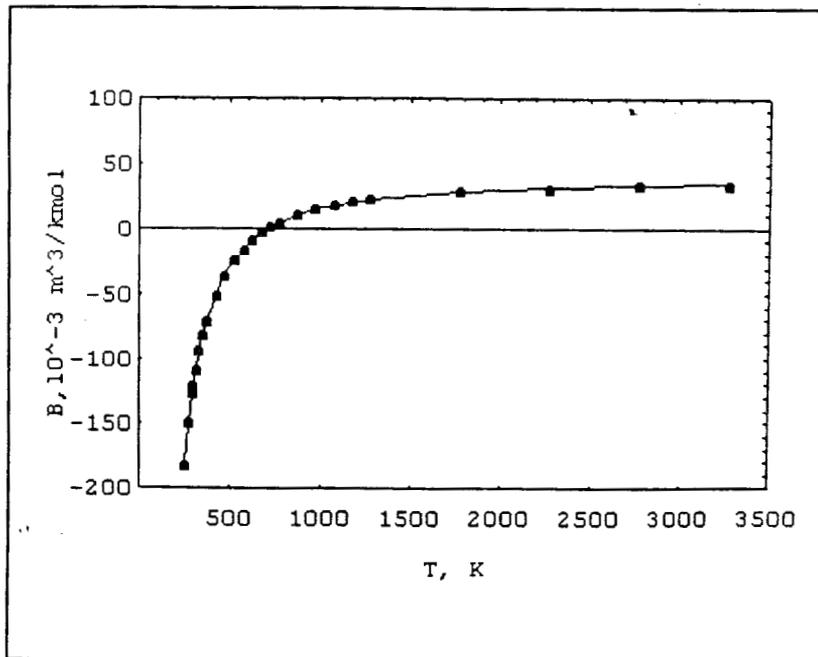


Figura 5.21.- Segundo coeficiente virial del dióxido de carbono calculado para el PDY.

V.2.3.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.22 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del dióxido de carbono. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

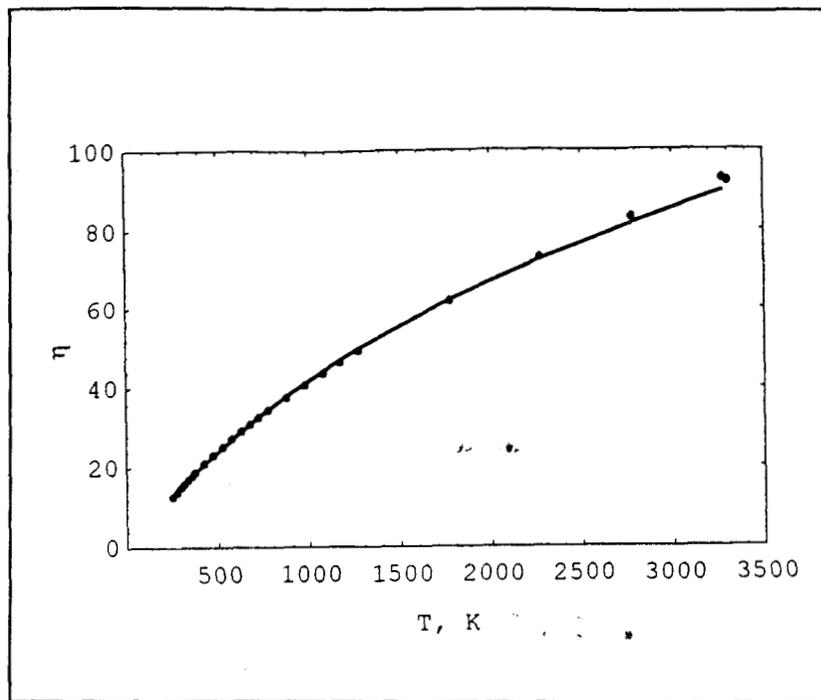


Figura 5.22.- Viscosidad del dióxido de carbono calculado para el modelo de PPC.

V.3 MOLECULAS GLOBULARES O APROXIMADAMENTE ESFERICAS

En las figuras siguientes se resumen los resultados obtenidos de segundo coeficiente virial del metano y amoniac. En ellas se presentan los datos experimentales [Bousheri et al., 1987., Harr y Gallager, 1986] y se comparan con $B(T)$ obtenidos a partir de los valores de los parámetros de PPC y PDY con la minimización descrita en las secciones IV.2.1 y IV.3.1 respectivamente. Para el PPC, los valores de R , σ y ϵ/k obtenidos para esas cuatro moléculas aparecen en la tabla 5.1. En esa misma tabla aparecen los valores de la desviación cuadrática media porcentual. Los valores de la desviación cuadrática media en el segundo coeficiente virial, rms, son en esos dos casos inferiores al 1.5%. Para el PDY, los valores de z , σ y ϵ/k obtenidos para esas cuatro moléculas se reportan en la tabla 5.2, donde se puede observar que la desviación es inferior al 1%. En las Figs. 5.25 y 5.28 se resumen los resultados obtenidos de datos de viscosidad de las mismas moléculas, donde se muestran los datos experimentales y los datos obtenidos al utilizar como modelo de potencial al PPC y al PDY. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en la sección IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

V.3.1 METANO

Debido a la creciente necesidad de contar con datos confiables para el gas natural se comenzaron a desarrollar programas de investigación experimental de los componentes de gas natural comenzando con el metano. Recientemente Angus et al., 1978 han estudiado las propiedades del metano, donde proponen una ecuación que representa la energía libre de Helmholtz como una función de la densidad y la temperatura, de donde se pueden evaluar las otras propiedades por manipulación matemática. Sin embargo los datos más confiables que se pueden tener hasta el momento son los reportados por Boushehri et al., 1987, donde se dan funciones que representan a propiedades termofísicas en un intervalo muy amplio de temperaturas y que sólo necesitan de unos pocos parámetros asociados con un potencial efectivo.

V.3.1.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

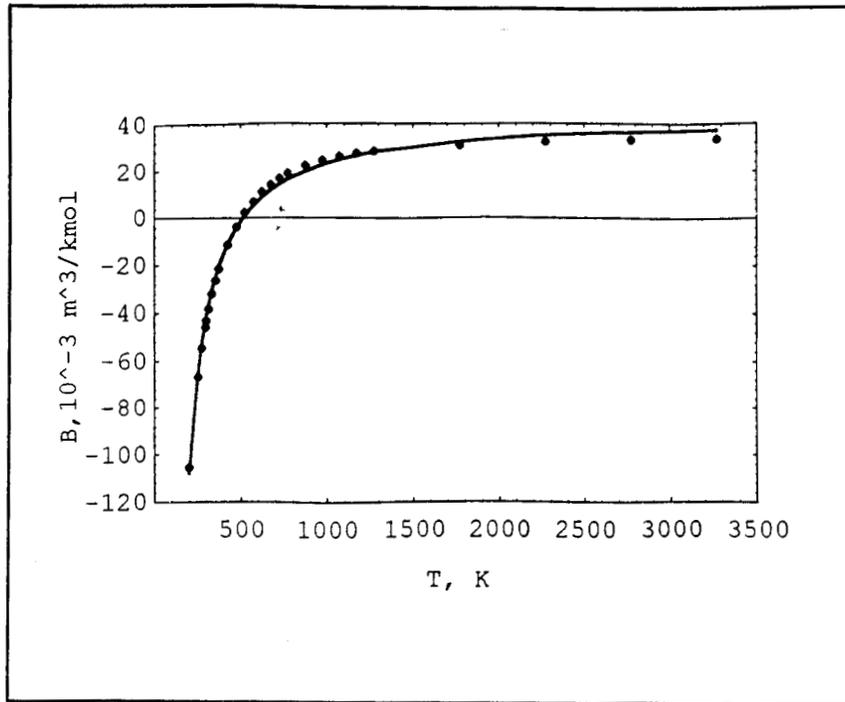


Figura 5.23.- Segundo coeficiente virial del metano calculado para el modelo de PPC.

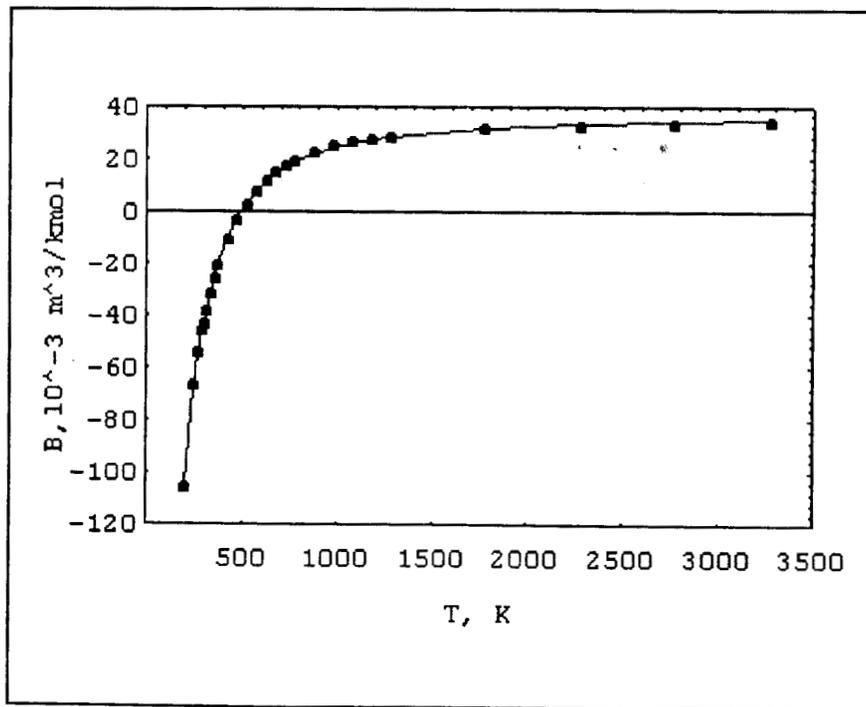


Figura 5.24. -Segundo coeficiente virial del metano calculado para el modelo de PDY.

V.3.1.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.25 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del metano. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

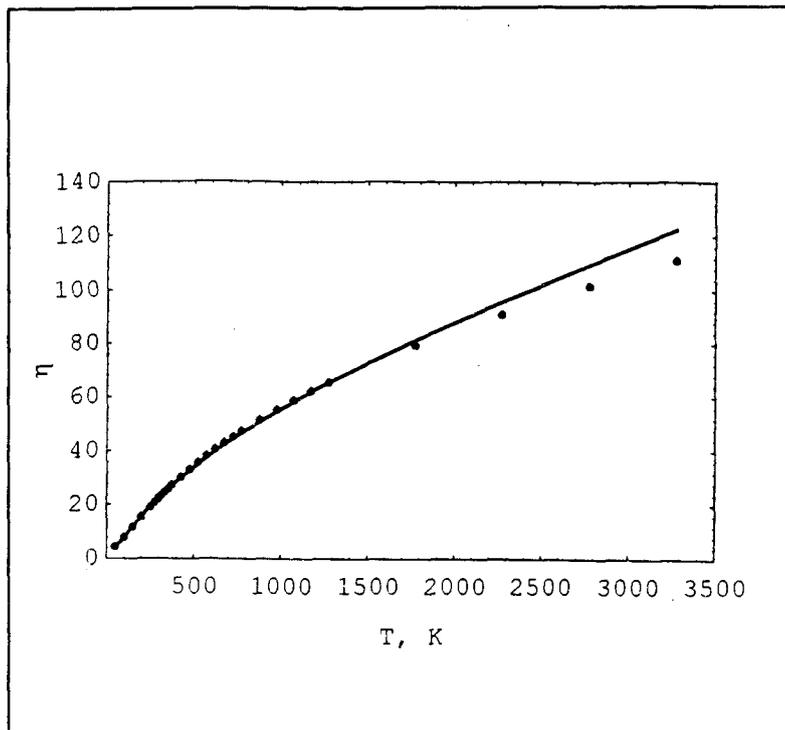


Figura 5.25.- Viscosidad del metano calculado para el modelo de PPC.

V.3.2 AMONIACO

Dentro de las sustancias de interés en ingeniería se encuentra el amoniaco, sin embargo existe una gran carencia de datos confiables sobre un intervalo amplio de temperatura desde muchos años atrás. Por mencionar sólo como referencia esta escasez de datos, se puede citar que los datos reportados por la circular 142 del NBS que fue publicada en 1923 se había manejado como la referencia estándar, hasta la aparición de los datos más confiables de Harr y Gallager, 1978. En esta última referencia se hace un estudio acerca de la construcción de la superficie de la energía libre de Helmholtz para el intervalo entero de densidad y temperatura. Los únicos datos requeridos aparte de los P , ρ y T en la derivación de la superficie termodinámica son las propiedades termodinámicas calculadas vía mecánica estadística para el estado de gas ideal. Es importante mencionar que los datos más recientes que se pueden encontrar hoy en día son los reportados precisamente por Harr y Gallager, 1978.

