

**LA VISIÓN
MOLECULAR
DE LA
MATERIA**

del 12 al 30 de agosto de 1996

**FACULTAD DE
CIENCIAS
UAEM**

**INSTITUTO
DE FÍSICA
UNAM**





**MEMORIAS DE
LA V ESCUELA DE VERANO EN FÍSICA**

**“La visión
molecular
de la materia”**

Cuernavaca, Mor, del 12 al 30 de agosto de 1996.

UNA ECUACIÓN DE ESTADO SIMPLE PARA UN FLUIDO DE DISCOS DUROS

M. López de Haro

Laboratorio de Energía Solar, I.I.M. - U.N.A.M.
Apdo. Postal 34, Temixco, Mor. 62580, México

A. Santos y S. Bravo Yuste
Departamento de Física
Universidad de Extremadura
E-06071 Badajoz, España

RESUMEN

Se esbozan las ideas generales que llevaron a proponer una nueva ecuación de estado para un fluido de discos duros que, además de tener una forma sencilla, resultó ser bastante precisa. Adicionalmente, se propone una utilización didáctica de la misma que bien podría complementar ejercicios como los que se proponen en libros de texto de Mecánica Estadística.

1. Introducción

Una impresión generalizada relativa a los cursos de nivel introductorio Estadística es que, salvo para el caso de sistemas ideales, encontrar a resultados interesantes es muy difícil y por lo tanto no es raro que se consideren (erróneamente) que esta poderosa herramienta teórica es de poca utilidad práctica. Sin embargo, si uno profundiza en el desarrollo de esta disciplina, descubre que científicos de la talla de van der Waals, Rayleigh combinaron con éxito (¡y con suerte a veces!) su intuición con datos experimentales existentes y el uso de matemáticas relativar para producir modelos sencillos que capturan los elementos esenciales de la realidad [1]. En esta nota, dentro del marco de la *V Escuela de Ver "La Visión Molecular de la Materia"*, el objetivo es tratar de popularizar más en el que es posible deducir analíticamente resultados que son sencillos también son bastante precisos. Adicionalmente, se describe cómo un trabajo [2], que surgió originalmente como producto de una investigación, puede tener una aplicación didáctica inmediata.

El sistema que estudiaremos es un fluido de discos duros. Este modelo más simple que exhibe los fenómenos estructurales más importantes ocurren en los sistemas fluidos densos reales y, por ello, es frecuentemente usado como sistema de referencia en la aplicación de la teoría de perturbaciones a líquidos. Por otra parte, desde una perspectiva histórica, cabe señalar que los primeros cálculos que se hicieron con computadoras electrónicas fueron para obtener la presión de 224 discos duros moviéndose sobre una superficie plana. En cuanto a nuestros propósitos, el problema que deseamos es el de encontrar la ecuación de estado de un fluido de discos duros. Señalarse que, a pesar de tratarse de un modelo simple, no ha sido posible encontrar la solución exacta a este problema, aunque por sí mismo ha sido objeto de numerosísimos estudios. En este sentido, nuestra motivación para hacer una nueva propuesta al respecto radica en la reciente evaluación del octavo coeficiente del virial [3] y el análisis subsecuente [4] respecto a la convergencia de la serie del virial para la ecuación de estado. El primer momento fue fácil retomar propuestas hechas en el pasado por otros (¡ellos Boltzmann!) para fluidos de esferas duras y adaptarlas a nuestros resultados ciertamente satisfactorios.

