

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

Comportamiento Crítico de Mezclas
Binarias Cuadrupolares a partir de
Modelos de Interacción Molecular

Tesis

GUILLERMO JORGE ZARRAGOICOECHEA

1986

La presente Tesis se ha realizado bajo la dirección del Profesor Dr. Antonio Eduardo Rodríguez con la colaboración y asesoramiento científico del Dr. Osvaldo Hector Scalise.

El trabajo de investigación se ha realizado en el Instituto de Física de Líquidos y Sistemas Biológicos (Facultad de Ciencias Exactas, U.N.L.P.).

AGRADECIMIENTOS

El autor de esta Tesis desea expresar su agradecimiento a las siguientes personas e instituciones que han contribuido de algún modo a la realización de la misma.

Dr. Antonio Eduardo Rodríguez, quien en su doble carácter de Director de Tesis y de la Institución donde se ha realizado este trabajo, ha brindado una guía permanente y el uso de las facilidades e infraestructura del IFLYSIB.

Dr. Osvaldo Hector Scalise con quien el autor ha trabajado en forma muy estrecha, dando su permanente estímulo y manteniendo un intercambio de ideas fluido durante el desarrollo de esta Tesis.

Lic. Ricardo Daniel Gianotti quien ha prestado su colaboración y ayuda para resolver algunos de los problemas surgidos durante el desarrollo de esta investigación.

La Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Institución que, en virtud de las becas otorgadas, ha hecho posible realizar este trabajo.

A mis padres

A mi esposa

A mi hijo por nacer

INDICE

	Página
CAPITULO I. Introducción.	1
CAPITULO II. Teoría.	7
II.1. Mecánica Estadística. Teoría de Perturbaciones.	7
II.2. Modelo Molecular.	13
II.3. Energía Libre de Helmholtz de la Mezcla.	17
II.4. Energía Libre de Gibbs. Existencia y Estabilidad de un Punto Crítico en una Mezcla Binaria.	29
CAPITULO III. Cálculo Numérico y Simulación.	32
III.1. Evaluación de la Integral de la Función de Distribución de Tres Cuerpos. Simulación por el Método de Monte Carlo.	32
III.2. Solución Numérica de las Ecuaciones que Definen el Punto Crítico de la Mezcla.	37
CAPITULO IV. Resultados.	39
IV.1. Descripción del Comportamiento Crítico de Mezclas Binarias Reales.	39
IV.2. Resultados Obtenidos.	44
A. Modelo de Esferas Duras y Cuadrupolos.	44
B. Modelo de Esferas Duras Cuadrupolares e Interacción de Lennard-Jones.	55

C. Modelo de Esferas Duras Polarizables, Cuadrupolos e Interacción de Lennard-Jones.	58
D. Comparación con Mezclas Binarias Reales.	63
CAPITULO V. Conclusiones.	74
BIBLIOGRAFIA.	79

CAPITULO I

INTRODUCCION

El estudio de líquidos y gases densos utilizando teorías moleculares se encuentra actualmente en un período de crecimiento y expansión. Uno de los objetivos que despiertan este interés es el de desarrollar medios para predecir exactamente las propiedades termodinámicas y poder describir el equilibrio de fases presentes en los sistemas reales. Para lograr esa capacidad predictiva, las teorías moleculares parten usualmente de unas pocas características bien definidas de las moléculas constituyentes del fluido. Estas características en general incluyen la estructura geométrica de las moléculas individuales y la naturaleza de las fuerzas actuantes entre las mismas. Los desarrollos teóricos mas exitosos incluyen, entre otros, ecuaciones integrales para las funciones de distribución molecular, teoría de perturbaciones, expresiones analíticas de las propiedades termodinámicas de fluidos de esferas rígidas y de Lennard-Jones, y expresiones mejoradas de los potenciales intermoleculares.

El éxito de la aproximación molecular al estudio del comportamiento de los fluidos está indicado por el hecho de que muchos de estos avances teóricos están siendo utilizados como base para el cálculo en diseños de ingeniería y en el análisis de procesos industriales, en un número creciente de situaciones

en las cuales los fluidos son los medios primarios para el transporte de materia y energía y el soporte de reacciones químicas.

Es dentro de este esquema general donde se ubica el trabajo presentado en las páginas siguientes de esta Tesis. El objetivo de la misma es el estudio de los fenómenos críticos que ocurren en una mezcla binaria, esto es un sistema compuesto por dos especies moleculares, representada por un modelo particular de interacción. Este modelo se basa en suponer a las moléculas como esferas impenetrables e indeformables (esferas duras), las cuales tienen asociado un momento cuadrupolar permanente y que son pasibles de polarizarse debido al campo eléctrico cuadrupolar. A la interacción esféricamente simétrica de esferas duras se le suma un potencial de Lennard-Jones, el cual tendría en cuenta la interacción electrostática repulsiva debido a la superposición, a cortas distancias, de las nubes electrónicas, y las fuerzas dispersivas debidas a la interacción atractiva de los dipolos eléctricos instantáneos producidos por las fluctuaciones de la distribución electrónica alrededor de los núcleos.

A diferencia de los fluidos puros, donde existe un único punto crítico gas-líquido, las mezclas binarias exhiben curvas de puntos críticos debido a los grados de libertad extra introducidos por la posibilidad de variar las proporciones de las componentes. La originalidad de este trabajo reside en el cálculo de las curvas críticas del sistema representado por el modelo mencionado, la descripción de las mismas, su

clasificación según los diferentes tipos de comportamiento observados experimentalmente y el estudio teórico de algunas mezclas reales; además, la introducción de la interacción de Lennard-Jones como una parte del potencial perturbativo al sistema de esferas duras en el estudio de fluidos puros^{1,2} es generalizada, como se verá, al caso de mezclas binarias.

