

UCh-Fc
Doc-0
C 935
2

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

TOPICOS EN
TERMODINAMICA ESTADISTICA

Tesis



Irma Gladis Crivelli P.

1974



A la memoria de mi madre

A quienes quiero

AGRADECIMIENTOS

Agradesco al Dr. F. Danon, director de este trabajo, su constante interés y dedicación.

Al Instituto del Cálculo de la U.B.A. las facilidades para el uso de la Computadora Mercury Ferranti.

Agradesco también a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile la posibilidad brindada de finalizar mis estudios de doctorado, y a todos quienes de una u otra manera hacen posible la presentación de esta tesis.

INDICE DE MATERIAS

	PAG
AGRADECIMIENTOS	III
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMEN	
1. INTRODUCCION	1
PORTE I: LA ECUACION DE ESTADO REDUCIDA DE ARGON Y XENON	9
2. INTRODUCCION	10
3. DESARROLLO DEL TRABAJO	17
I. Determinación de los parámetros moleculares de Kihara	20
II. Cálculo de los factores de transformación de las variables reducidas. Cálculo de errores	16
III. Ajuste de la superficie $(FV/RT)_K = f(d_K^*, T_K^*)$ e interpolación	37
4. RESULTADOS	44
5. CONCLUSIONES	58

PORTE 2: POTENCIAL PROMEDIADO Y LA	
 VISCOSIDAD DE ALGUNOS VAPORES	
 ORGANICOS POLARES	60
6.- INTRODUCCION	61
7.- DESARROLLO DEL TRABAJO	
I.- Expresión para el potencial promedio	
energía libre	69
II.- Determinación de los parámetros moleculares	71
8.- RESULTADOS	
I.- Cálculo de viscosidades	77
II.- Segundo coeficiente virial	82
9.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS	
CONCLUSIONES	85
BIBLIOGRAFIA	92
APENDICE I	100
APENDICE II	105
APENDICE III	141
APENDICE IV	150
APENDICE V	159
APENDICE VI	160
APENDICE VII	161
APENDICE VIII	164
APENDICE IX	165
APENDICE X	166

LISTA DE TABLAS

		PAG
TABLA I	Comparación entre las contribuciones al potencial intermolecular	115
TABLA II	Modelo de cuerpo rígido	134
TABLA III	Factores de reducción	16
TABLA IV	Parámetros del potencial de par	25
TABLA V	PV/RT para Argón reducido con parámetros moleculares ϵ e/K = 138°K y σ = 3.381 A	34
TABLA VI	PV/RT para Xenón reducido con parámetros moleculares ϵ e/K = 266°K σ = 3.932 A	35
TABLA VII	Análisis del rango de las variables redu- cidas	43
TABLA VIII	Aproximación a la superficie $PV/RT = f(T_K^*, d_K^*)$	46
TABLA IX	Coefficientes del polinomio elegido	47
TABLA X	Valores de PV/RT para Xenón calculados en el polinomio elegido	50
TABLA XI	$\left[\frac{(PV/RT)_{exp} - (PV/RT)_{cal}}{f(T_K^*, d_K^*)_{Xenón}} \right]_{Xenón} =$	51
TABLA XII	Valores de $(PV/RT)_{Xenón}$ interpolado a T_K^* y d_K^* del argón	53

TABLA XIII	$(PV/RT)_I - (PV/RT)_{II} = f(T_K^*, d_K^*)$ argón	55
TABLA XIV	$(PV/RT)_{Argón} - (PV/RT)_{Londón} =$ $f(d_{L-J}^*, T_{L-J}^*)$	56
TABLA XV	Comparación de los parámetros de potencial	75
TABLA XVI	Comparación de los coeficientes de viscosidad $\eta \times 10^7$ en unidades c.g.s.	80
TABLA XVI	Comparación del segundo coeficiente virial $B(T)$ en cc/mol	81

LISTA DE FIGURAS

		PAG	
FIGURA	1	Modelos de potencial intermolecular	106
	2	Potencial intermolecular de Lennard-Jones	122
	3	Cuerpos convexos	133
	4	Modelo de cuerpo rígido	135
	5	Sistema de coordenadas. Dinámica de colisión	155
	6	Parámetros del potencial de Kihara	19
	7	Determinación de parámetros	24

RESUMEN

En la primera parte de la presente tesis hemos estudiado el cumplimiento de dos de las premisas involucradas en la deducción mecánico-estadística de la ley de estados correspondientes a través del estudio del comportamiento de los gases nobles, argón y xenón, en relación a tal ley. Para dicho estudio, hemos hecho uso del potencial de Kihara, el cual reproduce mejor que ningún otro, datos experimentales del segundo coeficiente virial, de viscosidad, así como propiedades en el estado sólido de los gases mencionados.

Como consecuencia de dicho estudio hemos podido concluir la validez, hasta el presente y para los sistemas mencionados, de la suposición de aditividad del potencial de par, y de la restricción a sólo dos parámetros independientes en la expresión del potencial intermolecular, suposiciones que fueron cuestionadas en un trabajo previo de Levelt.

En la segunda parte se hace uso del modelo de potencial "promedio energía libre" para reproducir valores experimentales de viscosidad de gases polares, que incluyen determinaciones recientes a bajas temperaturas.

Los resultados obtenidos permiten establecer que, en oposición a lo informado por Pal y Barua, es posible reproducir dichos valores con sólo dos parámetros moleculares independientes, y con un único par de valores numéricos para ellos en todo el rango de temperatura experimental.



I. INTRODUCCION

¿Cómo? ¿Por qué? ¿Para qué?

Quizá el lector del presente trabajo pueda coincidir con quien escribe, en que las tres interrogantes planteadas puedan ser la expresión escrita de la inquietud que ha sido y es motor de la evolución científico-técnica de la humanidad y, por ende del ser humano; éste es: su afán de comprender a la naturaleza de la que es parte, en la que vive y se desarrolla.

En este sentido, el hombre ha tratado mediante el trabajo científico de "explicar" hechos, y en la búsqueda de tales explicaciones ha llegado a desarrollar el estudio de las propiedades de sistemas microscópicos, átomos, núcleos y moléculas en relación a la materia en su conjunto. Dentro de este contexto, podemos ver a la mecánica estadística como un conjunto de principios o una metodología de trabajo que permite interpretar o explicar las propiedades de sistemas macroscópicos en términos de su estructura a niveles atómicos y moleculares.

En la presente tesis hemos hecho uso de la mecánica estadística, fundamentalmente en relación a la ecuación de estado de las sustancias gaseosas y de las propiedades de transporte.

Ambos tópicos están directamente relacionados con el conocimiento de la ley de fuerza entre las moléculas que constituyen la materia (Apéndices I y IV) y en tal sentido quizá sea más correcto decir que hemos aplicado las premisas de la mecánica estadística, en relación a las fuerzas intermoleculares.

Para una visión más amplia del problema que nos ocupa es quizás conveniente señalar que el conocimiento de la ley de fuerzas entre moléculas puede en principio ser alcanzado por medio de la mecánica cuántica. Sin embargo, la complejidad matemática del problema es tal, que dicho enfoque es poco práctico.

Nos vemos así obligados a construir modelos más simples para la interacción molecular, teniendo como guía la información teórica y experimental. Tales modelos deben llevarnos a expresiones semiempíricas del potencial intermolecular, cuya dependencia funcional sea la establecida por la mecánica cuántica.

Las constantes que dichas expresiones semiempíricas contiene son entonces determinadas por análisis de mediciones experimentales, haciendo uso de la fórmula mecánico-estadística correspondiente.

Sin embargo, el tratamiento matemático de tales expresiones y en algunos casos aún su deducción teórica, es en general posible sólo si se hacen algunas suposiciones o consideraciones en relación a las fuer-

zas intermoleculares o al potencial de interacción molecular; la más común y quizá más importante, es la que hace referencia al carácter aditivo de tales fuerzas o potencial.

En el Apéndice II se presenta una revisión teórica de los tópicos mencionados en los párrafos de la presente página, señalando sólo los aspectos más importantes en relación a nuestros intereses pero simultáneamente mencionándose el material bibliográfico en que dichos tópicos son tratados en forma general y exhaustiva.

El problema inverso de determinar la energía potencial, ϕ , a partir de las propiedades físicas macroscópicas se ha estudiado en forma menos sistemática, y la razón radica en que no hay forma de invertir las expresiones mecánico-estadísticas para obtener $\phi(r, \theta, \phi) = f$ (propiedades físicas). Eso requiere hacer uso de la inversión de la Transformada de Laplace lo que nos obliga a tener información no sólo de la propiedad, sino de todas las derivadas de la propiedad con respecto a la variable volumétrica de la cual depende; ello es mucho más de lo que la experimentación es hasta el momento capaz de entregarnos.

El enfoque sigue siendo fundamentalmente el suponer una forma dada de $\phi(r)$ y reproducir valores experimentales a partir de las expresiones adecuadas.

En principio, cualquier propiedad macroscópica que sea influenciada por las fuerzas intermoleculares debería ser útil en la determinación de tales fuerzas; sin embargo en la práctica el número de propiedades útiles es reducido, pues debe cumplirse que:

- a) exista la relación mecánico-estadística entre $\psi(r, \theta, \phi)$ y la propiedad en cuestión,
- b) la propiedad sea sensible a cambios de las interacciones,
- c) la propiedad debe ser medible con suficiente exactitud, y existir datos en un rango amplio de condiciones experimentales.

Por otra parte, el estudio de sólo una propiedad no da la información para determinar, aún en el sentido planteado, la función $\psi(r, \theta, \phi)$. Sólo unas pocas consideraciones pueden establecerse a partir del comportamiento macroscópico.

Pese a estas limitaciones, el análisis de propiedades macroscópicas sigue siendo la principal y mejor fuente de información de la interacción molecular, aún cuando no la única.²⁸

Las propiedades más usadas son la ecuación de estado, los coeficientes de transporte de gases diluidos y unas pocas propiedades del estado cristalino.

Al obtener información a partir de datos macroscópicos, es esencial considerar:

- a) que sección del potencial contribuye a la propiedad medida o la determina.
- b) si puede obtenerse mejor información analizando varias propiedades.

Estos aspectos son analizados por Rowlinson y per Mason, Munz y Smith,³⁰ por Mason y Monchick,³¹ por Dalgarno y Davison,³² más recientemente por M. Klein^{29a} y M. Klein y H.J.M. Hanley.^{29b}

En los trabajos mencionados se demuestra en alguna medida que las propiedades de equilibrio y no equilibrio antes mencionadas, difieren en sus capacidades para probar las bondades de un potencial de interacción dado, y que tal capacidad depende del rango de temperatura.

Así, a bajas temperaturas, el coeficiente de viscosidad da información acerca de las interacciones de largo alcance.

Por otra parte, el segundo coeficiente virial a bajas temperaturas da información sobre la curva potencial en el entorno del mínimo, y a altas temperaturas, sobre la parte repulsiva de la misma.

El segundo coeficiente virial, aparece como poco sensible a la forma del potencial; $B(T)$ puede ser, para moléculas simples, igualmen-

ta bien reproducido por un conjunto de potenciales de diferente forma, pero teniendo en común el área del pozo potencial. Al invertir la Transformada de Laplace, se encuentra que sólo la parte repulsiva queda unívocamente determinada y que el ancho del pozo potencial es función de la profundidad del mismo; tal es la explicación teórica al hecho experimental señalado.

Se concluye asimismo, que ninguna de las funciones $\phi(r)$ propuestas hasta el momento es capaz de reproducir propiedades de transporte y segundos coeficientes viriales simultáneamente dentro del error experimental, ni siquiera para los gases inertes y aún cuando se usen varios parámetros ajustables. Sin embargo, se puede concluir que varios potenciales simples reproducan bien, aunque no perfectamente, una variedad de datos sobre rangos amplios de temperatura.

Además, los trabajos recientes confirman la conclusión de que las propiedades arriba mencionadas no pueden por sí solas determinar $\phi(r)$ siendo ellos sin embargo un "test" importante para aceptar o rechazar potenciales propuestos.

Señalemos finalmente que aún no hay acuerdo acerca de la sensibilidad de las diferentes propiedades a temperaturas arbitrarias, a pesar de que se ha reconocido en todo caso la importancia de tales hechos.

La no consideración de los factores mencionados en la obtención de información acerca de las fuerzas intermoleculares a partir de propiedades macroscópicas ha sido, al decir de Rowlinson, la razón de la existencia de considerable cantidad de estudios, cuyas conclusiones resultan injustificadas.

Pese a las limitaciones señaladas que presenta el enfoque que del estudio de las interacciones moleculares se ha hecho en el presente trabajo, creemos que los mismos son una contribución valiedera aunque modesta a esa gran problemática que es la comprensión total de dichas interacciones.

Efectivamente, aunque las conclusiones del primer trabajo están limitadas a sistemas simples como lo constituyen los gases nobles, son una guía en la búsqueda de nuevos factores que contribuyan a las interacciones moleculares en sistemas más complejos.

Por otra parte, el segundo trabajo, aunque significa un aporte a la comprensión de las interacciones mencionadas en sistemas polares, su mayor importancia radica en la contribución que el mismo hace a un objetivo que es general en el cálculo teórico de propiedades, esto es lograr una relación de compromiso entre la complejidad de un modelo y la bondad de sus resultados.

Señalamos finalmente que creemos que en futuros trabajos la elección de la forma de la función potencial deberá tener como guía un mejor conocimiento teórico de la interacción molecular.

P A R T E I

LA ECUACION DE ESTADO REDUCIDA

DE ARGON Y XENON

2. INTRODUCCION

Considerando las condiciones restrictivas requeridas para la deducción mecánico-estadística del principio de estados correspondientes (Apéndice III), es razonable pensar que sean los gases nobles pesados las sustancias que muestren el comportamiento perfecto en tal sentido. Es por eso que las propiedades termodinámicas de estos gases han sido muy usadas para verificar la validez de tal principio. 20, 66

De especial interés es el trabajo realizado por Levelt.⁶⁷ Como parte del mismo, Levelt analiza el cumplimiento de la ley de estados correspondientes a través del comportamiento del factor de compresibilidad de dos de los gases nobles: argón y xenón.

Las razones que llevan a la elección de estos dos gases dentro del conjunto de gases nobles son:

- 1) la existencia de datos experimentales precisos sobre un rango amplio de temperatura y densidad.
- 2) la ausencia de efectos cuánticos de importancia. Los valores experimentales utilizados son los determinados por Michels y colaboradores⁶⁸ e incluyen temperaturas en el entorno de la temperatura crítica.

Dichos valores son reducidos haciendo uso de las constantes críticas y de los parámetros moleculares del potencial.

Para lograr coincidencia de los valores de $\frac{PV}{RT}$ experimentales dentro del 1%, los valores de temperatura y densidad de uno de los gases, por ejemplo el argón, deben ser multiplicados por factores de escala en ambas variables.

Requiriendo la coincidencia del mínimo de $\frac{PV}{RT}$ vs densidad, encuentra que dichos factores de escala deben ser numéricamente iguales a 1.931 ± 0.002 para la temperatura y 0.633 ± 0.001 para la densidad, factores que Levelt denomina "ideales".

En términos de parámetros de reducción, esto significa que sólo se puede esperar estados correspondientes, si el cociente de los factores de reducción, esto es $\frac{(\epsilon_0/k) \text{ argón}}{(\epsilon_0/k) \text{ xenón}} \text{ ó } \frac{(T_0) \text{ argón}}{(T_0) \text{ xenón}}$ para

las temperaturas,

y $\frac{(\sigma^3 \text{ xenón})}{(\sigma^3 \text{ argón})} \text{ ó } \frac{(d_0) \text{ argón}}{(d_0) \text{ xenón}}$ para las densidades

es igual a los valores ideales.

La Tabla III resume los valores de los factores de escala. Los valores de Levelt, difieren considerablemente de los valores ideales de par, que es para Levelt el potencial de Lennard-Jones (12-6) potencial que simbolizaremos L-J.

Analizando los resultados obtenidos, Levelt concluye que la ley de estados correspondientes no es estrictamente válida para los gases mencionados.

Analizando la incerteza en los parámetros críticos como posible causa de las diferencias, muestra que para dar cuenta de las mismas el error en la T_c debería ser 0,5% (1,5°C para Xe y 0,8°C para Ar), y de 2,1% (3,7 y 6 unidades amagat de densidad para Xe y Ar respectivamente) lo que excede los errores experimentales.⁶¹ Para el caso de los parámetros moleculares tales errores deberían ser para ϵ o/k del orden del 2,3% (2,3°C para Ar y 5,2°C para Xe) y para σ del orden del 2,1% (0.067Å y 0.085Å para Ar y Xe respectivamente). Estos valores exceden las incertezas que figuran en la Tabla IV.

Aunque reconociendo las deficiencias del potencial Lennard-Jones para describir apropiadamente las interacciones moleculares de estos gases, la autora concluye sin embargo que un cambio en los valores de los parámetros no modificaría los resultados obtenidos. Por otra parte, el análisis de los valores de $(\beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{teórico}})$ vs T para ambos gases, la lleva a concluir que la razón del no cumplimiento de la ley de estados correspondientes para el argón y xenón, no es la irrealidad de la descripción de las interacciones moleculares en ellos sino el no cumplimiento de alguna (S) de las pre-

misas involucradas en la deducción mecánico-estadística de la ley, en particular señala Levelt, la suposición de aditividad del potencial de par para las interacciones, y la limitación a una función de sólo dos parámetros independientes para el potencial intermolecular.

En el Apéndice II se analizan las características del potencial de Kihara, sus bondades, y la modificación que del mismo hicieron Danon y Pitzer introduciendo el factor acéntrico. Rossi y Danon⁶⁹ aplican el potencial así modificado al cálculo del segundo coeficiente virial, y al coeficiente de viscosidad del argón, xenón y kriptón, haciendo uso de datos experimentales que incluyen valores a bajas temperaturas. Los parámetros moleculares son determinados por ajuste simultáneo a las dos propiedades mencionadas. Ellos reproducen los valores de $B(T)$ mejor que el potencial de L-J; para viscosidad sin embargo, los resultados no son tan concluyentes.

Los parámetros así determinados a partir de propiedades en fase gaseosa son entonces aplicados por los mismos autores al estudio de las fuerzas de dispersión y a propiedades de los "gases" nobles sólidos (sólidos moleculares cristalinos).

Con referencia al primero de los problemas mencionados Rossi y Danon calculan los coeficientes C y C' del desarrollo en serie de la energía de dispersión a partir de datos experimentales los que son



comparados con los valores teóricos obtenidos por Margenau, Pitzer y confirmados por Dalgarno y Kingston.

Los resultados obtenidos por aplicación del potencial L-J son tales que

$$\frac{C_{L-J}}{C_{\text{teórico}}} \approx 2$$

Los valores obtenidos por Ressi y Danon aplicando el potencial Kihara, resuelven esa discrepancia y además muestran que la relación adimensional teórica $\frac{C}{C_0} \approx \frac{1}{6}$ es introducida por este potencial en forma simple y directa. En relación a propiedades de sólidos, los autores muestran que el uso del potencial Kihara no puede por sí solo resolver la discrepancia, en lo que a estabilidad de la estructura cristalina se refiere, entre resultados experimentales y calculados. El cálculo teórico sigue, aún cuando se incluye la energía vibratoria, dando mayor estabilidad a la estructura hexagonal compacta para los sólidos de los gases nobles; experimentalmente se encuentra sin embargo que estas sustancias al estado sólido tienen empaquetamiento cúbico centrado.

Muestran que la discrepancia puede resolverse, en el caso de Kr y Xe, para ambos potenciales si se tienen en cuenta el efecto de tres cuerpos haciendo uso del método de Axilrod, Bode y Kihara,⁵⁶ ya que el de Jansen les merece críticas.

En referencia al Ar, muestran que si bien la diferencia ($E_{\text{cúbico}} - E_{\text{hexagonal}}$) se reduce con respecto al potencial L-J, el problema no se resuelve.

Al respecto señalan una serie de críticas válidas para el potencial L-J que no lo son para el potencial Kihara. Finalmente, Rossi utiliza los parámetros moleculares del Ar, Xe y Kr como factores de reducción para $B(T)$ y $\eta(T)$. Los valores experimentales reproducen correctamente con un único juego de parámetros la curva teórica tanto para $B^*(T^*)$ como para $\eta^*(T^*)$ vs T^* , comprobándose que el principio de estados correspondientes se cumple para ambas propiedades.

Los trabajos de Dannon y Rossi no sólo confirman resultados anteriores en el sentido de que el potencial L-J no es una representación muy buena de las interacciones moleculares, sino que además reafirman las bondades del potencial Kihara modificado en las mismas problemáticas en que el primero falla. Se puede esperar entonces que con la aplicación de los parámetros moleculares de Kihara a la reducción de las isothermas $\frac{PV}{RT}$ del Ar y Xe, se logre una mejor correlación de los factores de compresibilidad de estos gases mediante el principio de estados correspondientes.

Fundamentando aún más una suposición en tal sentido, está el resultado que el análisis de los cocientes de los factores de reducción se obtiene, y que figuran en la Tabla III.

TABLA III. Factores de reducción

Levelt		Ideal		Kihara ^a		Kihara ^b		Param. Xe
Temp	dens	Temp	dens	Temp	dens	Temp	dens	
1889	0595	1931	0633	1910	0623	1927	0635	Param. Ar

Los valores que figuran en la columna Kihara^b corresponden a los parámetros usados en este trabajo; los señalados por Kihara^a corresponden a los parámetros usados por Rossi y Danon. En el texto se aclarará la diferencia existente entre ellos.

Este trabajo intenta, para fluidos simples, corroborar o no las afirmaciones hechas por Levelt acerca de dos de las principales suposiciones en que se basa el principio de estado correspondiente:

- 1) la necesidad de sólo dos parámetros moleculares independientes en la función potencial intermolecular.
- 2) la suposición de la aditividad del potencial de par.

Para ellos y para no modificar más variables del sistema en estudio que el potencial intermolecular usado y los parámetros, se hace uso de los mismos valores experimentales de Levelt.

3. DESARROLLO DEL TRABAJO

Los datos experimentales para el factor de compresibilidad $\frac{PV}{RT} = Z$, son presentados por Levelt en forma reducida para ambos gases y tabulados como función de la densidad reducida d^* y de la temperatura reducida T^* .

Se debe obtener una tabulación equivalente, pero en donde los valores experimentales de las tres variables señaladas hayan sido reducidas no con los parámetros moleculares correspondientes al potencial del modelo de Lennard-Jones, sino con aquellos correspondientes al modelo y potencial intermolecular de Kihara.

Sea

d = densidad experimental en unidades amagat

T = temperatura experimental en escala absoluta

d_{L-J}^* = densidad experimental reducida con el parámetro molecular σ del potencial L-J

T_{L-J}^* = temperatura experimental absoluta reducida con el parámetro molecular ϵ o/k del potencial L-J.

y d_K^* y T_K^* Los correspondientes valores reducidos con los parámetros moleculares σ y ϵ o/k respectivamente, del potencial Kihara.

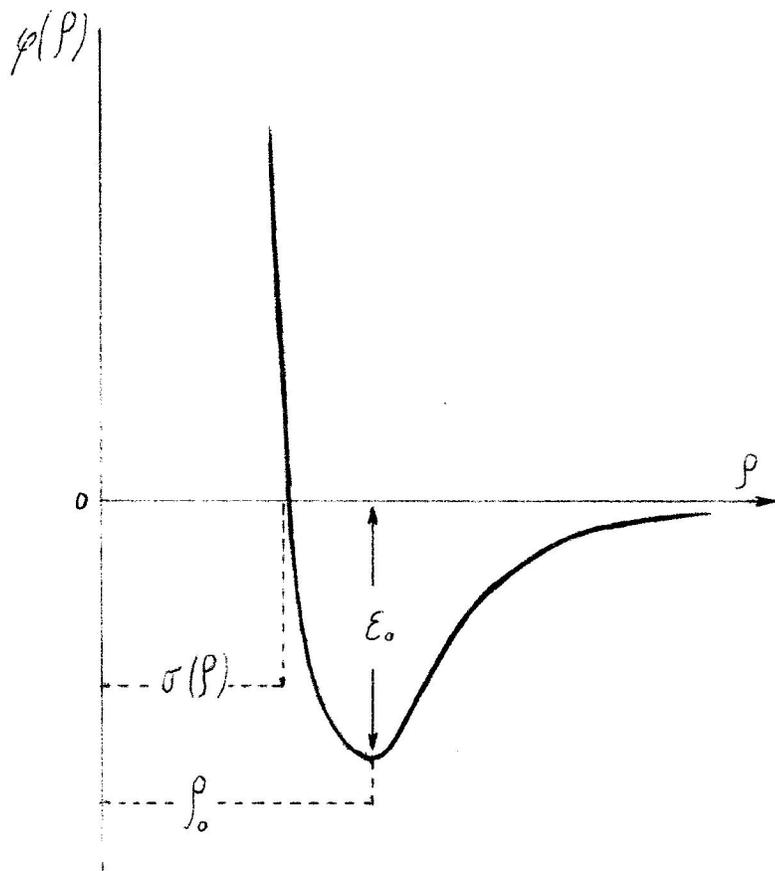
Vs la unidad amagat de volumen

En base a lo dicho:

$$d_{LJ}^* = \frac{N \sigma_{LJ}^3}{V_s} \quad 1$$

$$d_K^* = \frac{N \sigma_K^3}{V_s} \quad 2$$

FIGURA 6 Parámetro del potencial de Kihara.



$$T_{L-J}^* = \frac{T}{(\epsilon_0/k)_{L-J}} \quad 3$$

$$T_K^* = \frac{T}{(\epsilon_0/k)_K} \quad 4$$

De 1 y 2 resulta

$$d_K^* = \frac{\sigma_K^3}{\sigma_{L-J}^3} \cdot d_{L-J}^* \quad 5$$

y de 3 y 4

$$T_K^* = \frac{(\epsilon_0/k)_{L-J}}{(\epsilon_0/k)_K} T_{L-J}^* \quad 6$$

Los valores de $(\epsilon_0/k)_{L-J}$ y σ_{L-J}^* son por supuesto los que figuran en la referencia.⁶⁷

I. Determinación de los parámetros moleculares de Kihara

Los valores de los parámetros moleculares para el argón, corresponden a los valores calculados por J. Rossi y F. Danon.⁷⁰ Los datos correspondientes al xenón son un poco diferentes de los que figuran en la referencia citada ya que fueron recalculados incluyéndose medidas más recientes de viscosidad a bajas temperaturas.⁷²

En ambos casos, el cálculo se realiza por ajuste simultáneo de datos experimentales de viscosidad y segundo coeficiente de virial en el rango

más amplio de temperatura y densidad para el que se cuenta con valores, y usándose computación automática.