2. Ecuaciones de estado para un fluido de discos duros

La serie del virial, introducida originalmente por Kamerlingh Onnes [5] como una representación matemática de datos experimentales y después deducida rigurosamente en la Mecánica Estadística, es un desarrollo en serie de potencias de la densidad que nos indica la desviación del comportamiento de un fluido respecto al de un gas ideal. Este desarrollo se puede expresar como

$$Z = \frac{p}{\rho k_B T} = 1 + B_2 \rho + B_3 \rho^2 + B_4 \rho^3 + \dots, \quad (2.1)$$

donde p es la presión y ρ la densidad del fluido, k_B es la constante de Boltzmann y los diversos coeficientes del virial B_i ($i = 2, 3, \dots$), que en principio pueden depender de la temperatura, están relacionados con el potencial de interacción intermolecular a través de fórmulas mecánico-estadísticas exactas [6]. No obstante, la evaluación explícita más allá de B_3 o B_4 , aun en el caso de potenciales simples, es extremadamente laboriosa y desde luego requiere de cálculo numérico. Baste señalar que transcurrieron algo más de 25 años entre la obtención de B_7 y B_8 para esferas duras y discos duros y que el incremento en tiempo de máquina y número de operaciones indican que el cálculo del siguiente coeficiente resulta a todas luces prohibitivo y probablemente no demasiado útil.

Como alternativa a este tipo de cálculos se han formulado muchísimas propuestas que tratan de incorporar la información disponible para construir ecuaciones de estado de fluidos. En el caso particular de discos duros, para el que existen evaluaciones muy precisas de Z [7] mediante el método de Monte Carlo (que juegan el papel de "datos experimentales"), podemos dividir las propuestas esencialmente en dos categorías. Por un lado, las que denominaremos "simples", en las que en principio se sacrifica precisión a cambio de incluir poca información en su construcción; por el otro, las que llamaremos "complejas" y cuya finalidad es ser muy precisas. Entre las primeras, las tres siguientes pueden ser representativas:

1. La de la teoría de escalamiento de partículas ("scaled particle theory") [8]:

$$Z = \frac{1}{(1-\eta)^2}, \quad (2.2)$$

donde en lugar de la densidad se ha utilizado la llamada fracción de empaquetamiento $\eta = \frac{\pi}{4} \rho \sigma^2$, siendo σ el diámetro de los discos.

2. La de Henderson [9]:

$$Z = \frac{1 + \alpha_H \eta^2}{(1-\eta)^2},$$

siendo $\alpha_H = b_3 - 3 = \frac{7}{3} - \frac{4\sqrt{3}}{\pi} \simeq 0.1280$ y donde hemos in coeficientes del virial reducidos $b_i = B_i / (B_2/2)^{i-1}$ ($i = 2, 3, \dots$).

3. La de Andrews [10]:

$$Z = \frac{3\eta}{(1-\eta/\eta_0)(1-\alpha_A\eta)} - \frac{1}{\eta} \ln(1-\eta) - \frac{3\eta_0}{\alpha_A\eta} \ln(1-\alpha_A\eta) + \frac{3\eta_0^2}{(1-\alpha_A\eta_0)\eta} \ln \frac{1-\eta/\eta_0}{1-\alpha_A\eta},$$

con $\alpha_A = \frac{1}{2}(b_3 - \frac{1}{3}) - \eta_0^{-1} = \frac{5}{2} - \frac{4\sqrt{3}}{\pi} \simeq 0.2947$, siendo $\eta_0 = \frac{\pi}{6}$ fracción de empaquetamiento en el estado cristalino.

En cuanto a las "complejas", como ilustración elegimos cuatro

4. La de Baram y Luban [11]:

$$Z = \frac{C}{1-\eta/\eta_0} + \frac{D\eta_0}{\eta} \ln(1-\eta/\eta_0) + \sum_{n=1}^4 \left(b_n \eta_0^{n-1} - C + \frac{D}{n} \right) \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)^n$$

donde $C = \eta_0^4(6b_6\eta_0 - 5b_5)$ y $D = 30\eta_0^4(b_6\eta_0 - b_5)$.