V.3.2.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

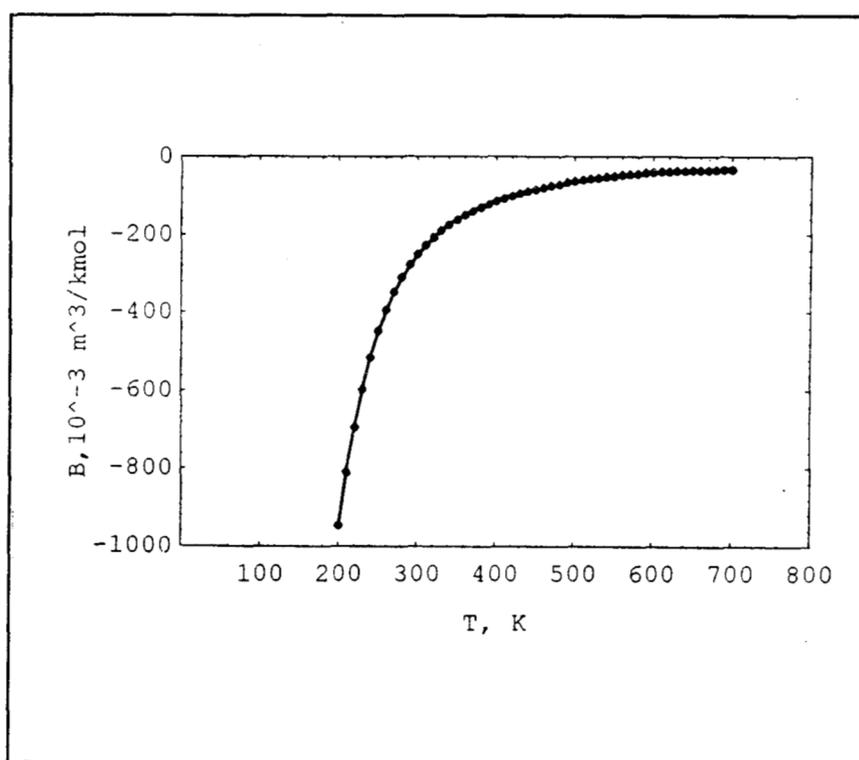


Figura 5.26.- Segundo coeficiente virial del amoniaco calculado para el modelo de PPC.

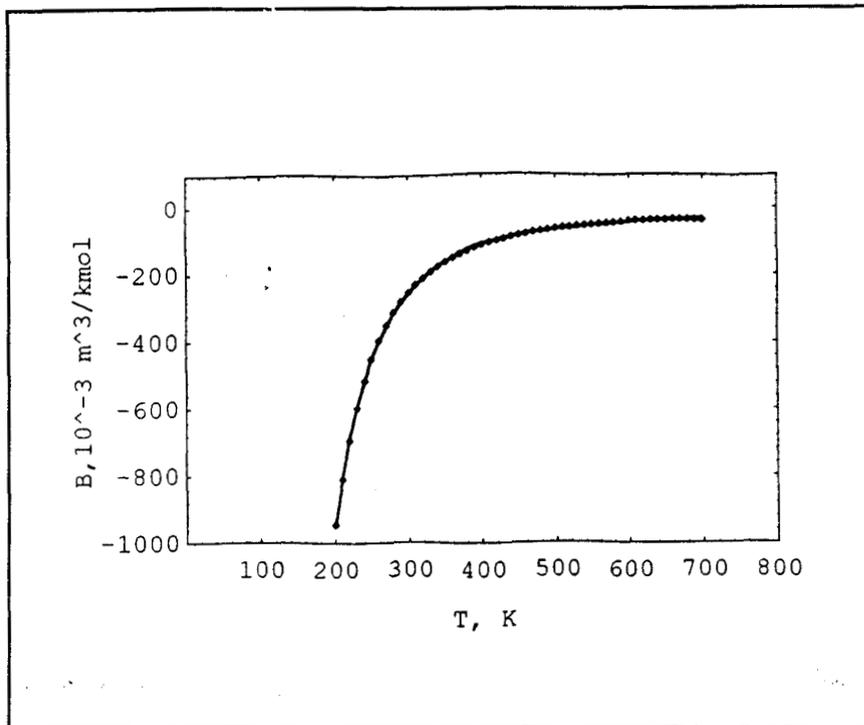


Figura 5.27.- Segundo coeficiente virial del amoniaco calculado para el modelo de PDY.

V.3.2.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.28 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del amoniaco. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

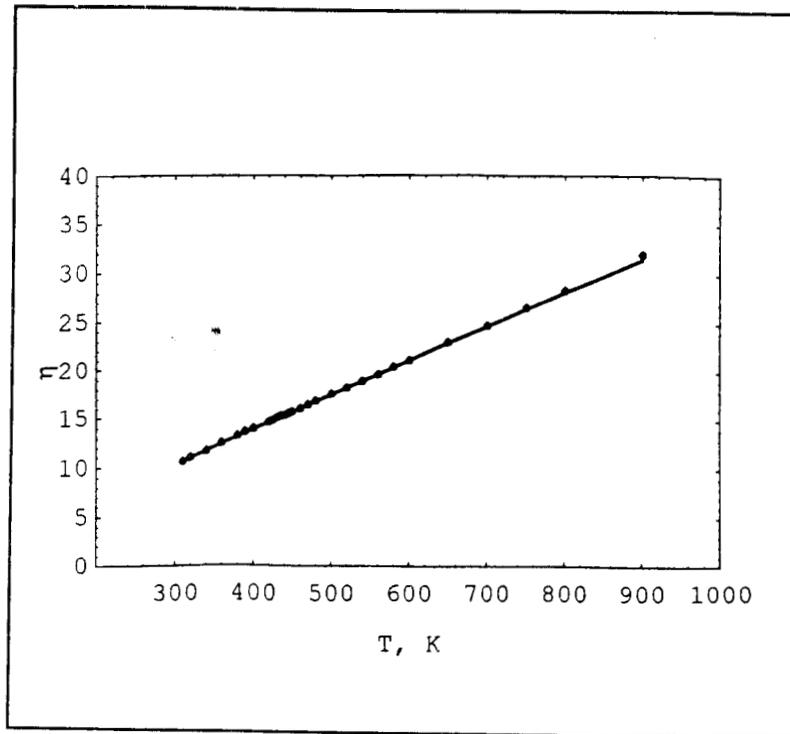


Figura 5.28.- Viscosidad del amoniaco calculado para el modelo de PPC.

V.4 MOLECULAS APROXIMADAMENTE LINEALES

En las Figs. 5.29, 5.30, 5.32 y 5.33 se resumen los resultados obtenidos de segundo coeficiente virial del etileno y etano. En ellas se presentan los datos experimentales [Bousheri et al., 1987] y se comparan con $B(T)$ obtenidos a partir de los valores de los parámetros de PPC y PDY obtenidos con la minimización descrita en las secciones IV.2.1 y IV.3.1 respectivamente. Para el PPC, los valores de R , σ y ϵ/k obtenidos para esas cuatro moléculas aparecen en la tabla 5.1. En esa misma tabla aparecen los valores de la desviación cuadrática media porcentual. Los valores de la desviación cuadrática media en el segundo coeficiente virial, rms, para el caso del PPC para el etano es inferior a 1%, mientras que para el etileno es inferior al 4%. Para el PDY, los valores de z , σ y ϵ/k obtenidos para esas cuatro moléculas se reportan en la tabla 5.2, los valores de la desviación cuadrática media en el segundo coeficiente virial, rms, para el caso del PDY son en esos dos casos inferiores al 1%. En las Figs. 5.31 y 5.34 se resumen los resultados obtenidos de datos de viscosidad de las mismas moléculas, donde se muestran los datos experimentales y los datos obtenidos al utilizar como modelo de potencial al PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en la sección IV.2.2, además se dan los valores de la rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

V.4.1 ETANO

Las formulaciones de propiedades termodinámicas para el etano han sido desarrolladas por Goodwin et al., 1976, en el National Bureau of Standards. Estas formulaciones son válidas para un intervalo amplio de presiones y temperaturas y se consideran las formulaciones de propiedades más confiables disponibles para este fluido hoy en día. Sin embargo, Boushehri et al., 1987, analizando una gran cantidad de datos experimentales, seleccionan sólo aquellos datos que pueden considerarse como primarios y proponen funciones para calcular propiedades termofísicas del etano en un amplio intervalo de temperatura, dichas funciones sólo requieren el conocimiento de parámetros de un potencial efectivo.

V.4.1.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

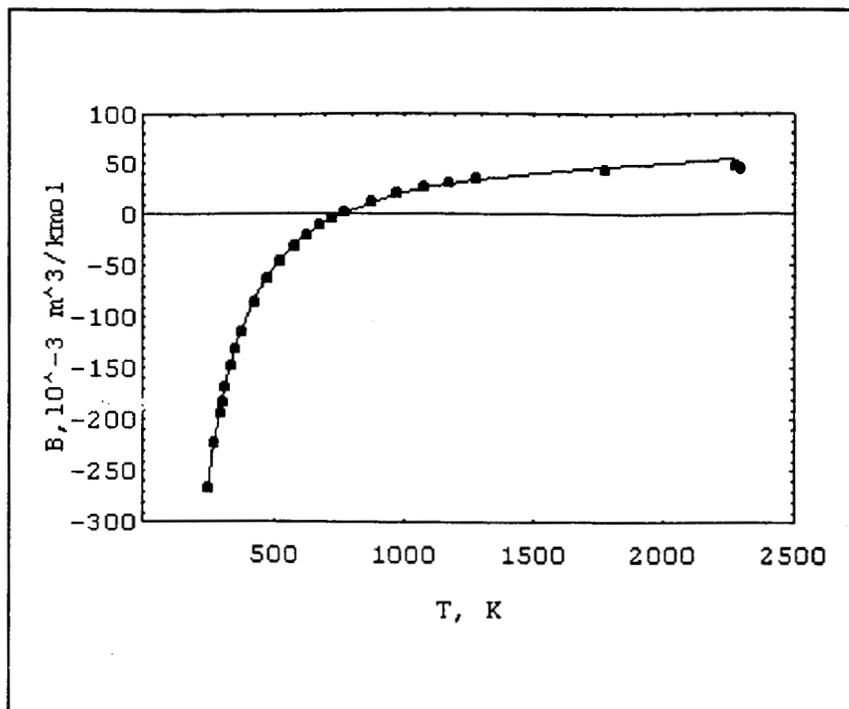


Figura 5.29.- Segundo coeficiente virial del etano calculado para el modelo de PPC.

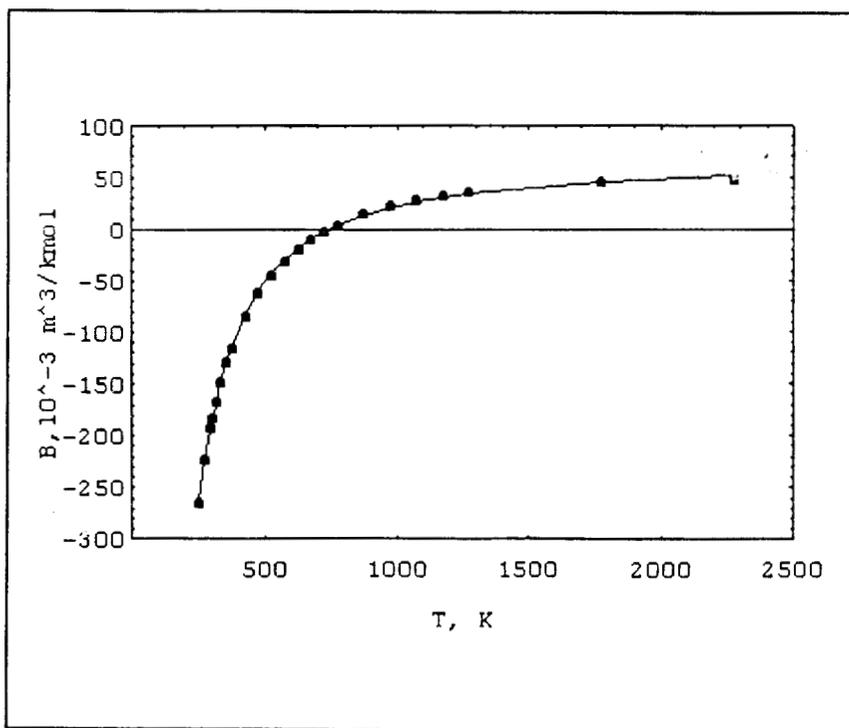


Figura 5.30.- Segundo coeficiente virial del etano calculado para el modelo de PDY.

V.4.1.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.31 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del etano. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en la sección IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

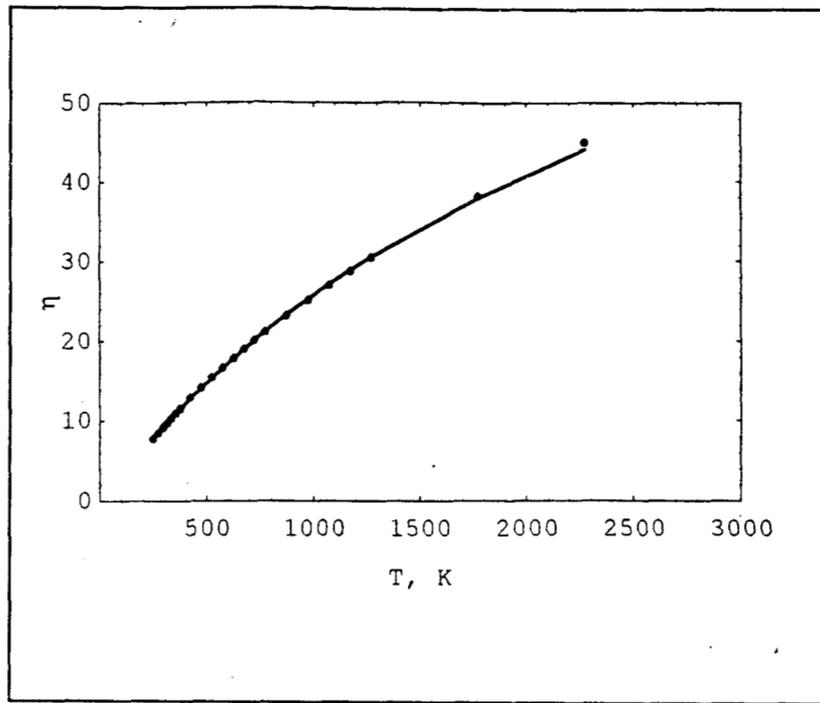


Figura 5.31.- Viscosidad del etano calculado para el modelo de PPC.

V.4.2 ETILENO

Esta sustancia ha sido estudiada por varios investigadores alrededor del mundo, sin embargo el estudio conducido por McCarty y Jacobsen, 1981, es hasta la fecha la referencia estándar que se utiliza principalmente en el campo de la ingeniería. En ese trabajo se da una ecuación de estado que es una extensión a la forma originalmente propuesta por Benedict, Webb y Rubin, dicha ecuación de estado es válida para estados de líquido y vapor, donde se cumple el criterio de presiones de Maxwell, temperaturas iguales y funciones de Gibbs iguales para los estados de coexistencia.