Haciendo uso de los principios de la termodinámica estadística, se ha visto que el segundo coeficiente virial $B(T)$ y el potencial intermolecular de par $\phi(r)$ están vinculados según la siguiente expresión

$$B(T) = -2\pi \int_0^{\infty} -\left[\phi(r)/kT - 1\right] r^2 dr \quad 7$$

y que introduciendo la expresión de $\phi(r)$ para el potencial de Kihara e integrando se obtiene

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} \left[F_3(z) + M_0 \int_0^2 F_2(z) + \left(S_0 + \frac{M_0^2}{4\pi} \right) \int_0^{\infty} F_1(z) + \left(V_0 + \frac{M_0 S_0}{4\pi} \right) \right] dz \quad 8$$

Las variables y funciones fueron ya definidas.

Teniendo en cuenta que para los gases nobles el cuerpo rígido es esférico y el factor acéntrico es cero, se tiene que

$$V_0 = \frac{1}{6}\pi d^3; \quad S_0 = \pi d; \quad M_0 = 2\pi d \quad \text{y}$$

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} \left[F_3(z) + 0.24F_2(z) + 0.0192 F_1(z) + 0.000512 \right] dz \quad 9$$

Por otra parte para el coeficiente de viscosidad $\eta(T)$ la expresión matemática es

$$10^7 \eta(T) = \frac{266,93 (m T)^{1/2}}{R_0^2 \Omega^*(2, 2)(T^*)} \quad 10$$

expresado en g/cm, seg, siendo m la masa molecular, R_0 el diámetro de colisión y $\Omega^*(2, 2)(T^*)$ la integral de colisión en segunda aproximación.

Dichas integrales de colisión para el modelo de Kihara fueron calculadas por Barker y colaboradores.⁷¹ La relación entre los parámetros de Barker y Kihara es la siguiente:

$$R_0 = 2^{-1/6} \rho_0 + d = \sigma \quad 11$$

siendo

$$d = 0.08 \rho_0$$

resulta

$$R_0 = (0.890 + 0.08) \rho_0 \quad 12$$

y en consecuencia, γ que se define como

$$\gamma = \frac{d}{R_0} \quad 13$$

resulta igual a 0.082.

El valor de $\gamma = 0$ corresponde al caso L-J.

Para obtener los valores de $\Delta^{*(2, 2)}$ para $\gamma = 0.082$ a cada T se interpola parabólicamente entre $\gamma = 0$ y $\gamma = 0.2$

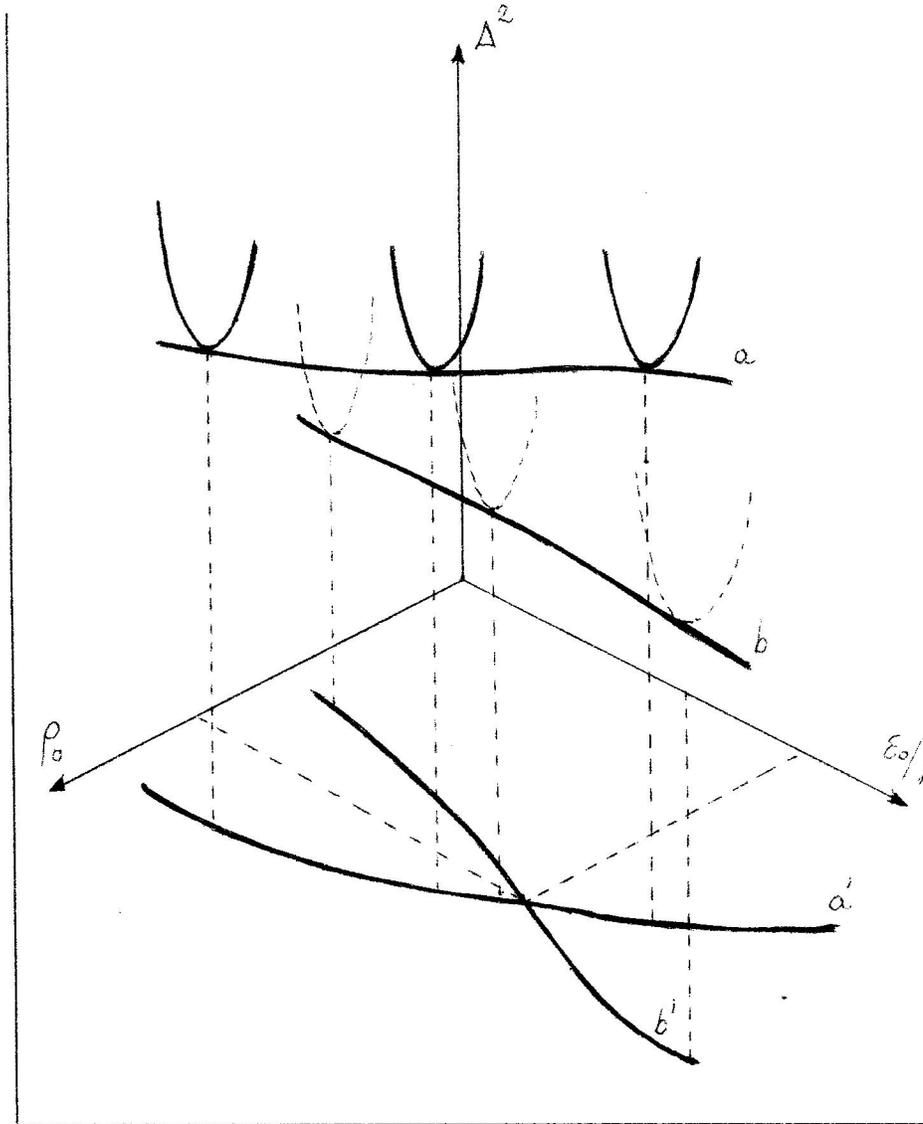
El método seguido para el ajuste simultáneo es el de los cuadrados mínimos, y las ideas básicas son las siguientes:

a) para un valor dado de ε_o/k se calculó el valor de la suma de los cuadrados de los errores (Δ^2) en función de ρ_o (ó r_o) y para cada una de las propiedades mencionadas.

b) se repite el proceso anterior variándose ahora el valor de ε_o/k .

Si se representa entonces Δ^2 como función de ε_o/k y ρ_o , se obtienen dos familias de curvas, una para $B(T)$ y otra para $\eta(T)$. Por proyección de los mínimos de dichas curvas, se obtienen dos nuevas curvas cuyo punto de intersección corresponde a un mínimo simultáneo de (Δ^2) para las propiedades usadas. El valor de los parámetros que se corresponden con dicho punto, son ε_o/k y ρ_o buscados. Figura 7.

FIGURA 7. Determinación de parámetros



La Tabla IV resume los valores de los parámetros usados en el presente trabajo.

TABLA IV. Parámetros del potencial de par

	Pot. L-J (12-6)		Potencial Kihara			
	ϵ_0/k (°K)	σ (Å)	ϵ_0/k (°K)	ρ_0 (Å)	σ (Å)	d (Å)
Ar	$119,8 \pm 1,1$	$3.405 \pm 1,3 \times 10^{-2}$	$138,0 \pm 1$	3.482	$3.381 \pm 5 \times 10^{-3}$	0.279
Xe	$225,3 \pm 1,1$	$4.070 \pm 1,3 \times 10^{-2}$	$266,0 \pm 1$	4.05	$3.932 \pm 5 \times 10^{-3}$	0.324

Los valores de σ para el potencial Kihara fueron calculados a partir de las relaciones (11) y (12) y los valores para el potencial L-J (12-6) son los citados en la referencia 61.

II. Cálculo de los factores de transformación de las variables reducidas. Cálculo de errores.

De acuerdo a las expresiones (5) y (6) para obtener los valores de T_K^* y d_K^* deben calcularse el valor de los factores

$$f = \frac{\sigma_K^3}{\sigma_{L-J}^3} \quad 14$$

$$y \quad g = \frac{(\varepsilon_{o/k})_{L-J}}{(\varepsilon_{o/k})_K} \quad 15$$

Debido a la importancia particular que en este trabajo tiene el conocimiento de la incerteza que presentan los valores a ser comparados, es necesario hacer al respecto un análisis exhaustivo.

Análisis del error en d_K^* y en f : número de cifras significativas
 con que deberá tomarse σ_K^3 y σ_{L-J}^3 ; posibles valores de f y su efecto sobre los valores de las d_K^* .

Según la ecuación (5)

$$d_K^* = \frac{\sigma_K^3}{\sigma_{L-J}^3} \cdot d_{L-J}^*$$

aplicando propagación de errores es

$$d_K^* = d_{L-J}^* \Delta f + f \cdot \Delta d_{L-J}^* \quad 16$$

Análisis del orden de magnitud de los dos términos:

a) d_{L-J}^*

$$d_{L-J}^* = \frac{N \sigma_{L-J}^3}{V_S} \cdot d_a$$

donde los diferentes símbolos fueron previamente definidos y donde la d_a es la densidad experimental en unidades amagat y V_S es el llamado volumen molar standard cuyo significado se aclara a continuación.

La unidad amagat de densidad, se define como la inversa de la unidad amagat de volumen, siendo ésta última el volumen que a 0°C y 1 atmósfera de presión, ocupa un mol de gas.

Como se desprende de la definición, esta unidad, es ligeramente distinta para cada gas (debido al carácter de gas real, aún a 1 at de P), y es además ligeramente diferente del volumen molar ideal a P.T.N, éste es 22414 cm³; dicha unidad amagat de volumen es llamada aquí V_S y está dada por

$$V_S = \frac{(PV)_{0^\circ, 1 \text{ at}}}{(PV)_{0^\circ, 0 \text{ at}}} \times V_0 \text{ cm}^3$$

$V_0 = 22.414 \text{ cm}^3$ y es el volumen molar del gas ideal a 0° C y 1 at; en consecuencia

$$V_a \text{ (en unidades amagat de } V) = \frac{V_{\text{gas}}}{V_S} \text{ y}$$

$$d_a \text{ (en unidades amagat de } d) = \frac{1}{V_a} = \frac{V_S}{V_{\text{gas}}}$$

Si se tiene en cuenta lo anterior:

$$\Delta d_{LJ}^* = \frac{N \sigma_{LJ}^2}{v_s} \cdot d_a \Delta \tau_{LJ} + \frac{N \sigma_{LJ}^3}{v_s^2} d_a \Delta v_s$$

$$+ \frac{N \sigma_{LJ}^3}{v_s} \Delta d_a$$

desarrollando Δd_a y reordenando términos se llega

$$\Delta d_{LJ}^* = \frac{N \sigma_{LJ}^2}{v_s} d_a \Delta \tau_{LJ} + \left[\frac{N \sigma_{LJ}^3}{v_s^2} d_a + \frac{N \sigma_{LJ}^3}{v_s v} \right] \times$$

II

$$\Delta v_s + \frac{N \sigma_{LJ}^3}{v^2} \cdot \Delta v \quad 17$$

III

Se ha dejado de lado el término en ΔH pues se puede hacerlo tan chico como sea necesario.

Si se evalúa el orden de magnitud de los términos II y III es

$$II \ll 10^{-4} \quad y$$

$$III \approx 10 \frac{\Delta v}{v}$$

$\Delta V_{\text{exp}} \ll \Delta \sigma$ y en consecuencia, el único término de peso en la ecuación 17 es el término en $\Delta \sigma_{L-J}$

$$\Delta d_{L-J}^* \approx \frac{N \sigma_{L-J}^2}{V_S} d_a \cdot \Delta \sigma_{L-J} \quad 18$$

Teniendo en cuenta la Tabla de Valores siguientes

GAS	$\sigma_{L-J} (\text{\AA})$	$V_S \frac{\text{cm}^3}{\text{unid. a de V}}$	$\Delta \sigma_{L-J}$	$\frac{N \sigma_{L-J}^3}{V_S}$
Argón	3.405	22.391,816	± 0.013	0.00106
Xenón	4.070	22.262,850	± 0.013	0.0018

Se obtiene

$$\Delta d_{L-J}^* (\text{Xe}) = 1,7 \times 10^{-5} d_a \quad 19$$

$$\Delta d_{L-J}^* (\text{Ar}) = 1,2 \times 10^{-5} d_a \quad 20$$

en donde

$$d_a = \frac{d_{L-J}^*}{0.00106} \quad \text{para argón} \quad 21$$

y

$$d_a = \frac{d_{L-J}^*}{0.0018} \quad \text{para xenón} \quad 22$$

Detalle del cálculo de las expresiones anteriores, como así también de los valores de V_S figuran en el apéndice V y VI.

A partir de las expresiones 19 - 22 y de los valores de d_a obtenidos de las Tablas I y IV de la referencia 67 se obtiene:

Gas	d_a máx	Δd_{L-J}^* máx	d_a mín	Δd_{L-J}^* mín	$\overline{\Delta d_{L-J}^*}$
Argón	613,2	7×10^{-3}	47,2	6×10^{-4}	4×10^{-3}
Xenón	472,2	8×10^{-3}	55,5	9×10^{-4}	4×10^{-3}

$$\overline{\Delta d_{L-J}^*} = \frac{1.2 \times 10^{-5}}{16} \sum_{i=1}^{16} (d_a)_i \quad \text{para argón}$$

$$\overline{\Delta d_{L-J}^*} = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{17} \sum_{i=1}^{17} (d_a)_i \quad \text{para xenón}$$

$$b) \Delta f = \Delta \left(\frac{\sigma_K^3}{\sigma_{L-J}^3} \right)$$

$$\Delta \left(\frac{\sigma_K^3}{\sigma_{L-J}^3} \right) = 3 \frac{\sigma_K^2}{\sigma_{L-J}^3} \Delta \sigma_K + 3 \frac{\sigma_K^3}{\sigma_{L-J}^4} \Delta \sigma_{L-J} \quad 23$$

El cuadro siguiente resume los valores de f y los errores respectivos.

	$\Delta \sigma_K$	$\Delta(\sigma_K^2)$	$\Delta(\sigma_K^3)$	$\Delta \sigma_{L-J}$	$\Delta(\sigma_{L-J}^2)$	$\Delta \sigma_{L-J}^3$	f	Δf
Ar	5×10^{-3}	3×10^{-2}	2×10^{-1}	$1,3 \times 10^{-2}$	10^{-1}	3×10^{-1}	0.90	10^{-2}
Xe	5×10^{-3}	4×10^{-2}	2×10^{-1}	$1,3 \times 10^{-2}$	10^{-1}	5×10^{-1}	0.98	10^{-2}

A partir de la expresión 16 se puede conocer Δd_K^* . De la misma forma en que se obtuvo un valor promedio para Δd_{L-J}^* , se debe calcular $\overline{\Delta d_K^*}$

los que resultan ser

$$\overline{\Delta d_K^*} (\text{argón}) = 1 \times 10^{-3}$$

$$\overline{\Delta d_K^*} (\text{xenón}) = 5 \times 10^{-3}$$

Análisis del error en T_K^* y en g : posibles valores de g y su efecto sobre los valores de T_K^*

Recordando que

$$T_K^* = T_{L-J}^* \cdot g$$

$$\text{es } \Delta T_K^* = g \Delta T_{L-J}^* + T_{L-J}^* \Delta g \quad 24$$

$$a) \Delta g = \Delta \left(\frac{\epsilon_{o/k} L-J}{(\epsilon_{o/k})_K} \right)$$

$$\Delta g = \frac{(\epsilon_{o/k})_{L-J}}{(\epsilon_{o/k})_K^2} \Delta (\epsilon_{o/k})_K + \frac{\Delta (\epsilon_{o/k})_{L-J}}{(\epsilon_{o/k})_K} \quad 25$$

gas	$(\epsilon_0/k)_K$	$\pm \Delta(\epsilon_0/k)_K$	$(\epsilon_0/k)_{L-J}$	$\pm \Delta(\epsilon_0/k)_{L-J}$	$g \pm \Delta g$
Argón	266	1.0	225,3	1,1	0,868 $7 \cdot 10^{-3}$
Xenón	138	1.0	119,8	1,1	0.847 $13 \cdot 10^{-3}$

b) ΔT_{L-J}^*

$$T_{L-J}^* = T_{\text{exp}} \left(\frac{k}{\epsilon_0} \right)_{L-J}$$

$$\Delta T_{L-J}^* = \left(\frac{k}{\epsilon_0} \right)_{L-J} \Delta T_{\text{exp}} + T_{L-J}^* \frac{\Delta \left(\frac{\epsilon_0/k}{L-J} \right)}{\left(\frac{\epsilon_0/k}{L-J} \right)} \quad 26$$

En el cuadro siguiente se resumen los valores obtenidos y en donde $\overline{\Delta T^*}$ es el promedio sobre todo rango de temperatura y ΔT_K^* es calculado a partir de la ecuación (24)

gas	$\Delta T_{\text{exp}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\overline{\Delta T}_{L-J}^*$	$\overline{\Delta T}_K^*$
argón	0.02	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
xenón	0.02	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$

Es preciso decir, finalmente, que si bien solo se han presentado aquí los análisis anteriores, en la ejecución del trabajo se hizo un análisis mucho más amplio de posibilidades en cuanto a variar arti-

ficialmente los errores de los parámetros de L-J y Kihara hasta en un orden de magnitud, y en todas ellas queda perfectamente justificado el uso de los valores antes consignados para \underline{f} y \underline{g} .

Las Tablas V y VI se corresponden con las I y IV de la referencia 67, pero en términos de d_K^* y T_K^* obtenidas éstas últimas con los valores de \underline{f} y \underline{g} informados.

TABLA V

PV/RT para Argón reducido con parámetros moleculares $\epsilon_0/K = 138^\circ K$

$$\sigma = 3,381 \text{ \AA}$$

T_K^*	d_K^*	0.098	0.147	0.196	0.2445	0.293	0.318	0.342	0.391
1.17		0.7244	0.6158	0.5270	0.4570	0.4045	0.3844	0.3683	0.3493
1.215		0.7445	0.6444	0.5629	0.4990	0.4517	0.4342	0.4210	0.4087
1.26		0.7629	0.6704	0.5956	0.5375	0.4957	0.4809	0.4706	0.4649
1.30		0.7796	0.6943	0.6258	0.5733	0.5368	0.5248	0.5173	0.5178
1.39		0.8092	0.7366	0.6794	0.6374	0.6111	0.6044	0.6024	0.6146
1.475		0.8346	0.7732	0.7260	0.6935	0.6766	0.6747	0.6776	0.7002
1.56		0.8567	0.8048	0.7667	0.7429	0.7347	0.7371	0.7444	0.7762
1.65		0.8759	0.8326	0.8025	0.7866	0.7862	0.7926	0.8039	0.8438

T_K^*	d_K^*	0.440	0.489	0.538	0.562	0.587	0.611	0.636	0.660
1.17		0.3527	0.3882	0.4714	0.5368	0.6218	0.7296	0.8633	
1.215		0.4202	0.4652	0.5585	0.6287	0.7183	0.8303	0.9673	
1.26		0.4840	0.5375	0.6396	0.7141	0.8078	0.9233	0.0633	
1.30		0.5440	0.6053	0.7153	0.7936	0.8908	1.0095	1.1520	
1.39		0.6535	0.7284	0.8519	0.9367	1.0397	1.1633	1.3100	
1.475		0.7502	0.8366	0.9715	1.0614	1.1691	1.2967	1.4464	
1.56		0.8359	0.9323	1.0765	1.1706	1.2821	1.4130	1.5654	
1.65		0.9122	1.0171	1.1690	1.2665	1.3810	1.5145	1.6692	

TABLA VI

PV/RT para Xenón reducido con parámetros moleculares $\epsilon_0/K = 266^\circ K$

$$\sigma = 3.932 \text{ \AA}$$

T_K^*	d_K^*	0.090	0.135	0.180	0.225	0.270	0.2925	0.315	0.360	0.405
1.14		0.7257	0.6158	0.5224	0.4506	0.3929	0.3695	0.3497	0.3195	0.3043
1.19		0.7455	0.6440	0.5596	0.4916	0.4387	0.4175	0.3999	0.3749	0.3661
1.23		0.7634	0.6695	0.5917	0.5292	0.4812	0.4624	0.4472	0.4175	0.4250
1.27		0.7799	0.6930	0.6212	0.5640	0.5208	0.5043	0.4915	0.4771	0.4807
1.355		0.8089	0.7342	0.6734	0.6261	0.5923	0.5804	0.5723	0.5679	0.5826
1.44		0.8336	0.7695	0.7184	0.6800	0.6548	0.6473	0.6436	0.6484	0.6729
1.52		0.8550	0.8002	0.7577	0.7274	0.7101	0.7065	0.7068	0.7200	0.7533
1.61		0.8738	0.8274	0.7925	0.7696	0.7595	0.7596	0.7636	0.7843	0.8255

T_K^*	d_K^*	0.450	0.495	0.540	0.585	0.630	0.675	0.720	0.765
1.14		0.3084	0.3407	0.4143	0.5446	0.7500	1.0580	1.4722	2.0354
1.19		0.3783	0.4198	0.5031	0.6426	0.8559	1.1631	1.5855	2.1463
1.23		0.4446	0.4944	0.5862	0.7337	0.9539	1.2657	1.6894	2.2473
1.27		0.5072	0.5644	0.6638	0.8185	1.0446	1.3602	1.7849	2.3399
1.355		0.6213	0.6916	0.8040	0.9708	1.2066	1.5281	1.9534	2.5024
1.44		0.7222	0.8035	0.9267	1.1031	1.3463	1.6719	2.0965	2.6389
1.52		0.8119	0.9026	1.0348	1.2191	1.4682	1.7965	2.2196	2.7549
1.61		0.8922	0.9911	1.1309	1.3218	1.5755	1.9056	2.3266	2.8555

Los valores que figuran en las tablas V y VI no son aún comparables, a menos que sean representados en un espacio tridimensional, que tenga como ejes cartesianos $z = \frac{PV}{RT} K$; $x = d_K^*$; $y = T_K^*$

Los puntos así representados, determinarían una superficie para cada uno de los gases y para el modelo de Kihara, superficies que de cumplirse la ley de estados correspondientes, deberían ser coincidentes dentro de un rango de incerteza o dispersión no mayor que el introducido por los datos experimentales de Z , d y T y/o los parámetros moleculares.

Ante la imposibilidad material de dicha representación, el enfoque del problema en el presente trabajo, es algo diferente. Por medio del cálculo numérico, se calculan los valores de $\frac{PV}{RT} K$ para uno de los gases, a valores de d_K^* y T_K^* del otro gas. Es decir, se obtienen valores de $\frac{PV}{RT} K$ para ambos gases a la misma T_K^* y d_K^* , valores que ahora si son directamente comparables.

Esta metodología de trabajo permite no sólo una evaluación numérica de las diferencias, sino también del grado de incerteza o error de las mismas, lo que nos lleva sin duda a una mejor fundamentada conclusión.

Como consecuencia de lo expuesto, nuestros esfuerzos deben ser dirigidos a obtener una buena superficie de ajuste y por lo tanto un buen

método de interpolación, que nos permita calcular los valores necesarios para el objeto de nuestro trabajo, con una incerteza igual o menor a la introducida por las otras dos fuentes de error: datos experimentales y parámetros moleculares.

III. Ajuste de la superficie $\left(\frac{PV}{RT}\right)_K^* = f(d_K^*, T_K^*)$ e interpolación.

La bibliografía consultada 73, 74, 75, 76 presenta varios métodos de interpolación: método de las diferencias sucesivas, interpolación parabólica progresiva, método de Lagrange, etc. El objetivo común a todos ellos, es tratar de reproducir lo más exactamente posible, mediante una función $y(x)$ cualesquiera una serie de valores dato, esto es de determinados valores de una función $f(x)$.