5. La de Woodcock [12]:

$$Z = \frac{1 + 3\eta/\eta_0}{1-\eta/\eta_0} + \sum_{n=2}^6 (b_n - 4) \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)^{n-1}$$

6. El aproximante de Levin [7]:

$$Z = \frac{\sum_{n=0}^4 p_n \eta^n}{\sum_{n=0}^5 q_n \eta^n},$$

con $q_n = (-1)^n \binom{6}{n} (1-n/6)^5 b_6/b_{6-n}$ y $p_n = \sum_{m=0}^n b_{n+1-m}$

7. El aproximante de Padé [4]:

$$Z = \frac{\sum_{n=0}^3 r_n \eta^n}{\sum_{n=0}^4 s_n \eta^n}, \quad (2.8)$$

donde los coeficientes numéricos se calculan de tal forma que esta ecuación reproduzca exactamente los valores de los coeficientes del virial reducidos hasta b_8 .

Finalmente, nuestra propuesta [2] intenta incorporar tanto el comportamiento a bajas como a altas densidades. Para ello, nuestra ecuación de estado toma la forma de un aproximante generalizado (de dos puntos) de Padé que reproduce el segundo coeficiente del virial (comportamiento a bajas densidades) y al mismo tiempo da una divergencia de la presión cuando la densidad se aproxima a la del máximo empaquetamiento cristalino (comportamiento a altas densidades). Así, la ecuación de estado tiene una forma muy simple:

$$Z = \left(1 - 2\eta + \frac{2\eta_0 - 1}{\eta_0^2} \eta^2 \right)^{-1}, \quad (2.9)$$

y es únicamente más complicada que la de la teoría de escalamiento de partículas. Como "méritos" innegables de esta nueva ecuación podemos mencionar que proporciona una buena estimación de los valores de b_3 a b_8 (incluso mejor que algunas de las complejas) y que al comparar con los datos de simulación de Erpenbeck y Luban [7] el error máximo que se encuentra es menor al 2% en todo el intervalo de densidades. Además, al tener una representación analítica tan sencilla, es casi inmediato el calcular propiedades termodinámicas como la energía libre o el coeficiente de actividad, las cuales tienen aplicación, por ejemplo, en problemas de cinética de absorción. El lector interesado puede consultar los detalles en la referencia [2].

3. Una aplicación didáctica

Suponiendo que la energía potencial en un fluido es aditiva por pares, que el potencial intermolecular $u(r)$ depende únicamente de la separación de las dos moléculas y que su valor se va rápidamente a cero en unos cuantos diámetros moleculares (lo que son hipótesis bastante razonables), el segundo coeficiente del

virial $B_2(T)$, que da la primera corrección al comportamiento del fluido ideal y cuyo conocimiento es suficiente para describir al sistema a bajas densidades está dado en general por [6]

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \left[e^{-\beta u(r)} - 1 \right],$$

siendo $\beta = (k_B T)^{-1}$, \mathbf{r} el vector de posición y $r = |\mathbf{r}|$. En el caso de que la energía potencial entre un par de partículas i y j tiene la forma

$$u(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & r_{ij} \leq \sigma, \\ 0, & r_{ij} > \sigma, \end{cases}$$

donde $r_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2$ siendo (x_s, y_s) las coordenadas cartesianas del centro del disco s . En este caso, el cálculo del segundo coeficiente es sencillo, siendo el resultado

$$B_2 = \frac{\pi}{2} \sigma^2.$$

Un cálculo de este estilo podría fácilmente incluirse, por ejemplo, para calcular el enunciado del problema 7.13 del libro de texto de Chandler [13]. Con este libro de texto, en el problema 7.24 del mismo se hace referencia a la estructura de un sólido de discos duros y se pregunta por el valor de la densidad de máximo empaquetamiento. Ésta se puede obtener si se calcula la densidad máxima η_0 , para lo cual lo único que hace falta es considerar que los discos duros al empaquetarse pueden formar arreglos triangulares, o hexagonales. El valor de η_0 que ya hemos dado arriba y que, como ya se probó, corresponde al arreglo hexagonal, se encuentra fácilmente como el cociente entre el área de un disco de radio σ y el área del hexágono de que lo circunscribe.