En la actualidad los datos experimentales recopilados y reportados por Boushehri et al., 1987, son los más confiables por los criterios que se han tomado para seleccionarlos de una gran cantidad de datos disponibles, en este reporte se dan funciones para representar a las propiedades termofísicas en un intervalo muy amplio de temperaturas y sólo necesitan de algunos parámetros resultado de un potencial efectivo.

V.4.2.1 Segundo coeficiente virial PPC y PDY

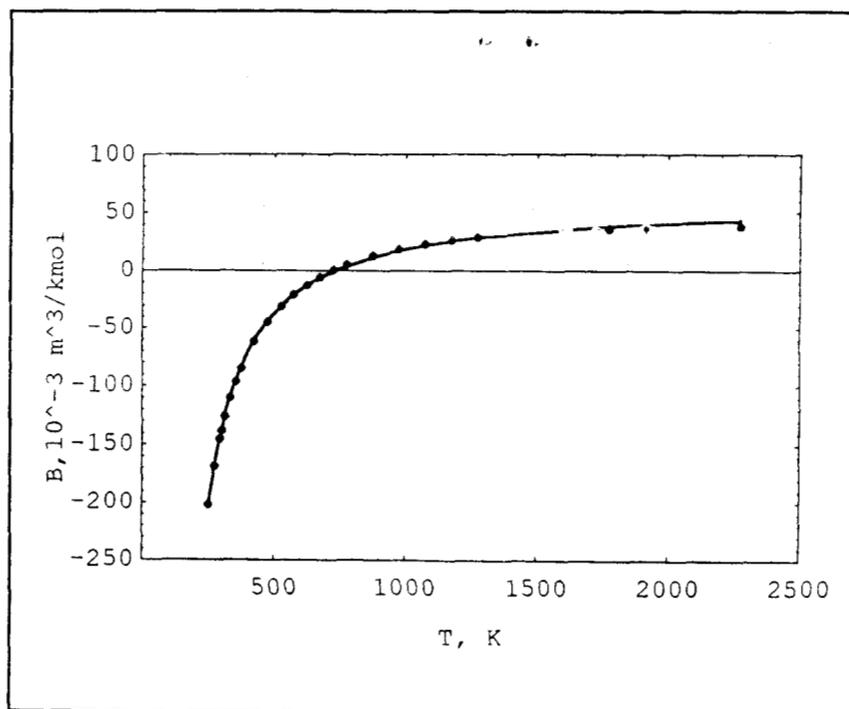


Figura 5.32.- Segundo coeficiente virial del etileno calculado para el modelo de PPC.

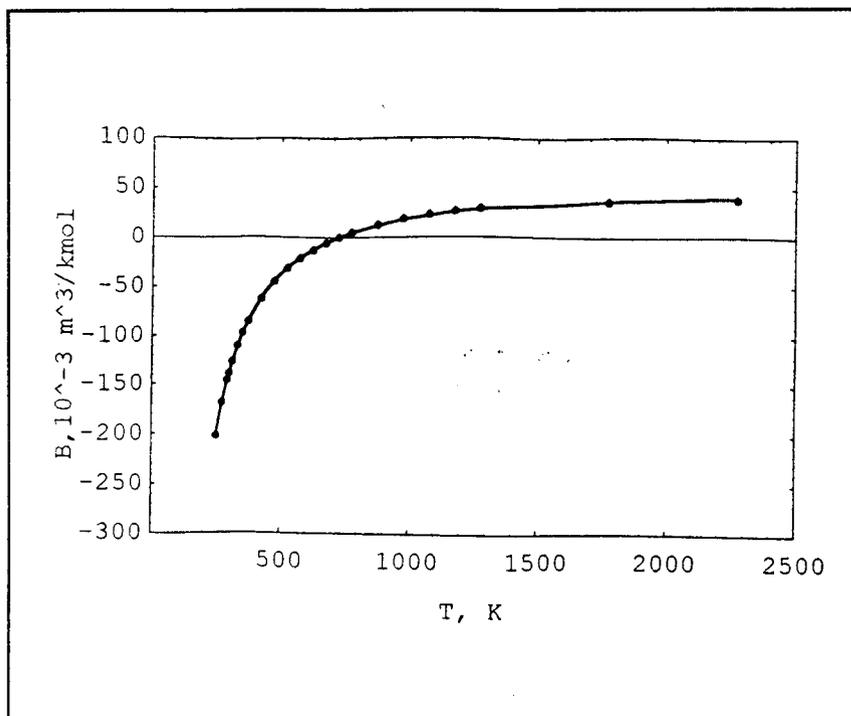


Figura 5.33.- Segundo coeficiente virial del etileno calculado para el modelo de PDY.

V.4.2.2 Viscosidad PPC

En la Fig. 5.34 se hace una comparación de los resultados obtenidos de datos de viscosidad del etileno. En ella se muestran los datos experimentales y los resultados obtenidos al utilizar el modelo de PPC. En la tabla 5.3 se encuentran los valores de los parámetros obtenidos de datos de viscosidad que resultan de la minimización descrita en la sección IV.2.2, además se dan los valores de la cantidad rms y de los intervalos cubiertos por los datos experimentales.

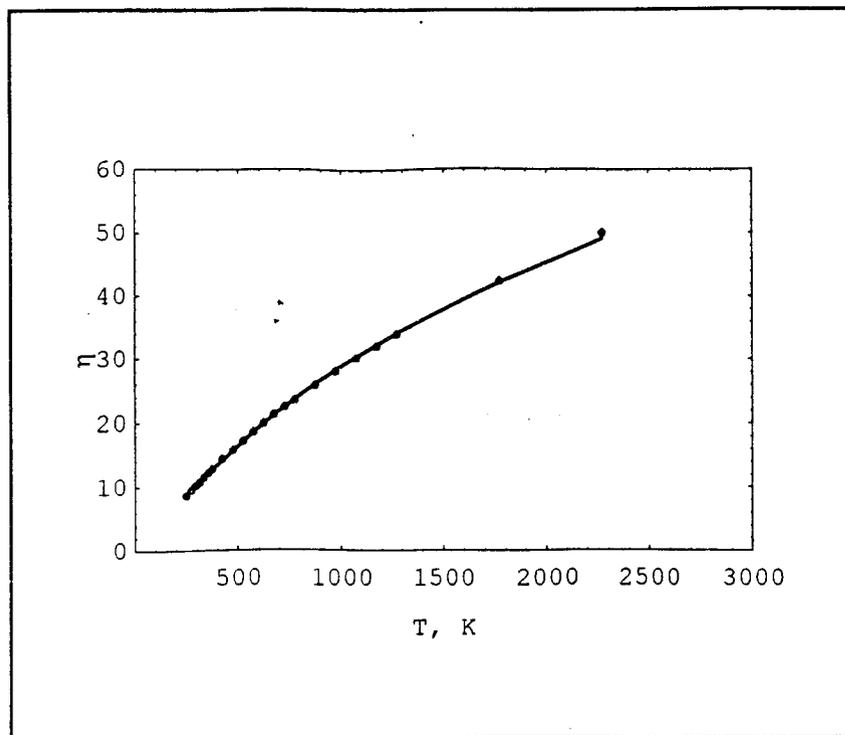


Figura 5.34.- Viscosidad del etileno calculado para el modelo de PPC.

En las tablas 5.4 y 5.5 se muestran los valores de los parámetros determinados por otros autores, en la columna 5 se muestra el intervalo de temperaturas de los datos experimentales.

Tabla 5.4

Molécula	λ	$\sigma(\text{Å})$	ϵ/k (K)	Int. K
Argón	1.96	2.98	167.0	463/873
Kriptón	1.68	3.27	136.5	433/873
Metano	2.29	3.81	244.0	273/623
Dióxido de Carbono	2.22	3.46	200.0	273/873

Parámetros del PPC determinados de datos experimentales de segundo coeficiente virial reportados por Sherwood y Prausnitz, 1964.

Tabla 5.5

Moléculas	R	$\sigma(\text{Å})$	ϵ/k (K)	Int. K
Argón	1.70	3.07	93.3	80/523
Neón	1.53	2.38	101.0	80/523
Metano	1.60	3.35	142.0	100/523

Parámetros del PPC determinados de datos experimentales de viscosidad reportados por Holleran y Hulburt, 1952.

V.5 INTERVALO MENOR DE TEMPERATURA

V.5.a Potencial de pozo cuadrado

Se puede notar en la tabla 5.1 que hay sustancias para las que la representación de la propiedad estudiada no es muy buena, podemos señalar al argón, xenón, nitrógeno y dióxido de carbono, el intervalo de temperatura que se ha utilizado para hallar los parámetros del potencial de interacción es muy amplio. Con el fin de que se tenga un intervalo común en temperaturas para todas las sustancias se redujeron las temperaturas, es decir, se dividió la temperatura entre la temperatura crítica de la sustancia, con esto esperamos que se tenga una representación más adecuada de la propiedad, esto es, disminuir la desviación cuadrática media, rms.

En la tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos después de reducir la temperatura, esto como consecuencia da un intervalo menor de temperatura, comparado con el intervalo inicial.

Tabla 5.6

Molécula	R	σ (Å)	ϵ/k (K)	rms %	Int. (K)	Ref.
Argón	1.55	2.90	130.47	1.75	150/3273	23
Kriptón	1.70	3.20	134.46	2.75	50/3273	23
Neón	1.41	2.33	51.93	0.73	50/3273	23
Xenón	1.60	3.41	226.05	0.87	293/3273	23
Nitrógeno	1.32	3.11	175.66	4.54	150/2773	5
Oxígeno	1.41	2.93	168.10	1.09	150/3273	5
Metano	1.48	3.25	187.27	1.27	200/3273	5
Dióxido Carbono	1.37	3.31	352.46	3.23	293/3273	5
Amoniaco	1.28	2.65	725.27	0.78	200/700	12
Etano	1.56	4.04	226.91	0.88	250/2273	5
Etileno	1.52	3.71	241.46	3.61	250/2273	5

Parámetros de PPC determinados de datos experimentales de segundo coeficiente virial en un intervalo más pequeño de temperatura.

Como puede observarse en la tabla 5.6 las desviaciones rms se logran reducir al disminuir el intervalo de temperatura.

V.5.b Potencial de Yukawa

Se puede notar en la tabla 5.2 que hay sustancias para las que la representación de la propiedad estudiada no es muy buena, podemos señalar al kriptón, xenón y el nitrógeno, el intervalo de temperatura que se ha utilizado para hallar los parámetros del potencial de interacción es muy amplio. Con el fin de que se tenga un intervalo común en temperaturas para estas sustancias se redujeron las temperaturas, es decir, se dividió la temperatura entre la temperatura crítica de la sustancia, con esto esperamos que se tenga una representación más adecuada de la propiedad, esto es, disminuir la desviación cuadrática media, rms.

Este ejercicio sólo se reporta para las sustancias antes mencionadas debido a que consideramos los resultados obtenidos con anterioridad para las sustancias restantes adecuados como se puede dar cuenta uno al observar las desviaciones rms en la tabla 5.2.

En la tabla 5.7 se muestran los resultados obtenidos después de reducir la temperatura, esto como consecuencia da un intervalo menor de temperatura, comparado con el intervalo inicial.

Tabla 5.7

Molécula	$z\sigma$	σ (Å)	ϵ/k (K)	rms %	Int. (K)	Ref.
Kriptón	10.81	3.00	1533.74	1.37	200/3273	23
Xenón	16.70	3.27	2582.36	6.52	293/3273	23
Nitrógeno	26.48	2.91	2178.40	3.03	150/2773	5

Parámetros de PDY determinados de datos experimentales de segundo coeficiente virial en un intervalo más pequeño de temperatura.

En esta tabla también se logró reducir la desviación rms de las sustancias que presentaban en un inicio desviaciones pronunciadas, es notoria la desviación del xenón que aún es grande comparada con otras que son menores del 1%, no hay una justificación clara a este comportamiento.

V.6 CONCLUSIONES

En primer lugar, es importante señalar la utilidad de las relaciones proporcionadas por la mecánica estadística y la teoría cinética de gases para encontrar características importantes acerca de la interacción entre moléculas, así como para encontrar propiedades de interés a partir de la información intermolecular establecida. Este enfoque es muy valioso para su utilización en la práctica de la ingeniería y otros campos que requieran en su estudio, información tanto del nivel microscópico de la materia, como de las propiedades termodinámicas de sustancias. En este estudio se han abordado propiedades de gases que se dividen en propiedades de equilibrio (segundo coeficiente virial y coeficiente de Joule-Thompson) y propiedades fuera de equilibrio (viscosidad y conductividad térmica).

El material que se ha cubierto en este trabajo comprende la revisión de los fundamentos de la teoría mecánica estadística y la teoría cinética de gases para poder establecer las relaciones que permitan ligar las propiedades en bulto con las propiedades microscópicas de la materia. Este resultado de la termodinámica estadística es muy valioso ya que permite estudiar propiedades en equilibrio y de no equilibrio a través de una liga común de las leyes de fuerza intermoleculares. La interacción entre dos moléculas se describe usualmente en términos de funciones empíricas, cuya forma sugerida proviene del realismo deseado así como de la facilidad matemática de su manipulación.

Aquí las funciones utilizadas para describir la interacción entre dos partículas son el potencial de pozo cuadrado que es un modelo lo suficientemente realista como accesible en su manipulación, así lo demuestran los resultados obtenidos; la otra función de potencial que se ha estudiado es el modelo de interacción de Yukawa que en la actualidad ofrece un atractivo campo de estudio para representar diversos fluidos y que es relativamente fácil de manipular, los resultados obtenidos para este modelo son alentadores.