Con el fin de obtener el comportamiento crítico antes mencionado, se aplica al modelo la teoría de perturbaciones^{3,4}, la cual fue desarrollada en el marco de la Mecánica Estadística y de la Termodinámica. Tomándose como sistema de referencia a las esferas duras, se pueden calcular las contribuciones de los términos de energía potencial restantes a la energía libre de Helmholtz, con la que se obtienen las variables termodinámicas de interés que describen el estado del sistema.

Los fundamentos de la teoría de perturbaciones para moléculas polares fueron dados treinta años atrás por J. A. Pople⁵ y R. W. Zwanzig⁶, pero la teoría no avanzó demasiado debido principalmente a que en aquel tiempo se sabía muy poco acerca de los modelos de esferas duras y de Lennard-Jones, lo cual dificultaba su uso como sistemas de referencia. No fue hasta después de los trabajos de Thiele⁷ y Wertheim⁸, quienes resolvieron analíticamente la ecuación integral de Percus-Yevick para un sistema de esferas duras, de Ree y Hoover⁹ y finalmente de Carnahan y Starling¹⁰ que se supo perfectamente el comportamiento de tal sistema. En forma similar ocurrió con el sistema de Lennard-Jones. En uno u otro caso es lícito suponer que se sabe todo lo necesario acerca del

comportamiento termodinámico de estos modelos; una de las referencias más significativas al respecto es el trabajo de L. Verlet y J. J. Weis¹¹.

Con esta base, G. Stell, J. C. Rasaiah y H. Narang retomaron esta teoría de perturbaciones termodinámica^{3,4}, aplicándola para el cálculo de las propiedades de fluidos polares simples interactuando vía un potencial de Stockmayer³ e incluyendo luego términos cuadrupolares y octupolares⁴, aunque de una manera diferente a la tratada aquí. Introdujeron, además, el uso de un aproximante de Padé para extrapolar los efectos de los términos perturbativos de orden superior; la confiabilidad de esta aproximación en el esquema perturbativo citado es asegurada al comparar con resultados de simulación numérica por el método de Monte Carlo^{12,13}.

Rushbrooke et al.¹⁴ estudiaron, dentro del mismo contexto, un modelo de esferas duras con dipolos puntuales centrales, generalizándose luego para un sistema de dos componentes¹⁵.

Usando la misma base teórica, se ha trabajado con distintos modelos moleculares (moléculas no esféricas, interacciones multipolares, potenciales anisotrópicos, sistemas polarizables, etc.) obteniéndose una gran variedad de propiedades termodinámicas (energía libre, funciones de exceso, diagramas de fase, etc.) tomando siempre como referencia a los sistemas de esferas duras y de Lennard-Jones¹⁶⁻³¹, ya sea en fluidos puros como en mezclas. Una de las últimas publicaciones, concerniente a un modelo de esferas duras dipolares y polarizables, es la realizada por Scalise y colaboradores³², la

que sirvió como punto de partida para el estudio realizado en esta Tesis. Parte de este estudio se ve reflejado en un trabajo reciente³³, pero sin considerar el caso polarizable. En síntesis, existe una gran cantidad de trabajo sobre el tema, lo cual de alguna manera habla de su importancia.

La idea de aplicar todo este bagaje teórico al estudio del comportamiento de las mezclas de dos componentes proviene de la importancia que estas han alcanzado en varias áreas de la física. Entre las más importantes pueden citarse:

a) La necesidad de desarrollar técnicas de separación nuevas y altamente eficientes en las industrias de gas natural, petróleo y petroquímicas.

b) El uso creciente de fluidos supercríticos (CO_2 , C_2H_4 , etc.) como solventes en muchos procesos químicos originales y económicamente importantes.

c) La necesidad de los geoquímicos y geofísicos de entender los distintos procesos a altas temperaturas y presiones que ocurren en la formación y migración de minerales y otros depósitos geológicos dentro de la corteza terrestre.

Se indicará a continuación, en forma resumida, la temática contenida en los restantes capítulos de esta Tesis.

En el capítulo II se da una descripción detallada de la teoría de perturbaciones y se introduce el modelo de interacción propuesto, con el objeto de obtener las energías libres de Helmholtz y Gibbs de la mezcla. En este capítulo también se dan las condiciones que permiten obtener una curva crítica a partir de dichas energías.

En el capítulo III se calcula, numericamente y por simulación por el método de Monte Carlo, la integral que contiene la función de distribución de tres cuerpos, la cual aparece a tercer orden en perturbaciones. Se da una breve introducción al método de Newton-Raphson para resolver sistemas de ecuaciones no lineales, las que resultan de aplicar las condiciones de existencia de un punto crítico.

A modo de introducción, en la primera parte del capítulo IV, se describen y clasifican las mezclas binarias de acuerdo a los tipos de curvas críticas observadas. Luego se perturba al sistema de esferas duras, sucesiva y aditivamente, introduciendo las interacciones antes mencionadas y se observa el comportamiento crítico del sistema en función de los valores de los parámetros moleculares. Finalmente se confrontan los resultados teóricos con datos experimentales para mezclas binarias cuadrupolares (N_2-H_2 , N_2-He y $CO_2-C_2H_6$, $CO_2-C_2H_4$).

Por último, en el capítulo V, se dan las conclusiones sobre todo el trabajo realizado y se discuten las proyecciones futuras.

CAPITULO II

TEORIA

II.1. MECANICA ESTADISTICA. TEORIA DE PERTURBACIONES.