Una vez obtenidos B_2 y η_0 , que contienen la información del comportamiento del fluido a bajas densidades y la del sólido cristalino (límite de alta densidad) resulta natural plantear el problema de construir una ecuación de estado para un fluido de discos duros contando únicamente con esta información. En una parte, a la tradición que tiene este tipo de enfoques en teoría de gases, por otra, al hecho de que con el mismo resulta muy fácil incluir una corrección a la presión para una densidad dada, la elección lógica es considerar una ecuación de estado de dos polinomios en η . Las dos posibilidades más simples son la Ec.

$$Z = \frac{1 + (2 - 1/\eta_0)\eta}{1 - \eta/\eta_0} \quad (3.4)$$

El criterio para discernir cuál de estas posibilidades es mejor puede basarse en una comparación, bien entre las predicciones de cada una para los valores de los coeficientes del virial conocidos (a partir del tercero) o bien con los datos de simulación de Erpenbeck y Luban [7] para Z . En cuanto a la primera posibilidad, examinando las estimaciones para b_3 obtenidas del desarrollo en serie de Taylor, resulta clara la superioridad de la Ec. (2.9) sobre la Ec. (3.4), ya que $b_3 \simeq 3.011$ para la primera mientras que $b_3 \simeq 2.205$ para la segunda, siendo el resultado exacto $b_3 = 4(\frac{4}{3} - \frac{\sqrt{3}}{\pi}) \simeq 3.128$. Por lo que se refiere a la segunda posibilidad, en el problema 7.34 del mismo libro de Chandler [13] se pide comparar los resultados de un cálculo de Monte Carlo, cuyo código computacional se proporciona en un apéndice (¡ojo, los datos del ejemplo omiten el punto decimal en la primera columna!), con aquéllos mucho más precisos (obtenidos también de cálculos de Monte Carlo) de Erpenbeck y Luban [7]. Desde la perspectiva de nuestra propuesta para la ecuación de estado, y utilizando el resultado del problema 7.33 de dicho libro [13], el ejercicio anterior se podría enriquecer si tanto los valores de Z como el valor de la función de distribución radial en contacto ($g(\sigma^+)$ en la notación usual) para discos duros obtenidos a partir de la Ec. (2.9) se incluyeran en dicha comparación. Como ya hemos señalado en la sección anterior, dicha comparación indicará que el error que se comete al usar la Ec. (2.9) en el cálculo de Z es siempre menor al 2%. Algo similar ocurre con los valores de $g(\sigma^+)$ en el intervalo de densidades considerado.

Referencias

1. El artículo de J. S. Rowlinson en *Studies in Statistical Me.* XIV, ed. por J. S. Rowlinson (North Holland, Amsterdam, que también contiene la traducción de la tesis doctoral de J. Waals, incluye una extensa lista de referencias donde puede con hecho. De interés particular resulta también el artículo de J. E. Kilpatrick, *Am. J. Phys.* **40**, 503 (1972), en donde se da de la controversia suscitada entre van der Waals y Boltzman cálculo del cuarto coeficiente del virial para un fluido de esfera.
2. A. Santos, M. López de Haro y S. Bravo Yuste, *J. Chem. Phys.* (1995).
3. E. J. Janse van Rensburg, *J. Phys. A* **26**, 4805 (1993).
4. I. C. Sanchez, *J. Chem. Phys.* **101**, 7003 (1994).
5. H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Leiden* **71** (1909).
6. D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, New York, 1975).
7. J. J. Erpenbeck y M. Luban, *Phys. Rev. A* **32**, 2920 (1985).
8. H. Reiss, H. L. Frisch y J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **31**, 1103 (1959); Helfand, H. L. Frisch y J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **34**, 1363 (1961).
9. D. Henderson, *Mol. Phys.* **30**, 971 (1975). Por simplicidad redondeó el coeficiente $\alpha_H = \frac{1}{8}$, pero nosotros preferimos cons que da exactamente b_3 .
10. F. C. Andrews, *J. Chem. Phys.* **62**, 272 (1975); **64**, 1941 (1976).
11. A. Baram y M. Luban, *J. Phys. C* **12**, L659 (1979).
12. L. V. Woodcock, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72**, 731 (1976).
13. D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics* (Wiley Interscience, New York, 1987).