Sin embargo, hay situaciones en las cuales el proceso de determinar una aproximación (polinomial o de otro tipo) a una función por ajuste exacto de un cierto conjunto discreto de puntos, es particularmente ineficiente.

Una de dichas situaciones, que es la que interesa pues es el caso del presente trabajo, es cuando sólo se conoce un conjunto discreto de valores aproximados de $f(x)$. En este caso, en lugar de determinar una aproximación polinomial $y(x)$ de grado n a una cierta función $f(x)$ requiriéndose que los valores $y(x)$ en un conjunto de $(N + 1)$ puntos concuerden con los valores conocidos (exactos u aproximados) de $f(x)$ en dichos

puntos, es generalmente preferible, requerir que $y(x)$ y $f(x)$ concuerden tanto como sea posible en algún sentido sobre un rango de la variable de mayor extensión S . Este rango o intervalo, puede ser continuo si $f(x)$ es especificada analíticamente, o un conjunto de $(N + 1)$ puntos donde $N > n$.

Para el caso más general, si $w(x_i)$ es una medida de la precisión relativa del valor asignado a $f(x)$ cuando $X = X_i$, el criterio frecuentemente recomendado y usado para determinar la mejor aproximación sobre el rango S , es asumir que ello ocurrirá cuando la suma o integral, según corresponda del cuadrado del error multiplicado por el peso $w(x_i)$ sea mínimo. Este no es sino el postulado de los polinomios de cuadrados mínimos.

Cuando los datos conocidos son exactos o de igual peso el criterio se modifica suponiendo que $w(x_i) = 1$ para todo i , y en ese caso se requiere que la sumatoria o integral del cuadrado de los errores sea mínima.

Desarrollaremos los elementos del cálculo para el caso en estudio, en el cual

- a) se conoce sólo un conjunto discreto de valores
- b) Se supone $w(x_i) = 1$ para todo i pues no hay razones que indiquen lo contrario.

Por simplicidad, se trabaja en una variable X de la cual se conoce el valor de la función para valores de $X_0 \dots X_N$.

Sea la aproximación de la forma

$$f(X) \approx \sum_{k=0}^n a_k \phi_k(X) = Y(X) \quad 27$$

donde $\phi_0(X), \phi_1(X) \dots \phi_n(X)$ son $(n+1)$ funciones apropiadamente elegidas y que para el caso en que $f(X)$ tenga forma polinomial dichas funciones serán $\phi_0(X) = 1$ $\phi_1(X) = X$ $\phi_2(X) = X^2 \dots \phi_n(X) = X^n$.

Las funciones ϕ_k pueden en general ser un conjunto de funciones ortogonales u ortonormales.

Si se define el residuo $R(X)$ como

$$R(x) = f(x) - \sum_{k=0}^n a_k \phi_k(x) = f(x) - y(x) \quad 28$$

la mejor aproximación a $f(x)$ en el sentido anteriormente mencionado, es definida como aquella para la cual el conjunto de coeficientes a_k es determinado en forma tal que la sumatoria o integral sobre todo rango S de $R^2(x)$ sea tan pequeña como se pueda. Es decir usamos la pequeñez de $\left[R^2 \right]_S$, siendo $[] = \int_C \sum$, como criterio de eficiencia en la aproximación sobre S .

El error cuadrático medio $\bar{\epsilon}$ (RMS) en la aproximación sobre S relativo a $w(x_i)$ se define como

$$\bar{\xi}(\text{RMS}) = (f(x) - y(x))_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{[wR^2]}{[w]}}; [] = \int \delta \Sigma \quad 29$$

Si $w(x_i) = 1$ para todo i , W es la longitud del intervalo si el rango es continuo o el número $(N + 1)$ de puntos en el caso de rango discreto.

Dado $\bar{\xi}(\text{RMS})$ éste representa la desviación cuadrática media de la función aproximada $y(x)$ a la verdadera función en los puntos en los cuales tenemos información, sólo si dichos valores son considerados como valores exactos de la verdadera función, y a menos de tener más información es el único $\bar{\xi}(\text{RMS})$ del que se dispone.

En el caso de valores discretos, ocurre frecuentemente que los valores datos son empíricos y corresponden a una "función" observada $\bar{f}(x)$ siendo la "verdadera" $f(x)$ desconocida; $f(x)$ debe entonces reemplazarse por $\bar{f}(x)$ y entonces sólo es posible calcular $\bar{\xi}(\text{RMS}) = (\bar{f}(x) - y(x))$ sobre S .

$\bar{\xi}(\text{RMS})$ representa en este caso, sólo el error cuadrático medio de la función $y(x)$ a la función aproximada $\bar{f}(x)$ en los puntos dados.

A menos de contar con información y/o suposiciones adicionales nada puede concluirse con respecto al valor cuadrático medio del verdadero error $(f(x) - y(x))$.

Teniendo como base los elementos dados, en este trabajo se ajusta la superficie y se interpola, mediante el uso de un programa de autocode, que llamamos "Polinomio Cuadrados Mínimos en dos variables".

Se hace uso para ello del Computador Mercury Ferranti del Instituto del Cálculo de la U.B.A. Por razones de extensión el programa no figura en el apéndice VII, en el que sólo se presentan las bases de la operación del mismo.

Análisis del rango de T y d

Es importante, al hacer un estudio de la validez de una ley, de un cierto modelo, ó en general de una hipótesis de trabajo, tener claramente determinado el rango para el que se tienen los valores experimentales de las variables en juego, ya que de ello dependerá la importancia o validez de las conclusiones obtenidas.

En sistemas como el que está en estudio, sustancias gaseosas, quizás la forma más conveniente de presentar dichos rangos sea en términos de variables reducidas con los parámetros críticos, pues ellos permite tener, en forma directa, idea de la "amplitud" de los rangos.

Tal información es la que figura en la tabla siguiente en la que

$$T_c^* = \frac{T_{\text{exp}}}{T_c} \quad d_c^* = \frac{d_{\text{exp}}}{d_c} \quad T_c^{*B} = \frac{T_{\text{Boyle}}}{T_c}$$

Los valores de T_C y d_C son los que figuran en la referencia 67 y los de T_B en la referencia 70.

Vemos que el rango de datos es el adecuado

Sustancia	T_C^*		d_C^*		T_C^{*B}
	mínima	máxima	mínima	máxima	
Argón	1	2,7	0,1	2,2	2,7
Xenón	0,9	1,45	0,1	2,3	2,7

Un análisis de la tabla VII señala, por otra parte que para el Xenón se poseen datos, en términos de las nuevas variables reducidas, del factor de compresibilidad a d_K^* un 20% mayores que para el Argón si bien la T_K^* más baja es un 17% mayor para el primero que para el segundo. Como es sabido, los gases tienden a desviarse del comportamiento ideal y en consecuencia de todas aquellas leyes que se basen en dicha "idealidad", a bajas temperatura y presiones elevadas.

Es por lo tanto de especial interés hacer uso de datos experimentales en esa región, razón por la cual y en base a los porcentajes mencionados en el párrafo anterior se decidió usar como superficie base para ser ajustada la superficie de Xenón, e interpolar entonces en ella a T_K^* y d_K^* correspondientes al argón. En caso contrario perderíamos las temperaturas en el entorno de la T_0 .

Aquí se debe hacer énfasis que de obtener buena coincidencia, aún cuando la zona común a ambos gases no incluya la zona de bajas T del xenón, la superficie en la que se interpola, fue ajustada considerando dichos datos, y en consecuencia influyen directamente en los resultados obtenidos.

TABLA VII

Análisis del rango de las variables reducidas

gas	Lennard-Jones				Kihara			
	T^*_{\min}	T^*_{\max}	d^*_{\min}	d^*_{\max}	T^*_{\min}	T^*_{\max}	d^*_{\min}	d^*_{\max}
Xenón	1.35	1.90	0.100	0.850	1.14	1.61	0.090	0.765
Argón	1.15	1.90	0.100	0.650	1.17	1.65	0.098	0.636

La zona de recubrimiento, corresponde a los siguientes intervalos de T y d , respectivamente

$$1.17 \text{ ————— } 1.61$$

$$0.098 \text{ ————— } 0.636 \text{ (para la zona } 0.636 - 0.685 \text{ hay}$$

pecos datos de $\frac{PV}{RT}$, por eso no se le tendrá en cuenta como rango común).



4. RESULTADOS

Ejecutada la primera etapa del programa, éste imprime los componentes de la suma de cuadrados que figuran a continuación

Componentes de la suma de cuadrados

Potencias de Y ↓	Potencias de X →									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
0	1.116,	2	2.045,	1	1.576,	1	1.409,	0	9.100,	2
1	4.472,	0	8.058,	-1	6.699,	-3	8.655,	-3	4.186,	-3
2	4.529,	-2	1.052,	-2	2.391,	-4	1.288,	-5	1.489,	-4
3	1.706,	-5	3.097,	-7	3.306,	-5	2.433,	-6	5.186,	-6
4	1.160,	-4	2.874,	-5	8.405,	-8	1.223,	-7	1.045,	-7
5	7.632,	-4	1.471,	-4	7.302,	-7	1.756,	-6	7.057,	-7
6	7.273,	-5	1.545,	-5	1.513,	-9	1.021,	-7	1.111,	-7
7	9.770,	-7	2.905,	-7	5.593,	-10	3.538,	-10	5.093,	-9
		5		6		7		8		
0	1.659,	-4	1.141,	-4	3.723,	-7	4.063,	-7		
1	4.255,	-6	2.630,	-5	3.597,	-7	4.264,	-9		
2	7.187,	-8	2.113,	-6	3.924,	-7	3.370,	-8		
3	2.788,	-7	1.220,	-7	7.233,	-8	5.414,	-8		
4	4.835,	-8	1.025,	-9	2.706,	-8	2.724,	-8		
5	4.434,	-8	1.255,	-10	2.189,	-10	9.423,	-9		
6	8.193,	-9	7.238,	-10	3.369,	-10	6.039,	-9		
7	1.084,	-8	3.072,	-9	2.338,	-10	7.713,	-10		

Residuo 1.904, -6

En base al análisis de los resultados obtenidos en la ejecución de la primera etapa, se procede a elegir el polinomio que mejor cumpla con los requisitos impuestos para un buen ajuste de nuestra superficie.

Al respecto se eligieron 15 conjuntos de números y (j) con $j = 0, 1, 2, \dots, t$, siendo t la potencia máxima de $X = (d_K^*)$ y las respectivas potencias máximas de $Y = (T_K^*)$ para cada potencia de X .

En la Tabla VIII figura un resumen de dichas aproximaciones y de los cuadrados de los residuos.

En dicha tabla figuran también los valores de "cheques" de los residuos, y puede comprobarse lo puntualizado en la página 163, en el sentido de que para polinomios de alto grado, los efectos de redondeo reducen la bondad del ajuste logrado.

El análisis de dicha tabla lleva a elegir como mejor polinomio, el que figura como aproximación .

El polinomio elegido es:

$$\frac{PV}{RT} = a_{00} + a_{01} T^* + a_{02} T^{*2} + a_{03} T^{*3} + a_{04} T^{*4} + a_{05} T^{*5} +$$

$$a_{10} d^* + a_{11} d^* T^* + a_{12} d^* T^{*2} + a_{13} d^* T^{*3} + a_{14} d^* T^{*4} + a_{15} d^* T^{*5}$$

$$a_{20} d^{*2} + a_{21} d^{*2} T^* + a_{22} d^{*2} T^{*2} + a_{30} d^{*3} + a_{31} d^{*3} T^*$$

$$+ a_{32} d^{*3} T^{*2} + a_{40} d^{*4} + a_{41} d^{*4} T^* + a_{42} d^{*4} T^{*2} + a_{50} d^{*5}$$

$$+ a_6 d^{*6}$$

TABLA VIII Aproximación a la superficie PV/RT = f (T_K^{*}, d_X^{*})

Aproximación	Potencia máx. de X	Y (ν)								Σ Δ ² cheq.	
		0	1	2	3	4	5	6	7		8
1	6	6	6	3	3	3	1	1	--	5.8 x 10 ⁴	1.14 x 10 ⁵
2	8	7	7	6	6	6	3	3	2	3.6 x 10 ⁻²	2.26 x 10 ⁻⁶
3	8	7	7	7	7	7	7	7	7	5.9 x 10 ⁵	1.904 x 10 ⁻⁶
4	6	6	6	3	3	3	2	2	--	6.9 x 10 ⁻⁴	9.18 x 10 ⁻⁶
5	8	6	6	3	3	3	2	2	0	6.9 x 10 ⁻⁴	8.4 x 10 ⁻⁶
6	6	7	7	5	5	3	2	2	--	1.2 x 10 ⁻²	5.2 x 10 ⁻⁶
7	6	6	6	5	5	3	1	1	--	4.7 x 10 ⁻⁴	8.7 x 10 ⁻⁶
8	6	6	6	5	5	3	2	2	--	4.6 x 10 ⁻⁴	6.5 x 10 ⁻⁶
9	6	5	5	2	2	2	0	0	--	1.7 x 10 ⁻⁴	1.7 x 10 ⁻⁴
10	4	6	6	3	3	3	--	--	--	9 x 10 ⁻⁴	3.2 x 10 ⁻⁴
11	6	7	7	6	6	6	2	2	--	3 x 10 ⁻²	4.2 x 10 ⁻⁶
12	6	7	7	3	3	3	0	0	--	1.12 x 10 ⁻²	4.1 x 10 ⁻⁵
13	6	7	7	3	3	3	1	1	--	1.18 x 10 ⁻²	1 x 10 ⁻⁵
14	5	5	5	2	2	2	0	0	--	1.8 x 10 ⁻⁴	2.8 x 10 ⁻⁴
15	4	5	5	2	2	2	--	--	--	4.5 x 10 ⁻⁴	4.5 x 10 ⁻⁴

Ejecutada la etapa II del programa, en base al polinomio anterior, se obtienen los valores numéricos de los coeficientes del mismo, los cuales son presentados en la siguiente tabla:

TABLA IX Coeficientes del polinomio elegido

Potencia	d_K^*	Potencia T_K^*	Coefficiente $\cdot 10^{-n}$	n
0		0	3.85924786	1
		1	-1.3743011	2
		2	2.01769117	2
		3	-1.48240826	2
		4	5.43642673	1
		5	-7.94938635	0
1		0	8.24707937	2
		1	-3.11123476	3
		2	4.60494023	3
		3	-3.37344779	3
		4	1.22842739	3
		5	-1.78255093	2
2		0	1.02894135	2
		1	-1.30169063	2
		2	3.95444885	1
3		0	-1.78558475	2
		1	2.48695287	1
		2	7.44176228	1
4		0	6.71580185	1
		1	-1.53579871	2
		2	4.48926175	1
5		0	7.31416003	1
6		0	-2.65155380	1

Para el polinomio elegido, resulta ser

$$\sum \Delta^2 = 1.7 \times 10^{-4} \text{ en consecuencia}$$

$$\bar{\xi} \text{ (RMS)} = 1.3 \times 10^{-3}$$

Según se ha mencionado, este valor representa la desviación promedio entre la función $\frac{PV}{RT} = f(T^* d^*)$ y los valores calculados, sobre todo el dominio de las variables. Es decir que en principio, este polinomio permite calcular valores del factor de compresibilidad con una incerteza del mismo orden de magnitud que la de los valores experimentales.

Efectivamente, según Levelt ⁶¹

$$10^{-3} > (PV) > 10^{-4} \text{ y } \Delta T_{\text{exp}} = 2 \times 10^{-2}$$

$$\text{siendo } \Delta \left(\frac{PV}{RT} \right) = \frac{1}{RT} \Delta (PV) + \frac{PV}{RT^2} \Delta T$$

$$\text{resulta ser } 10^{-3} < \Delta \left(\frac{PV}{RT} \right) < 10^{-4}$$

Tabulación con el polinomio elegido

Habiéndose elegido el polinomio que mejor ajusta la superficie

$\frac{PV}{RT} = f(T_K^* d_K^*)$ se interpolan los valores de $\frac{PV}{RT}$ para el xenón, xenón

a T valores de T_K^* y d_K^* experimentales del argón.

Para ello se hace uso del programa denominado "tabulación del polinomio elegido", que figura en el apéndice VIII. Como primer paso y con

el objeto de chequear la "calidad" del polinomio elegido, fueron calculados los datos originales del xenón, tabla I, compilándose en la tabla XI los valores de

$$\Delta = \left(\begin{array}{c} \frac{PV}{RT} \\ \text{exp} \end{array} - \begin{array}{c} \frac{PV}{RT} \\ \text{cal} \end{array} \right) = f (T_K^* , d_K^*) \text{ xenón}$$

y el correspondiente a la $\sum_{i = \text{datos}} \Delta^2$; el valor $\bar{\epsilon}$ (RMS) resulta ser efectivamente $1,2 \times 10^{-3}$.

TABLA X Valores de PV/RT para Xenón calculados con el polinomio elegido

$\frac{P^*}{K}$	$\frac{d^*}{K}$	0.090	0.135	0.180	0.225	0.270	0.2925	0.315	0.360	0.405
1.14		0.7273	0.6144	0.5235	0.4511	0.3939	0.3702	0.3496	0.3181	0.3018
1.19		0.7464	0.6430	0.5591	0.4922	0.4400	0.4189	0.4011	0.3758	0.3666
1.23		0.7634	0.6680	0.5902	0.5285	0.4811	0.4624	0.4472	0.4275	0.4247
1.27		0.7797	0.6919	0.6200	0.5633	0.5207	0.5045	0.4918	0.4775	0.4809
1.355		0.8089	0.7351	0.6741	0.6167	0.5929	0.5812	0.5732	0.5896	0.5839
1.44		0.8332	0.7707	0.7190	0.6797	0.6538	0.6461	0.6423	0.6472	0.6716
1.52		0.8550	0.8024	0.7592	0.7278	0.7098	0.7062	0.7064	0.7199	0.7534
1.61		0.8725	0.8281	0.7928	0.7690	0.7588	0.7591	0.7634	0.7851	0.8269

$\frac{P^*}{K}$	$\frac{d^*}{K}$	0.450	0.495	0.540	0.585	0.630	0.675	0.720	0.765
1.14		0.3060	0.3394	0.4138	0.5445	0.7500	1.0515	1.4721	2.0370
1.19		0.3791	0.4214	0.5052	0.6450	0.8582	1.1647	1.5866	2.1470
1.23		0.4442	0.4942	0.5959	0.7331	0.9528	1.2639	1.6874	2.2451
1.27		0.5072	0.5645	0.6635	0.8178	1.0435	1.3588	1.7636	2.3386
1.355		0.6227	0.6931	0.8055	0.9722	1.2082	1.5300	1.9559	2.5042
1.44		0.7208	0.8022	0.9251	1.1014	1.3450	1.6710	2.0963	2.6374
1.52		0.8119	0.9027	1.0346	1.2188	1.4682	1.7975	2.2218	2.7569
1.61		0.8938	0.9925	1.1316	1.3215	1.5749	1.9050	2.3267	2.8543

TABLA XI

$$\left((PV/RT)_{\text{exp}} - (PV/RT)_{\text{cal}} \right)_{\text{Xendn}} = f \left(T_K^* d_K^* \right)_{\text{Xendn}}$$

$T_K^* d_K^*$	0.090	0.135	0.180	0.225	0.270	0.2925	0.315	0.360	0.405
1.14	0.0016	-0.0014	0.0011	0.0005	0.0019	0.0007	-0.0001	-0.0014	-0.0023
1.19	0.0009	-0.0010	-0.0005	0.0006	0.0013	0.0014	0.0002	0.0009	0.0005
1.23	0.0000	-0.0015	-0.0015	-0.0007	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003
1.27	-0.0002	-0.0011	-0.0012	-0.0007	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0002
1.355	0.0000	0.0009	0.0007	0.0006	0.0006	0.0008	0.0009	0.0013	0.0013
1.44	-0.0004	0.0012	0.0006	-0.0003	-0.0003	-0.0012	-0.0013	-0.0012	0.0013
1.52	0.0000	0.0022	0.0015	0.0004	0.0004	-0.0003	-0.0001	-0.0001	0.0001
1.61	-0.00013	0.0007	0.0003	-0.0006	-0.0006	-0.0005	-0.0002	0.0008	0.0014

$T_K^* d_K^*$	0.450	0.495	0.540	0.585	0.630	0.675	0.720	0.765
1.14	-0.0024	-0.0013	-0.0005	-0.0001	0.0000	-0.0065	-0.0001	0.0016
1.19	0.0008	0.0016	0.0021	0.0024	0.0023	0.0016	0.0011	0.0007
1.23	-0.0004	-0.0002	-0.0003	-0.0006	-0.0011	-0.0018	-0.0020	-0.0022
1.27	0.0000	0.0001	-0.0003	-0.0007	-0.0011	-0.0014	-0.0013	-0.0013
1.355	0.0014	0.0015	0.0015	-0.0014	0.0016	0.0019	0.0015	0.0018
1.44	-0.0014	-0.0013	-0.0016	-0.0017	-0.0009	-0.0009	0.0002	-0.0015
1.52	0.0000	0.0001	-0.0002	-0.0003	0.0000	0.0010	0.0022	0.0020
1.61	0.0016	0.0014	0.0007	-0.0003	-0.0006	-0.0006	0.0001	-0.0012

En la tabla XII figuran los valores interpolados de $\frac{PV}{RT}$ del xenón a T_K^* y d_K^* del argón.

Los valores que figuran en las tablas XII y V, son dos conjuntos ahora si directamente comparables, y en base a los cuales se obtienen las conclusiones del presente trabajo.

Para ello se han calculado, mediante el programa que figura en el apéndice IX, los valores de:

$$\Delta_K = \frac{PV}{RT}_I - \frac{PV}{RT}_{II} = f(T_K^*, d_K^*)$$

siendo $\left(\frac{PV}{RT}\right)_I$ el valor experimental de $\frac{PV}{RT}$ del argón a T_K^* , d_K^* y

$\left(\frac{PV}{RT}\right)_{II}$ el valor de $\frac{PV}{RT}$ del xenón, interpolado mediante el polino-

mio elegido de la superficie $\frac{PV}{RT}$ vs (T_K^*, d_K^*) xenón a la mis-

ma T_K^* , d_K^* del Argón y los valores de los Δ_K^2 , así como la correspon-

diente $\sum_{i=datos} \Delta_K^2$ siendo la \sum sobre todos los datos experimenta-

les con que se contó para el Argón.

TABLA XII

Valores de $(PV/RT)_{\text{Xenón}}$ interpolados a T_K^* y d_K^* del Argón

T_K^*	d_K^*	0.098	0.147	0.196	0.2445	0.293	0.318	0.342	0.391
1.17		0.7176	0.6058	0.5175	0.4494	0.3976	0.3767	0.3605	0.3406
1.215		0.7382	0.6356	0.5542	0.4919	0.4457	0.4280	0.41498	0.40245
1.26		0.7586	0.6650	0.5905	0.5342	0.49395	0.4794	0.4697	0.4645
1.30		0.7751	0.6889	0.6201	0.5687	0.5333	0.52145	0.5144	0.5153
1.39		0.8062	0.7338	0.6760	0.6343	0.6085	0.6018	0.6001	0.6127
1.475		0.8319	0.7709	0.7225	0.6894	0.6723	0.67035	0.6733	0.6960
1.56		0.8557	0.8051	0.7662	0.7421	0.7342	0.7371	0.7448	0.7777
1.65		0.8624	0.81665	0.7825	0.7634	0.7606	0.7662	0.7766	0.8149
T_K^*	d_K^*	0.440	0.489	0.538	0.563	0.587	0.611	0.636	
1.17		0.3436	0.3791	0.4416	0.5247	0.60985	0.7132	0.84683	
1.215		0.41375	0.4585	0.5507	0.6183	0.7081	0.8155	0.9529	
1.26		0.4841	0.5379	0.6393	0.7115	0.8056	0.91695	1.0578	
1.30		0.5416	0.6028	0.7117	0.7874	0.8850	0.99945	1.1431	
1.39		0.6520	0.72705	0.8499	0.9321	1.0361	1.1559	1.3043	
1.475		0.7463	0.8226	0.9665	1.0537	1.1625	1.2862	1.43785	
1.56		0.8383	0.93495	1.0785	1.1700	1.2827	1.4098	1.5640	
1.65		0.8808	0.9822	1.1294	1.2221	1.33565	1.4627	1.6165	

En la tabla XIII figuran los valores de Δ correspondientes a una zona no común de datos experimentales (valores en recuadro rojo), zona para cual la superficie no fue ajustada. Los valores de Δ son razonablemente buenos en todo el rango de d_K^* usado.

El valor de $\bar{\xi}(\text{RMS}) = \frac{\sum \Delta_i^2}{N-1}$ sin tener en cuenta los valores mencionados resulta ser para 105 valores.

$$\bar{\xi}(\text{RMS}) = \frac{4150}{104} \cdot 10^{-3} = 6.30 \times 10^{-3}$$

Este valor de $\bar{\xi}(\text{RMS})$ que representa el error cuadrático medio del polinomio elegido al polinomio experimental es del mismo orden de la incerteza en los valores experimentales del factor compresibilidad, este es de $\frac{PV}{RT}$.