Las propiedades termodinámicas de numerosos fluidos pueden ser tomadas como aquellas de un fluido simple (sistema de referencia, generalmente un fluido de esferas duras) más algunas correcciones (perturbación). La teoría de perturbaciones, basada en esta idea, ha sido uno de los desarrollos más significativos en el estudio de líquidos durante las dos décadas pasadas. Además, las teorías perturbativas tienen una historia venerable; la teoría de van der Waals de gases densos y líquidos es una primera forma de las mismas.

La teoría de perturbaciones utilizada^{3,4,34} se basa en considerar un sistema de N partículas interactuando a través de un potencial de a pares dependiente de un parámetro λ y dividido en dos partes:

$$v_{\lambda}(X_{ij}) = v_0(r_{ij}) + \lambda w(X_{ij}) \quad , \quad X_{ij} = (r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j) \quad (2.1)$$

donde v_0 es el potencial del sistema de referencia y w es la perturbación; r_{ij} es la distancia entre los centros de masa de las moléculas i y j , y Ω_i, Ω_j son los ángulos de Euler que definen sus orientaciones. Como se observa de (2.1), el

potencial de referencia es esféricamente simétrico y toda la anisotropía del modelo está contenida en el término perturbativo.

Para $\lambda=0$, v_λ se reduce al potencial de referencia v_0 , mientras que para $\lambda=1$ se transforma en el potencial total. Así, incrementando el valor de λ de 0 a 1, la perturbación es 'conectada gradualmente'.

Recordando ahora algunas relaciones fundamentales de la Mecánica Estadística^{34,35}, se tiene para la energía libre de Helmholtz de un sistema de N partículas la ecuación:

$$A(V,T) = -(1/\beta) \log Q_N(V,T) \quad (2.2)$$

siendo $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B la constante de Boltzmann y $Q_N(V,T)$ la función de partición en el formalismo canónico:

$$Q_N(V,T) = Z_N(V,T) / (N! \Lambda^{3N}) \quad (2.3)$$

donde el numerador es la integral de configuración

$$Z_N(V,T) = \int \exp [-\beta V_N(\vec{r}^N, \Omega^N)] d\vec{r}^N d\Omega^N \quad (2.4)$$

y Λ es la longitud de onda térmica de de Broglie

$$\Lambda = h / (2\pi m k_B T)^{1/2} \quad (2.5)$$

siendo m la masa de la partícula y h la constante de Planck.

La energía potencial del sistema está dada por:

$$V_N(\bar{r}^N, \Omega^N) = \sum_{i < j}^N v_\lambda(x_{ij}) \quad (2.6)$$

Con estas definiciones, se puede escribir inmediatamente la derivada de la energía libre con respecto al parámetro de acoplamiento:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} [\beta A(V, T)] &= \frac{1}{Z_N(V, T)} \int \exp[-\beta V_N(\bar{r}^N, \Omega^N)] \beta \frac{\partial V_N}{\partial \lambda} d\bar{r}^N d\Omega^N \\ &= \beta \langle \frac{\partial V_N}{\partial \lambda} \rangle_\lambda = \beta \langle V'_N(\lambda) \rangle_\lambda \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde el símbolo $\langle \dots \rangle_\lambda$ se usa para representar el promedio sobre el conjunto canónico para un sistema de partículas interactuando a través del potencial v_λ . La integración de la expresión anterior con respecto a λ da:

$$\beta A_\lambda(V, T) = \beta A_0(V, T) + \int_0^\lambda \beta \langle V'_N(\lambda') \rangle_{\lambda'} d\lambda' \quad (2.8)$$

A_0 representa la energía libre del sistema de referencia.

Haciendo ahora un desarrollo en serie de Taylor del promedio estadístico alrededor de $\lambda=0$, se obtiene:

$$\langle V'_N(\lambda) \rangle_\lambda = \langle V'_N(\lambda) \rangle_\lambda |_{\lambda=0} + \lambda \frac{\partial \langle V'_N(\lambda) \rangle_\lambda}{\partial \lambda} |_{\lambda=0} + O(\lambda^2) \quad (2.9)$$

El cálculo de la derivada es directo y da como resultado:

$$\frac{\partial \langle V'_N(\lambda) \rangle_\lambda}{\partial \lambda} = \beta \langle V'_N(\lambda) \rangle_\lambda^2 - \beta \langle V'_N(\lambda)^2 \rangle_\lambda \quad (2.10)$$

Reemplazando (2.9) y (2.10) en (2.8) e integrando con respecto a λ , se obtiene para la energía libre:

$$\beta A_\lambda(V, T) = \beta A_0(V, T) + \lambda \beta \langle V'_N(\lambda) \rangle_{\lambda=0} \quad (2.11)$$

$$- \frac{1}{2} \lambda^2 \beta^2 [\langle V'_N(\lambda)^2 \rangle_{\lambda=0} - \langle V'_N(\lambda) \rangle_{\lambda=0}^2] + O(\lambda^3)$$

Introduciendo las energías totales perturbativa y del sistema de referencia:

$$W_N = \sum_{i(j)}^N w(X_{i,j}) \quad V_N^0 = \sum_{i(j)}^N v_0(r_{i,j}) \quad (2.12)$$

se tiene rápidamente:

$$V'_N(\lambda) = W_N \quad (2.13)$$

con lo cual se llega al resultado, tomando en la ec. (2.11)