La reevaluación de las integrales de colisión indispensables en el manejo de propiedades de transporte se hizo necesaria debido a que los valores disponibles eran del año 1951, dichas evaluaciones se hicieron con métodos gráficos, en la actualidad las computadoras ofrecen una vía rápida y confiable para rehacer esta tarea por lo que las integrales de colisión para el pozo cuadrado se reevaluaron.

Segundo coeficiente virial

La determinación de los parámetros de interacción para el modelo de pozo cuadrado

y el de Yukawa a partir datos experimentales de segundo coeficiente virial se basó en un esquema de minimización de Levenberg-Marquardt, corroborado con el método de minimización steepest-descent lo cual le da una confiabilidad y robustez al procedimiento de cálculo.

Se debe señalar que los resultados obtenidos para la representación del segundo coeficiente virial de algunas moléculas no es muy adecuada de acuerdo a las desviaciones rms mostradas en la tabla 5.1 para el potencial de pozo cuadrado y en la tabla 5.2 para el potencial de Yukawa.

La estrategia seguida para atacar estas discrepancias fué la siguiente:

- escoger un intervalo de temperatura que fuese común a todas las moléculas,
- recalcular los parámetros del potencial intermolecular,
- reevaluar las propiedades de las moléculas.

Potencial de pozo cuadrado

El esquema mencionado de reevaluación se aplicó en primer lugar al potencial de pozo cuadrado para el cuál se tuvo éxito. Los resultados obtenidos están reportados en la tabla 5.6 donde se observa la reducción lograda en la desviación rms.

Potencial de Yukawa

La reevaluación de los parámetros del potencial de Yukawa con el fin de abatir la desviación rms de las moléculas problema resultó exitosa, así lo muestra la tabla 5.7 donde se reportan los resultados al reducir el intervalo de temperaturas. *

Es importante destacar el hecho de que no existan en la literatura datos de parámetros para el potencial de interacción de Yukawa determinados con datos experimentales.

Coficiente de Joule-Thompson

Con la información de los parámetros de interacción molecular del pozo cuadrado obtenidos de segundo coeficiente virial es posible ahora evaluar el coeficiente de Joule-Thompson, aquí se evalúa esta propiedad para los gases nobles analizados, en el apéndice F se muestran los resultados para estas sustancias, no se cuenta con datos experimentales para su comparación con la teoría, sin embargo, se puede esperar que las desviaciones rms sean similares a las obtenidas para el segundo coeficiente virial.

Viscosidad

Puede observarse en la tabla 5.3 que los resultados son excelentes para representar la

viscosidad de moléculas distintas, la desviación rms en todos los casos es menor de 1% lo cual indica que utilizar las expresiones de teoría cinética de gases es apropiada, esta representación se logra con el pozo cuadrado para moléculas de geometría distinta, polares y no polares. En las gráficas de viscosidad del capítulo V, se nota una diferencia marcada en las viscosidades experimentales y teoricas a temperaturas elevadas, este hecho se explica debido a la suavidad de la molécula a estas temperaturas, por lo que un estudio posterior se podría dirigir en la dirección de establecer una corrección a temperatura elevada de la viscosidad.

La determinación de los parámetros de interacción del pozo cuadrado a partir de datos experimentales de viscosidad se basó en el esquema de minimización steepest-descent, aquí no se hizo la minimización con otro método debido a la complejidad de realizarlo con el método de Levenberg-Marquardt. Es importante señalar que las desviaciones rms son menores del 1% para el cálculo de las propiedades de transporte de moléculas esféricas, lineales, aproximadamente esféricas y moléculas aproximadamente lineales, polares y no polares.

Coefficiente de conductividad térmica

A partir de la información obtenida con la viscosidad de los parámetros de interacción molecular se evaluó la conductividad térmica de los gases nobles estudiados, como se observa en el apéndice G la evaluación de esta propiedad es excelente como lo refleja la desviación rms que para las moléculas estudiadas es menor del 1% similar a los resultados obtenidos para viscosidad.

Resultados previos de otros autores

En las tablas 5.4 y 5.5 se dan algunos valores de los parámetros evaluados por otros autores y en los que se observa que el intervalo de temperatura utilizado es más pequeño que el que se ha utilizado en este trabajo. Esta diferencia en el intervalo de temperaturas es una explicación de que no concuerden los parámetros encontrados con anterioridad por otros autores con los hallados en este trabajo.

Finalmente

Como resultado de comparar los valores en las tablas 5.1, 5.3 y 5.6 con los de 5.4 y 5.5, se pueden derivar las conclusiones siguientes; el intervalo de temperaturas utilizado para el ajuste permitirá una determinación apropiada para los parámetros del potencial de pozo cuadrado, las características de los instrumentos utilizados en el laboratorio para hacer las mediciones experimentales de las propiedades aquí manejadas respaldan el ajuste, el método

utilizado para evaluar los parámetros de confiabilidad a los valores hallados. Asimismo, cuando se utiliza el potencial de Yukawa es importante notar que la representación de la propiedad experimental, en este caso, el segundo coeficiente virial es muy adecuada, esto se puede observar de la comparación de las desviaciones rms reportadas en las tablas 5.2 y 5.7.

Los resultados aquí mostrados pueden servir al ingeniero para hacer estimaciones y cálculos en la etapa de diseño, asimismo, pueden ser de utilidad a fisicoquímicos y a cualquier persona interesada en estudiar la fenomenología de las sustancias aquí manejadas.

Puede ser de interés particular los resultados reportados de las integrales de colisión para el pozo cuadrado, que pueden servir como ya se mostró para evaluar propiedades de transporte como viscosidad y conductividad térmica, además se puede extender para estudiar otras sustancias.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Angus, S., Armstrong, B., de Reuck, K. M., Altunin, V. V., Gadetskii, O. G., Chapela, G. A. and Rowlinson, J. S., *International Thermodynamic Tables of the Fluid State- Carbon Dioxide*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Pergamon Press, Oxford (1976).
- 2.- Angus, S., Armstrong, B. y de Reuck, K. M., *International Thermodynamic Tables of the Fluid State-5 Methane*, International Union of Pure and Applied Chemistry, Chemical Data Series No. 16, Pergamon Press, Oxford (1978).
- 3.- Barker, J. A., Watts, R. O., Lee, J. K., Schafer, T. P., y Lee, Y. T., *J. Chem. Phys.*, **61**, 3081 (1974)
- 4.- Barker, J. A., Klein, M. L. y Bobetic, M. V. *I.B.M. L. Res and Dev.*, **20**, 222 (1976).
- 5.- Boushehri, A., Bzowski, J., Kestin, J., y Mason, E. A., *J. Phys. Chem Ref. Data.*, **16**, 445 (1987)
- 6.- Bird, R. B., Steward, W. E., y Lighthfoot, E. N. *Fenómenos de Transporte*, Reverté, (1982).
- 7.- Childs, G. E. and Hanley, J. M., *Natl. Bur. Std. Tech. Note No. 350* (October 1966).
- 8.- Edgar, T. F., y Himmelblau, D.M., *Optimization of chemical processes*. McGraw-Hill, 1989.
- 9.- Ewing, M. B. and Trusler, J. P. M., *Physica A*, **184**, 415-436, (1992).
- 10.- Goodwin, R. D., Roder, H. M., and Straty, G. C., *Thermodynamic Properties of Ethane from 90 to 600 K at Pressures to 700 bar*, National Bureau of Standards, Technical Note 684 (August 1976).
- 11.- Goodwin, A. R. H. and Moldover, M. R., *J. Chem. Phys.*, **93**, 2741 (1990).
- 12.- Haar, L., and Gallagher, J. S., *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **7**, 635 (1978).
- 13.- Hanley, J. M., *Natl. Bur. Std. Tech. Note No. 333* (March 1966).
- 14.- Henderson, D., Madden, W. G., and Fitts, D. D., *J. Chem. Phys.*, **64**, 5026 (1976).
- 15.- Henderson, D., Scalise, O. H., and Smith, W. R., *J. Chem. Phys.*, **72**, 2431 (1980).
- 16.- Hirschfelder, J. O., McClure, F. T., and Weeks, I. F., *J. Chem. Phys.*, **10**, 201 (1942).
- 17.- Hirschfelder, J.O., Curtis C.F. & Bird, R.B., *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley, (1954).
- 18.- Holleran, E. M., and Hulburt, H. M., *J. Chem. Phys.*, **19**, 232 (1951).
- 19.- Kanchanakpan, S. B., Lee, L. L., and Twu, C. H., in *Equations of State: Theories and*

Applications, edited by K. C. Chao and R. L. Robinson, Jr. (American Chemical Society Symposium Series 300, Washington D. C., 1986), pp. 227-249:

20.- Kestin, J., Ro, S. T., and Wakeham, W. A., *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **56**, 4119 (1972).

21.- Kestin, J., Ro, S. T., and Wakeham, W. A., *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **56**, 5837 (1972).

22.- Kestin, J., Khalifa, H. E., Ro, S. T., and Wakeham, W. A., *Physica* **88A**, 242 (1978).

23.- Kestin, J., Knierim, K., Mason, E. A., Najafi, B., Ro, S. T., and Waldman, M., *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, **13**, 229 (1984).

24.- Larsen, B., and Rodge, S. A., *J. Chem. Phys.* **72**, 2578 (1980).

25.- Lebowitz, J. L., and Percus, J. K., *Phys. Rev.*, **144**, 251 (1966).

26.- Lee, L. L., *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*, Butterworths, (1988).

27.- Lennard-Jones, J. E. *Proc. Roy. Soc.* **A106**, 441, 463 (1924).

28.- de Lonngi, D. A. y del Rio, F., *Molec. Phys.*, **48**, 293 (1983).

29.- Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B., and Wakeham, W. A., *Intermolecular Forces : Their Origin and Determination*, Clarendon Press (1981).

30.- McCarty, R. D., and Jacobsen, R. T., *An Equation of State for Fluid Ethylene*, National Bureau of Standards, Technical Note 1045 (July 1981).

31.- Percus, *Trans. New York Acad. Sci.* **26**, 1062 (1964).

32.- Rowlinson, J. S., *Physica* **156A**, 15 (1989).

33.- Sherwood, A. E., and Prausnitz, J. M., *J. Chem. Phys.*, **41**, 429 (1964).

34.- Smith, E. B. J., and Dawe, R. A., *J. Chem. Phys.* **52**, 693 (1970).

35.- Stephan, K., y Lucas, K., *Viscosity of dense fluids*, Plenum (1979).

36.- Sullivan, D. E., *Phys. Rev.* **20B**, 3991 (1979).

37.- Sullivan, D. E., *Faraday Symp. Chem. Soc.* **16**, 191 (1981).

38.- Tapia, C. R., *Tesis de Maestría en Ingeniería Química*, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (1994).

39.- Trusler, J. P. M., *Physical Acoustics and Metrology of Fluids*, Adam Hilger, 1991.

40.- van Kampen, N. G., *Phys. Rev.* **135A**, 362 (1964).

41.- Waisman, E., *Molec. Phys.* **25**, 45 (1973).

APENDICE A

EL ANGULO DE DISPERSION $\chi(b,g)$

Como se mencionó en el capítulo II, que el cálculo de las integrales de colisión, necesarias para la determinación de los coeficientes de transporte, requiere a su vez del cálculo del ángulo de dispersión χ , ec. 2.25. Es afortunado ver que esta cantidad puede ser calculada analíticamente para el potencial de pozo cuadrado (Holleran y Hulburt, 1951). La cantidad χ es el ángulo de deflexión de una molécula en el campo debido al potencial mutuo $\varphi(r)$, medido desde el sistema de referencia del centro de masa. La función $\chi = \chi(b,g)$ depende del parámetro de impacto b y de la magnitud de la velocidad relativa de las moléculas a separación infinita, g .

La expresión 2.25 puede ser reescrita como

$$\chi = \pi - 2 \int_0^t \frac{dy}{\left[1 - (y)^2 - \frac{2\varphi(r)}{\mu w^2}\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.1})$$

en donde $y = b/r$. Como antes, r es la distancia entre los centros de las dos moléculas. El límite superior de la integral, t , es el máximo valor de y , es decir, $t = b/r_{\min}$, en donde r_{\min} es la distancia de máximo acercamiento entre las dos moléculas. El valor de r_{\min} puede ser calculado a partir de las ecuaciones de la conservación de la energía y del momento angular,

$$\frac{1}{2} \mu (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) + \varphi(r) = \frac{1}{2} \mu g^2,$$

y

$$\mu r^2 \dot{\theta} = \mu g b .$$

Así, el valor de r_{\min} buscado es la raíz positiva menor de la ecuación

$$1 - t^2 - \frac{2\varphi(r_{\min})}{\mu g^2} = 0 .$$

En el caso particular del PPC definido en la sección III.3.2 es necesario distinguir entre tres tipos diferentes de colisiones:

1. Cuando el parámetro de impacto es tal que se da un encuentro entre las corazas de las dos moléculas, $0 \leq b \leq h$. El valor de h debe ser determinado según el valor de g .
2. Cuando el valor de b está entre h y $R\sigma$ y sólo ocurre una deflexión sin que las corazas se toquen, $h \leq b \leq R\sigma$.
3. Cuando $b > R\sigma$ y por lo tanto el ángulo de dispersión es igual a cero; $\chi = 0$.