Por otra parte la tabla XIV resume los valores de

$$\Delta_{LJ} = \frac{PV}{RT} - \frac{PV}{RT} = f(T_{LJ}^*, d_{LJ}^*)$$

argón xenón

TABLA XIII

$$\left(\frac{PV}{RT}\right)_I - \left(\frac{PV}{RT}\right)_{II} = \left(\frac{p_K^*}{p_K^*}, \frac{a_K^*}{a_K^*}\right) \text{ Argon}$$

$\frac{p_K^*}{p_K^*}$ $\frac{a_K^*}{a_K^*}$	0.098	0.147	0.196	0.2445	0.293	0.318	0.342	0.391
1.17	+0.0068	+0.0100	+0.0095	+0.0076	+0.0069	+0.0077	+0.0078	+0.0087
1.215	+0.0063	+0.0088	+0.0087	+0.0071	+0.0060	+0.0060	+0.0060	+0.0062
1.26	+0.0043	+0.0054	+0.0051	+0.0033	+0.0017	+0.0015	+0.0009	+0.0004
1.30	+0.0045	+0.0054	+0.0057	+0.0046	+0.0035	+0.0033	+0.0029	+0.0025
1.39	+0.0030	+0.0028	+0.0034	+0.0031	+0.0026	+0.0026	+0.0023	+0.0019
1.475	+0.0027	+0.0023	+0.0035	+0.0041	+0.0043	+0.0043	+0.0043	+0.0042
1.56	+0.0010	-0.0003	+0.0005	+0.00080	+0.0005	+0.0000	-0.0004	-0.0015
1.65	+0.0135	+0.0159	+0.0200	+0.0232	+0.02560	+0.0264	+0.02730	+0.0289
$\frac{p_K^*}{p_K^*}$ $\frac{a_K^*}{a_K^*}$	0.440	0.489	0.531	0.562	0.587	0.611	0.636	
1.17	+0.0091	+0.0091	+0.098	+0.01210	+0.0119	+0.0164	+0.0165	
1.215	+0.0064	+0.0067	+0.078	+0.0104	+0.0102	+0.0148	+0.01440	
1.26	-0.0001	-0.0004	+0.0003	+0.0026	+0.0022	+0.0063	+0.0055	
1.30	+0.0024	+0.0025	+0.0036	+0.0062	+0.0058	+0.00100	+0.0089	
1.39	+0.0015	+0.00135	+0.0020	+0.0046	+0.0036	+0.0074	+0.0057	
1.475	+0.0039	+0.0040	+0.0050	+0.0077	+0.0066	+0.0105	+0.0085	
1.56	-0.0024	-0.0026	-0.0020	+0.0006	-0.00060	+0.0032	+0.0014	
1.65	+0.0314	+0.0349	+0.0396	+0.0444	+0.0453	+0.0518	+0.0527	

TABLA XIV

$$(PV/RT)_{\text{Argón}} - (PV/RT)_{\text{Xenón}} = f(d_{L-J}^*, T_{L-J}^*)$$

T_{L-J}^*	d_{L-J}^*	0.100	0.150	0.200	0.250	0.300	0.325	0.350
1.35		-0.0013	0.0000	0.0046	0.0064	0.0116	0.0149	0.0186
1.40		-0.0010	0.0004	0.0033	0.0074	0.0130	0.0167	0.0211
1.45		-0.0005	0.0009	0.0039	0.0083	0.0145	0.0185	0.0234
1.50		-0.0003	0.0013	0.0046	0.0093	0.0160	0.0205	0.0258
1.60		0.0003	0.0024	0.0060	0.0113	0.0188	0.0240	0.0301
1.70		0.0010	0.0037	0.0076	0.0135	0.0218	0.0274	0.0340
1.80		0.0017	0.0046	0.0090	0.0155	0.0246	0.0306	0.0376

T_{L-J}^*	d_{L-J}^*	0.400	0.450	0.500	0.550	0.600	0.650
1.35		0.0298	0.0484	0.0798	0.1307	0.2075	0.3187
1.40		0.0338	0.0541	0.0869	0.1387	0.2152	0.3247
1.45		0.0374	0.0590	0.0929	0.1452	0.2216	0.3296
1.50		0.0407	0.0633	0.0981	0.1509	0.2270	0.3335
1.60		0.0467	0.0709	0.1071	0.1603	0.2357	0.3392
1.70		0.0518	0.0773	0.1144	0.1680	0.2424	0.3433
1.80		0.0562	0.0826	0.1204	0.1739	0.2473	0.3463

obtenidos de las tablas I y IV ⁶⁷, el valor de $\sum_i \Delta_{iL-J}^2$ y el correspondiente $\bar{\epsilon}$ (RMS).

Si consecuentemente, se calcula RMS, sin tener en cuenta $\frac{PV}{RT}$ $f(1,90 \text{ y } d_{L-J}^*)$ resulta ser

$$\bar{\epsilon}_{\text{RMS}} = 0.126$$

Aquí es conveniente señalar, que si bien se ha querido ser consecuente al presentar este último valor de $\bar{\epsilon}$ (RMS), no existe sin embargo en este caso la razón o justificación que llevó en el caso de Kihara al cálculo de $\bar{\epsilon}$ (RMS) en las condiciones mencionadas.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo⁷⁷, se ha presentado una comparación de los factores de compresibilidad del argón y xenón reducidos en términos de los parámetros del modelo de potencial intermolecular de cuerpo rígido de Kihara.

La comparación de las diferencias $\frac{PV}{RT}$ - $\frac{PV}{RT}$ reducidas en argón xenón términos de los parámetros del potencial de Lennard-Jones dados por Levent, y en términos de los parámetros del potencial de Kihara, muestra que tales diferencias se han reducido significativamente para el modelo de Kihara en todo el rango de recubrimiento de las variables.

El valor de la desviación standard es 0.126 para el primero de los modelos y es igual a $6,3 \times 10^{-3}$ para el modelo de Kihara.

Este último valor adquiere mayor significación aún, si se tiene en cuenta que comprende valores de d_X^* 0.562 y 0.611 que no aparecen para el caso L-J pues no hay valores reportados para el xenón a las correspondientes d_{L-J}^* de 0.575 y 0.625.

La comparación de los valores de los factores de escala, hizo por otra parte previsible la obtención de los resultados obtenidos.

Teniendo en consideración que, tanto la naturaleza del potencial intermolecular como la suposición de aditividad del mismo son factores determinantes en un comportamiento satisfactorio de estados correspondientes, y si se acepta que el modelo de cuerpo rígido de Kihara con sólo dos parámetros independientes es una representación adecuada de las interacciones moleculares en los gases raros pesados, como un creciente cuerpo de evidencias lo indican, entonces los resultados obtenidos en este trabajo indican que la suposición de aditividad parece ser válida para el cálculo de propiedades dinámicas de los fluidos dentro del rango estudiado.

Los resultados aquí presentados, son confirmados posteriormente por Holleran⁷⁸.

PARTE 2

POTENCIAL PROMEDIADO Y LA VISCOSIDAD
DE ALGUNOS VAPORES ORGANICOS POLARES.

6. INTRODUCCION

Se ha visto que las propiedades de transporte de los fluidos, y en particular el coeficiente de viscosidad, pueden ser calculados si se conoce la función potencial intermolecular (apéndice IV). Sin embargo la evaluación de las correspondientes integrales de colisión $\Omega(1, S)$ es en general dificultosa. Es por eso que el cálculo de tales propiedades se ha concentrado fundamentalmente en aquellos sistemas cuyas interacciones moleculares pueden ser descritas por funciones de potencial esféricamente simétricas.

Para el caso de gases polares diluidos, el cálculo es complicado por la presencia en la función potencial de un término que da cuenta de la dependencia de la interacción con la orientación molecular relativa, y también por la posibilidad de transferencia de energía rotacional en las colisiones, efecto éste último de menor importancia en viscosidad como ya fuera señalado.

Se han desarrollado teorías rigurosas al respecto; sin embargo la magnitud y complejidad de los cálculos involucrados, las hace poco prácticas, aún considerando el uso de computadoras.

Se desarrollan entonces tratamientos aproximados, cuya base común es tratar de reducir el problema, por uso de alguna clase de promedio, al problema de simetría esférica.

Todas ellas hacen uso del potencial Stockmayer para representar la interacción en gases polares diluidos

$$\phi(r, w) = 4 \epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] - \frac{4}{r^3} g(w) \quad 31$$

$$g(w) = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi$$

las variables guardan el significado anteriormente dado.

Krieger⁷⁹ en un intento de resolver el problema asigna a $g(w)$ un valor constante igual a dos, lo que físicamente corresponde a la orientación de máxima atracción de los dipolos, esto es cabeza-cola, durante la colisión. Esta consideración reduce el cálculo al caso correspondiente a fuerzas centrales.

Aunque el modelo da originalmente buenos resultados numéricos, es físicamente no realista pues la posición mencionada es la de mayor energía rotacional, y en consecuencia es la orientación en la que los dipolos deberían pasar menos tiempo. Cálculos posteriores muestran que la buena concordancia original se debe a un error en los cálculos. Cuando los mismos se corrigen, los parámetros resultantes carecen de sentido físico.

Monchick y Mason⁸⁰ (M & M) presentan un modelo que considerando todas las orientaciones relativas posibles, conserva sin embargo todas las ventajas de reemplazar el campo dipolar por un campo central de fuerzas. El modelo, clásico, hace uso de premisas simples y físicamente ra-

zonables, aunque, como lo señalan los autores, no pueden ser rigurosamente justificadas.

Suponen que a) las colisiones inelásticas tienen poco efecto sobre las trayectorias b) en una dada colisión solo una orientación relativa es efectiva c) todas las orientaciones posibles son igualmente probables.

La premisa de considerar la orientación relativa conservándose durante la colisión transfiere el énfasis del problema de la dinámica colisional a la teoría cinética.

La dinámica de la colisión es matemáticamente tratable, pero el problema cinético corresponde ahora a un gas en el cual las colisiones pueden seguir un largo número de potenciales intermoleculares, uno para cada orientación relativa.

Las expresiones de la teoría cinética para los coeficientes de transporte resultan iguales a los obtenidos con un único potencial de interacción, pero las integrales de colisión que en ellas figuran son promedio sobre todos los posibles potenciales. En dicho promedio, asignan igual peso a todas las orientaciones e indican que la concordancia que se logra con los resultados experimentales parecerá no justificar nada más elaborado por lo menos hasta el presente desarrollo experimental. El tratamiento se extendió a mezclas de gases polares⁸¹ y también a gases cuadrupolares⁸².

Los parámetros de potencial, resultan físicamente razonables y el modelo parece ser mejor para viscosidad que para coeficiente virial.

En la discusión del presente trabajo, se volverá sobre la bondad del método M M.

Bae y Reed ⁸³ (B $\not\propto$ R) presentan una aproximación un tanto diferente. Ellos suponen que durante una colisión binaria, la orientación relativa de las dos moléculas cambia tan rápidamente que la colisión pueda ser descrita por un potencial efectivo obtenido por algunas clase de promedio sobre todas las orientaciones.

Esto es, en el modelo de M $\not\propto$ M, a una dada temperatura hay un conjunto de curvas de energía potencial, una para cada orientación; en el modelo de B $\not\propto$ R hay en cambio una única curva de energía potencial para cada temperatura, pero el procedimiento de promediar lleva a diferentes curvas al cambiar la temperatura.

Para B $\not\propto$ R, el potencial efectivo (potencial prepromediado) es el resultado del promedio canónico del potencial anisotrópico $\phi(r, w)$ sobre la variable angular, ésto es

$$\overline{\phi(r, T)} = \frac{\int_w \phi(r, w) \cdot e^{-\phi(r, w)/kT} dw}{\int_w e^{-\phi(r, w)/kT} dw} \quad 32$$

El potencial efectivo, es esféricamente simétrico, pero como se ha señalado depende de la temperatura.

Estos promedios sobre todas las orientaciones a distancia intermolecular r fijas, pueden ser vistos al decir de Onsager⁸⁴ y Rushbrooke⁸⁵ como niveles de energía que dependen de la temperatura. Ellos muestran además que para propiedades de equilibrio para las cuales una interacción entre pares de moléculas dependientes de la temperatura es adecuada, la función de partición debe ser escrita no en términos de $\overline{\phi(r, T)}$ como dado por la expresión 32, sino en términos de $\overline{\overline{\phi(r, T)}}$ definidos por:

$$\overline{\overline{\phi(r, T)}} = -kT \ln \left[\frac{\int_{\omega} e^{-\phi(r, \omega)/kT} d\omega}{\int_{\omega} d\omega} \right] \quad 33$$

estando ambos promedios relacionados por la siguiente expresión

$$\overline{\overline{\phi(r, T)}} - T \left(\frac{\partial \overline{\overline{\phi(r, T)}}}{\partial T} \right)_r = \overline{\phi(r, T)} \quad 34$$

relación que es formalmente igual a la que existe entre la energía interna $E(T)$ y la energía libre de Helmholtz $A(T)$

$$A(T) - T \left(\frac{\partial A(T)}{\partial T} \right)_V = E(T) \quad 35$$

Este procedimiento ha sido usado por Cook y Rowlinson⁸⁶ y por Rowlinson³⁷ para calcular propiedades termodinámicas de equilibrio de los fluidos.

Danon y Andur⁸⁸ han comparado cuantitativamente el modelo de M & M y el modelo de potencial prepromediado de B & R presentando al mismo tiempo un modelo que es básicamente el de los autores mencionados en segundo lugar, un modelo de potencial prepromediado pero en el cual el procedimiento por el que se promedia es diferente.

Los autores usan como promedio el dado por la ecuación 33, $\overline{\psi(w, T)}$, promedio que a la luz de las relaciones 34 y 35, llaman potencial promedio energía libre; $\overline{\psi(r, T)}$ es llamado potencial promedio canónico.

Aunque como los mismos autores señalan, no parece haber bases teóricas que justifique el uso de esta clase de promedio para propiedades de no equilibrio, los resultados obtenidos, indicarían que si como método alternativo al de M & M, se usa un modelo de potencial prepromediado, la elección de un promedio energía libre, es más adecuada que la de un promedio canónico.

A modo de ejemplo de los resultados obtenidos, es dado el siguiente cuadro comparativo de % de desviación medidos por

$$100 \times \frac{\Omega(2, 2)^* - \langle \Omega(2, 2)^* \rangle}{\langle \Omega(2, 2)^* \rangle}$$

T ₀ *	M & M	δ máximo	
		Promedio canónico 2a. aproximación	0.75 Promedio energía libre 2a. aproxim.
0.3	3.17	1.6	4.1
0.5	2.46	20.7	14.6
0.7	2.07	27.0	15.0
0.9	1.82	26.4	11.0
1.2	1.57	15.8	6.4
1.6	1.37	8.4	2.9
2.0	1.25	6.4	0.8

\cup $(2, 2)^*$ corresponde a promedio energía libre o canónica según corresponda.

\cup $(2, 2)^*$ corresponde a $M \neq M$.

Pal y Barua⁸⁹ han reportado recientemente una serie de medidas de viscosidad de algunos gases orgánicos polares que incluyen mediciones a bajas temperaturas; el rango cubierto de temperatura es de 30°C hasta 200°C aproximadamente.

Aplican el modelo de orientación fija a sus datos, y muestran que no es posible lograr un ajuste satisfactorio a los mismos con sólo un par de parámetros independientes: τ_0 y ϵ_0 .

Si un nuevo parámetro $\rho = \frac{1}{4} \mu^*{}^2 g(w)$ es definido, y considerado como un tercer parámetro ajustable, entonces el acuerdo que se obtiene entre los valores calculados de viscosidad y los medidos es bueno.

El parámetro ρ es interpretado como un valor efectivo de la parte angular del potencial intermolecular.

Algunas consideraciones acerca de este modelo y del parámetro serán dadas en la discusión de resultados.

El propósito del presente trabajo es mostrar que si se aplica un potencial prepromediado como definido por Danon y Andur con sólo dos parámetros independientes, es posible lograr acuerdo entre los valores

medidos por Pal y Barua y los calculados en todo el rango experimental de temperatura.

7. DESARROLLO DEL TRABAJO

I. Expresión para el potencial promedio energía libre.

Para obtener el potencial promedio a partir del potencial Stockmayer, la expresión 31 es reemplazada en la expresión 33 y el término exponencial es expandido en potencias de $1/T$.

Si se retiene el primer término no nulo,

$$\overline{\phi(r, T)} = \phi(r) - \frac{\mu^4}{3r^6 kT} \quad 36$$

En segunda aproximación resulta

$$\overline{\phi(r, T)} = \phi(r) - \frac{\mu^4}{3r^6 kT} + \frac{7\mu^8}{450r^{12} (kT)^3} \quad 37$$

Un análisis de la convergencia de la expansión original medida por el coeficiente del tercer y segundo término, muestra que el promedio energía libre ofrece ventajas sobre el promedio canónico.

La observación de las expresiones 36 y 37 muestra que el potencial Stockmayer, además de ser un potencial moderadamente realista para representar interacciones entre moléculas polares, tiene la ventaja adicional de retener después de ser promediado potencias inversas de r que pueden ser expresadas como r^{-3n} con n par pues las con n impar se anulan por simetría.

Para el caso particular de trabajar en segunda aproximación el potencial prepromediado tiene la misma dependencia funcional en r , que el potencial isotrópico de Lennard-Jones, pero los parámetros son ahora función de la temperatura.

Se hace posible entonces calcular propiedades de transporte, o de equilibrio haciendo uso de las mismas integrales de colisión tabuladas para el potencial L-J si los parámetros moleculares dependientes de la temperatura, son apropiadamente relacionados con los parámetros independientes de la temperatura de L-J.

Si se definen un momento dipolar reducido como

$$\rho_{\text{máximo}} = \frac{\mu^2}{2 \epsilon_0 \sigma_0^3} \quad 38$$

y una temperatura reducida como $T_0 = \frac{kT}{\epsilon_0}$ entonces la expresión 36 puede

ser escrita como

$$\phi(r, T) = 4 \epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \left(1 + \frac{\rho_{\text{máx}}^2}{3 T_0} \right) \right] \quad 39$$

y se puede entonces definir

$$\phi_d = 4 \epsilon_d \left[\left(\frac{\sigma_d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_d}{r} \right)^6 \right] \quad 40$$

el cual es formalmente igual al potencial L-J y en el cual el nuevo conjunto de parámetros σ_d y ϵ_d está relacionado con σ_0 y ϵ_0 respectivamente por

$$\sigma_d = \sigma_o \left(\frac{\epsilon_o}{\epsilon_d} \right)^{1/12} \quad 41$$

$$y \quad \epsilon_d = \epsilon_o \left(1 + \rho^2 \text{máx}/ 3T_o \right)^2 \quad 42$$

Expresiones equivalentes pueden derivarse para $\overline{\rho(r, T)}$ en segunda aproximación.

II. Determinación de los parámetros moleculares.

Para calcular los valores numéricos de los parámetros del potencial de par, a partir de los valores experimentales de viscosidad de los gases polares que nos ocupan, se hará uso de un procedimiento que es esencialmente el dado por Hirschfelder, Curtiss y Bird⁹⁰ y usado por otros autores⁹⁷.

Se ha visto ya en la primera parte de la presente tesis, que el coeficiente de viscosidad, para un gas diluido, viene dado de acuerdo a la teoría de Chapman y Enskog por la expresión siguiente:

$$\eta \times 10^7 = \frac{266,93 \text{ (MM)}^{1/2}}{\sigma_d^2 \Omega(2, 2)^*} \quad 43$$

σ_d es el diámetro de colisión y es así mismo el parámetro σ_d que figura en la ecuación 40 y $\Omega(2, 2)^*$ es la integral de colisión apropiada la cual es función de la temperatura reducida $T_d^* = \frac{kT}{\epsilon_d}$.

Si se consideran dos temperaturas T_1 y T_2 , se puede definir, a partir de la expresión 43, las siguientes razones:

$$R_n \text{ (experimental)} = \left(\frac{n_2}{n_1} \right)_{\text{exp}} \left(\frac{T_1}{T_2} \right)_{\text{exp}}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\sigma_{d_2}}{\sigma_{d_1}} \right)^2 \quad 44$$

que involucra principalmente cantidades experimentales, y

$$R_n \text{ (teórico)} = \frac{\Omega_2 (2, 2)^*}{\Omega_1 (2, 2)^*} \quad 45$$

que involucra sólo cantidades teóricas.

En ambas expresiones, los subíndices 1 y 2, se refieren a que las cantidades correspondientes, se correlacionan con las temperaturas T_1 y T_2 respectivamente.

A partir de la ecuación 42 y trabajando en primera aproximación se puede escribir que:

$$\left(\frac{\sigma_{d_2}}{\sigma_{d_1}} \right)^2 = \left(\frac{\varepsilon_{d_1}}{\varepsilon_{d_2}} \right)^{1/6}$$

Si se tiene en cuenta que σ_d varía lentamente con la temperatura, un primer valor de R_n (experimental), puede obtenerse a partir de los valores experimentales de n_1 , n_2 , T_1 y T_2 , considerando a

$$\left(\frac{\sigma_{d_2}}{\sigma_{d_1}} \right)^2 = 1$$

Debido a que R_n (teórico), es realmente una función de ϵ_{d_1} y ϵ_{d_2} , es necesario efectuar un proceso de doble iteración, para lograr los valores finales de ϵ_d y σ_d que satisfagan la condición

$$R_n (\text{exp}) = R_n (\text{teórico})$$

Una vez que este procedimiento ha sido ejecutado para varios pares de Temperaturas T_1 y T_2 , en el rango en el que se tienen valores de n , los parámetros σ_d y ϵ_d dependientes de la temperatura, son relacionados a través de las ecuaciones 41 y 42 con los parámetros independientes

$$\underline{\sigma_0} \quad \text{y} \quad \underline{\epsilon_0} .$$

Los resultados así obtenidos, son dados en la tabla XV. En ella figuran el mejor par o conjunto de valores de ϵ_0 y σ_0 para cada uno de los gases polares del presente trabajo.

En dicha tabla, aparecen también, los valores correspondientes al trabajo de Pal y Barua⁸⁹, y los de Monchick and Mason⁸⁰.

Con respecto a los valores de Pal y Barua se debe señalar que los valores de ρ_m que figuran en la tabla, no son numéricamente iguales a los que aparecen en la referencia citada, sino que fueron calculados a partir de ellos.

Efectivamente, tanto los valores de ρ del presente trabajo, como los de Monchick and Mason corresponden al máximo valor de $g(w)$ en la expresión

$$\mathcal{J} = \frac{\mu^2}{4 \epsilon_0 \sigma^3} g(w), \text{ ésto es } g(w) = 2 \text{ mientras que los}$$

valores de \mathcal{J} que figuran en la referencia 89, corresponden a un valor de $g(w)$ efectivo. Este último, es el valor promedio de $g(w)$ sobre todas las orientaciones posibles a una dada temperatura, el cual según indican los autores mencionados, por variar lentamente con la temperatura, debería ajustar los valores del coeficiente de viscosidad en todo el rango de temperatura de interés.

Los \mathcal{J} de Pal y Barua de la tabla, fueron concordantemente calculados a partir de cualquiera de las siguientes expresiones:

$$a) \quad \mathcal{J}_{\text{máximo}} = \frac{1}{2} \frac{\mu^2}{\epsilon_0 \sigma^3} \quad 47$$

siendo μ = momento dipolar (referencia 80) y ϵ_0 y σ^3 los parámetros moleculares de la referencia 89.

TABLA XV

Comparación de los parámetros de potencial

GAS	Monchick y Mason		Pal y Barua		este trabajo	
	δ máx.	$\sigma_0(\text{A})$	δ máx.	$\sigma_0(\text{A})$	δ máx.	$\sigma_0(\text{A})$
CHCl_3	0.07	5.31	0.05	5.678	0.065	5.35
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	0.6	4.50	0.43	5.473	0.55	4.92
CH_3OH	0.5	3.69	0.36	4.128	0.45	3.71
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.3	4.31	0.26	4.872	0.25	4.35

$$b) \quad \rho_{\text{máximo}} = \frac{2 \rho_{\text{Barua}}}{\rho_{\text{efectivo}}} \quad 48$$

siendo ρ_{Barua} el valor de ρ de la referencia 89 y

$$\epsilon_{\text{efectivo}} = \frac{4 \rho_{\text{Barua}} \cdot \epsilon_0 \sigma^3}{4^2} \quad 49$$

en donde los términos mantienen el significado descrito. Los valores que se obtienen de $\epsilon_{\text{efectivo}}$ serán mencionados en la discusión general, y allí analizados físicamente.

8. RESULTADOS

I. Cálculo de viscosidades

Haciendo uso del modelo de promedio de energía libre y con los parámetros obtenidos, se calcularon los valores del coeficiente de viscosidad a las temperaturas experimentales de Barua.

Puede así determinarse si con dicho modelo, es posible reproducir adecuadamente los valores experimentales $n(T)$.

Para ello se hace uso de la expresión

$$n(t) \cdot 10^7 = \frac{266,93 (MT)^{\frac{1}{2}}}{\sigma_d^2 \Omega^{(2,2)*}}$$

en la cual, T corresponde a las temperaturas experimentales de Barua y σ_d , son correspondientemente calculados para cada temperatura, a partir de las expresiones 41, 42 y de los valores de σ_o y ϵ_o de la columna tercera de la tabla XV.