$\lambda = 1$,

$$\beta A(V, T) = \beta A_0(V, T) + \beta A_1(V, T) + \beta A_2(V, T) + \dots \quad (2.14a)$$

siendo

$$\beta A_1(V,T) = \beta \langle W_N \rangle \quad (2.14b)$$

$$\beta A_2(V,T) = -(\beta^2/2) [\langle W_N^2 \rangle - \langle W_N \rangle^2] \quad (2.14c)$$

donde los promedios estadísticos son ahora sobre el sistema de referencia. Este desarrollo es también llamado desarrollo a altas temperaturas, pues los sucesivos términos están multiplicados por potencias crecientes de β . Se puede mostrar, siguiendo con este esquema, que los términos sucesivos en la serie (2.14) pueden escribirse como fluctuaciones promedio de la perturbación W_N alrededor de su valor medio; en particular, otro término de interés es el de tercer orden, hasta el cual se extenderá la teoría:

$$\beta A_3(V,T) = (\beta^3/3!) \langle [W_N - \langle W_N \rangle]^3 \rangle \quad (2.15)$$

La ecuación (2.14) fue derivada por vez primera por R. Zwanzig¹. Así, la energía libre del sistema puede ser determinada como una serie de promedios calculados sobre el sistema de referencia.

En el caso de una mezcla binaria, las N moléculas que la componen están divididas en N_1 moléculas de la especie 1 y N_2 moléculas de la especie 2. La energía potencial de configuración V_N depende ahora, no solo de las posiciones de las N moléculas sino también de lo que puede llamarse su asignación por especie a estas posiciones. Esto es, el valor de V_N es alterado si se cambian las especies químicas de un par de

moléculas en dos posiciones dadas r_1, r_2 . Para mezclas no ideales, se puede suponer que las especies están distribuidas al azar sobre todas las posibles posiciones. En estas condiciones se define la aproximación de mezcla al azar³⁶ como aquella en la cual las propiedades del sistema son calculadas substituyendo V_N por su promedio sobre todas las asignaciones de las N moléculas a las N posiciones.

El valor verdadero de V_N es:

$$V_N = \sum_{i < j}^N v(X_{i,j}) \quad (2.16)$$

donde i y j denotan un par de moléculas de cualquier especie.

El valor medio sobre todas las asignaciones es:

$$\overline{V_N} = \sum_{i < j}^N \overline{v(X_{i,j})} \quad (2.17)$$

El promedio de v se obtiene de la probabilidad de que la posición i esté ocupada por una molécula de la especie α y la posición j por una de la especie β ($\alpha, \beta=1,2$), y una suma sobre las dos especies. Hay N posiciones posibles y así, la probabilidad de que la posición i esté ocupada por una molécula de la especie α es N_α/N , cantidad que representa la concentración x_α de la componente α . Entonces se tiene:

$$\overline{v(X_{i,j})} = \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_\alpha x_\beta v^{\alpha\beta}(X_{i,j}) \quad (2.18a)$$

$$\overline{V_N} = \sum_{i < j}^N \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_\alpha x_\beta v^{\alpha\beta}(X_{ij}) \quad (2.18b)$$

donde, ahora, $v^{\alpha\beta}$ representa la interacción entre las moléculas de las especies α y β en las posiciones i y j respectivamente.

Se puede generalizar el desarrollo perturbativo dado anteriormente para un sistema de dos componentes haciendo simplemente la substitución:

$$\begin{aligned} W_N &\rightarrow \overline{W_N} \\ v_\alpha &\rightarrow v_\alpha^{\alpha\beta} \\ w &\rightarrow w^{\alpha\beta} \\ v &\rightarrow v^{\alpha\beta} \\ A(V, T) &\rightarrow A(V, T, x) \end{aligned} \quad (2.19)$$

II.2. MODELO MOLECULAR.

Habiéndose dado las bases de la teoría de perturbaciones, se está ahora en posición de presentar la energía potencial de interacción mutua entre dos moléculas, de acuerdo con el modelo elegido. Según la descripción dada en la Introducción, el sistema de referencia está formado por un fluido de esferas rígidas de diámetro σ , descrito por:

$$\begin{aligned}
 v_{\alpha\beta}(r_{1j}) &= \infty & r_{1j} < \sigma \\
 &= 0 & r_{1j} > \sigma
 \end{aligned}
 \tag{2.20}$$

Este fluido de referencia es un sistema puro puesto que el diámetro σ es supuesto el mismo para ambas especies.

El potencial perturbativo está dado por:

$$w^{\alpha\beta}(X_{1j}) = w_{LJ}^{\alpha\beta}(r_{1j}) + w_C^{\alpha\beta}(X_{1j}) + w_P^{\alpha\beta}(X_{1j})
 \tag{2.21}$$

El primer término de (2.21) es la energía potencial de Lennard-Jones:

$$w_{LJ}^{\alpha\beta}(r_{1j}) = 4 \epsilon_{\alpha\beta} [(\sigma/r_{1j})^{12} - (\sigma/r_{1j})^6]
 \tag{2.22}$$

Cuando dos moléculas se aproximan lo suficiente sus nubes electrónicas eventualmente se superponen dando como resultado una fuerte repulsión entre las moléculas, debida a la perturbación en el apantallamiento electrostático de los núcleos; esta energía repulsiva estaría representada por el término en r^{-12} . La contribución en r^{-6} puede explicarse en términos de las fuerzas dispersivas de London³⁷; las fluctuaciones de la distribución electrónica hacen que una molécula dada tenga un momento dipolar instantáneo el cual induce, a su vez, un dipolo en otra molécula. Esto da origen a una fuerza de atracción instantánea entre las moléculas; así, la fuerza dispersiva se obtiene promediando esta fuerza atractiva sobre todas las posibles configuraciones electrónicas

en la molécula, obteniéndose el comportamiento mencionado.