En el primer caso $r_{\min} = \sigma$ y es necesario dividir la integral en A.1 en dos intervalos ya que $\varphi(r) = 0$, si $0 \leq y < t$. De este modo

$$\chi_1 = \pi - 2 \int_0^{b/R\sigma} \frac{dy}{(1-y^2)^{1/2}} - 2 \int_{b/R\sigma}^{b/\sigma} \frac{dy}{(1-y^2 + \frac{2\varepsilon}{\mu g^2})^{1/2}} \quad (\text{A.2})$$

Las integrales en (A.2) pueden ser calculadas analíticamente, resultando que

$$\chi_1 = 2 \left[\arccos \left(\frac{Gb}{\sigma} \right) + \arcsen \left(\frac{Gb}{R\sigma} \right) - \arcsen \left(\frac{b}{R\sigma} \right) \right] \quad (\text{A.3})$$

en donde

$$G = \left(\frac{\mu g^2}{\mu g^2 + 2\varepsilon} \right)^{1/2}.$$

En el segundo caso, $r_{\min} = b / [1 + (2\varepsilon/\mu g^2)]^{1/2}$, y $t = [1 + (2\varepsilon/\mu g^2)] = 1/G$. De igual modo, es necesario dividir a la integral en dos intervalos

$$\chi_2 = \pi - 2 \int_0^{b/R\sigma} \frac{dy}{(1-y^2)^{1/2}} - 2 \int_{b/R\sigma}^{1/G} \frac{dy}{(1-y^2 + \frac{2\varepsilon}{\mu g^2})^{1/2}},$$

obteniéndose que

$$\chi_2 = 2 \left[\arcsin \left(\frac{Gb}{R\sigma} \right) - \arcsin \left(\frac{b}{R\sigma} \right) \right] \quad (\text{A.4})$$

En el tercer caso $r_{\min} = b$ y por lo tanto $t = 1$. Al evaluar la integral se confirma que, en este caso, $\chi_3 = 0$.

LAS SECCIONES TRANSVERSALES DE DISPERSION

El cálculo de las integrales de colisión requiere a su vez del cálculo de las integrales

$$\Theta^{(1)} = \int_0^{\infty} [1 - P_1(\cos \chi)] \omega \, d\omega \quad (\text{A.5})$$

en donde, en nuestro caso, $w = b/R\sigma$ y $P_1(\chi)$ son los polinomios de Legendre de grado 1.

La evaluación de $\Theta^{(1)}$ puede hacerse ahora si se toman en cuenta los tres casos de colisión mencionados antes. Para:

$$\begin{aligned} 0 \leq w \leq 1/RG & \quad \chi = \chi_1 \\ 1/RG \leq w \leq 1 & \quad \chi = \chi_2 \\ 1 \leq w < \infty & \quad \chi = \chi_3 = 0 \end{aligned}$$

Lo anterior permite escribir que

$$\Theta^{(1)} = \int_0^{1/RG} [1 - P_1(\cos \chi_1)] \omega \, d\omega + \int_{1/RG}^1 [1 - P_1(\cos \chi_2)] \omega \, d\omega \quad (\text{A.6})$$

Se da el caso en que $RG \leq 1$ y por lo tanto, $1/RG \geq 1$. Ante esa situación sólo es necesario hacer la primera integral desde cero hasta la unidad. Por eso, es necesario distinguir las siguientes posibilidades

$$\Theta_{G < \frac{1}{R}}^{(1)} = \int_0^1 [1 - P_1(\cos \chi_1)] \omega \, d\omega \quad (\text{A.7})$$

$$\Theta_{\frac{1}{R}}^{(1)} = \int_0^{1/RG} [1 - P_1(\cos \chi_1)] \omega d\omega + \int_{1/RG}^1 [1 - P_1(\cos \chi_2)] \omega d\omega \quad (\text{A.8})$$

Los resultados anteriores, junto con las ecuaciones (A.3) y (A.4) para los ángulos de dispersión χ_1 y χ_2 , dan como resultado para $\Theta^{(1)}$ y $\Theta^{(2)}$

$$\Theta_{\frac{1}{R}}^{(1)} = \int_0^1 [1 + \cos 2 (\text{arc sen } G\omega - \text{arc sen } \omega - \text{arc sen } RG\omega)] \omega d\omega \quad (\text{A.9})$$

$$\Theta_{\frac{1}{R}}^{(1)} = \int_0^1 [1 - \cos 2 (\text{arc sen } G\omega - \text{arc sen } \omega)$$

$$+ \frac{1}{R^2 G^2} \cos 2 (\text{arc sen } \frac{\omega}{R} - \text{arc sen } \frac{\omega}{RG})] \omega d\omega \quad (\text{A.10})$$

$$+ \frac{1}{R^2 G^2} \cos 2 (\text{arc sen } \frac{\omega}{R} - \text{arc sen } \omega - \text{arc sen } \frac{\omega}{RG})] \omega d\omega$$

el otro caso

$$\Theta_{\frac{1}{R}}^{(2)} = \frac{3}{2} \int_0^1 [1 - \cos^2 2 (\text{arc sen } G\omega - \text{arc sen } \omega - \text{arc sen } RG\omega)] \omega d\omega \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned}
\Theta_{G \frac{1}{R}}^{(2)} &= \frac{3}{2} \int_0^1 [1 - \cos^2 2 (\text{arc sen } G\omega - \text{arc sen } \omega) \\
&+ \frac{1}{R^2 G^2} \cos^2 2 (\text{arc sen } \frac{\omega}{R} - \text{arc sen } \frac{\omega}{RG}) \\
&- \frac{1}{R^2 G^2} \cos^2 2 (\text{arc sen } \frac{\omega}{R} - \text{arc sen } \omega - \text{arc sen } \frac{\omega}{RG})] \omega d\omega
\end{aligned} \tag{A.12}$$

Las integrales (A.9) a (A.12) pueden ser efectuadas analíticamente, sin embargo su ejecución es tan laboriosa y los resultados tan complicados que resulta más práctico hacerlas numéricamente.

APENDICE B

INTEGRALES DE COLISION

En este apéndice se dan las integrales de colisión en función del inverso del alcance del potencial de pozo cuadrado $d = 1/R$.

$d=0.0$

(0.0, 0.0), (0.1, 0.0096314), (0.2, 0.0284611), (0.3, 0.0516101), (0.4, 0.0770776),
(0.5, 0.103773), (0.6, 0.13104), (0.7, 0.158458), (0.8, 0.185751), (0.9, 0.212737),
(1.0, 0.239291), (1.1, 0.265331), (1.2, 0.290805), (1.3, 0.315679), (1.4, 0.339934),
(1.5, 0.363563), (1.6, 0.386566), (1.7, 0.408948), (1.8, 0.430718), (1.9, 0.451887),
(2.0, 0.47247), (2.1, 0.492481), (2.2, 0.511937), (2.3, 0.530855), (2.4, 0.54925),
(2.5, 0.567139)

$d=0.1$

(0.0, 0.015), (0.1, 0.0251192), (0.2, 0.044353), (0.3, 0.0680693), (0.4, 0.0940203),
(0.5, 0.121198), (0.6, 0.148945), (0.7, 0.175842), (0.8, 0.204614), (0.9, 0.232076),
(1.0, 0.259104), (1.1, 0.285618), (1.2, 0.311564), (1.3, 0.336908), (1.4, 0.361632),
(1.5, 0.385728), (1.6, 0.409197), (1.7, 0.432043), (1.8, 0.454275), (1.9, 0.475906),
(2.0, 0.496948), (2.1, 0.517418), (2.2, 0.537331), (2.3, 0.556703), (2.4, 0.575552),
(2.5, 0.593893)

$d=0.2$

(0.0, 0.06), (0.1, 0.0715297), (0.2, 0.0922416), (0.3, 0.117256), (0.4, 0.144573),
(0.5, 0.1731), (0.6, 0.20218), (0.7, 0.231394), (0.8, 0.260466), (0.9, 0.289212),
(1.0, 0.317508), (1.1, 0.345272), (1.2, 0.37245), (1.3, 0.39901), (1.4, 0.424933),
(1.5, 0.450212), (1.6, 0.474845), (1.7, 0.498838), (1.8, 0.5222), (1.9, 0.544943),
(2.0, 0.567081), (2.1, 0.588629), (2.2, 0.609602), (2.3, 0.630018), (2.4, 0.649893),
(2.5, 0.669243).

d=0.3

(0.0, 0.135), (0.1, 0.148768), (0.2, 0.171662), (0.3, 0.198801), (0.4, 0.22818),
(0.5, 0.258709), (0.6, 0.289729), (0.7, 0.320818), (0.8,0.351702), (0.9, 0.382194),
(1.0, 0.412173), (1.1, 0.441554), (1.2, 0.470286), (1.3, 0.498334), (1.4,0.52568),
(1.5, 0.552318), (1.6, 0.578246), (1.7, 0.60347), (1.8, 0.628), (1.9, 0.651848),
(2.0, 0.675028), (2.1, 0.697556), (2.2, 0.719449), (2.3, 0.740723), (2.4, 0.761396),
(2.5, 0.781485).

d=0.4

(0.0, 0.24), (0.1, 0.256706), (0.2, 0.282389), (0.3, 0.31216), (0.4, 0.344014),
(0.5, 0.376855), (0.6, 0.410022), (0.7, 0.443094), (0.8, 0.475796), (0.9, 0.507944),
(1.0, 0.539413), (1.1, 0.570125), (1.2, 0.600026), (1.3, 0.629087), (1.4, 0.657291),
(1.5, 0.684634), (1.6, 0.711117), (1.7, 0.73675), (1.8, 0.761545), (1.9, 0.785517),
(2.0, 0.808683), (2.1, 0.831064), (2.2, 0.852679), (2.3, 0.873548), (2.4, 0.893692),
(2.5, 0.913132).

d=0.42

(0.0, 0.2646),(0.1,0.281962),(0.2,0.308253),(0.3,0.338584),(0.4, 0.370945),
(0.5,0.404242),(0.6,0.437814),(0.7,0.47124),(0.8, 0.504244),(0.9,0.536642),
(1.0,0.568313),(1.1,0.599177),(1.2,0.629183),(1.3,0.658301),(1.4,0.686517),
(1.5,0.713827),(1.6,0.740235),(1.7,0.765751),(1.8,0.790388),(1.9,0.814164),
(2.0,0.837097),(2.1,0.859208),(2.2, 0.880518),(2.3, 0.90105),(2.4,0.920825),
(2.5, 0.939865).

d=0.45

(0.0, 0.30375), (0.1, 0.322131), (0.2, 0.349354), (0.3, 0.380526), (0.4,0.413637),
(0.5, 0.44759), (0.6, 0.481725), (0.7, 0.515622), (0.8, 0.549005), (0.9, 0.581693),
(1.0, 0.613565), (1.1, 0.644544), (1.2, 0.674581), (1.3, 0.70365), (1.4, 0.731737),
(1.5, 0.758843), (1.6, 0.784974), (1.7, 0.810142), (1.8, 0.834364), (1.9, 0.85766,),
(2.0, 0.880053), (2.1, 0.901564), (2.2, 0.922219), (2.3, 0.942042), (2.4, 0.961059),
(2.5, 0.979293).

d=0.5

(0.0, 0.375), (0.1, 0.395151), (0.2, 0.42395), (0.3, 0.456496), (0.4, 0.490776),
(0.5, 0.525693), (0.6, 0.560586), (0.7, 0.595039), (0.8, 0.628782), (0.9, 0.661637),
(1.0, 0.69349), (1.1, 0.724269), (1.2, 0.753935), (1.3, 0.782466), (1.4,0.809858),
(1.5, 0.836118), (1.6, 0.861259), (1.7, 0.885304), (1.8, 0.908275), (1.9, 0.930202),
(2.0, 0.951112), (2.1, 0.971037), (2.2, 0.990009), (2.3, 1.00806), (2.4, 1.02522),
(2.5, 1.04152), (2.6, 1.057), (2.7, 1.07168,), (2.8, 1.0856,), (2.9, 1.09878),
(3.0, 1.11126), (3.1, 1.12306), (3.2, 1.1342), (3.3, 1.14473), (3.4, 1.15465),
(3.5, 1.164).

d=0.52

(0.0, 0.4056), (0.1, 0.426476), (0.2, 0.455902), (0.3, 0.488972), (0.4, 0.523672),
(0.5, 0.558905), (0.6, 0.594013), (0.7, 0.628581), (0.8, 0.662341), (0.9, 0.695121),
(1.0, 0.726809), (1.1, 0.757338), (1.2, 0.786672), (1.3, 0.814795), (1.4,0.841707),
(1.5, 0.86742), (1.6, 0.891952), (1.7, 0.915328), (1.8, 0.937577), (1.9, 0.958732),
(2.0, 0.978826), (2.1, 0.997894), (2.2, 1.01597), (2.3, 1.03309), (2.4, 1.0493),
(2.5, 1.06462), (2.6, 1.07909), (2.7, 1.09275), (2.8, 1.10563), (2.9, 1.11776),
(3.0, 1.12918).

d=0.55

(0.0, 0.45375), (0.1, 0.475723), (0.2, 0.50607), (0.3, 0.539878), (0.4, 0.575133),
(0.5, 0.610738), (0.6, 0.64604), (0.7, 0.680628), (0.8, 0.714243), (0.9, 0.746717),
(1.0, 0.777949), (1.1, 0.807881), (1.2, 0.836484), (1.3, 0.863752), (1.4, 0.889693),
(1.5, 0.914329), (1.6, 0.937687), (1.7, 0.959801), (1.8, 0.980708), (1.9, 1.00045),
(2.0, 1.01907), (2.1, 1.0366), (2.2, 1.0531), (2.3, 1.0686), (2.4, 1.08315),
(2.5, 1.09679), (2.6, 1.10955), (2.7, 1.12149), (2.8, 1.13264), (2.9, 1.14303),
(3.0, 1.15271).

d=0.6

(0.0, 0.54), (0.1, 0.563791), (0.2, 0.59557), (0.3, 0.630414), (0.4, 0.666309),
(0.5, 0.702165), (0.6, 0.737344), (0.7, 0.771451), (0.8, 0.804245), (0.9, 0.835584),
(1.0, 0.865387), (1.1, 0.893619), (1.2, 0.920276), (1.3, 0.945375), (1.4, 0.968948),
(1.5, 0.991038), (1.6, 1.0117), (1.7, 1.03098), (1.8, 1.04894), (1.9, 1.06563),
(2.0, 1.08113), (2.1, 1.0955), (2.2, 1.10877), (2.3, 1.12102), (2.4, 1.13231),
(2.5, 1.14268).