Los valores de $\Omega^{(2,2)*}$ son, como ya se adelantó, obtenidas de la tabla de $M \& M$, considerando $\rho_m = 0$.

La tabla XVI resume los valores de $n(T)$ obtenidos en el presente trabajo, conjuntamente con los valores experimentales de Pal y Barua.

Figuran también en dicha tabla, los valores calculados por los autores mencionados haciendo uso del modelo que utiliza el parámetro ρ , como un tercer parámetro de ajuste.

Aunque el objeto principal de este trabajo, es estudiar la bondad del método de potencial prepromedio en reproducir valores experimentales de algunas propiedades de transporte, en particular la viscosidad se hizo también un análisis de la bondad relativa del modelo prepromediado de energía libre con respecto fundamentalmente al de Pal y Barua, y también al de M & M.

Con respecto a este último modelo, se hicieron algunos cálculos usándose los parámetros de la referencia 86. Sin embargo, y debido a que dichos parámetros fueron determinados a partir de un conjunto diferente de datos experimentales, los valores obtenidos no pueden ser licitamente comparados con los valores de la tabla XVI.

Estos cálculos, corroboran no obstante la validez general del método de M & M.

Tendiente al segundo de los objetivos se pensó que una mayor información al respecto, podría obtenerse, si se comparaba la habilidad de los dos primeros modelos mencionados, en reproducir un conjunto de datos experimentales diferente al utilizado para determinar los parámetros moleculares.

Esto daría mayor fundamento a las conclusiones a las que pudiera llegarse.

Titani⁹² publicó valores experimentales de viscosidad, en un rango de temperatura que se superpone parcialmente con el usado previamente y que son utilizados a los efectos mencionados.

Los resultados se resumen en la tabla XVII.

Los valores para Pal y Barua se han hecho lógicamente haciendo uso de δ_B de la referencia 89.

TABLA XVI

Comparación de los coeficientes de viscosidad $\eta \times 10^7$ en unidades o.g.s.

GAS	T(°C)	Calculados				Este trabajo ⁹⁴	Δ%	X Experimentales
		Monchick y Mason ⁸⁰	Pal y Barua ⁸⁹	Δ%	Este trabajo ⁹⁴			
CH ₃	30.5	1040	951	1.3	963	0.1	963.9	
	55.2	1128	1038.5	1.7	1045	1	1056.9	
	97.9	1274	1181	1.2	1183	1	1195.0	
	149.0	1450	1340	2.3	1348	1.7	1371.7	
	200.0	1617	1490	2.3	1512	0.8	1525.0	
OH ₃	30.0	769	683	0.7	678	0.01	678.1	
	54.5	834	745	0.7	739	1.5	750.2	
	97.8	943	853	1.4	846	2.2	865.2	
	150.0	1078.5	997.5	0.05	979	2	998.4	
	204.0	1218	1095	2.2	1116	0.3	1120.0	
Me tanol	30.3	999	910	0.4	914	0.01	913.9	
	55.6	1084	928	8.2	995	1.5	1010.5	
	98.5	1227	1136	1.9	1136	1.9	1158.3	
	149.0	1393.5	1291	2.2	1309	0.8	1320.2	
	204.0	1571	1452	2.2	1488	0.2	1485.0	
Etanol	30.5	881	789	0.3	786	0.03	786.3	
	56.0	996	864	0.4	855	1.4	867.3	
	97.8	1079.5	978.5	1.1	969	2.1	989.0	
	150.5	1235	1126	0.8	1115	1.8	1135.7	
	199.8	1436	1253	0.6	1250	0.9	1262.0	

TABLA XVII

Comparación de los coeficientes de viscosidad $\eta \cdot 10^7$ en unidades c.g.s.

GAS	T(°C)	Calculados			Experimental ⁹²
		Pal y Barua	Δ %	Este trabajo	
CHOL ₃	121.3	1254	{ 7.6% }	1265	{ 6.8 }
	218.7	1543	{ 7.8 }	1570	{ 6.2 }
	307.5	1787	{ 8.2 }	1849	{ 5 }
(CH ₃) ₂ O	119.0	903	8.9	901	9.1
	217.3	1123	10.3	1167	6.7
	306.4	1308	11.7	1356	8.4
CH ₃ OH	111.3	1175	6.7	1177	6.5
	217.5	1488	8.1	1530	5.5
	311.5	1757	8.5	1836	4.4
C ₂ H ₅ OH	130.2	1070	8.8	1083	7.7
	217.5	1298	8.6	1320	7.1
	308.7	1509	9.6	1561	6.5

II. Segundo coeficiente virial

Los parámetros obtenidos a partir de los valores de viscosidad son también utilizados, para calcular el segundo coeficiente virial $B(T)$ para los mismos gases.

Para ello, se hizo uso de las tablas de valores para el segundo coeficiente virial reducido $B^* (T^*)$ para el potencial de Lennard Jones, que figura en la referencia²⁰. $B(T)$ es en término de los nuevos parámetros ϵ_d y σ_d :

$$B(T) = b_0 B^* (T_d^*) \text{ siendo}$$

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma_d^3$$

Los resultados obtenidos figuran en la tabla XVIII.

Los valores experimentales, corresponden a los determinados por Rowlinson⁹⁶.

En la misma tabla figuran los valores calculados con los parámetros de Pal y Barua, haciendo uso de las expresiones correspondientes al uso del potencial Stockmayer.

$$B(T) = b_0 B^* (T^*, t^*)$$

$$\text{siendo } b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma_0^3 \text{ y } t^* = \frac{1}{\sqrt{8}} \mu^{*2} = \frac{1}{8} \frac{\mu^2}{\epsilon_0 \sigma_0^3}$$

$$\text{o en términos de } t^* = \frac{2}{\sqrt{8}} \rho$$

Aquí se señala nuevamente que los \mathcal{J} corresponden a los \mathcal{J}_m que aparecen para Pal y Barua en la tabla XV y no los originales por las razones ya mencionadas.

Los valores de los momentos dipolares fueron obtenidos de la referencia 80 y los B^+ (T^+ , t^+) de la referencia 20.

TABLA XVIII

Comparación del segundo coeficiente virial

B(T) en cc/mol.

Gas	T(°C)	Calculados				Experimental ⁹⁶
		P & B	Δ%	este trabajo	Δ%	
CHCl ₃	50	-900	10	-712	28,8	-1000
	70	-812	3,3	-640	23,8	- 840
	90	-735	1	-581	20,4	- 730
	110	-669	6	-528	16,2	- 630
(CH ₃) ₂ CO	30	-1204	35,3	-1204	35,3	-1860
	50	-1058	32,2	-1015	34,9	-1560
	70	- 938	26,7	- 889	30,5	-1280
	90	- 840	19,2	- 738	29,3	-1040
CH ₃ OH	60	-377	69,1	-359	70,5	-1220
	80	-388	61,2	-318	68,2	-1000
	100	-305	61,3	-285	63,9	- 790
	120					

9. DISCUSION DE LOS RESULTADOS. CONCLUSIONES

Un análisis de las tablas XV y XVI muestra que los valores de los parámetros obtenidos son físicamente razonables, y reproducen valores experimentales de viscosidad con diferencias porcentuales comparables a las logradas con modelos más correctos.

Los valores de la tabla XVII muestran para el modelo promedio energía libre, una mejor concordancia con los valores experimentales que el método de los tres parámetros ajustables. Las desviaciones % para el primero de los modelos es del orden, y en algunos casos menores que las diferencias logradas con el modelo de M/\bar{M} para los valores experimentales de Pal y Barua.

En referencia a los valores de la tabla XVIII de segundo coeficiente virial, nada nuevo puede decirse al respecto. Las desviaciones porcentuales son grandes. Sin embargo los resultados no deberían sorprender si se tiene en cuenta lo expresado por varios autores en el sentido de que un potencial de par, que describa bien una propiedad de transporte, en general, no da resultados comparativamente buenos para una propiedad de equilibrio.

En este caso, el coeficiente de viscosidad es particularmente insensible a las fuerzas de largo alcance^{79, 93} cosa que no ocurre con

el segundo coeficiente virial, situación que puede ser agravada por el hecho de que las integrales de colisión basadas en el modelo potencial prepromediado, no sean tan satisfactorias para calcular coeficientes de viscosidad, como las correspondientes integrales basado en el modelo de orientación fija.

Teniendo en cuenta el análisis de las diferentes tablas de valores, resultado de este trabajo⁹⁴ se debe ó puede entonces concluirse que es perfectamente factible describir correctamente una propiedad de transporte de un gas polar diluido, en este caso coeficiente de viscosidad, sin recurrir a una teoría que requiera disponer para ello de un tercer parámetro ajustable.

El potencial prepromediado permite reproducir los valores experimentales de viscosidad en todo el rango de temperatura, tan bien como lo hacen Pal y Barua, pero usando solamente dos parámetros independientes y manteniendo todos los parámetros moleculares, el sentido físico que les es característico. Aunque como ha sido señalado anteriormente, la limitación principal del modelo energía libre prepromediado es la falta de justificación teórica para aplicarlo a propiedades de no equilibrio, los resultados del presente trabajo muestran teniendo en consideración la simplicidad del método, la utilidad de este enfoque del problema.

En vista de ello, sería deseable extender los cálculos a moléculas cuya función potencial $\phi(r, w)$ sea más compleja, pero que describa interacciones que dependan sólo de la distancia de separación y de la orientación relativa; tal es el caso de cuadrupolar, o polos de orden superior. Las integrales de colisión correspondientes a tales sistemas, se harían nuevamente funciones de r solamente, siendo así calculables por métodos conocidos.

La validez del modelo debe, sin embargo ser más comprobada a medida que mayor número de valores experimentales de viscosidad de gases polares sean conocidos.

Se ha creído pertinente completar el presente análisis y discusión de resultados, haciendo mención de algunas conclusiones que en relación al modelo que hace uso del tercer parámetro ajustable y del concepto de $\epsilon_{\text{efectivo}}$ se obtuvieron al desarrollar el presente trabajo.

1. Hemos visto que es

$$\epsilon_{\text{ef}} = \frac{4 \int_{\text{Barua}} \epsilon_0 \sigma^3}{2}$$

El concepto de $\epsilon_{\text{efectivo}}$ o de \int_{efectivo} equivalente este último a lo que en la presente redacción se nombró como \int_{Barua} original fue introducido por Barua y colaboradores en un trabajo previo al de la referencia 89 95.

Dichos autores suponen que, no habiendo forma satisfactoria de representar a nivel microscópico la interacción entre dos moléculas polares, una forma podría ser suponiendo una orientación relativa efectiva de los dipolos interactuantes, orientación con la que a una dada T y P interactuarían todas las moléculas.

Recordando que

$$g(\theta_1, \theta_2, \phi) = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi$$

debe cumplirse que:

$$0 \leq g \leq 2$$

En el cuadro siguiente, se resumen los valores de ϵ_{ef} obtenidos a partir de los ϵ_{Baria} originales.

Sustancia	Barua	ϵ_{ef}
Cloroformo	0.65	25.5
Acetona	0.67	3.1
Etanol	0.75	5.8
Metanol	0.67	3.7

como vemos

$$\epsilon_{ef} > 2 \quad \text{en todos los casos.}$$

2. Barua y colaboradores¹⁰¹, muestran que debido a la sensibilidad del segundo coeficiente virial a la dependencia angular del potencial, para reproducir valores experimentales de $B(T)$ deben hacer uso de tantos conjuntos de parámetros ϵ_0 , τ y g_{ef} , uno para cada T , como valores de $B(T)$ deseen reproducir.

Esto, a juicio del que escribe es también consecuencia de las limitaciones del modelo.

Los valores de g_{ef} son en ese caso todos consecuentemente menores que 2, y varían en un 45% de su magnitud al variar la temperatura en 233°K. Muestran que por otra parte, cualquiera de dichos conjuntos reproduce igualmente bien valores de viscosidad en todo el rango experimental de temperatura. Esto estaría de acuerdo como afirmado en la referencia⁸⁹, en cuanto a que por lo menos a lo que viscosidad se refiere, la variación de g_{ef} con la temperatura debería ser a τ y ϵ_0 K constantes, pequeña.

Un único valor de g_{ef} (o ρ_{ef}) debería entonces reproducir datos experimentales de $\eta(T)$ en un rango limitado de temperatura.

Esto fue corroborado a partir de la relación

$$\epsilon_{ef} = \frac{2 \rho_B}{\rho_{D-O}(T)} \left[1 + \frac{1}{3} \frac{\rho_{m^2}}{T_0^2} \right]^{-3/2} \quad 50$$

de los gases polares presentados. Esto sólo se lograría, forzando de forma tal los parámetros que el valor de ρ perdería su sentido físico.

A lo ya expuesto acerca de $g > 2$ y en apoyo a lo dicho en el párrafo anterior, se suma lo que los mismos autores señalan: $\rho_{\text{Barua}} > 0$, lo que corresponde a orientaciones repulsivas de los dipolos, lo que es físicamente menos probable. No se puede descartar como causa para esta última falla, la naturaleza no puntual de los dipolos supuesta en el modelo 41, 42.

Se señala finalmente que Barua juntamente con Singh y Hanna⁹⁷, en un trabajo posterior usan el modelo L-J al que agregan el potencial Keesom para dar cuenta de la interacción dipolar para reproducir valores de $n(T)$ y $B(T)$ de algunos gases polares, y muestran al decir de los autores que tal potencial es a los gases polares lo que el L-J es a los no polares. El modelo usado no es sino el de $B \& / R$.



B I B L I O G R A F I A

1. J.S. Rowlinson, The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. Vol. 10.5 (Pergamon Press, 1969).
2. J.D. Van der Waals Doctoral Dissertation. Leiden 1873.
3. F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics (Mc Graw Hill Book Co., New York, 1965).
4. H.S. Taylor y S. Glasstone, States of Matter (Van Nostrand, 1951).
5. J.R. Partington, Advanced Treatise of Physical Chemistry (Longmans, Green and Co, 1949) Vol I Sect. VII.
6. J.R. Sutton, referencia 1. Vol. 10.3
7. J.R. Rowlinson, referencia 10 pág. 1-72.
8. A. Michels, H. Wijker y H. Wijker, Physica 15, 627 (1949).
9. A. Michels, R.J. Lunbeck y C.J. Wolkers, Appl. Sci. Res. A2, 345 (1950).
10. J.E. Mayer, Encyclopedia of Physics vol. XII. Thermodynamics of gases (Berlin: Springer-Verlag 1958) pág. 7-204.
11. a) A. Michels y C. Michels, Proc. Roy. Soc., A160, 318 (1937).
b) A. Michels, J.C. Abels, C.A. Ten seldam y W. De Graaff, Physica, 26, 381 (1960).
12. E.A. Guggenheim, Austral Rev. Pure Appl. Chem, 3 1 (1953).

13. H.D. Ursell, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 685 (1927).
14. J.E. Mayer, J. Chem. Phys, 5 , 67 (1937).
15. J.E. Mayer y M.G. Mayer, Statistical Mechanics (John Wiley New York, 1940) cap. XIII y XIV.
16. E.A. Mason y T.H. Spurling, The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics vol 2 (Pergamon Press, 1969).
17. B. Kahn y G. Uhlenbeck, Physica 5, 399 (1938).
18. F.H. Stillinger Jr. y J.C. Kirkwood, Phys. Rev. 118, 361 1960.
19. Referencia 29 de la referencia 16.
20. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss y R. S. Bird, Molecular Theory of gases and liquids 2da. Edición (John Wiley e Sons, inc. New York, N.Y. 1964).
21. H. Margensu, Rev. Mod. Phys. 11, 1 (1939).
22. I. E. Dzyaleshinkii, E.M. Lipshitz y L.P. Pitaerskii, Phil mag. Supp. Vol 10, 38 , 165 (1961).
23. J.O. Hirschfelder, Molecular Biophysics (Academic Press Inc, New York 1965).
24. Discussions of the Faraday Society, 40 (1965).
25. E.B. Smith, Annual Reports of the Chemical Society, vol 63 (1966).

26. D. Fitts, Annual Review of Physical Chemistry, Vol 17 (1966).
27. A. Salgame y W.D. Davison, Advanc. At. Mol. Phys, 2, 1 (1966).
28. Intermolecular Forces Advances in Chemical Physics Vol. XII.
Interscience (John Wiley Sons, inc, N.Y. 1967).
29. a) M. Klein, Journ. of Res. of the National Bureau of Standards
A. Physics and Chemistry Vol. 70 A N° 3, 1966.
b) M. Klein y H.J.M. Hanley, Trans. of Faraday Soc. N° 551, Vol.
64, Parte 11 (1968).
30. Ver referencia 24 pág. 19-26 y 27-34.
31. Ver referencia 28 pág. 370 - 377.
32. Ver referencia 27 pág. 26-28.
33. F. London, Z. Phys. Chem. B11, 222 (1930).
34. L. Jones, Proc. Roy. Soc. A, 106, 463 (1924).
35. A.E. Sherwood y J.M. Prausnitz, J. Chem. Phys, 18, 1395 (1950).
36. A.E. Sherwood, A.G. De Rocco y E.A. Mason, J. Chem. Phys, 44,
2984 (1966).
37. W.H. Stockmayer, J.Chem, Phys, 9, 398 (1941).
38. J.S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc. 45, 974 (1949).
39. J.S. Rowlinson, J.Chem. Phys, 19, 827 (1951).
40. J.S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc., 47, 120 (1951).

41. K. Lawley y E.S. Smith, Trans. Faraday Soc, 59, 301 (1963).
42. J.H. Dymond y E.B. Smith Trans. Faraday Soc, 60, 1378 (1964).
43. T. Kihara y M. Kotani, Proc. Physico-Math. Soc. Japan, 25, 602, 1943.
44. a) A. Isihara, J.Chem. Phys. 18, 1446 (1950).
b) A. Isihara y T. Hayashida, J. Phys. Soc. Japan, 6, 40 (1951).
c) Ibid, 6, 46 (1951).
45. a) T. Kihara, Rev, Mod. Phys, 25, 83 (1953).
b) *ibid*, 27, 412 (1955).
c) T. Kihara, J. Phys. Soc. Japan, 12, 564, 1052 (1957).
d) T. Kihara y S. Koba J. Phys. Soc. Japan, 14 247 (1959).
e) T. Kihara, Advances in Chemical Phys, vol V (1963).
f) *ibid* 21, 877 (1966).
g) T. Kihara, Supplement Progress of teoretical Physics N° 40 (1967).
46. F.J. Connolly y C.A. Kandalic, Phys. Fluids, 3 463 (1960) y Documento ADI 6307 de la Biblioteca del Congreso de E.E.U.U.
47. J.F. Connolly, Phys.Fluids 4. 1494 (1961).
48. a) D.R. Douplin, R.T. Moore y G. Waddington, J. Phys. Chem, 63, 1959 (1959).
b) R. Weir, Mol. Physo, 11, 97 (1966).
49. A.E. Sherwood y J.M. Praunitz, J. Chem. Phys. 41, 413 (1964).

50. J.P. O'Connell y J.M. Praunitz, *Advances in Thermophysical Properties*, Am. Soc. Mech. Eng. New York (1965) p. 19.
51. T.H. Spurling y A.C. De Rocco, *Phys. Fluids*, 10, 231 (1967).
52. D.R. Williams, L.J. Schaad y J.N. Murrill, *J. Chem. Phys.*, 47, 4916 (1967).
53. H. Margenau y J. Stamper, *Adv. Quant. Chem.*, 3, 129 (1965).
54. L. Jansen. *Adv. Quan. Chem.* 2, 119 (1965).
55. B.M. Axilrod y R. Teller, *J. Chem. Phys.* 11, 299 (1943).
56. T. Kihara, *Adv. Chem. Phys.*, 1, 267 (1958).
57. a) K.S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3427 (1955).
b) K.S. Pitzer, D. Rippman, R.F. Curl, Ch. Miggins y D. Petersen, ibid 77 , 3433 (1955).
c) K.S. Pitzer y R.F. Curl, Jr. ibid 79, 2369 (1957).
d) R. Curl, Jr y K. Pitzer, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 265 (1958).
e) K. Pitzer y G.C. Hultgreen, *J. Am Chem. Soc.* 80, 4793 (1958).
58. F. Danon y K. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 36, 425 (1962).
59. F. Danon, Tesis Universidad de California, Berkeley (1962) U.C.R.L. 10029.
60. K. Pitzer *Chem. Phys.* 7 , 583 (1939).
61. J.M.H. Levelt. Tesis Universidad de Amsterdam (1958).

62. a) J. de Boer, *Physica* 14, 139 (1948).
 b) J. de Boer y B.S. Blasi, *ibid* 14, 149 (1948).
 c) J. de Boer y R. Lunbeck, *ibid* 14, 520 (1948).
63. S. Chapman y T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform gases* (Cambridge University Press, 1952).
64. R. Mazo, *The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. Vol. I.* (Pergamon Press, 1967).
65. Present, *Kinetic Theory of Gases.*
66. F. Danon y K.S. Pitzer, *J. Phys. Chem.* 66, 583 (1962).
67. J.M.A. Levelt, *Physica*, 26, 361 (1960).
68. a) A. Michels, H. Wijker y H.K. Wijker, *Physica* 15, 627 (1949).
 b) A. Michels, R. Lunbeck y G.J. Wolkers, *ibid* 15, 689 (1949).
 c) A. Michels, T. Wassenaar, D. Lourersi, *ibid* 20, 99 (1954).
 d) A. Michels, T. Wassenaar, G. Walkers y J. Dawson, *ibid* 22, 17 (1956).
 e) H. Michels, J.M. Levelt y W. De Graaff, *ibid* 24, 659 (1958).
 f) A. Michels, J.M. Levelt, y G. Wolkers, *ibid* 24, 769 (1958).
 g) Ver referencia 61.
69. Ver referencia 24 págs. 97.
70. J.C. Rossi, Tesis Universidad de Bs. As. (1965).
71. J.A. Barker, W. Fock y F. Smith, *Phys Fluids*, 7, 897 (1964).

72. R. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 53 (1966).
73. Whitaker y Robinson, *The Calculus of Observation*.
74. Hildebrand, *Introduction to numerical analysis*.
75. M. Sadosky y R. Guber. *Cálculo numérico y gráfico*.
76. Milne.
77. I. Crivelli y F. Danon. *J Phys. Chem*, 71, 2650 (1967).
78. E.M. Holleran, *J. Phys, Chem*, 72, 1230 (1968).
79. F.J. Krieger, *Project Rand Research Memorandum No RM 646* (1951).
80. L. Monchick y E.A. Mason, *J. Chem. Phys*, 35, 1676 (1961).
81. E.A. Mason y L. Monchick, *J.Chem. Phys.* 36, 2746 (1962).
82. F.J. Smith, R.J. Nunn y E.A. Mason, *J.Chem. Phys.* 46, 317 (1967).
83. J.H. Bae y T.M. Reed, *Ind. Eng. Chem. Fuandam.* 6 67 (1967).
84. L. Onsager, *Chem. Rev.* 13, 73 (1933).
85. G.S. Rushbrooke, *Trans Faraday Soc.* 36, 1055 (1940).
86. D. Cook y J.S. Rowlinson, *Proc. Roy. Soc.* A219, 405 (1953).
87. J.S. Rowlinson, *Molec Phy*, 1, 414 (1958).
88. F. Danon y I. Amdur, *J. Chem. Phys.* 36, 1676 (1961).
89. A.K. Pal y A.K. Barua, *Brit. J. Appl. Phys.* 1, 71 (1968).

90. Ver referencia 20 pág. 562.
91. E.C. Yteam, A.R. Glueck y R.S. Svila, NASA Technical Note D-481
NASA, Washington D.C. 1961.
92. T. Titani, Bull, Chem. Soc. Jap. 8, 255 (1933).
93. C.R. Mueller y J.W. Brackett, J.Chem. Phys, 40, 654 (1964).
94. I. Crivelli y F. Danon, J. Phys. Chem. 74, 2376 (1970).
95. A.K. Barua, A. Saran y Y. Singh, App. Sci. Res. 18, 43 (1967).
96. J.S. Rowlinson, Trans. Faraday Soc, 45, 974 (1949).
97. Y. Singh, A. Manna y A.K. Barua, Physica 40, 153 (1968).

Apéndice I

I. Ecuación de estado - Factor de compresibilidad.

La ecuación de estado de un gas no es sino una relación matemática entre la presión P, el volumen V, la temperatura T y el número de moles de dicho gas en el equilibrio.

En el contexto de la termodinámica estadística, puede deducirse que la presión de un sistema en el equilibrio guarda con la función de partición del mismo la siguiente relación

$$P = kT \left(\frac{\ln Z_N}{V} \right) T \quad 51$$

donde Z_N es la función de partición que para un sistema de N partículas idénticas y clásicamente consideradas, está dada por la siguiente expresión:

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdot e^{-H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) / kT} d\vec{p}^N d\vec{r}^N \quad 52$$

$$H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m + \phi(\vec{r}^N) \quad 53$$

donde m es la masa, k, la cte de Boltzman y $\phi(\vec{r}^N)$, la energía potencial.