En la figura 1 se puede observar esquemáticamente la composición de las energías potenciales de esferas rígidas y Lennard-Jones. El uso de este potencial con el sistema de esferas rígidas como potencial de referencia fue estudiado en el trabajo antes citado de R. Zwanzig¹.

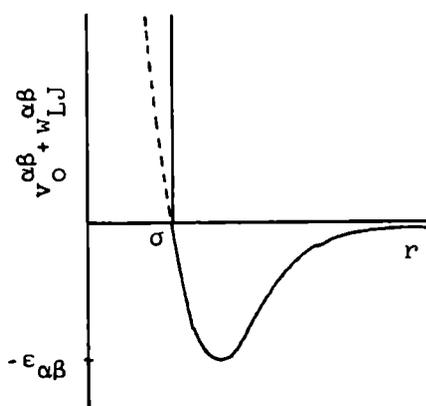


FIGURA 1. Energía potencial de esferas rígidas y de Lennard-Jones. La línea de puntos representa los valores de $w_{LJ}^{\alpha\beta}$ para $r < \sigma$.

El segundo término en (2.21) representa la interacción cuadrupolar³⁰ originada por el hecho de asignar un momento cuadrupolar característico a cada componente de la mezcla; suponiendo simetría axial, se tiene:

$$w_{\epsilon}^{\alpha\beta}(X_{1j}) = \frac{3}{4} q_{\alpha} q_{\beta} r_{1j}^{-5} [1 - 5 c_{1j}^2 - 5 c_{j2}^2 - 15 c_{1j}^2 c_{j2}^2 + 2(s_1 s_j c_{1j} - 4 c_1 c_j)^2] \quad (2.23)$$

siendo q_{α} el elemento zz del tensor momento cuadrupolar de la especie α :

$$\bar{Q}_\alpha = \begin{pmatrix} -q_\alpha/2 & 0 & 0 \\ 0 & -q_\alpha/2 & 0 \\ 0 & 0 & q_\alpha \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

y $c_i = \cos\theta_i$, $s_i = \sin\theta_i$, $c_{ij} = \cos\theta_{ij}$. El significado de estos ángulos se puede ver en la figura 2.

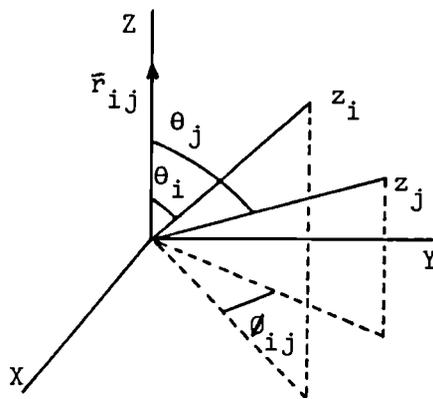


FIGURA 2. Orientaciones mutuas de los ejes de simetría de dos moléculas separadas por la distancia r_{ij} . z_i y z_j son los ejes de simetría de las moléculas i y j respectivamente.

Finalmente el último término de (2.21) aparece a causa de considerar que una molécula se puede polarizar debido al campo cuadrupolar eléctrico producido por otra molécula; esta interacción está dada por la siguiente expresión³⁰:

$$w_p^{\alpha\alpha}(X_{ij}) = -\frac{9}{8} r_{ij}^{-6} [\alpha_\alpha q_\alpha^2 (1-2c_i^2 + 5c_i^4) + \alpha_\alpha q_\alpha^2 (1-2c_j^2 + 5c_j^4)] \quad (2.25)$$

α_α es la polarizabilidad de las moléculas de la especie α y las demás cantidades tienen las mismas definiciones anteriores.

Este potencial es válido para moléculas axialmente simétricas con polarizabilidad isotrópica.

Por conveniencia para los desarrollos siguientes es útil definir:

$$\overline{W_{LJ}} = \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} \sum_{i < j}^N W_{LJ}^{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (2.26a)$$

$$\overline{W_C} = \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} \sum_{i < j}^N W_C^{\alpha\beta}(X_{ij}) \quad (2.26b)$$

$$\overline{W_P} = \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} \sum_{i < j}^N W_P^{\alpha\beta}(X_{ij}) \quad (2.26c)$$

con lo cual se tiene:

$$\overline{W_N} = \overline{W_{LJ}} + \overline{W_C} + \overline{W_P} \quad (2.27)$$

II.3. ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ DE LA MEZCLA.

La expresión concreta de la energía libre de Helmholtz se obtiene insertando el potencial perturbativo en la relación general (2.14) y realizando el promedio angular sobre las orientaciones de las moléculas. Las contribuciones de las interacciones inducidas, de Lennard-Jones y cuadrupolares son consideradas a primero, segundo y tercer orden en

perturbaciones respectivamente, pues los términos siguientes son suficientemente pequeños, lo que justifica no tenerlos en cuenta. Con estas consideraciones y utilizando las definiciones (2.26) y (2.27), la energía libre a primer orden está dada por:

$$\begin{aligned} \beta A_1 &= \beta \langle \overline{W_N} \rangle = \beta \langle \overline{W_{LJ}} \rangle + \beta \langle \overline{W_c} \rangle + \beta \langle \overline{W_p} \rangle \\ &= \beta A_{1LJ} + \beta A_{1c} + \beta A_{1p} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Debido a la dependencia angular de la interacción cuadrupolar, al evaluar el promedio se obtiene:

$$\langle \overline{W_c} \rangle = 0 \quad (2.29)$$

Los otros términos pueden ponerse en la forma:

$$\beta A_{1LJ} = \beta \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_\alpha x_\beta \left\langle \sum_{i < j}^N w_{LJ}^{\alpha\beta}(X_{ij}) \right\rangle \quad (2.30a)$$

$$\beta A_{1p} = \beta \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_\alpha x_\beta \left\langle \sum_{i < j}^N w_p^{\alpha\beta}(X_{ij}) \right\rangle \quad (2.30b)$$