d=0.62

(0.0, 0.5766), (0.1, 0.6011), (0.2, 0.633394), (0.3, 0.668556), (0.4, 0.704572),
(0.5, 0.740361), (0.6, 0.77529), (0.7, 0.808979), (0.8, 0.841199), (0.9, 0.871819),
(1.0, 0.900774), (1.1, 0.928042), (1.2, 0.953632), (1.3, 0.977576), (1.4, 0.999918),
(1.5, 1.02071), (1.6, 1.04002), (1.7, 1.05692), (1.8, 1.07446), (1.9, 1.08972),
(2.0, 1.10376), (2.1, 1.11667), (2.2, 1.12849), (2.3, 1.13931), (2.4, 1.14917),
(2.5, 1.15815).

d=0.65

(0.0, 0.63375), (0.1, 0.659275), (0.2, 0.692252), (0.3, 0.727748), (0.4, 0.763756),
(0.5, 0.79921), (0.6, 0.833499), (0.7, 0.866265), (0.8, 0.897304), (0.9, 0.926515),
(1.0, 0.953858), (1.1, 0.979339), (1.2, 1.00299), (1.3, 1.02488), (1.4, 1.04506),
(1.5, 1.06362), (1.6, 1.08064), (1.7, 1.09621), (1.8, 1.11041), (1.9, 1.12332),
(2.0, 1.13504), (2.1, 1.14563), (2.2, 1.15519), (2.3, 1.16378), (2.4, 1.17149),
(2.5, 1.17837).

d= 0.7

(0.0, 0.735), (0.1, 0.762063), (0.2, 0.795832), (0.3, 0.831372), (0.4, 0.866704),
(0.5, 0.900812), (0.6, 0.933145), (0.7, 0.963416), (0.8, 0.991492), (0.9, 1.01734),
(1.0, 1.041), (1.1, 1.06254), (1.2, 1.08206), (1.3, 1.09967), (1.4, 1.1155),
(1.5, 1.12967), (1.6, 1.14231), (1.7, 1.15355), (1.8, 1.1635), (1.9, 1.17227),
(2.0, 1.17998), (2.1, 1.18673), (2.2, 1.19261), (2.3, 1.19771), (2.4, 1.20212),
(2.5, 1.2059).

d=0.75

(0.0, 0.84375), (0.1, 0.871986), (0.2, 0.905885), (0.3, 0.940533), (0.4, 0.974027),
(0.5, 1.00546), (0.6, 1.03441), (0.7, 1.06071), (0.8, 1.08437), (0.9, 1.10548),
(1.0, 1.12417), (1.1, 1.14064), (1.2, 1.15505), (1.3, 1.16762), (1.4, 1.17852),
(1.5, 1.18793), (1.6, 1.19603), (1.7, 1.20297), (1.8, 1.2089), (1.9, 1.21396),
(2.0, 1.21825), (2.1, 1.22189), (2.2, 1.22497), (2.3, 1.22758), (2.4, 1.22979),
(2.5, 1.23168).

d=0.8

(0.0, 0.96), (0.1, 0.988774), (0.2, 1.02173), (0.3, 1.05406), (0.4, 1.08403),
(0.5, 1.11098), (0.6, 1.13474), (0.7, 1.15539), (0.8, 1.17314), (0.9, 1.18827),
(1.0, 1.20108), (1.1, 1.21187), (1.2, 1.22092), (1.3, 1.22851), (1.4, 1.23485),
(1.5, 1.24017), (1.6, 1.24465), (1.7, 1.24844), (1.8, 1.25167), (1.9, 1.25446),
(2.0, 1.25691), (2.1, 1.25908), (2.2, 1.26106), (2.3, 1.26288), (2.4, 1.2646),
(2.5, 1.26624).

d=0.85

(0.0, 1.08375), (0.1, 1.11196), (0.2, 1.14221), (0.3, 1.17), (0.4, 1.19408),
(0.5, 1.21432), (0.6, 1.231), (0.7, 1.24458), (0.8, 1.25558), (0.9, 1.26448),
(1.0, 1.27172), (1.1, 1.27766), (1.2, 1.2826), (1.3, 1.28679), (1.4, 1.29043),
(1.5, 1.29367), (1.6, 1.29663), (1.7, 1.29938), (1.8, 1.30199), (1.9, 1.3045),
(2.0, 1.30695), (2.1, 1.30935), (2.2, 1.31173), (2.3, 1.31408), (2.4, 1.31641),
(2.5, 1.31871).

d=0.9

(0.0, 0.1215), (0.1, 1.2406), (0.2, 1.26509), (0.3, 1.28503), (0.4, 1.30041),
(0.5, 1.31208), (0.6, 1.32098), (0.7, 1.32792), (0.8, 1.33353), (0.9, 1.33827),
(1.0, 1.34243), (1.1, 1.34622), (1.2, 1.34976), (1.3, 1.35312), (1.4, 1.35634),
(1.5, 1.35946), (1.6, 1.36247), (1.7, 1.36538), (1.8, 1.36819), (1.9, 1.3709),
(2.0, 1.37351), (2.1, 1.37602), (2.2, 1.37844), (2.3, 1.38076), (2.4, 1.38299),
(2.5, 1.38513).

$d=1.0$

(0.0, 1.5), (0.1, 1.5), (0.2, 1.5), (0.3, 1.5), (0.4, 1.5), (0.5, 1.5), (0.6, 1.5), (0.7, 1.5),
(0.8, 1.5), (0.9, 1.5), (1.0, 1.5), (1.1, 1.5), (1.2, 1.5), (1.3, 1.5), (1.4, 1.5), (1.5, 1.5),
(1.6, 1.5), (1.7, 1.5), (1.8, 1.5), (1.9, 1.5), (2.0, 1.5), (2.1, 1.5), (2.2, 1.5), (2.3, 1.5),
(2.4, 1.5), (2.5, 1.5).

APENDICE C

El potencial de Yukawa se puede expresar como:

$$\beta\phi(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ (\beta\epsilon/r) e^{-z(r-\sigma)/\sigma} & r > \sigma \end{cases}$$

y el segundo coeficiente virial está dado por:

$$B(T) = -2\pi N \int_0^{\infty} \left[e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} - 1 \right] r^2 dr$$

utilizando el desarrollo de Taylor hasta cuarto orden para el potencial

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots$$

y después de integrar queda la siguiente expresión

$$B(T) = -\beta\epsilon e^{z\sigma} \int_{\sigma}^{\infty} e^{-zr} r dr + \frac{(\beta\epsilon)^2}{2} e^{2z\sigma} \int_{\sigma}^{\infty} e^{-2zr} dr - \frac{(\beta\epsilon)^3}{6} e^{3z\sigma} \int_{\sigma}^{\infty} \frac{e^{-3zr}}{r} dr$$

la siguiente integral se utiliza para integrar el último término de la ecuación anterior

$$\int \frac{e^{-ax}}{x} = -\ln(ax) + \frac{ax}{1.1!} - \frac{(ax)^2}{2.2!} + \frac{(ax)^3}{3.3!} - \dots$$

el logaritmo se puede expresar en una serie de la siguiente manera

$$\ln(x) = \left(\frac{x-1}{x}\right) - \frac{1}{2} \left(\frac{x-1}{x}\right)^2 + \dots$$

con lo que el segundo coeficiente virial del potencial de Yukawa queda de la siguiente manera:

$$B(T) = 2\pi N\sigma^3 \left[\frac{1}{3} + \frac{\beta\epsilon}{z\sigma^2} + \frac{\beta\epsilon}{z^2\sigma^3} - \frac{(\beta\epsilon)^2}{4z\sigma^3} + \frac{(\beta\epsilon)^3}{6} \frac{e^{3z\sigma}}{\sigma^4} \right]$$

APENDICE D

Método de descenso acelerado [Edgar y Himmelblau, 1989].

En este apéndice se discute la solución del problema de optimización no restringida:

Encontrar $\mathbf{x}^* = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_n]^T$ que minimiza $f(x_1, x_2, \dots, x_n) \equiv f(\mathbf{x})$

El método de descenso acelerado es un método indirecto, eficiente y robusto para tratar problemas de optimización no restringida.

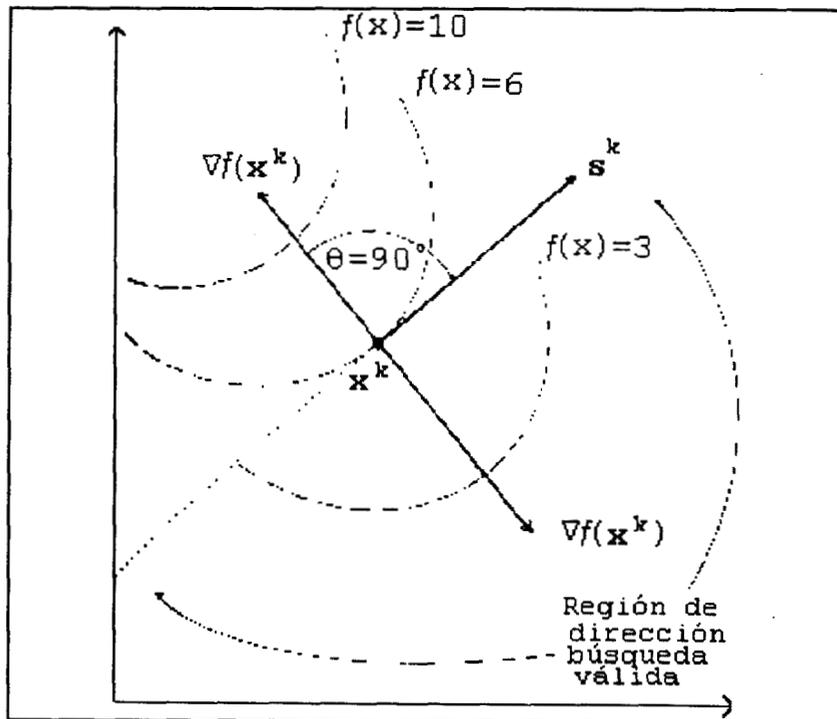
Este método utiliza la derivada para determinar la dirección de búsqueda para optimizar la función objetivo.

Una buena elección de búsqueda deberá reducir la función objetivo de manera que si \mathbf{x}^0 es el punto inicial y \mathbf{x}^1 es el punto nuevo o actualizado

$$f(\mathbf{x}^1) < f(\mathbf{x}^0)$$

La dirección \mathbf{s} se llama dirección de descenso y satisface el siguiente requerimiento en cualquier punto

$$\nabla^T f(\mathbf{x})\mathbf{s} < 0$$



Para ver porqué, examine los dos vectores $\nabla f(\mathbf{x}^k)$ y \mathbf{s}^k en la figura. El ángulo entre ellos es θ , por tanto

$$\nabla^T f(\mathbf{x})\mathbf{s}^k = |\nabla f(\mathbf{x}^k)| |\mathbf{s}^k| \cos \theta$$

Si $\theta = 90^\circ$ como en la figura, entonces los pasos a lo largo de \mathbf{s}^k no reducirá el valor de $f(\mathbf{x})$.

Si $0 \leq \theta < 90^\circ$, no es posible una mejora y $f(\mathbf{x})$ se incrementa. Solo si $\theta > 90^\circ$ la dirección de búsqueda dará valores más pequeños de $f(\mathbf{x})$, por tanto $\nabla f(\mathbf{x}^k)\mathbf{s}^k < 0$.

Se recordará que el gradiente es el vector en el punto \mathbf{x} que da la dirección del mayor incremento en $f(\mathbf{x})$ y es ortogonal al contorno de $f(\mathbf{x})$ en \mathbf{x} .

Para minimización, la dirección de búsqueda es el negativo del gradiente ("descenso acelerado")

$$\mathbf{s}^k = -\nabla f(\mathbf{x}^k)$$

En descenso acelerado en el k -ésimo paso, la transición desde el punto \mathbf{x}^k a otro punto \mathbf{x}^{k+1} puede obtenerse por la siguiente expresión:

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \Delta \mathbf{x}^k = \mathbf{x}^k + \lambda^k \mathbf{s}^k = \mathbf{x}^k - \lambda^k \nabla f(\mathbf{x}^k)$$

donde $\Delta \mathbf{x}^k =$ vector desde \mathbf{x}^k hasta \mathbf{x}^{k+1}

$\mathbf{s}^k =$ dirección de búsqueda, la dirección de descenso acelerado

$\lambda^k =$ escalar que determina la longitud de paso en la dirección \mathbf{s}^k

El negativo del gradiente da la dirección para minimización pero no la magnitud del paso a tomarse, de manera que son posibles varios procedimientos de descenso acelerado, dependiendo de la selección de λ^k .

El algoritmo de descenso acelerado puede resumirse en los siguientes pasos:

1. Seleccionar un punto inicial \mathbf{x}^0 . Después de eso:
2. Calcular (analíticamente o numéricamente) las derivadas parciales

$$\partial f(\mathbf{x})/\partial x_j \quad j = 1, \dots, n$$

3. Calcular el vector de búsqueda

$$\mathbf{s}^k = -\nabla f(\mathbf{x}^k)$$

4. Usar la relación $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \lambda^k \mathbf{s}^k$ para obtener el valor de \mathbf{x}^{k+1} . Para obtener λ^k use

$$\lambda = -(\nabla^T f(\mathbf{x}^k)\mathbf{s}^k)/((\mathbf{s}^k)^T \mathbf{H}(\mathbf{x}^k)\mathbf{s}^k) \text{ o minimize } f(\mathbf{x}) \text{ numéricamente. } \mathbf{H}(\mathbf{x}) \text{ es la matriz Hessiana.}$$

5. Compare $f(\mathbf{x}^{k+1})$ con $f(\mathbf{x}^k)$; si el cambio en $f(\mathbf{x}^k)$ es más pequeño que cierta tolerancia, pare.

Si no, regrese al paso 2 y seleccione $k = k + 1$. La finalización del algoritmo también puede

ser especificada al seleccionar una tolerancia en el tamaño de λ^k ($\lambda^k \leq \gamma$) o especificando alguna tolerancia en la norma de $\nabla f(x^k)$.