Si para el cálculo de la función de partición, y por ende del hamiltoniano se hacen las consideraciones del modelo de gas ideal, esto es, se considera al gas como formado por moléculas puntuales e indepen-

dientes, se obtiene a partir de 1 que

$$PV = RT$$

(si V = volumen molar), la conocida ecuación de estado del gas ideal¹.

Es bien conocido que esta relación es estrictamente válida cuando un gas está infinitamente diluido. A presiones atmosféricas los gases se desvían apreciablemente del comportamiento ideal.

Guiado por evidencias experimentales, J.D. Van der Waals² deduce en 1873 la ecuación de estado que lleva su nombre

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad 54$$

Esta ecuación tan simple, da una moderadamente buena descripción del comportamiento PVT de una sustancia en fase gaseosa, y una descripción cualitativa en la fase líquida y en el punto crítico, considerando a través de la constante b que las moléculas tienen volumen, y la interacción atractiva entre ellas a través de la constante a .

La ecuación de Van der Waals puede ser hoy deducida estadísticamente considerando para la fuerza de atracción entre las moléculas una dependencia inversa con la cuarta potencia de la distancia intermolecular³ (modelo de Sutherland), poniéndose así en evidencia la elevada intuición científica de su autor.

Se han propuesto y se proponen muchas ecuaciones empíricas y teóricas de grado de complejidad variable, con el objeto de reproducir valores en rangos amplios de las variables.⁴⁻⁶

Varias de ellas, presentan un número elevado de variables ajustables y, por lo tanto, si bien son de valor para el ajuste de curvas e interpolación de datos, no constituyen un gran avance en la correlación de propiedades macroscópicas con las interacciones moleculares, pues resulta imposible relacionar esos parámetros ajustables con las fuerzas mencionadas.

En general, éstas son diseñados para una aplicación particular y en consecuencia, válidos en la región en la que se ajustaron valores experimentales, resultando riesgoso extrapolar fuera de tales regiones. Nombremos a modo de ejemplo la ecuación de Beattie y Bridgeman con cinco constantes arbitrarias y la de Benedict-Webb con ocho constantes ajustables.

Sin embargo, hay una excepción a lo dicho: la ecuación de estado virial en la que se representan las desviaciones al comportamiento ideal por una serie infinita en potencias de la densidad ρ de $\frac{1}{P}$.

El uso de la densidad como variable independiente ofrece ventajas teóricas y prácticas⁷ sobre el uso de P

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B(T) \rho + C(T) \rho^2 + D(T) \rho^3 + \dots$$

En la expresión anterior $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ son los coeficientes viriales y $\frac{PV}{RT} = Z$ es el factor de compresibilidad, el cual es igual a la unidad para el gas ideal.

$(Z-1)$ es entonces una medida de la desviación del comportamiento ideal por parte de los gases reales, la cual como es sabido, tiende a cero para altas temperaturas y densidades.

La principal limitación está relacionada con la convergencia de la serie, la cual ha dado lugar a amplias discusiones¹⁰ y es aún motivo de continuas investigaciones.

El rango de validez de la ecuación de estado virial se reduce si en vez de considerar la serie, se considera un polinomio. Por otra parte, el problema de cuantos coeficientes es necesario considerar para obtener resultados correctos, ha sido estudiado en forma muy incompleta¹¹⁻¹².

La verdadera razón de la importancia de la ecuación de estado virial radica en que es la única ecuación de estado conocida que tiene una cabal y firme fundamentación teórica, ya que cada coeficiente virial puede ser definitivamente interpretado en término de fuerzas intermoleculares (13, 14, 15, 16, 17, 18).

Las expresiones logradas para los coeficientes viriales son totalmente generales. Escribamos como ejemplo las expresiones para $B(T)$ y $C(T)$.

$$B(T) = \frac{N_0}{2V} (Q_2 - Q_1^2) \quad 56$$

$$C(T) = \frac{-N_0^2}{3V^2} V (Q_3 - 3Q_1Q_2 + 2Q_1^3) - 3(Q_2 - Q_1^2)^2 \quad 57$$

siendo N_0 el número de Avogadro, V el volumen y Q_N la integral de configuración para N partículas.

Estas expresiones pueden ser evaluadas en principio para siste-

mas

- a) considerando ó no los grados internos de libertad
 - b) asumiendo ó no la aditividad de las fuerzas intermoleculares,
- y
- c) haciendo uso de la mecánica clásica ó cuántica según corresponda.

Debemos señalar sin embargo, que en la derivación mecano-estadística, también se hace presente el problema de la convergencia señalada al comienzo.

Recientemente se ha demostrado, matemáticamente, que la serie virial converge en una región de dimensiones finitas, para cierta clase de interacción molecular¹⁹.

Apéndice II

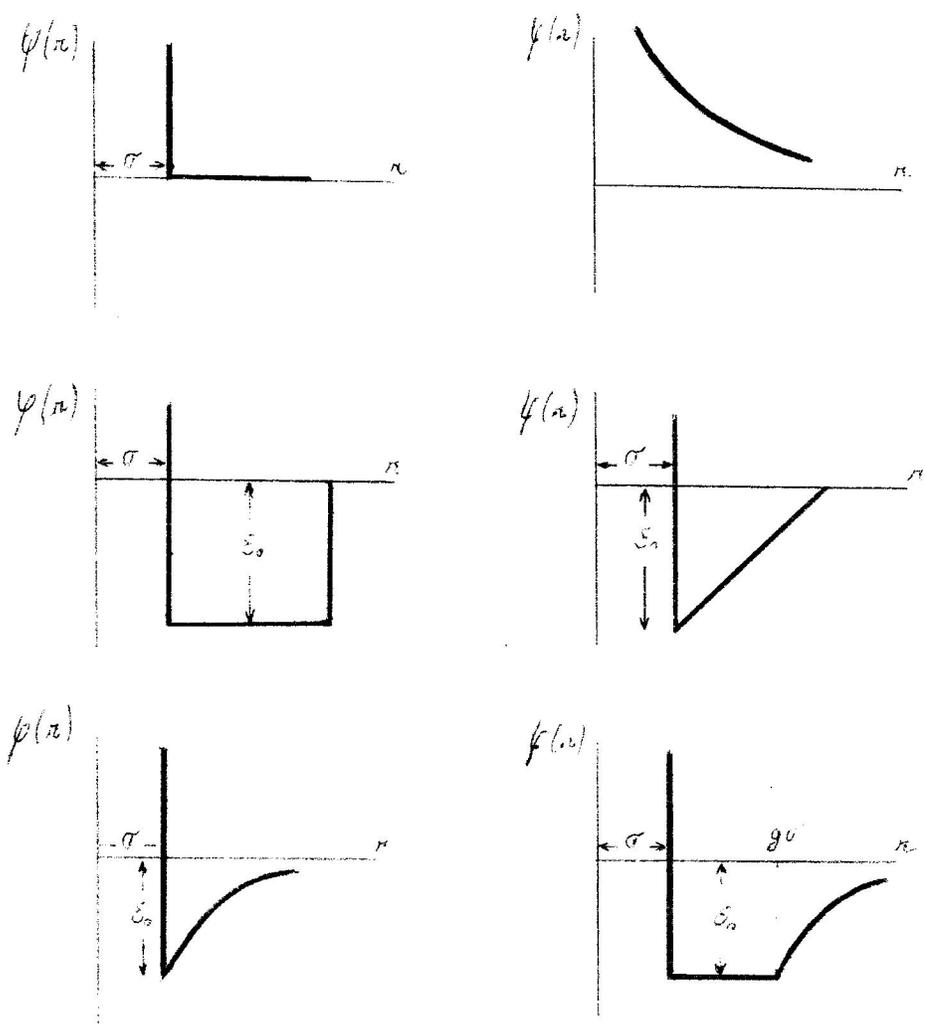
II. Modelos de potencial intermolecular y fuerzas intermoleculares.

En este apéndice, presentaremos en primer lugar una rápida revisión gráfica de los modelos más simples de potencial intermolecular, los cuales tienen en cuenta fundamentalmente la forma y tamaño de las moléculas. En cuanto a las interacciones moleculares, dichos modelos se basan en que algún tipo de fuerza de interacción exista, más que en la naturaleza de la interacción.

Esto podría ser, al decir de Chapman, la causa del éxito que tales modelos tuvieron en relación a la teoría cinética, sin embargo, no son tan buenos en relación a la ecuación de estado, salvo a densidades altas.

En el gráfico I aparecen los potenciales semiempíricos más simples y de uso más frecuente.

FIGURA 1 Modelos de potencial intermolecular



Un análisis extenso de las aplicaciones y bondades de los potenciales del gráfico puede encontrarse en las referencias 16 y 20-22.

No es posible realizar progresos en el terreno que nos ocupa a menos que se tenga en consideración, no sólo la existencia de interacciones moleculares, sino además la naturaleza de las mismas.

Por eso quizá sea este el momento para dar contenido físico al concepto de "fuerza o interacción molecular" haciendo un análisis breve de los distintos tipos de interacción y su naturaleza, todos ellos contribuyendo a las fuerzas intermoleculares.

Debido a la importancia que el tópico tiene, no es sorprendente que se encuentra al respecto una gran cantidad de publicaciones y reseñas bibliográficas.

Se indicarán aquí algunas que pondrán a su vez al alcance del lector un numeroso material bibliográfico. Es digno de especial mención el artículo de Margenau y, en un contexto más cercano al interés de esta tesis el publicado por la Faraday Society, informando acerca de una discusión general que sobre las fuerzas intermoleculares, se realizara en la Universidad de Bristol el 8 de Septiembre de 1965, contando con la presencia entre otros de Longuet-Higgins, Rowlinson, Ham, Guggenheim, Buckingham, Rice, Coulson y Salem²¹⁻²⁹.

Si bien una visión general de las fuerzas intermoleculares, deberá incluir las fuerzas entre moléculas en sus estados electrónicos excitados, esta revista se limitará a interacciones entre moléculas en su estado fundamental, a lo que se circunscribe el interés de este trabajo.

Es tradición, aunque como siempre se señala resulte un poco arbitrario, el dividir a las fuerzas intermoleculares en dos categorías: fuerzas de corto y largo alcance.

Las primeras se producen cuando las moléculas se acercan a distancias tales, que es posible el recubrimiento de sus nubes electrónicas produciéndose distorsiones considerables de las mismas debido a los requerimientos del principio de exclusión de Pauli. Cálculos mecánico cuántico, permiten obtener información acerca de estas fuerzas. Sin embargo, cálculos detallados al respecto resultan ser tan altamente complicados o, debido a las aproximaciones para poderlos llevar a cabo, tan altamente simplificados que este enfoque del problema no resulta ser de utilidad general.

Ello explicaría la poca información que, en relación a las de largo alcance, se tiene de las fuerzas de corto alcance o llamadas también de valencia, o químicas.

Alguna indicación experimental, puede obtenerse del estudio de la estructura cristalina, y de propiedades de superficies.

Se señalan, finalmente, algunas características generales de tales fuerzas:

- a) son de naturaleza repulsiva, y frecuentemente altamente direccionales;
- b) en un enfoque perturbacional del problema, aparecen en primer orden;
- c) la expresión final de la energía resultante está formada por términos exponenciales en r multiplicados por polinomios en la misma variable.

La expresión más simple, corroborada experimentalmente podría ser

$$\phi = Ae^{-ar} \quad 58$$

donde A y a son constantes. Por conveniencia matemática para cálculos de propiedades de gases suelen usarse, sin embargo, expresiones tales como

$$\phi \sim \frac{B}{r^n} \quad 59$$

donde B y n son constantes. Esta expresión resulta ser empíricamente satisfactoria. Sin embargo, no tiene fundamento teórico.

Fuerzas de largo alcance

El desarrollo histórico del conocimiento teórico-experimental de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares resulta ser, a criterio de quien escribe, además de interesante, altamente formativo y de gran valor para una mejor comprensión del contenido físico de las expresiones que, para las interacciones moleculares, pueden obtenerse a partir de la mecánica cuántica.

Quizá en ello resida la razón por la cual el artículo de Margenau²¹ es considerado un "clásico" entre quienes están relacionados, en el quehacer científico con tales interacciones.

Las fuerzas de largo alcance son de origen electromagnético y suelen ser divididas en:

a) Fuerzas de primer orden ó fuerzas de origen puramente electrostático: comprenden la interacción entre momentos multipolares: dipolos, cuadrupolos, octapolos y polos de orden superior. Pueden ser entendidas clásicamente haciendo uso de la ley de Coulomb.

En el tratamiento cuántico perturbacional del problema aparecen en primer orden conjuntamente con las fuerzas de corto alcance.

Haciendo uso del sistema de coordenadas de la figura 5, para describir la posición relativa de las moléculas, las expresiones que resultan válidas para la mecánica clásica y cuántica para las diferentes

interacciones, presentan en general una dependencia angular complicada.

Se introduce entonces, el uso de una función potencial efectiva, esféricamente simétrica y definida a \underline{r} cte por

$$\bar{\psi}_{ab} = \frac{\iint \psi_{ab} e^{-\psi_{ab}/kT} d_{Wa} d_{Wb}}{\iint e^{-\psi_{ab}/kT} d_{Wa} d_{Wb}} \quad 60$$

siendo $d\omega = \sin \theta d\theta d\phi$.

Para valores grandes de \underline{r} , se obtiene:

$$\bar{\psi}_{ab}(e, e) \propto \frac{+1}{r} \quad 61$$

$$\bar{\psi}_{ab}(e, \mu) \propto -\frac{1}{3kT} \frac{1}{r^4} \quad 62$$

$$\bar{\psi}_{ab}(e, \textcircled{H}) \propto -\frac{1}{20kT} \frac{1}{r^6} \quad 63$$

$$\bar{\psi}_{ab}(\mu, \mu) \propto -\frac{2}{3kT} \frac{1}{r^6} \quad 64$$

$$\bar{\psi}_{ab}(\mu, \textcircled{H}) \propto -\frac{1}{kT} \frac{1}{r^8} \quad 65$$

$$\bar{\psi}_{ab}(\textcircled{H}, \textcircled{H}) \propto \frac{7}{4kT} \frac{1}{r^{10}} \quad 66$$

donde e es la carga, μ el vector momento dipolar y \textcircled{H} el tensor momento cuadrupolar.

Debe notarse que los potenciales efectivos introducidos por KeP-son son dependientes de la temperatura.

b) Fuerzas de segundo orden

Aparecen en dicho orden en el tratamiento perturbacional y son consecuencia de considerar la distorsión que la presencia de otra (s) molecular (s) produce en la distribución electrónica molecular. Se dividen en: fuerzas de inducción y de dispersión.

Fuerzas de inducción: consideremos el caso general de una molécula con momento dipolar, μ , y cuadrupolar, \textcircled{H} , permanentes. Dichos momentos de una molécula inducen en una segunda molécula momentos dipolares, cuadrupolares y de orden superior, que llamaremos μ ind, \textcircled{H} ind, etc. Se producen entonces las siguientes interacciones:

- 1) polos inducidos, con el permanente inductor

$$\bar{\phi}(\mu, \mu \text{ ind}) \propto - \frac{1}{r^6} \quad 67$$

- 2) dipolo inducido por el \textcircled{H} permanente de la molécula inductora, con el μ permanente de la misma.

- 3) dipolo inducido por el μ permanente, con el \textcircled{H} dipolar de la molécula inductora.

Las interacciones 2) y 3) varían con la distancia como $\frac{1}{r^7}$, pero

$$\bar{\psi}(\mathcal{H} \otimes, \mathcal{H} \text{ ind}) = 0 \quad 68$$

4) $\mathcal{H} \text{ ind}$ por el \mathbb{H} permanente, con dicho \mathbb{H} permanente

$$\bar{\psi}(\mathbb{H}, \mathcal{H} \text{ ind}) \propto - \frac{1}{r^8} \quad 69$$

Interacciones dipolo, cuadrupolo inducido también podrían tener la misma dependencia en r . Tales interacciones así como las correspondientes a momentos de orden mayor, cuya variación con \underline{r} es más rápida, implican conocer las polarizabilidades cuadrupolares y superiores, conocimiento hoy por hoy limitado.

Hay otras interacciones de tercer orden que son en general despreciadas.

b) Fuerzas de dispersión: ninguna de las fuerzas hasta ahora mencionadas, puede dar cuenta de la interacción existente entre átomos de gases nobles, ellos son sólo una fracción de las fuerzas que realmente existen, aún para ciertos gases polares como el NH_3 . Resulta así que algún tipo de interacción de fundamental importancia no está siendo considerado, interacción que debe subsistir aún en moléculas simétricas y no polares como el caso de los gases nobles.

London en 1930³³ pone de manifiesto tales fuerzas, mostrando que tienen como causa, una distorsión mutua más sutil que las anteriores, debido a la correlación existente entre las distribuciones electrónicas de dos moléculas, y el mecanismo por el que se da tal correlación, es la interacción coulombica entre núcleos y electrones de las moléculas interactuantes.

Estas fuerzas son de origen netamente cuántico. Sin embargo es posible dar de ellas una imagen semi-clásica que sería la siguiente.

Sea un átomo cuya densidad electrónica es esféricamente simétrica; tal simetría es consecuencia de un promedio temporal, pero es posible considerar que en un instante dado, hay una acumulación temporal de carga, y se produce en consecuencia un dipolo instantáneo capaz de inducir dipolo en una molécula vecina, produciéndose una interacción. El promedio temporal de tal interacción es distinto de cero. Esto es, la correlación se mantiene y el potencial promedio es

$$\bar{\psi}_{\text{disp}} \propto \frac{1}{r^6} \quad 70$$

en primera aproximación.

Un tratamiento completo considera los posibles efectos de polos superiores y las interacciones respectivas y, en ese caso, la expresión para la energía total es escrita como una serie de potencias inversas de r :

$$\bar{\psi}_{\text{disp}} = - \frac{c}{r^6} - \frac{c'}{r^8} - \frac{c''}{r^{10}} \dots \quad 71$$

El cálculo mecánico cuántico de los coeficientes resulta ser altamente complejo.

Señalemos finalmente la existencia de las fuerzas de resonancia, que al igual que las de dispersión son de origen cuántico. Nosotros no consideraremos tales fuerzas.

Magnitud relativa y carácter aditivo de las contribuciones al potencial intermolecular.

La tabla I, tomada del artículo de London³³ permite señalar que aparentemente, los efectos inductivos no son importantes en las interacciones entre moléculas neutras.

Por otra parte, los efectos de dispersión, son importantes aún en las interacciones de moléculas altamente polares.

TABLA I

Comparación entre las contribuciones al potencial intermolecular³³

Molécula	$\mu \times 10^{18}$ esu	electrostática $\propto \frac{1}{r^6}$	inducción $\propto \frac{1}{r^6}$	dispersión $\propto \frac{1}{r^6}$
CO	0.12	0.0034	0.057	67.5
IH	0.38	0.35	1.68	382
BrH	0.78	6.2	4.05	176
ClH	1.03	18.6	5.4	105
NH ₃	1.5	84	10	93

Para átomos que no poseen asimetría permanente en la distribución de carga, el único efecto es el de dispersión pudiéndose sumar, si el estado no es S, una pequeña contribución de interacción de polos de alto orden.

Con respecto a la aditividad del potencial intermolecular cabe decir que la suposición de tal aditividad es esencial para que el tratamiento mecánico-estadístico de las propiedades macroscópicas de los sistemas sean matemáticamente factible. Para interacciones fuertes, tales como las que ocurren entre átomos directamente unidos, la suposición mencionada no es válida. Sin embargo, para interacciones más débiles, como las que ocurren entre moléculas, se supone la aditividad aún cuando no se hayan establecido las condiciones generales bajo las cuales es válida.

No puede hablarse de la aditividad o no del potencial intermolecular en forma general, sino que deben considerarse por separado los diferentes tipos de interacciones que contribuyen al potencial, pues el comportamiento en lo referente a aditividad es diferente según la contribución a que nos referimos.

Las interacciones que aparecen en primer orden, son en corto alcance no aditivas. Esta no aditividad, proviene no de las interacciones electrostáticas que son siempre aditivas hasta segundo orden inclusive, sino de las interacciones de intercambio. Sin embargo si los sistemas interactuantes tienen estructura de capa cerrada, tal es el caso de los gases nobles o, en forma más general, de moléculas no polares, las interacciones de primer orden son aditivas si el recubrimiento es despreciable (interacción-débil-largo alcance).

La contribución por no aditividad proveniente de las series de multipolos aparecen en tercer orden, y sólo en segundo orden si el recubrimiento es apreciable.

En la práctica, la atención se ha centrado fundamentalmente en términos dipole-dipolo para configuraciones de tres cuerpos. El tratamiento original corresponde a Axilrod y Teller⁵⁵ y es aplicado a la corrección por no aditividad en el tercer coeficiente virial. De las contribuciones que aparecen en segundo orden, las fuerzas inductivas son en principio no aditivas siempre. Sin embargo, Margenau²¹ muestra que considerando un potencial promedio basado en una orientación al azar de las moléculas, tal potencial resulta aditivo. Aún cuando la orientación de las moléculas no es realmente al azar, la no aditividad de las fuerzas de inducción por este efecto es dependiente de la temperatura, resulta pequeña y es en general despreciada. Esto último resulta más justificado aún si se tienen en cuenta los valores que aparecen en la Tabla I.

Finalmente las fuerzas de dispersión, que para sistemas de nuestro interés son las que contribuyen en mayor proporción, son aditivas^{21, 16, 52, 53.}

Debemos mencionar que los efectos de varios cuerpos son importantes en el estado cristalino. Las correcciones por no aditividad de las interacciones permitió predecir correctamente la estructura cristalina estable de los gases nobles. Para ello, Jansen⁵⁴ consideró la superpo-

sición de las nubes electrónicas entre átomos vecinos, y sólo la consideración de fuerzas de intercambio en primero y segundo orden., le permitió resolver la paradoja estructural.

Rossi y Dancn, como veremos luego, la resuelven aplicando la teoría de Kihara que no considera superposición de las nubes electrónicas sino que considera la interacción de tres cuerpos en las fuerzas de dispersión (tercer orden) considerando en la expansión sólo el término dipolo-dipolo.

Nuevas consideraciones referentes a la no aditividad, serán dadas en la parte I del presente trabajo.

Modelos semiempíricos de potencial

A partir de los fundamentos antes vistos sobre fuerzas intermoleculares, es posible establecer modelos semiempíricos de potencial, que representen tan bien como sea posible la interacción real entre las moléculas o átomos.

Se hará aquí sólo mención de los potenciales más representativos, pudiéndose hallar información al respecto como así mismo sobre los cálculos y tabulaciones sobre su uso, en la bibliografía ya mencionada¹⁶ 20.

Sin embargo, se verán más extensivamente aquellos potenciales que están directamente relacionados con el presente trabajo, éstos es los potenciales de Lennard-Jones, Kihara y Stockmayer, éste último aplicable a moléculas polares.

Siguiendo a Mason y Spurling¹⁶ los potenciales pueden ser clasificados en tres categorías generales:

1) Modelos de fuerzas centrales :

Potencial de Lennard-Jones (12-6) Es uno de los potenciales más conocidos y de mayor uso.

Responde a la forma general

$$\psi(r) = \frac{d}{r^n} - \frac{e}{r^m}$$

72

ésto es, una función bircíproca.

Sin embargo, la forma más conocida de tal potencial es

$$\phi(r) = \epsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad 73$$

en donde ϵ_0 es el mínimo de $\phi(r)$ (en $r = r_0$), ó también

$$\phi(r) = 4 \epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad 74$$

en donde ϵ_0 sigue teniendo el significado anterior, y en donde σ es el valor de r para el cual $\phi(\sigma) = 0$.

σ y r_0 guardan entre sí la relación siguiente

$$r_0 = 2^{1/6} \sigma \quad 75$$

En la figura 2 se ha representado el potencial L-J.

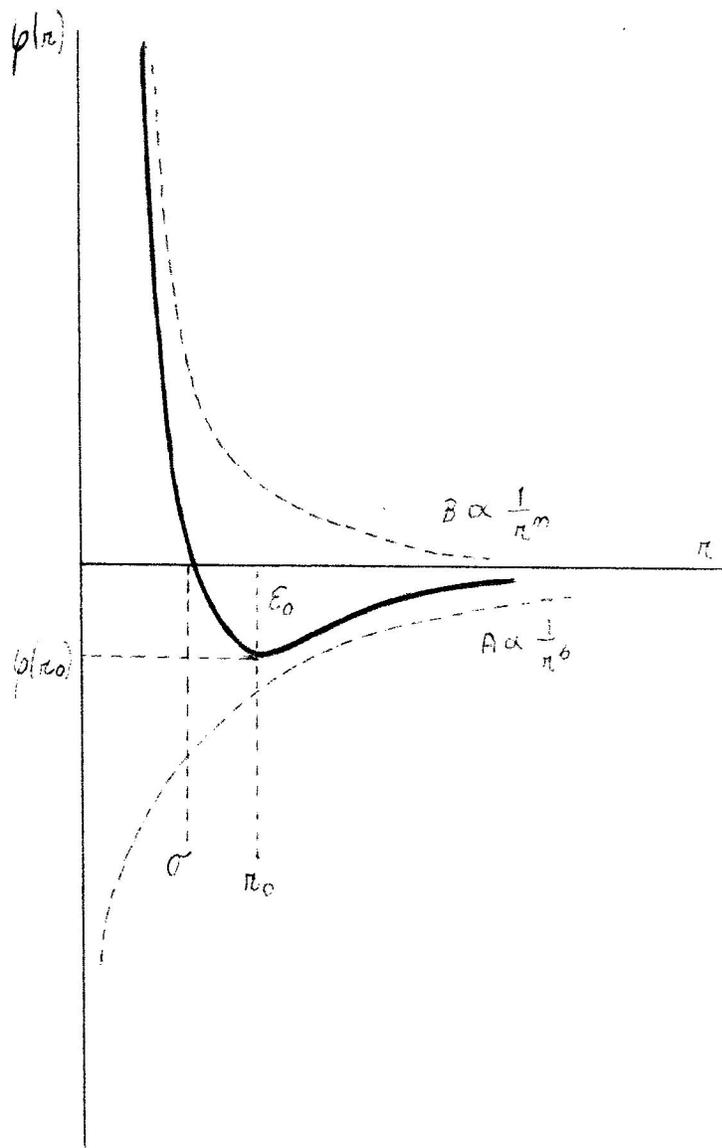
El potencial L-J puede ser visto como la suma de un término que representa a la fuerza de largo alcance, proporcional a $\frac{1}{r^6}$, y que incluye fundamentalmente a las fuerzas de dispersión de London (rama atractiva), y otro término proporcional $\frac{1}{r^n}$ que representa a las fuerzas de corto alcance, es decir, las que predominan a distancias cortas (rama repulsiva).