La suma sobre los índices i y j consiste de $N(N-1)/2$ términos del tipo $w_{LJ}^{\alpha\beta}(X_{ij})$ o $w_p^{\alpha\beta}(X_{ij})$, cada uno de los cuales da el mismo resultado al realizar el promedio configuracional. Recordando que $\langle \dots \rangle$ significa promedio sobre el sistema de referencia de esferas duras, se obtiene rápidamente:

$$\beta A_{1LJ} = \beta \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} \frac{N}{2} \rho \int d\bar{r}_{12} w_{LJ}^{\alpha\beta}(r_{12}) g_0^{(2)}(r_{12}) \quad (2.31a)$$

$$\beta A_{1p} = \beta \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} \frac{N}{2} \rho \int d\bar{r}_{12} \int \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{(4\pi)^2} w_p^{\alpha\beta}(r_{12}) g_0^{(2)}(r_{12}) \quad (2.31b)$$

$g_0^{(2)}(r_{12})$ es la función de distribución de dos cuerpos para el sistema de referencia de esferas duras definida por^{34,35}:

$$g_0^{(n)}(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_n) = \frac{N!}{\rho^n (N-n)!} \frac{\int \exp[-\beta V_N^0] d\bar{r}_{n+1} \dots d\bar{r}_N}{Z_N} \quad (2.32)$$

El término de segundo orden de la energía libre se ve simplificado debido al resultado (2.29) y al hecho de considerar las interacciones inducidas solo hasta el primer orden, con lo cual se anulan los términos del tipo $\langle \overline{w_{LJ}} \overline{w_c} \rangle$, $\langle \overline{w_{LJ}} \overline{w_p} \rangle$ o $\langle \overline{w_c} \overline{w_p} \rangle$:

$$\beta A_2 = -(\beta^2/2) [\langle \overline{w_{LJ}^2} \rangle - \langle \overline{w_{LJ}} \rangle^2] - (\beta^2/2) \langle \overline{w_c^2} \rangle \quad (2.33)$$

$$= \beta A_{2LJ} + \beta A_{2c}$$

Por su dependencia angular, la componente cuadrupolar no presenta términos cruzados en el potencial, reduciéndose a:

$$\beta A_{2c} = - \frac{\beta^2}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} \left\langle \sum_{i < j}^N w_{c^{\alpha\beta}}(X_{ij})^2 \right\rangle \quad (2.34)$$

$$= - \frac{\beta^2}{4} \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} N \rho \int d\vec{r}_{12} \int \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{(4\pi)^2} w_{c^{\alpha\beta}}(X_{12})^2 g_0^{(2)}(r_{12})$$

βA_{2LJ} no es tan fácil de calcular pues aparecen términos cruzados al hacer $\overline{w_{LJ}^2}$. Siguiendo la formulación de Barker y Henderson^{39,40}, y usando su aproximación de compresibilidad local, este término puede escribirse:

$$\beta A_{2LJ} = - \frac{\beta \rho N}{4 k(\rho, T)} \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \int d\vec{r}_{12} w_{LJ}^{\alpha\beta}(r_{12})^2 g_0^{(2)}(r_{12}) \right] \quad (2.35)$$

y

$$k(\rho, T) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \beta} \right)_0 \quad (2.36)$$

es la compresibilidad del sistema de esferas duras.

A tercer orden en perturbaciones la energía libre es totalmente cuadrupolar por hipótesis, y con las consideraciones hechas anteriormente con respecto a los promedios angulares, se tiene:

$$\beta A_{3c} = \frac{\beta^3}{3!} \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_\alpha x_\beta \left\langle \sum_{i < j}^N w_c^{\alpha\beta}(X_{ij})^3 \right\rangle \quad (2.37)$$

$$+ \frac{\beta^3}{3!} \sum_{\alpha, \beta, \tau=1}^2 x_\alpha x_\beta x_\tau \left\langle \sum_{i \neq j \neq k}^N w_c^{\alpha\beta}(X_{ij}) w_c^{\alpha\tau}(X_{ik}) w_c^{\beta\tau}(X_{jk}) \right\rangle$$

Dado que la suma sobre tres cuerpos tiene $N(N-1)(N-2)/3$ términos que contribuyen con el mismo valor al realizar el promedio estadístico, la ecuación (2.37) puede escribirse en la forma:

$$\beta A_{3c} = \frac{\beta^3}{12} \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_\alpha x_\beta N \rho \int d\vec{r}_{12} \int \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{(4\pi)^2} w_c^{\alpha\beta}(X_{12})^3 g_0^{(2)}(r_{12})$$

$$+ \frac{\beta^3}{6} \sum_{\alpha, \beta, \tau=1}^2 x_\alpha x_\beta x_\tau N \rho^2 \int d\vec{r}_{12} d\vec{r}_{13} \int \frac{d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3}{(4\pi)^3} w_c^{\alpha\beta}(X_{12}) w_c^{\alpha\tau}(X_{13}) w_c^{\beta\tau}(X_{23}) g_0^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) \quad (2.38)$$

$g_0^{(3)}$ es la función de distribución de tres cuerpos del sistema de esferas duras, definida por (2.32).