APENDICE E

Método de Levenberg-Marquardt [Edgar y Himmelblau, 1989].

Marquardt, Levenberg y otros sugirieron que la matriz Hessiana de $f(\mathbf{x})$ se modificara en cada etapa de la búsqueda para asegurar que la $\mathbf{H}(\mathbf{x})$, $\mathbf{H}'(\mathbf{x})$, sea positiva definida y bien condicionada. El procedimiento adiciona elementos a los elementos diagonales de $\mathbf{H}(\mathbf{x})$

$$\mathbf{H}'(\mathbf{x}) = [\mathbf{H}(\mathbf{x}) + \beta \mathbf{I}]$$

donde β es una constante positiva lo suficientemente grande para hacer que $\mathbf{H}'(\mathbf{x})$ sea positiva definida cuando $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ no lo es. También es posible usar

$$[\mathbf{H}'(\mathbf{x})]^{-1} = [\mathbf{H}^{-1}(\mathbf{x}) + \gamma \mathbf{I}]$$

donde γ es un escalar con valor suficiente para el mismo propósito. Para asegurar el β a utilizarse, se puede estimar el eigenvalor más pequeño de $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ y hacer que $\beta > -\min\{\alpha_1\}$, donde α_1 es un eigenvalor de $\mathbf{H}(\mathbf{x})$. Note que con una β suficientemente grande, $\beta \mathbf{I}$ puede sobrepasar $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ y la minimización se aproxima a la búsqueda de descenso acelerado.

Un algoritmo simple basado en un ajuste arbitrario de β se da a continuación:

1. Seleccione \mathbf{x}^0 el punto inicial. Escoger $\epsilon =$ criterio de convergencia.
2. Seleccione $k = 0$. Escoger $\beta^0 = 10^{-3}$.
3. Calcular $\nabla f(\mathbf{x}^k)$.
4. Es $\|\nabla f(\mathbf{x}^k)\| < \epsilon$? Si es así, termine, si no, continúe.
5. Calcule $\mathbf{s}^k = -[\mathbf{H}^k + \beta^k \mathbf{I}]^{-1} \nabla f(\mathbf{x}^k)$.
6. Calcule $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \lambda^k \mathbf{s}^k$.
7. Es $f(\mathbf{x}^{k+1}) < f(\mathbf{x}^k)$? Si es así, vaya al paso 8, si no, vaya al paso 9.
8. Seleccione $\beta^{k+1} = 1/4 \beta^k$ y $k = k + 1$. Vaya al paso 3.
9. Seleccione $\beta^k = 2\beta^k$. Vaya al paso 5.

APENDICE F

EL COEFICIENTE DE JOULE-THOMPSON DE GASES NOBLES

La termodinámica clásica establece que $H = U + pV$, asimismo la ecuación de estado para el cual sólo se toma en cuenta las interacciones entre dos partículas esta dada por $pV = RT + pB(T)$, la energía interna para un par de partículas interactuando por medio de un potencial de pozo cuadrado se establece por

$$U = \frac{3}{2}NkT - \frac{\frac{2}{3}\pi N(R^3 - 1)\sigma^3}{V} \exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (F.1)$$

el segundo coeficiente virial para el potencial de pozo cuadrado puede escribirse de la siguiente forma

$$B(T) = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3 - \frac{2}{3}\pi N(R^3 - 1)\sigma^3 \left[\exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) - 1 \right] \quad (F.2)$$

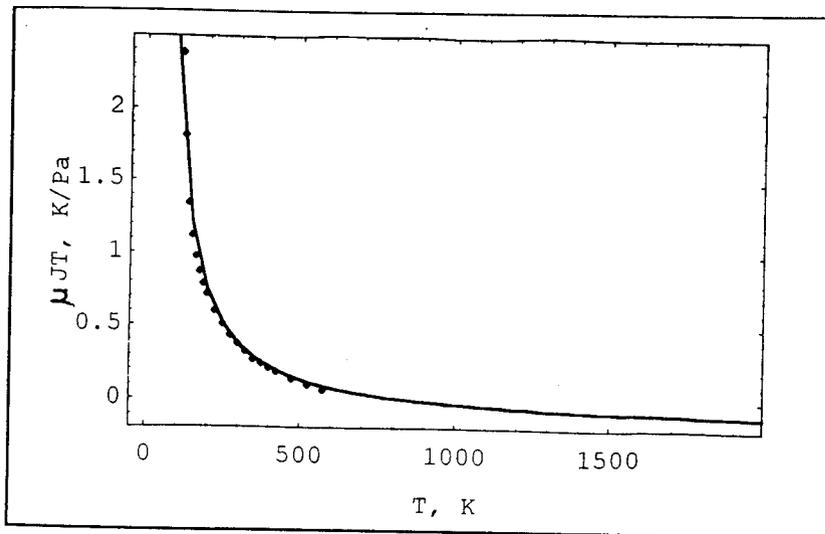
sustituyendo las ecuaciones (F.1) y (F.2) en la expresión para la entalpía se llega a

$$H(T,p) = \frac{3}{2}NkT + RT + pB(T) - \frac{2}{3} \frac{\pi Np(R^3 - 1)\sigma^3}{RT + pB(T)} \quad (F.3)$$

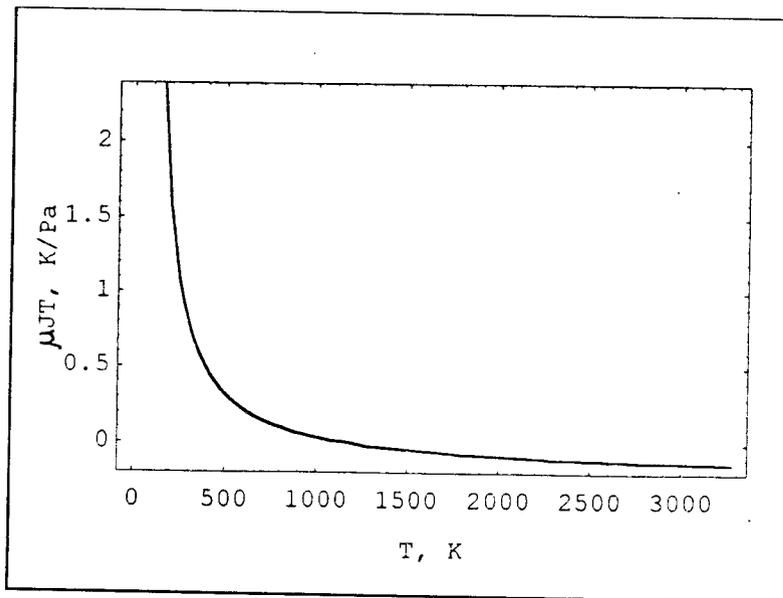
para un gas ideal $C_p - C_v = R$, recordando también que $R = Nk$, con esto la ecuación anterior queda como

$$H(T,p) = \frac{5}{2}RT + pB(T) - \frac{2}{3} \frac{\pi Np(R^3 - 1)\sigma^3}{RT + pB(T)} \exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (F.4)$$

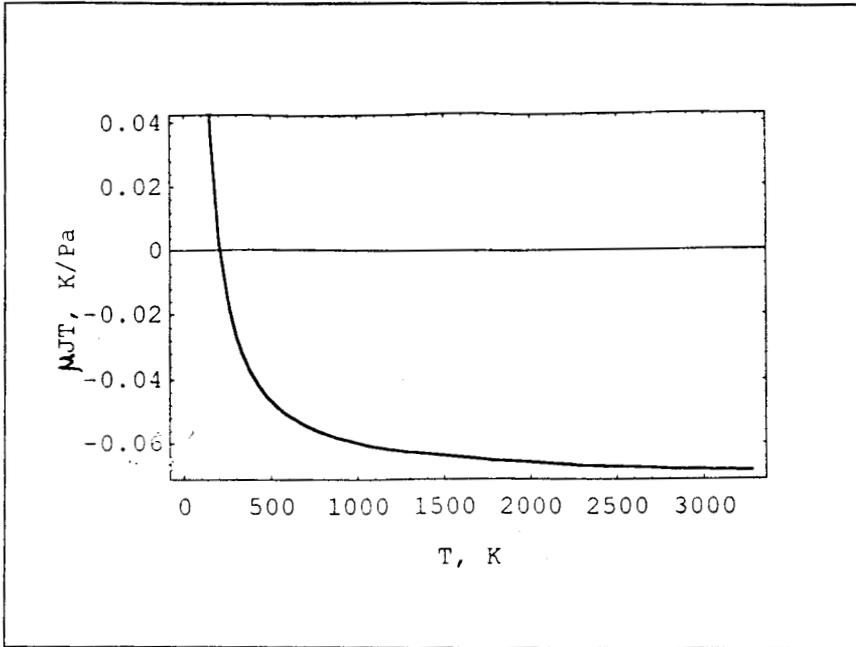
El procedimiento a seguir es el siguiente; diferenciar la ecuación (F.4) con respecto a p , igualar el resultado a cero y el coeficiente de Joule-Thompson será $(\partial T / \partial p)_H$.



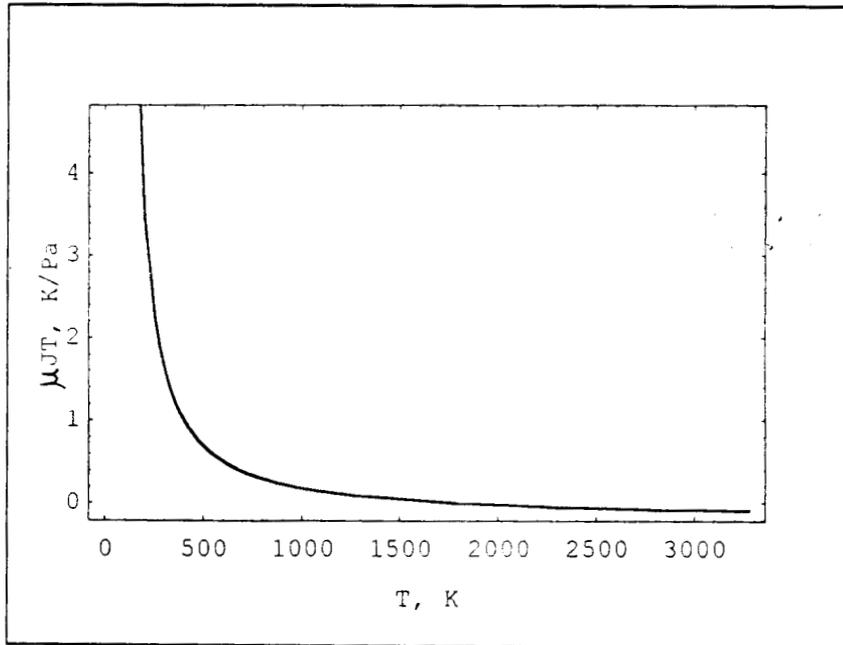
Coeficiente de Joule-Thompson para argón, rms=2.34 %



Coeficiente de Joule-Thompson de kripton



Coeficiente de Joule-Thompson de neón



Coeficiente de Joule-Thompson de xenón

Como puede verse, el cálculo de otras propiedades se puede hacer si se conocen los parámetros de interacción del pozo cuadrado y en general de cualquier función del potencial que se proponga.

Como se ha dicho desde el principio, es posible establecer un vínculo entre las propiedades microscópicas y las propiedades en bulto, esto es lo hace posible la mecánica estadística.

Aquí no se hace la comparación entre datos experimentales y los datos establecidos por la teoría, es importante este hecho porque no existe mucha información disponible en la bibliografía acerca del coeficiente de Joule-Thompson, sin embargo, se espera que los resultados obtenidos tengan el mismo margen de desviación, rms, que los establecidos para el segundo coeficiente virial, esto es de esperarse debido a que la consistencia termodinámica está bien establecida.

APENDICE G

EL COEFICIENTE DE CONDUCTIVIDAD TERMICA DE GASES NOBLES

La teoría cinética para un gas diluido está formalmente completa [Hirschfelder, Curtiss y Bird, 1954]; el tratamiento de Chapman-Enskog a la ecuación de Boltzmann da los coeficientes de conductividad térmica en términos de las integrales de colisión que son funciones de la dinámica del gas y por tanto del potencial intermolecular. La expresión para la conductividad térmica esta dada por:

$$\lambda = \frac{25}{32} \left(\frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \right) \left(\frac{C_v}{m} \right) \quad (G.1)$$

donde $\Omega^{(2,2)*}$ es

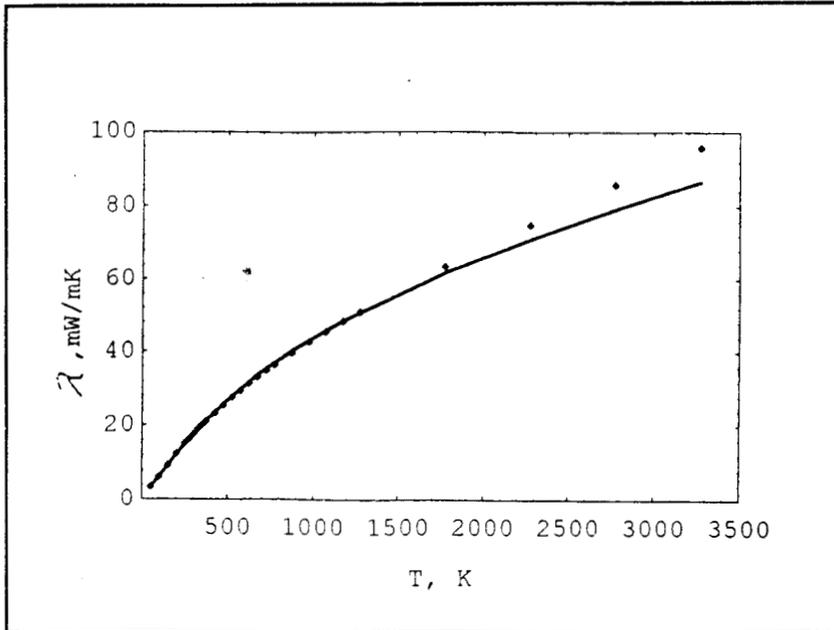
$$\Omega^{(2,2)*} = \frac{\Omega^{(2,2)} \sqrt{2\pi\mu/kT}}{\frac{3}{2}\pi\sigma^2} \quad (G.2)$$

la cantidad $\Omega^{(2,2)*}$ tiene el significado físico que indica la desviación del modelo del potencial propuesto con respecto al modelo idealizado de esferas duras, y recordando que todos los gases nobles tienen calores específicos constantes