Lennard-Jones, encontró empíricamente, que valores de n comprendidos entre 8-14, daban todos resultados razonablemente buenos.

Resulta así que la elección del valor 12 para el exponente n es un tanto arbitraria, y está determinada parcialmente por las ventajas que representa para el cálculo matemático. Se encontró que con dicho valor se logra el mejor ajuste a datos del segundo coeficiente virial, y coeficiente de Joule-Thompson para muchas sustancias gaseosas; también para propiedades de transporte.

Sin embargo, en muchos casos es más exitoso el potencial L-J (9-6) que ha sido también frecuentemente usado. Se resumen a continuación las aplicaciones que se han dado al potencial L-J :

FIGURA 2 Potencial intermolecular de Lennard-Jones



Segundo coeficiente virial. La integración del segundo coeficiente virial puede ser hecha analíticamente, para el potencial $(n - 6)$, llevando a series que convergen más o menos rápidamente según la temperatura 34.

Por razones obvias no se tabula $B(T)$ sino $B^*(T^*)$, éste es $B(T)$ reducido; los valores calculados con este potencial, concuerdan con el comportamiento empírico observado para B .

Tablas de valores de $B^*(T^*)$ puedan encontrarse en el libro de Hirschfelder, Curtiss y Bird²⁰.

Los cálculos de $B(T)$ con el potencial L-J se extendieron al caso de mezclas, haciéndose uso para ello de ciertas reglas empíricas de combinación en la obtención de σ_{1-2} y ϵ_{1-2} donde los subíndices indican las especies moleculares.

Tercer coeficiente virial. También la expresión para $C(T)$ puede en este caso ser integrada analíticamente. Resulta así que

$$C(T) = b_0^2 c^*(T^*) \quad 76$$

$$c^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} c^{(j)} T^* - (j + 1)/2 \quad 77$$

Los coeficientes $c^{(j)}$ son integrales complicadas; fueron originalmente calculadas por Kihara²⁰. Posteriormente el cálculo fue ampliado y mejorado por Rowlinson.

Efectos cuánticos y no aditividad. El potencial L-J ha sido también utilizado para tener en cuenta efectos cuánticos en B^* y C^* cuando ello ha sido necesario.

También para el caso de $C(T)$ se han considerado efectos de no aditividad ^{35, 36, 20}.

2) Modelos de fuerzas con dependencia angular

El estudio de la interacción entre moléculas no esféricamente simétricas, es matemáticamente complejo, pues debe considerarse en este caso la dependencia con la orientación relativa de las moléculas interactuantes tanto de las fuerzas de largo como de las de corto alcance.

Sin embargo, el tratamiento puede simplificarse si se tiene en consideración que no todos los términos en la expresión de la energía de interacción dependerán con igual peso de la orientación.

Así por debajo de la T_{Boyle} , la dependencia más importante corresponde al término de las fuerzas de largo alcance, en particular a la interacción entre dipolos permanentes.

En este caso no, se considera la dependencia de las fuerzas de corto alcance, dependencia que sólo se hace explícita para moléculas no polares.

Aquí sólo se considerará en detalle el potencial Stockmayer³⁷.

Dicho potencial puede ser visto como un potencial (6-12) Leonard-Jones al que se agrega la interacción entre dipolos puntuales (figura 5).

$$\phi(r, \theta, \phi) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} g(\theta, \phi) \quad 78$$

siendo

$$g(\theta, \phi) = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi \quad 79$$

Los parámetros σ y ϵ tienen en este potencial una interpretación ligeramente diferente, y sólo son iguales a σ_0 y ϵ_0 en el límite $\mu_1 = \mu_2 = 0$.

Segundo coeficiente virial. La integración del segundo coeficiente virial lleva a una expresión análoga a la obtenida para el potencial L-J, excepto que ahora $B(T)$ depende paramétricamente también de μ^* , siendo

$$\mu^* = \frac{\mu}{\sqrt{\epsilon} \sigma^2} \quad 80$$

$$\text{y } B(T) = b_0 B^*(T^*, \mu^*) \quad 81$$

En general B^* es tabulado como función de T^* y t^* más que de T^* y μ^* ; t^* fue introducida por Rowlinson y se define como

$$t^* = \sqrt{8} \cdot \mu^{*2} \quad 82$$

Rowlinson³⁸ calculó valores de $B(T^*, t^*)$ los que aparecen en el libro de Hirschfelder Curtiss and Bird²⁰ conjuntamente con valores del coeficiente de Joule-Thompson. La concordancia entre valores calculados y experimentales de $B(T)$ es del orden del 2% al 3% y es excelente para el coeficiente de Joule-Thompson μ^o .

Podemos decir en general que el potencial Stockmayer es a las moléculas polares, lo que el L-J es a las no polares, en lo que a bondad se refiere.

Por supuesto, ésto es correcto en la medida que las moléculas a las que se aplica respondan a las premisas del modelo.

Tercer coeficiente virial. Rowlinson³⁹ integró numéricamente el tercer coeficiente virial para moléculas polares obteniendo que $C(T)$ es expresable también como

$$C(T) = b_0^2 c^*(T^*, t^*) \quad 83$$

Los resultados concuerdan razonablemente bien con los valores experimentales, con excepción del H_2O por razones que serán luego señaladas.

También el potencial Stockmayer fue usado para obtener B , C y μ^o para mezclas.

El modelo de potencial Stockmayer considera al dipolo molecular como un dipolo puntual en centro de la molécula. Si la molécula

tiene una distribución de carga más compleja, es necesario tener en cuenta interacciones entre polos de orden superior.

El mismo Rowlinson⁴⁰ calcula $B(T)$ para el H_2O para el potencial Stockmayer al que agrega un término de interacción dipolo-cuadrupolo.

Los resultados obtenidos muestran que la nueva contribución es aproximadamente un 25% de la dipolo-dipolo y por lo tanto, no puede ser despreciada para moléculas polares más complejas.

Cabe decir finalmente que también se hicieron modificaciones al modelo básico para tener en cuenta la naturaleza no puntual del dipolo 41, 42.

Bibliografía al respecto, como asimismo acerca de correcciones por efectos cuánticos debidos a la cuantificación de la energía rotacional, puede hallarse en la referencia 16.

3) Modelo de fuerza pseudo-central.

Debido a la complejidad matemática que implica el cálculo de propiedades de moléculas cuyo potencial de interacción tiene con la orientación una dependencia más general, es que se trató de crear modelos que, siendo una buena representación de la interacción "real" entre las moléculas, guardarán al mismo tiempo la simplicidad matemática de los modelos de fuerza central.

De especial interés para nosotros, entre los modelos de fuerza pseudo central, es el modelo de cuerpo rígido de Kihara y a él nos limitaremos.

En 1943 Kihara ⁴³ muestra que es imposible explicar sobre la base del potencial L-J, la dependencia del coeficiente de viscosidad con la temperatura para el CH₄ y N₂, y que un potencial más simple como el de Sutherland.

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \infty & r < \sigma \\ \psi(r) &= -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} & r > \sigma \end{aligned} \quad 84$$

da mejores resultados para estas moléculas poliatómicas. Sobre esta base que le sugiere que para moléculas poliatómicas la rotación de los núcleos con su envoltura electrónica interna puede producir campos repulsivos impenetrables aproximables por cuerpos rígidos y sobre la base de los trabajos de Isihara ^{44a, b, c} acerca de la geometría de cuerpos convexos, Kihara desarrolla el modelo de cuerpo rígido ^{45a, b, c, d}.

El modelo supone para cada especie molecular un "core" o cuerpo rígido convexo interno a la molécula. El modelo es totalmente general y la forma del cuerpo rígido puede ser cualesquiera, pero debe ser convexo pues el tratamiento matemático se basa en la aplicación de la geometría de tales cuerpos.

La energía de interacción entre dos de tales cuerpos rígidos está dada entonces por el potencial L-J (6-12) expresada como

$$\psi(\rho) = \epsilon_0 \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right] \quad 85$$

en donde ahora la variable independiente no es la distancia entre los centros moleculares, sino la menor distancia entre los cuerpos rígidos moleculares.

Para moléculas esféricamente simétricas es

$$B(T) = - 2 \pi N \int_0^{\infty} \left(e^{-\phi(r)/kT} - 1 \right) r^2 dr \quad 86$$

lo que es expresable como

$$B(T) = - \int_0^{\infty} \left(e^{-\phi(r)/kT} - 1 \right) db_0(r) \quad 87$$

en donde $b_0(r)$ es el segundo coeficiente virial para esferas rígidas de diámetro r

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N r^3 \quad 88$$

En forma equivalente, para este modelo se tiene

$$B(T) = \int_{\rho=0}^{\rho=\infty} \left[1 - e^{-\phi(\rho)/kT} \right] db(\rho) + b(e) \quad 89$$

en donde $b(e)$ es el segundo coeficiente virial para el cuerpo rígido y surge como consecuencia de expresar la distancia r en términos de ρ ; es además el valor al que lógicamente tiende $B(T)$ a temperaturas altas, y

$$b(\rho) = \frac{1}{2} \left[2 \left(v + \frac{1}{4 \pi} \quad MS \right) \right] \quad 90$$

en el segundo coeficiente virial para el cuerpo rígido paralelo de nuestro cuerpo rígido molecular y a una distancia de éste igual a $\frac{1}{2} \rho$.

La expresión entre corchetes en (90) es el valor del volumen de un cuerpo convexo, generado y promediado de la siguiente forma. En la figura 3, sean A y B dos cuerpos convexos con un plano soporte común; si manteniendo fija la orientación de A y B, rotamos B, generamos un nuevo cuerpo convexo C, que en la figura aparece en rojo, que estará caracterizado por un dado volumen, por una dada curvatura media integrada sobre su superficie y por una dada superficie.

Si ahora promediamos sobre todas las orientaciones posibles de B, y luego sobre todas las posibles de A, obtenemos que el volumen promedio del cuerpo convexo C está dado, cuando $A = B$, por

$$\langle V_C \rangle = 2 \left(V + \frac{1}{4\pi} MS \right) \quad 91$$

donde V es el volumen del cuerpo convexo original, M, la integral sobre la superficie de la curvatura media y S la superficie del cuerpo convexo.

Si se tiene en cuenta la forma en que se ha deducido mecánico-estadísticamente la expresión de $B(T)$, resulta claro que $b(\rho)$ es igual a $\frac{1}{2} \langle V_C \rangle$.

Resulta también claro, como este potencial introduce la no esfericidad del potencial de interacción, sin tomar sin embargo en consideración la dependencia de la profundidad del pozo de potencial, medida por σ , con la orientación de las moléculas.

Si reemplazamos en (89) b (ρ) , $\phi(\rho)$ y $b(\sigma)$ por las expresiones correspondientes, $B(T)$ resulta ser integrable analíticamente y su valor está dado por

$$B(T) = \left(\frac{2\pi}{3}\right) \rho_0^3 F_3(z) + M \rho_0^2 F_2(z) + \left[S + \frac{1}{4} \pi M^2 \right] \rho_0$$

$$F_1(z) + V + \frac{1}{4\pi} \cdot M.S \quad 92$$

en donde $z = \frac{\xi_0}{kT}$ y

$$F_s(z) = -\frac{s}{n} \sum_{t=0}^{\infty} \frac{1}{t!} \prod \left(\frac{tm - \delta}{n} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^t \left(\frac{m\xi}{n-m} \right)^z \quad (1)$$

$$(1) = \frac{(n-m)t+s}{n} \quad 93$$

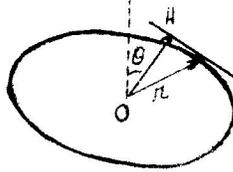
Las funciones $F_n(z)$ para $m = 12$ y $n = 6$ han sido tabuladas por Kihara y ampliadas por Connolly y Kandalic ⁴⁶.

El modelo permite, eligiendo adecuadamente el cuerpo rígido, tomar en cuenta en forma realista el tamaño y forma de la molécula.

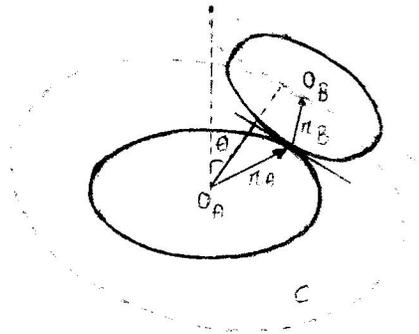
La elección del cuerpo rígido fue originalmente hecha por Kihara teniendo como base información estructural de la molécula.

La tabla II y la figura 4 pretenden ejemplificar y dar al lector una mayor comprensión del tema expuesto.

FIGURA 3 Cuerpos convexos



Cuerpo convexo y plano soporte

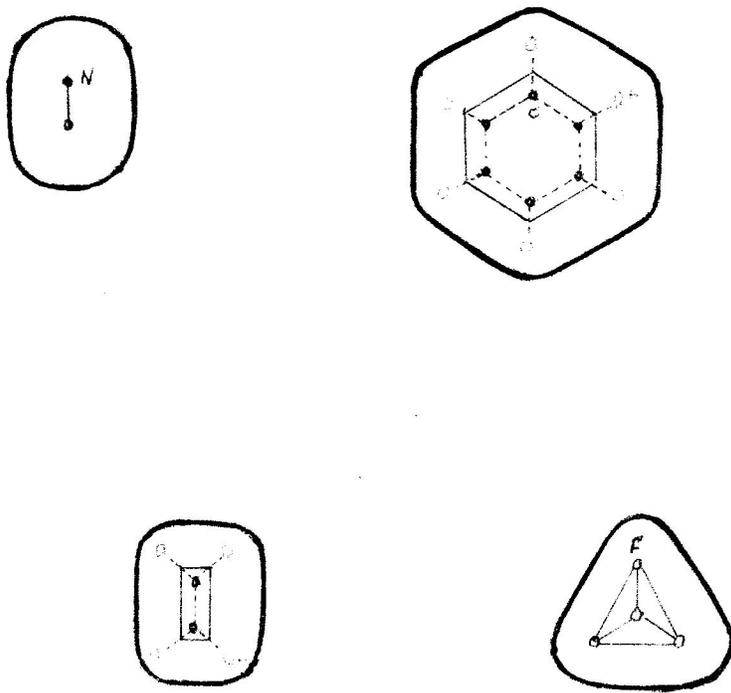


Generación de un tercer cuerpo convexo

TABLA II Modelo de cuerpo rígido

Modelo	Unión	distancia (A)	cuerpo ri- gido	$V(A)^3$	$S(A^2)$	$M(A)$
H_2	H-H	0.74	segmento de unión H - H	0	0	2.32
CH_4	C-H	1.093	tetraedro uniendo puntos medios de C-H	0.084	1.38	5.12
CO_2	C-O	1.15	segmento de unión oxige- nos	0	0	7.23
C_2H_4	C-C C-H	1.33 1.087	segmento uniendo C	0	0	4.18

FIGURA 4 Modelo de cuerpo rígido



1 2 3 4 5 Å

Cuerpo paralelo del cuerpo rígido a una distancia $\frac{1}{2} \rho_0$. Representa la forma y tamaño de cada molécula.

Modelo de Cuerpo rígido de Kihara y el factor acéntrico

El factor acéntrico es originalmente introducido por Pitzer^{57a},
 b, en relación a la generalización de la ley de estados correspondien-
 tes, y desde ese punto de vista será introducido en la sección en que
 se expone dicho tópico. Se adelanta aquí, que el factor acéntrico es de-
 finido por la siguiente relación:

$$w = - \log P_r - 1.000 \quad 94$$

siendo $P_r = \frac{P}{P_{\text{crítica}}}$ a $T_r = \frac{T}{T_{\text{crítica}}} = 0.7$ y es una medida de la des-

viación del potencial intermolecular con respecto al de los fluidos sim-
 ples, desviación que se debe en gran parte a la interacción entre zonas
 no centrales de las moléculas.

Debido al éxito que en el cálculo de propiedades volumétricas tu-
 viera el uso del factor acéntrico, ^{57c, d, e} es que Danon y Pitzer⁵⁸ es-
 tudiaron la relación existente entre el potencial intermolecular y el fac-
 tor acéntrico.

Pitzer deduce la expresión teórica para $B(T)$ del modelo de Kihara
 en términos de volumen de Boyle v_B ^{67a}. Para ello supone que, en general
 los cuerpos rígidos son pequeños y, en ese caso, $B(T)$ del modelo de Kiha-
 ra, resulta dado para toda forma de cuerpo rígido per

$$B = \frac{2\pi}{3} N_0 \int_0^3 \left[F_3(z) + X F_2(z) \right] \quad 95$$

con $X = \frac{3M_0}{2\pi\rho}$ 96

Usando el punto Boyle como referencia para reducir las variables, resulta:

$$\frac{B}{v_B} = \left[\frac{B}{v_B} \right]_0 + X \left(\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{B}{v_B} \right) \right)_0 \quad 97$$

Pitzer y Danon, teniendo en cuenta las bondades del modelo de Kihara, adaptaron dicho modelo para obtener la relación objeto del trabajo.

Expresaron B experimental que previamente^{57a} fue dado como serie de potencias de w en términos de variables críticas, en términos ahora del punto Boyle.

$$B = B^0 + w B^{(1)} + \dots \quad 98$$

Si el modelo de Kihara, es satisfactorio para reproducir datos experimentales, deberá ser

$$X \left[\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{B}{v_B} \right) \right]_0 = w \frac{B^{(1)}}{v_B}$$

para algún valor de X.

Se encuentra que tal valor es:

$$X = 7.0 w \quad 99$$

Por otra parte, y contrariamente a lo esperado, el mejor ajuste en la ecuación (97) a datos experimentales se logra para los gases nobles Ar, Xe, Kr, etc., con un valor para $X = 0.24$. Esto es, el cuerpo rígido es para los gases nobles distinto de cero.

Por lo tanto, la comparación de las ecuaciones empíricas con las provenientes de aplicar el modelo de Kihara señala que

$$X = \frac{3 M_0}{2 \pi \rho_0} = 7 \cdot 0w + 0.24 \quad 100$$

Sobre la base que V_0 y S_0 son expresables para una dada forma de cuerpo rígido en términos de M_0 , se puede expresar B teórico dependiendo paramétricamente de w y entonces, por comparación con valores experimentales de $B(T)$, obtener un nuevo conjunto de parámetros de potencial.

Comparaciones hechas de $B(T)$ calculada y $B(T)$ experimentales muestran que aunque las transformaciones que llevan a la ecuación 100 incluyen sólo primer orden en w , esta aproximación es válida aún para cuerpos rígidos correspondientes a valores considerables de X , dentro de error experimental.

Como ya se ha mencionado, Kihara determinó los parámetros de cuerpo rígido, aunque basándose en información estructural, con criterio un tanto arbitrario.

Las relaciones 99 y 100 muestran ahora que el parámetro de cuerpo rígido no es un tercer parámetro de potencial.

Para el caso de los gases nobles si se supone un cuerpo rígido esférico de diámetro d es $M_0 = 2 d$ y siendo $w = 0$ resulta

$$\frac{6 \pi d}{2 \pi \rho_0} = 0.24 \text{ y en consecuencia}$$

$$d = 0.08 \int_0$$

101

Estos resultados fueron aplicados al cálculo de $B(T)$ para el Argón⁵⁹.

Aplicaciones del potencial de Kihara :

Connolly y Kandalic⁴⁶, estudiaron $B(T)$ para el benceno y parafinas normales, logrando para estos sistemas mejor ajuste que con el potencial L-J (6-12).

Connolly⁴⁷ estudió además el segundo coeficiente virial para mezclas de hidrocarburos e hidrógeno.

Sin embargo, en lo que a tabulaciones numéricas se refiere, sólo el caso de cuerpo rígido esférico ha recibido especial atención.

Se tabularon valores de $B^*(T^*)$ y las correcciones cuánticas al mismo⁴⁸; Sherwood y Prausnitz tabularon $C^*(T^*)$ ⁴⁹ y las correcciones por no aditividad.

El potencial Kihara modificado por la consideración del factor acéntrico, ha sido aplicado no sólo a moléculas poliatómicas, sino extensamente a los gases nobles.

También fue aplicado al problema de Scattering.

Citas bibliográficas en relación a la aplicación del potencial de Kihara a distintos sistemas pueden encontrarse en las referencias 16, 46, 50.

Por otra parte, nuevas referencias serán introducidas en el tópico siguiente, y en la introducción de la parte I de esta tesis.

Señalamos finalmente que los resultados obtenidos son en todos los casos altamente satisfactorios.

Spurling y De Rocco⁵¹, mostraron que este modelo, toma en cuenta interacciones multipolares de largo alcance, lo que justificaría que el mismo da resultados comparables a los logrados con modelos físicamente más reales.

Apéndice III

III. El principio de estados correspondientes.

El principio de estados correspondientes, es establecido originalmente en forma empírica por Van der Waals en 1873, a partir de su ecuación de estado. El principio establece "Todas las sustancias obedecen la misma ecuación de estado, en términos de variables reducidas" entendiéndose por tales la P , el V y la temperatura, medidas en unidades de tres constantes características de cada sustancia y que para Van der Waals fueron la P_c , el V_c y la T_c .

Expresado de otra manera, el principio establece que el factor de compresibilidad de cualquier sustancia es una función universal de dos de las tres variables reducidas esto es

$$\frac{PV}{RT} = F(V_r, T_r) \quad \text{ó}$$

$$\frac{PV}{RT} = Z(P_r, T_r) \quad 102$$

en donde el subíndice r indica variable reducida.

En particular se ve que en el punto crítico debe cumplirse que

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = F(1, 1) \quad 103$$

ésto es el factor de compresibilidad en el punto crítico, resulta ser una constante universal.

Sin embargo, los valores de dicha razón, mostraron ser diferentes para diferentes sustancias, según la forma de las moléculas, la masa y la presencia ó no de un momento dipolar.

Por lo tanto, el principio de estados correspondientes como presentado por Van der Waals, parecía ser aplicable a todas las sustancias, independientemente de la forma, masa y momento dipolar, sólo es una forma muy aproximada.

El avance en el conocimiento de las fuerzas intermoleculares, fundamentalmente después de London, permitió, no sólo comprender el por qué de la limitación de la ley tal como fuera presentada, sino generalizarla.

Pitzer⁶⁰ en 1939 establece, a la luz que del conocimiento de las interacciones moleculares se tenía, las bases teóricas que permiten deducir mecánico estadísticamente la ley de estados correspondientes y que, dada la importancia que tiene para el presente trabajo se presentará a continuación.

Dichas premisas establecen que:

- 1) es posible aplicar la mecánica estadística clásica para computar la distribución de energía sobre los grados de libertad translacionales.

- 2) los grados internos de libertad no son influenciados por la velocidad y posición del centro de gravedad de las moléculas.
- 3) las moléculas son esféricamente simétricas.
- 4) la energía potencial ϕ de un par de moléculas es sólo función de la distancia entre los centros, y puede ser expresada como una función universal de dicha distancia, si ésta y la energía en medidas en unidades apropiadas \underline{l} y \underline{u} respectivamente, características de cada especie molecular en consideración:

$$\frac{\phi}{u} = f\left(\frac{r}{l}\right) \quad 104$$

Nada se dice acerca de la naturaleza de la función .

Sólo se supone su universalidad.

- 5) la energía potencial del sistema como un todo, puede ser escrita como suma de la energía potencial de par (aditividad del potencial intermolecular).

$$\phi(r_1 \dots r_N) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \phi(r_{jk}) \quad 105$$

Bajo las condiciones impuestas, el hamiltoniano de un sistema de N moléculas es igual a

$$H = \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \phi(r_{jk}) + H_i \quad 106$$

siendo H_i el hamiltoniano de los grados intermoleculares de libertad.