Reemplazando, ahora, en (2.31b), (2.34) y (2.38) los potenciales de interacción (2.23) y (2.25) y realizando las integrales angulares, se obtiene:

$$\beta A_{1p} = - \frac{3}{4} N \beta \rho \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_\alpha x_\beta (\alpha_\alpha q_\alpha^2 + \alpha_\beta q_\beta^2)$$

$$\cdot \int d\vec{r}_{12} g_0^{(2)}(r_{12}) r_{12}^{-6} \quad (2.39)$$

$$\beta A_{2c} = -\frac{7}{10} N \beta^2 \rho \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} q_{\alpha}^2 q_{\beta}^2 \int d\bar{r}_{12} g_0^{(2)}(r_{12}) r_{12}^{-10} \quad (2.40)$$

$$\beta A_{3c} = -\frac{36}{245} N \beta^3 \rho \sum_{\alpha, \beta=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} q_{\alpha}^3 q_{\beta}^3 \int d\bar{r}_{12} g_0^{(2)}(r_{12}) r_{12}^{-10} \\ + \frac{1}{6400} N \beta^3 \rho^2 \sum_{\alpha, \beta, \tau=1}^2 x_{\alpha} x_{\beta} x_{\tau} q_{\alpha}^2 q_{\beta}^2 q_{\tau}^2 \quad (2.41)$$

$$\cdot \int d\bar{r}_{12} d\bar{r}_{13} \frac{g_0^{(3)}(r_{12}, r_{13}, r_{23})}{r_{12}^5 r_{13}^5 r_{23}^5} \bar{\chi}_c$$

siendo:

$$\bar{\chi}_c = -27 + 220 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 + 490 \cos 2\alpha_1 \cos 2\alpha_2 \cos 2\alpha_3 \\ + 175 [\cos 2(\alpha_1 - \alpha_2) + \cos 2(\alpha_2 - \alpha_3) + \cos 2(\alpha_3 - \alpha_1)] \quad (2.42)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ son los ángulos interiores del triángulo formado por las moléculas en las posiciones 1, 2 y 3 respectivamente.

Con el objeto de trabajar con cantidades adimensionales, se definen las siguientes variables y parámetros reducidos:

$$\rho^* = \rho \sigma^3 \quad T^* = k_B T \sigma^3 / q_2^2 \quad p^* = p \sigma^3 / q_2^2 \\ q_1^* = q_1 / q_2 \quad q_2^* = q_2 / q_2 = 1 \quad \alpha^*_{\alpha} = \alpha_{\alpha} / \sigma^3 \quad (2.43) \\ \epsilon^*_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta} \sigma^3 / q_2^2 \quad \epsilon^*_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon^*_{\alpha\alpha} \epsilon^*_{\beta\beta}}$$

y la energía libre reducida $A^* = \beta A / N$. En esta reducción se ha utilizado el momento cuadrupolar q_2 , pudiendo suponerse que es el de mayor valor absoluto, tal que $-1 \leq q_1^* \leq 1$.

Con el uso de esas cantidades reducidas, las ecuaciones (2.31a), (2.35), (2.39), (2.40) y (2.41) se transforman en:

$$A^*_{1LJ} = B \frac{\rho^*}{T^*} \frac{2}{\sum_{\alpha, \beta=1} x_{\alpha} x_{\beta} \epsilon^*_{\alpha\beta}} (I_2^{(12)} - I_2^{(6)}) \quad (2.44)$$

$$A^*_{1P} = -3 \frac{\rho^*}{T^*} \frac{2}{\sum_{\alpha, \beta=1} x_{\alpha} x_{\beta} (\alpha^*_{\alpha} q^*_{\beta}{}^2 + \alpha^*_{\beta} q^*_{\alpha}{}^2)} I_2^{(8)} \quad (2.45)$$

$$A^*_{2LJ} = -\frac{16 \pi \rho^*}{T^* k^*(\rho^*, T^*)} \frac{2}{\sum_{\alpha, \beta=1} x_{\alpha} x_{\beta} \epsilon^*_{\alpha\beta}{}^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho^*} [\rho^* (I_2^{(24)} - 2 I_2^{(18)} + I_2^{(12)})] \quad (2.46a)$$

con

$$k^*(\rho^*, T^*) = (\partial \rho^* / \partial \rho^*)_{\sigma} = k(\rho, T) \sigma^3 / q_2^2 \quad (2.46b)$$

$$A^*_{2c} = -\frac{14}{5} \frac{\rho^*}{T^*{}^2} \frac{2}{\sum_{\alpha, \beta=1} x_{\alpha} x_{\beta} q^*_{\alpha}{}^2 q^*_{\beta}{}^2} I_2^{(10)} \quad (2.47)$$

$$A^*_{3c} = \frac{144}{245} \frac{\rho^*}{T^*{}^3} \frac{2}{\sum_{\alpha, \beta=1} x_{\alpha} x_{\beta} q^*_{\alpha}{}^3 q^*_{\beta}{}^3} I_2^{(15)} \quad (2.48)$$

$$+ \frac{\pi^2}{800} \frac{\rho^*{}^2}{T^*{}^3} \frac{2}{\sum_{\alpha, \beta, \tau=1} x_{\alpha} x_{\beta} x_{\tau} q^*_{\alpha}{}^2 q^*_{\beta}{}^2 q^*_{\tau}{}^2} I_3$$

donde las integrales están definidas por:

$$I_2^{(n)} = \int_1^{\infty} dx_{12} g_0^{(2)}(x_{12}) x_{12}^{-(n-2)} \quad (2.49)$$

$$I_3 = \int_1^{\infty} dx_{12} x_{12}^{-4} \int_1^{\infty} dx_{13} x_{13}^{-4} \int_{|x_{12}-x_{13}|}^{x_{12}+x_{13}} dx_{23} x_{23}^{-4} g_0^{(3)}(x_{12}, x_{13}, x_{23}) \bar{g}_c \quad (2.50)$$