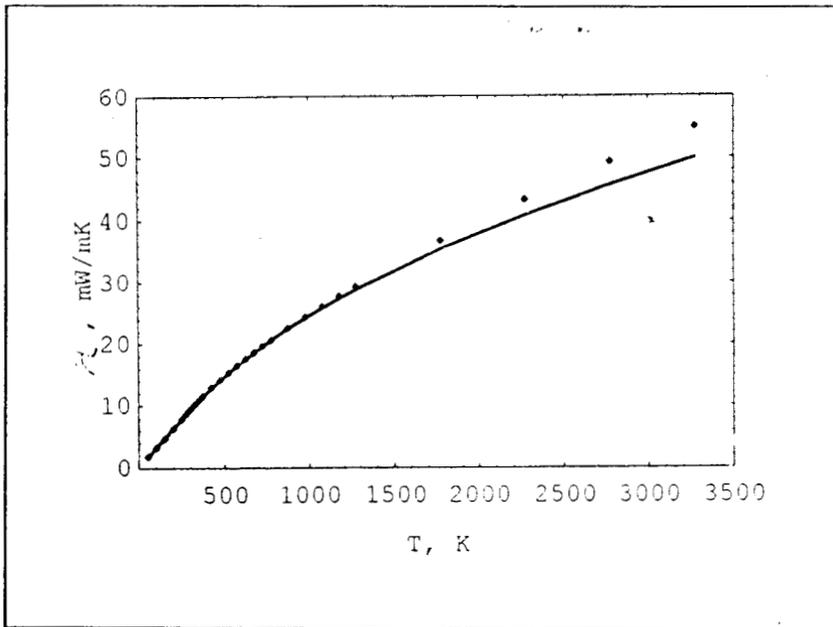
$$C_v = \frac{3}{2} R \quad (G.3)$$

La constante universal de los gases es $R = 8.31441 \text{ kJ/k mol K}$.

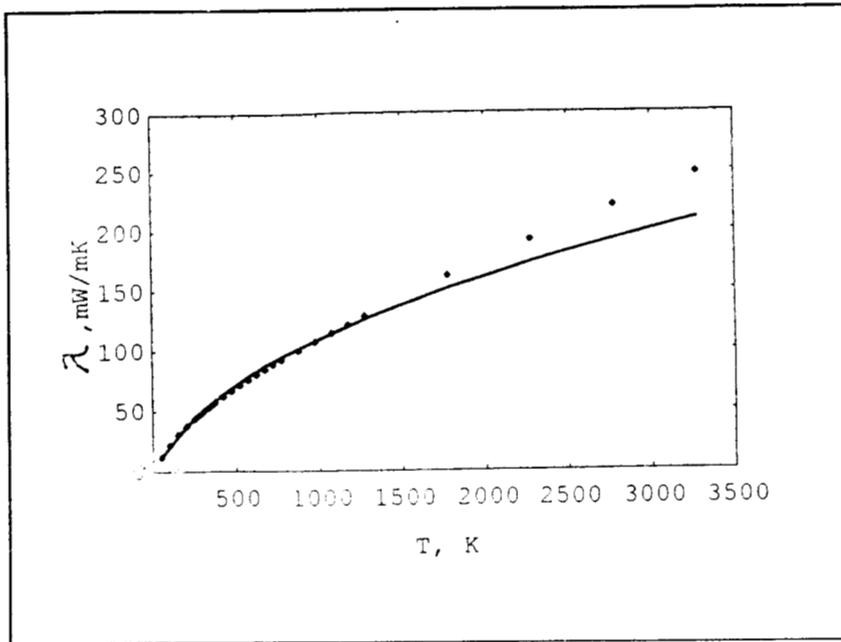
En las siguientes gráficas se muestran los resultados teóricos (líneas continuas) y los datos experimentales (puntos), donde se observa una buena representación de la conductividad térmica como lo muestra la rms que es menor del 1% para todos los casos.



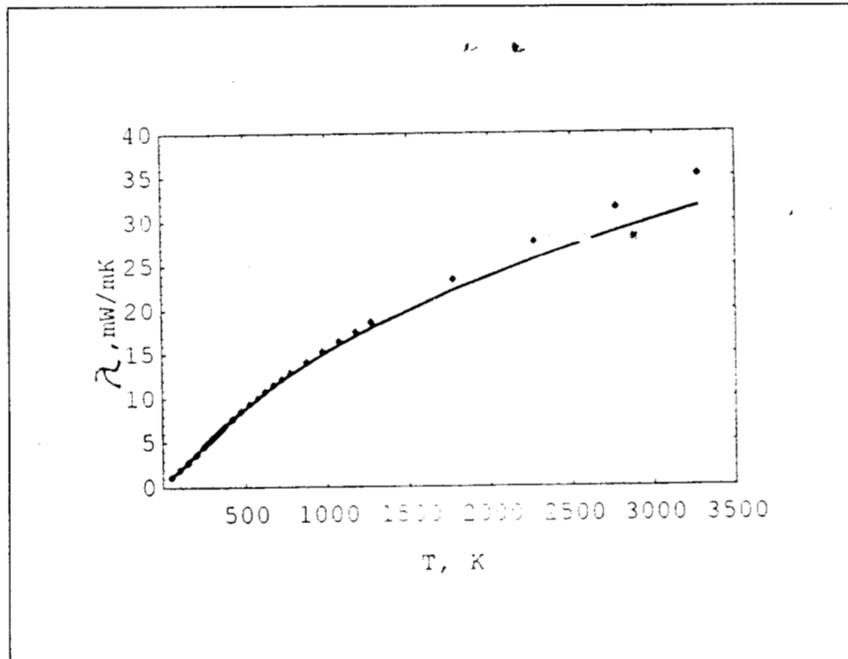
Conductividad térmica del argón, rms = 0.26 %.



Conductividad térmica del kriptón, rms = 0.27 %.



Conductividad térmica del neón, rms = 0.50 %.



Conductividad térmica del xenón, rms = 0.32 %.

El estudio da una confiabilidad para calcular la conductividad térmica si se conocen los parámetros ϵ , σ y R del potencial y las integrales de colisión reducidas $\Omega^{(2,2)*}$, considerando como modelo de interacción intermolecular al potencial de pozo cuadrado.

Se muestra que la expresión de teoría cinética para la conductividad térmica es apropiada para correlacionar datos de gases nobles usando los parámetros del potencial de pozo cuadrado previamente calculados con datos de viscosidad de gases nobles.

Se espera que la conductividad térmica de otras sustancias se pueda reproducir con igual confiabilidad que la encontrada para los gases nobles, aunque estrictamente hablando, la ecuación de teoría cinética sólo es válida para sustancias monoatómicas que tengan simetría esférica.

APENDICE H

DESVIACIONES EXPERIMENTALES

Se ha aplicado la teoría que se ha expuesto en el capítulo IV a algunos gases reales, resumidos en la tabla 5.1. Los gases que se han estudiado comprenden desde algunos gases nobles, considerados como moléculas esféricas hasta algunos hidrocarburos de cadena lineal para los cuales la desviación de esfericidad puede ser incorporada por medio de potenciales esféricamente efectivos. La fuente de datos experimentales para segundo coeficiente virial son los datos tabulados de Boushehri et al., 1987, Haar and Gallager, 1978, Kestin et al., 1984. Los datos experimentales para la viscosidad son los reportados por Boushehri et al., 1987, Kestin et al., 1984, Stephan and Lucas, 1979. Puede verse en la figura 1 la bondad del ajuste para el caso analizado, en este caso oxígeno, la desviación considerando el potencial de pozo cuadrado es de 1 a 3 cm³/mol, mientras que en la figura 2 donde se utiliza el potencial de Yukawa la desviación es menor a 1 cm³/mol que hace que los resultados esten dentro del error experimental en los dos casos. En la figura 3 se muestra la desviación entre los datos experimentales de la viscosidad y los datos estimados considerando como potencial de interacción al pozo cuadrado, la desviación siempre es menor de 1 μPa s que hace que los resultados esten dentro del error experimental.

Los resultados mostrados para el oxígeno son un caso particular, en el caso general, las demás moléculas analizadas siguen el mismo comportamiento.

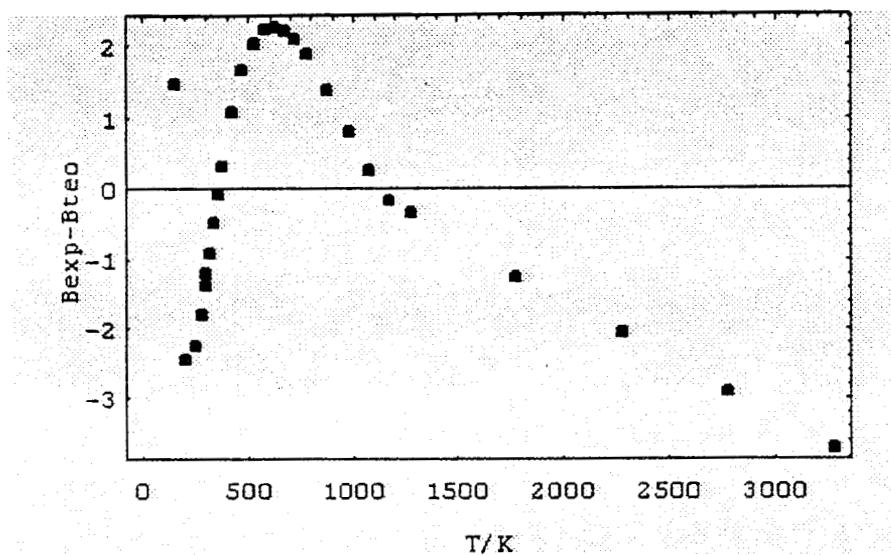


Figura 1. Desviaciones del segundo coeficiente virial experimental de oxígeno contra los datos evaluados con el potencial de pozo cuadrado.

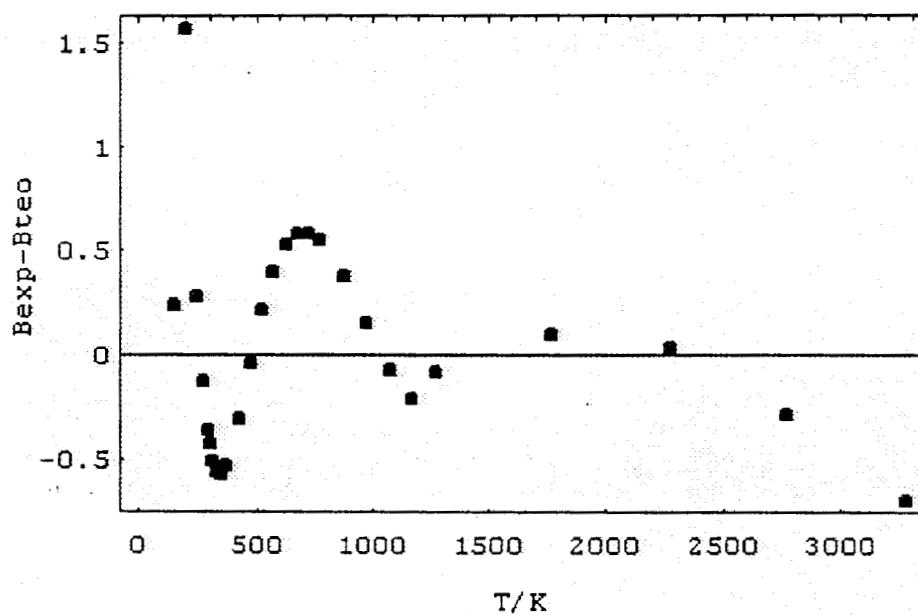


Figura 2. Desviaciones del segundo coeficiente virial experimental de oxígeno contra los datos evaluados con el potencial de Yukawa.

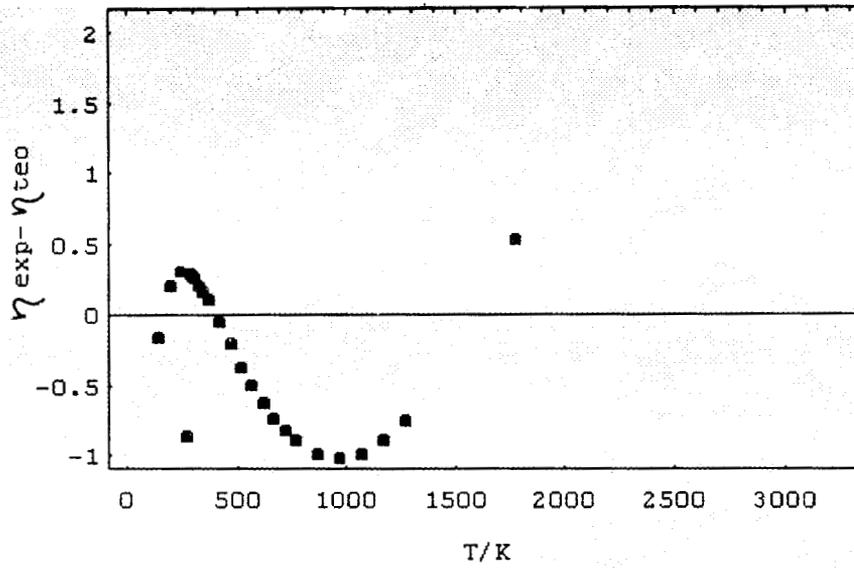


Figura 3. Desviaciones de la viscosidad experimental de oxígeno contra los datos evaluados con el potencial de pozo cuadrado.