La función de partición

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \iiint e^{-H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)/kT} dp^N dr^N \quad 107$$

se reduce a

$$Z = Z_i \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{N!} Q(V, T) \quad 108$$

$$\text{siendo } Q(V, T) = \iiint e^{-\sum_{j,k} \frac{1}{2} J_{jk} \phi(r_{jk})} dr^N \quad 109$$

la integral de configuración.

Si expresamos ϕ , r , T y V en unidades de μ , l , $\frac{\mu}{k}$ y Nl^3 , esto es definimos

$$\phi^* = \frac{\phi}{\mu}, \quad r^* = \frac{r}{l}, \quad T^* = \frac{T}{\mu/k} \quad \text{y} \quad V^* = \frac{V}{Nl^3} \quad 110$$

entonces es

$$Q(V, T) = \iiint e^{-\sum_{j,k} \frac{1}{2} J_{jk} \phi^*/T^*} dr^{*N} \quad 111$$

esto es

$$Q(V, T) = l^{3N} Q^*(V^*, T^*) \quad 112$$

Vemos así que Q^* es la misma función de la T^* y el V^* para todas las sustancias que cumplan las condiciones impuestas. Por otra parte, como todas las propiedades termodinámicas de interés (con excepción de la tercera ley) son determinadas por la función de partición y sus de-

derivadas con respecto a T y V , resulta que todas las sustancias mencionadas, tendrán el mismo comportamiento volumétrico, si éste es comparado a igual valores de V y T .

En particular sabemos que si A es la energía libre, es

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad 113$$

$$A = - kT \ln Z \quad 114$$

y en consecuencia de (108) y (112) resulta ser

$$P^* = \frac{T^*}{N} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V^*} \right)_T \quad 115$$

$$\text{siendo } P^* = \frac{P}{4} \cdot 1^3$$

Esta forma de la ley, contiene sin duda a la forma original de Van der Waals. Siendo el punto crítico, un punto "correspondiente" resulta lógico que se hayan tomado las constantes críticas como parámetros de reducción. Con esta nueva visión del problema, y teniendo en cuenta que en el punto crítico $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$ $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$, resulta que las constantes críticas reducidas en términos de parámetros moleculares P_c , V_c y T_c son constantes universales; y también lo es su cociente. Esto es vale una ley de estados correspondientes en el sentido empírico de Van der Waals. Quizá convenga sin embargo señalar con Levelt⁶¹, que si un comportamiento experimental de estados correspondientes es

en un estado para un conjunto de sustancias, ello no autoriza a pensar que el potencial intermolecular reducido sea el mismo para todas ellas.

Efectivamente:

- 1) Nada puede decirse acerca del potencial intermolecular si una de las condiciones señaladas en la deducción, no se cumpliera.
- 2) No puede descartarse, y se puede demostrar para el segundo coeficiente virial, que dos potenciales intermoleculares de dependencia funcional diferente, puedan llevar al mismo valor de la integral de configuración.

Por lo tanto, si bien el principio en término de constantes críticas sigue siendo el método más útil para predecir propiedades volumétricas de fluidos³⁴, no es de utilidad en cuanto al conocimiento de las interacciones.

El conocimiento teórico de la ley de estado correspondientes, permitió la generalización de la misma.

Pitzer muestra en 1955, que si bien es de esperar que fluidos en el rango no polar a ligeramente polar, y de moléculas de simetría esférica a globulares y no esféricas no conformen el principio de estados correspondientes, ellos pueden muy bien conformar o responder a un principio generalizado de estados correspondientes, que impliquen una ecuación un poco más compleja involucrando un parámetro adicional que recibe por parte del autor, el nombre de factor acéntrico.

Dicho parámetro podría depender del radio de cuerpo rígido, para una molécula globular; de la longitud para una molécula alargada, y/o del momento dipolar para una molécula ligeramente polar.

El factor de compresibilidad es expresado entonces como una función de tres variables.

$$\frac{PV}{RT} = Z (T_r, P_r, w) \quad 116$$

siendo w el factor acéntrico ^{57a, b}.

El factor acéntrico para un fluido que cumple con las cinco condiciones impuestas originalmente, y que llamamos con Pitzer fluido simple, es cero, aunque no es cero el cuerpo rígido de Kihara.

La magnitud empírica relacionada al factor acéntrico es la presión de vapor y vimos que está definido por la ecuación 94 como

$$w = - \log P_r - 1.000 \text{ con } P_r = \text{presión de vapor reducido a } T_r = 0.7$$

En el trabajo de Pitzer ^{57b}, se discuten las bases teóricas de la relación de una propiedad molecular, sea esta la forma o el momento dipolar, con su manifestación macroscópica o propiedad experimental, la presión de vapor y en este sentido la lectura de dicho trabajo se recomienda especialmente pues pone una vez más de manifiesto lo que hemos venido señalando en repetidas oportunidades: La relación micro-macromundo.

Se han dado también otras formas generalizadas del principio o ley que nos ocupa, en el sentido de agregar un tercer parámetro a los ya existentes, pero más restringidas en el sentido de que esta nueva variable tiene en cuenta específicamente la falla a una de las cinco condiciones.

Así por ejemplo para moléculas poliatómicas, de forma globular, se aplica el modelo de Corner²⁰ de n centros y entonces

$$p^* = p^* (V^*, T^*, a^*, n) \quad 117$$

donde $a^* = \frac{a}{V}$ y V^* y p son reducidos también con los parámetros moleculares ξ y σ .

Para moleculares polares puede aplicarse el potencial Stockmayer y en ese caso

$$p^* = p^* (V^*, T^*, \mu^*) \quad 118$$

teniendo todos los símbolos el significado ya definido y siendo μ^* el momento dipolar reducido esto es $\mu^* = \frac{\mu}{\sqrt{\epsilon} \sigma^3}$; también suele usarse el parámetro t^* definido por $t^* = \frac{\mu^*}{\sqrt{8}}$

El principio de estados correspondientes puede también deducirse para el caso en que la suposición 1) no sea válida, esto es para sistemas en los cuales los efectos cuánticos sean importantes.

No se darán aquí detalles de la deducción que pueden encontrarse en las referencias 20 y 62. Sólo señalemos que el principio queda en ese caso expresado por

$$p^+ = p^* (v^*, T^* \Lambda^*) \quad 119$$

siendo Λ , que es por así decirlo el factor cuántico, igual a

$$\Lambda^* = \frac{h}{\sigma \sqrt{m} \epsilon} \quad 120$$

Las desviaciones a la ley original, sólo son importantes para sustancias con valores de Λ^* grandes por ejemplo los gases nobles livianos, H, He.

Si bien el principio de estado correspondientes ha sido aquí tratado en relación a la ecuación de estado, o propiedades PVT lo que incluye lógicamente a los coeficientes viriales, las mismas ideas básicas pueden ser aplicadas a propiedades de transporte por medio de un análisis dimensional. Sin embargo, el coeficiente de viscosidad, es la única propiedad que ha sido estudiada en algún grado por medio de tal principio.

Apéndice IV

IV. FENOMENOS DE TRANSPORTE

Se considerarán bajo el nombre de fenómenos de transporte, el estudio de la transferencia de una serie de propiedades físicamente similares, debido a la presencia de un gradiente de dicha propiedad.

En particular, la viscosidad no es sino el transporte de momento, debido a un gradiente de velocidad.

Dada la complejidad del enfoque riguroso del tema que nos ocupa y consecuentes con los objetivos de estas consideraciones teóricas preliminares, sólo daremos una visión general de la teoría cinética de gases aplicada a los fenómenos de transporte, haciendo mención fundamentalmente de lo relacionado con la parte II de esta tesis..

El tema se halla ampliamente tratado en el texto de Chapman y Cowling⁶³ y en textos relacionados al tópico que nos ocupa^{20, 65, 64.}

La teoría de Chapman-Enskog está basada en el conocimiento de la función distribución $f^N(\mathbf{r}^N, \mathbf{v}^N, t)$ función cuya variación con el tiempo está dada por la ecuación de Liouville. Esta ecuación implica $6N$ variables y es por lo tanto dificultosa de resolver.

La teoría mencionada tal como es aquí presentada, se limita a considerar sistemas gaseosos altamente diluidos.

Esta consideración física se traduce matemáticamente en que un conocimiento más reducido de nuestro sistema como el dado por $f(1)$

(\vec{r}, \vec{p}, t) es suficiente para dar cuenta del comportamiento del mismo.

Para un sistema en equilibrio, $f^{(1)}$ es independiente de r y t , y la dependencia en \vec{v} o \vec{p} es maxwelliana, para el caso de no equilibrio la velocidad de cambio de $f^{(1)}$ con el tiempo está dada por la ecuación integro diferencial de Boltzman, si se considera que:

- a) sólo se producen colisiones binarias
- b) el caos molecular como estado del sistema
- c) las fuerzas de interacción sólo son importantes a distancias pequeñas comparadas con el paso libre medio.

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \left(\vec{v}_1 \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}^0} \right) + \frac{1}{m} \left(\vec{x} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{v}} \right) - 2 \pi \iint \left(f_1^{(1)'} - f_2^{(1)'} - f_1^{(1)} f_2^{(1)} \right) \delta_{12}^{b \delta b \delta v_2} \quad 121$$

En la expresión anterior, el segundo y tercer término de la izquierda corresponden a la variación de $f^{(1)}$ dada por el teorema de Liouville; el término de la derecha da cuenta de la variación de $f^{(1)}$ como consecuencia de las colisiones moleculares y es llamado integral de colisión.

$$f_1^{(1)} = f_i^{(1)}(\vec{r}, \vec{v}_i, t) \quad 122$$

$$f_1^{(1)'} = f_i^{(1)}(\vec{r}, \vec{v}_i, t) \quad 123$$

donde el subíndice i indica especie molecular y la prima indica valores después de la colisión; b es el parámetro de impacto y δ_{12} es la veloci-

dad relativa inicial $f_i^{(1)}$ es función de v_i y puede ser calculada a partir de principios de dinámica, si se conoce $v_i^{(1)}$, \underline{b} e y la energía potencial intermolecular $\phi(r)$. La ley de fuerzas aparece explícitamente en las expresiones de la dinámica colisional, e implícitamente por lo tanto bajo el signo integral en la ecuación de cambio.

Para obtener las soluciones a tal ecuación, Chapman y Raskog consideran al sistema bajo condiciones sólo ligeramente diferentes a las de equilibrio. En este caso, $f^{(1)}$ es aproximadamente Maxwelliana y es posible resolver la ecuación integro-diferencial por el método perturbacional.

La función distribución f_i , se expande en serie de potencias del parámetro perturbacional ξ , esto es

$$f_i = f_i^{[0]} + \xi f_i^{[1]} + \xi^2 f_i^{[2]} + \dots \quad 124$$

$f_i = f_i^{(1)}$ y el superíndice indica ahora el orden de la función distribución.

Las $f_i^{[n]}$ son definidas en forma tal que $f_i^{[N]} \gg f_i^{[N+1]}$ puede ser dada en términos de una función perturbacional ϕ_i definida tal que

$$f_i^{(1)}(\vec{r}, \vec{v}, t) = f_i^{[0]}(\vec{r}, \vec{v}_i, t) \phi_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t) \quad 125$$

La resolución de la ecuación perturbacional para ϕ_i implica un tratamiento matemático complejo, que involucra expansiones en series

infinitas de los polinomios de Sonino y en consecuencia, la expresión para los coeficientes de viscosidad, que se deriva del tensor presión,

$$P = nm \overline{V^2}$$

126

que representa el flujo de momento en el gas, resulta en términos de los coeficientes de la expansión de Sonino.

Sin embargo, la forma más usual de presentar a los coeficientes de transporte, es en términos de lo que llamamos integrales de colisión $\Lambda_{ij}^{(l, s)}$ y que para colisiones entre moléculas de tipo i y j se define como

$$\Lambda_{ij}^{(l, s)} = \sqrt{\frac{2 \pi kT}{\mu_{ij}}} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\gamma_{ij}^2} \gamma_{ij}^{2s+3} (1 - \cos^l \chi) b \, db \, d\gamma_{ij} \quad 127$$

μ_{ij} = masa reducida de las moléculas que chocan

γ_{ij} es la velocidad relativa inicial.

χ es el ángulo de deflexión de las moléculas (figura 5). Consideración de la dinámica de la colisión, nos lleva a la siguiente expresión para

$$\chi(b^*, \gamma^*)$$

$$\chi(b^*, \gamma^*) = \pi - 2b^* \int_{r_{\text{min}}}^\infty \frac{\frac{dr^*}{r^{*2}}}{\sqrt{1 - \frac{b^{*2}}{\gamma^{*2}} \left(\frac{r^*}{r^*} \right) - \frac{b^{*2}}{r^{*2}}}} \quad 128$$

donde el asterisco indica variable reducida y $\gamma^{*2} = \frac{1}{2} \frac{\mu \gamma^2}{\epsilon}$

La evaluación $\Omega^{(1, s)}$, que para viscosidad es $\Omega^{(2, 2)}$ depende de $\psi(r, \theta, \phi)$ y en consecuencia del modelo de potencial intermolecular elegido.

Para esferas rígidas es

$$\Omega_{e.r.}^{(2, 2)} = 3 \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} \cdot \pi \sigma^2 \quad 129$$

e.r. indica modelo de esferas rígidas.

Se define entonces $\Omega^{*(2, 2)}$ para cualquier modelo M como

$$\Omega^{*(2, 2)} = \frac{\Omega_M^{(2, 2)}}{\Omega_{e.r.}^{(2, 2)}} \quad 130$$

La integral de colisión así definida indica la desviación de un dado modelo M con respecto al modelo idealizado de esferas rígidas para la colisión.

La teoría cinética de Chapman-Enskog, nos da entonces la siguiente expresión para el coeficiente de viscosidad de un gas puro en primera aproximación, y en términos de variable reducida.

$$\eta_1 \cdot 10^7 = 266,93 \frac{\sqrt{MF}}{\sigma^2 \Lambda (2, 2)^* (T^*)} \quad 131$$

M = peso molecular

En aproximación de orden k es η igual a

$$\eta_k = \eta_1 f_n^k \quad 132$$

siendo f_n^k en la teoría presentada ligeramente diferente de la unidad.

Cuantitativamente, la primera aproximación que es usada en la parte II de esta tesis, es válida, si el cambio relativo de la velocidad en la distancia de un paso libre medio es pequeño comparado con la unidad.

En general a P = 1 at. el paso libre medio λ es del orden de 10^{-5} cm y en consecuencia, la condición

$$1 \cdot \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial x} \right) \ll 1 \quad \text{se cumple a } P \gg 1 \text{ salvo en caso extremos}$$

de gradiente, como el caso de ondas de choque.

Diremos finalmente que la teoría Chapman-Enskog, tiene además de las limitaciones ya mencionadas, otras que se señalan a continuación.

- 1) El uso de la mecánica clásica, excluye la consideración de fenómenos de transporte a bajas temperaturas condiciones en las que los efectos cuánticos son importantes.

- 2) La consideración de solo colisiones inelásticas, reduce la aplicación de la teoría a gases monoatómicos

Esta limitación es valedera en el caso de que la propiedad calculada sea la conductividad térmica.

El coeficiente de viscosidad, y también la difusión, no se ven afectados en forma apreciable por los grados internos de libertad, y la teoría como fue presentada es aplicable a moléculas poliatómicas.

Modelos de potencial intermolecular y las integrales de colisión

El cálculo de integrales de colisión, es un problema matemáticamente mucho más dificultoso que el cálculo del segundo coeficiente virial, y aunque casi todos los modelos de fuerza central pueden hoy ser usados para tabular valores de dichas integrales, no ocurre lo mismo para los modelos de fuerza que tienen en cuenta la dependencia de la interacción con la orientación relativa de las moléculas. Tales modelos deben ser, como veremos luego, convertidos por alguna suposición en modelos de fuerza central y en consecuencia tratables matemáticamente.

De los potenciales de nuestro interés, el potencial L-J es el que nuevamente ha recibido más atención y se han hecho tabulaciones para distintos valores de n y m ^{16, 20}. El potencial Stockmayer ha sido tratado por Monchick y Mason y de él nos ocuparemos en la parte II de este trabajo.

Las integrales de colisión para el modelo de cuerpo rígido de Kihara fueron calculados por Barker, Fock y Smith⁷¹.

A P E N D I C E V

Cálculo de los volúmenes standard:

$$d_{\text{amagat}} = \frac{V_s}{V}$$

$$V_s = d_{\text{amagat}} \cdot V \text{ (cm}^3\text{)}$$

V_s = unidad amagat de volumen

gas	d crítico	V crítico	V_s	V_s
Argón	300,4 Am a	74,54 $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ a	22.391,816 $\frac{\text{cm}^3}{\text{amg de Vol}}$	22.392,5 \pm 2,2 b
Xenón	186,3 Am a	119,5 $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ a	22.262,85 $\frac{\text{cm}^3}{\text{am. de vol.}}$	22.265,4 c $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

a = datos obtenidos de la referencia 61

V_s = calculados a partir de los (a)

V'_s = obtenidos por

b) Whally et al. Can. J. of Chem. 31 722 (1953).

c) Whally et al. Can. J. of Chem. 33 633 (1965).

A P E N D I C E VI

$$a) d_{L-J} = \frac{N \sigma_{L-J}^3 \cdot 10^{-24} \cdot d}{V_s} \frac{\text{Å}^3}{\text{Å}^3} \cdot \frac{\text{un. amagat de d}}{\frac{\text{cm}^3}{\text{un. amag. de V.}}}$$

$$f = \frac{N \sigma_{L-J}^3 \cdot 10^{-24}}{V_s} \text{ y resulta } \dots$$

$$d_{\text{amagat}} = \frac{d_{L-J}^*}{f}$$

$$b) \Delta d_{L-J}^* = \frac{3.6025 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-16} \sigma_{L-J}^2}{V_s} \Delta \sigma_{L-J} \cdot \frac{d_{L-J}^*}{f} \text{ ps}$$

$$\Delta d_{L-J}^* = \frac{3 \cdot 6,025 \times 10^{23} \cdot 10^{-16} \sigma_{L-J}^2}{V_s} \Delta \sigma_{L-J} \text{ da y resulta}$$

$$\Delta d_{L-J}^* = 1,7 \times 10^{-5} \text{ x da para Xenón}$$

$$\Delta d_{L-J}^* = 1,2 \times 10^{-5} \text{ x da para Argón}$$

A P E N D I C E VII

Polinomio de cuadrados mínimos en dos variables

El programa acepta $(m \times n)$ valores de $f(x_i, y_j)$ con $i=1 \dots i=m$, y $j=1 \dots J=n$ y ajusta una superficie por medio de un polinomio obtenido en base al principio de cuadrados mínimos de dichos puntos.

Utiliza el método de polinomio ortogonales, y el cálculo se realiza en dos etapas.

En una primera etapa, ajusta la superficie con un polinomio con todos los posibles términos hasta grados u en la variable x y v en la variable y siendo u el mínimo entre 8 y $(m-1)$ y v el mínimo entre 8 y $(n-1)$.

Como resultado de esta primera etapa, el programa imprime la suma del cuadrado de los residuos y una tabla que da la reducción que en la suma original de cuadrados, produce cada uno de los $(u+1)(v+1)$ componentes ortogonales posibles.

Estos valores pueden ser interpretados, como las componentes de la suma de los cuadrados, e indican la importancia relativa que cada uno de los términos del polinomio, tiene en el valor total de la sumatoria del cuadrado de los residuos, o lo que es lo mismo en la precisión total.

Analizando dicha tabla de valores, se selecciona un conjunto t de valores que se llamará $j(v)$ con $v=0, 1, 2, \dots, (t)$, de forma tal que el polinomio

$$\sum_{i=0}^t \sum_{j=0}^{J(i)} a_{ij} x^i y^j$$

dé un valor de la sumatoria o integral de R^2 acorde con nuestros requerimientos.

En la segunda etapa, el programa ajusta la superficie mediante un polinomio que tiene sólo aquellos componentes seleccionados, imprimiendo como resultados de esta segunda etapa, los coeficientes correspondientes a cada uno de los términos del polinomio elegido, y la sumatoria o integral de los R^2 que corresponden a dicha elección.

Se imprime también lo que llamaremos, el valor chequeado de la $\int \delta \sum$ de R^2 .

Este último valor, es de importancia en la determinación del efecto que los errores de "redondeo" tienen en la evaluación del polinomio.

Efectivamente, debido a que el programa trabaja con precisión simple, necesariamente se produce la pérdida de cifras significativas, por la necesidad de redondeo.

Los residuos son evaluados a partir del polinomio final y en consecuencia se verán afectados por dichos errores.

Lo que se llama aquí el valor chequeado del residuo, es en cambio evaluado en forma totalmente independiente, y no está afectado por

la pérdida de cifras significativas que pueden ocurrir, cuando en la evaluación del polinomio final, se sustraen cantidad aproximadamente iguales. El grado de compatibilidad de ambos valores, da el efecto del error por redondeo en la evaluación de dicho polinomio.

Si la diferencia entre ambos valores es "grande", debe modificarse el polinomio elegido, usándose como criterio, la reducción del grado de dicho polinomio.

Aunque pueda resultar paradójico esperar un mejor ajuste usando polinomios de menor grado, el error que se produce por redondeo generalmente incrementa rápidamente con el grado, mientras que ciertamente los residuos en los diferentes puntos, decrecen más bien lentamente.

En consecuencia, cuando se trabaja en las condiciones planteadas, esto es precisión simple, la elección de un polinomio con mayor grado que el justificado por los datos incrementará el valor de los residuos.

A P E N D I C E VIII

TITULO

TABULACION DEL POLINOMIO ELEGIDO

CAPITULO 0	$Y_1 = Y$	
IMPRESION	$Y_2 = Y_1Y$	A19=C19X4Y
C 22	$Y_3 = Y_2Y$	A20=C20X4YX2
X 6	$Y_4 = Y_3Y$	A21=C21X5
Y 5	$Y_5 = Y_4Y$	A22=C22X6
A 22	$A_0 = C_0$	B=0
$I=0(1)_{22}$	$A_1 = C_1Y_1$	$I=0(1)_{22}$
LEER (CI)	$A_2 = C_2Y_2$	B=B+AI
REPETIR	$A_3 = C_3Y_3$	REPETIR
LEER (N)	$A_4 = C_4Y_4$	IMPRIMIR(B)4,5
LEER (M)	$A_5 = C_5Y_5$	REPETIR
$K=1(1)N$	$A_6 = C_6X_1$	REPETIR
NUEVA LINEA	$A_7 = C_7C_1Y_1$	FIN
LEER(X)	$A_8 = C_8X_1Y_2$	CIERRE
$X_0=1$	$A_9 = C_9X_1Y_3$	
$X_1=X$	$A_{10} = C_{10}X_1Y_4$	
$X_2=X_1X$	$A_{11} = C_{11}X_1Y_5$	
$X_3=X_2X$	$A_{12} = C_{12}X_2$	
$X_4=X_3X$	$A_{13} = C_{13}X_2Y_1$	
$X_5=X_4X$	$A_{14} = C_{14}X_2Y_2$	
$X_6=X_5X$	$A_{15} = C_{15}X_3$	
$J=1(1)N$	$A_{16} = C_{16}X_3Y_1$	
LEER(Y)	$A_{17} = C_{17}X_3Y_2$	
$Y_0=1$	$A_{18} = C_{18}X_4$	

A P E N D I C E IX

TITULO

SUMA DE DIFERENCIAS DE CUADRADOS

CAPITULO 0

IMPRESION

A = 0

X 1

I-1(1)120

LEER (X0)

LEER (X1)

Y-X0-X1

IMPRIMIR(Y) 4,5

Y-YY

A-A+Y

REPETIR

NUEVA LINEA

IMPRIMIR(A) 4,5

FIN CIERRE

A P E N D I C E X

Dependencia del parámetro Barua con la temperatura

$$\text{Es } \rho_{\text{Barua}} = \frac{1}{4} \frac{\mu^2}{\epsilon_0 (\sigma_0^3)} \epsilon_{\text{ef}} \quad \text{y}$$

$$\rho_{\text{D-C}} = \frac{1}{2} \frac{\mu^2}{\epsilon(T) [\sigma(T)]^3} = \rho_{\text{D-C}}(T) \quad \text{donde } \epsilon(T) = \epsilon_d$$

$$\sigma(T) = \sigma_d$$

$$\frac{\rho_{\text{D-C}}}{\rho_B} = \frac{\frac{1}{2} \frac{\mu^2}{\epsilon(T) (\sigma(T))^3}}{\frac{1}{4} \frac{\mu^2}{\epsilon_0 \sigma_0^3} \epsilon_{\text{ef}}} \quad 153$$

Por las ecuaciones 41 y 42

$$\epsilon_d = \epsilon_d(T) = \epsilon_0 \left(1 + \frac{\rho_{\text{D-C}}}{3 T_0} \right)^2$$

$$\sigma_d^3 = \sigma(T)^3 = \sigma_0^3 \left(\epsilon_0 / \epsilon_d \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{reemplazando en}$$

reordenando términos resulta

$$\rho_B = \frac{1}{2} \rho_{\text{D-C}} \left[\left(1 + \frac{1}{3} \frac{\rho_{\text{D-C}}}{T_0} \right)^{+3/2} \cdot \epsilon_{\text{ef}} \right] \quad 154$$