con $x_{ij} = r_{ij}/\sigma$. Estas integrales son funciones de la densidad pues las funciones de distribución dependen de la densidad; las integrales $I_2^{(n)}$ han sido obtenidas desarrollando la función de distribución radial en potencias de la densidad e integrando analítica y numericamente y realizando luego los mejores aproximantes de Padé^{4.19}:

$$I_2^{(6)} = 1/3 + (0.225099P^* + 0.0573613P^{*2}) / (1 - 0.0403233P^*)$$

$$I_2^{(8)} = 1/5 + (0.173442P^* + 0.0399557P^{*2}) / (1 - 0.2494620P^*)$$

$$I_2^{(10)} = 1/7 + (0.139665P^* + 0.0308050P^{*2}) / (1 - 0.3740230P^*)$$

$$I_2^{(12)} = 1/9 + 0.116298P^* / (1 - 0.671067P^* + 0.144763P^{*2}) \quad (2.51)$$

$$I_2^{(15)} = 1/12 + 0.092553P^* / (1 - 0.737104P^* + 0.144939P^{*2})$$

$$I_2^{(18)} = 1/15 + 0.076670P^* / (1 - 0.803539P^* + 0.181588P^{*2})$$

$$I_2^{(2)} = 1/21 + 0.056931 \rho^* / (1 - 0.891307 \rho^* + 0.241531 \rho^{*2})$$

La integral I_3 será evaluada posteriormente en el capítulo III.

La energía libre del sistema sin perturbar A^*_0 está formada por una parte ideal:

$$A^*_{0i} = \sum_{\alpha=1}^2 x_{\alpha} \ln x_{\alpha} + \ln(\Lambda/\sigma)^3 - 1 + \ln \rho^* \quad (2.52)$$

y la contribución del fluido de esferas rígidas, para lo cual se usa la expresión de Carnahan y Starling¹⁰:

$$A^*_{0ED} = \eta(4 - 3\eta) / (1 - \eta)^2 \quad (2.53)$$

con $\eta = \pi \rho^* / 6$.

A partir de (2.53) se puede obtener el factor de compresibilidad (2.46b) del sistema de esferas duras:

$$k^*(\rho^*, T^*) = (1 + 4\eta + 4\eta^2 - 4\eta^3 + \eta^4) / (1 - \eta)^4 \quad (2.54)$$

Resumiendo, se tiene para la energía libre la expresión:

$$A^* = A^*_0 + A^*_{1p} + A^*_{1LJ} + A^*_{2LJ} + A^*_{2c} + A^*_{3c} + \dots \quad (2.55)$$

Los efectos de los términos de orden superior son aproximados por medio de un aproximante de Padé simple, sugerido por Stell y colaboradores⁴:

$$\begin{aligned}
 A^* &= A^*_0 + A^*_{1p} + \frac{A^*_{1LJ}}{(1 - A^*_{2LJ} / A^*_{1LJ})} + \frac{A^*_{2c}}{(1 - A^*_{3c} / A^*_{2c})} \\
 &= A^*_0 + A^*_{1p} + A^*_{LJ} + A^*_c
 \end{aligned}
 \tag{2.56}$$

Patey y Valleau²¹ encontraron para un fluido puro de esferas duras cuadrupolares que la convergencia de la serie perturbativa (2.55) era pobre y que el Padé en (2.56) daba una representación satisfactoria de los resultados de simulación por el método de Monte Carlo.

En la tabla 1 se comparan los valores obtenidos de la energía libre de exceso del sistema de Lennard-Jones con resultados de Monte Carlo para un potencial de Lennard-Jones¹¹ y con resultados provenientes del tratamiento perturbativo de Verlet y Weis^{4,11} (basado en la teoría de Weeks et al.⁴¹) usando la interacción de Lennard-Jones como sistema de referencia; como puede observarse, la correspondencia con los valores de Monte Carlo es excelente, aun a densidades relativamente altas.

De acuerdo a lo establecido en las primeras líneas de esta sección con respecto a la importancia de cada uno de los términos perturbativos, en la tabla 2 se dan valores de los mismos en diferentes condiciones; estos resultados muestran que las contribuciones consideradas a primero, segundo y tercer orden en el desarrollo perturbativo son correctas.

TABLA 1. Comparación de ΔA^*_{LJ} con resultados de simulación por el método de Monte Carlo¹¹ y de teoría de perturbaciones de Verlet y Weis^{4,11} para un potencial de Lennard-Jones. Los valores de los parámetros son $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2 = 1$ y $\kappa = 1$. ΔA^*_{LJ} es la energía libre en exceso definida por $\Delta A^*_{LJ} = A^*_{\rho \in D} + A^*_{LJ}$.

ρ^*	ΔA^*_{LJ}	ΔA^*_{MC}	ΔA^*_{VW}	ρ^*	ΔA^*_{LJ}	ΔA^*_{MC}	ΔA^*_{VW}
$T^* = 0.75$							
0.1	-0.78	-0.80	-0.55	0.5	-3.23	-3.22	-3.07
0.2	-1.47	-1.48	-1.15	0.6	-3.68	-3.73	-3.65
0.3	-2.10	-2.10	-1.79	0.7	-4.01	-4.17	-4.13
0.4	-2.70	-2.68	-2.43	0.8	-4.14	-4.47	-4.44
$T^* = 1.15$							
0.1	-0.37	-0.38	-0.29	0.5	-1.51	-1.59	-1.51
0.2	-0.71	-0.73	-0.61	0.6	-1.64	-1.78	-1.73
0.3	-1.02	-1.05	-0.92	0.7	-1.66	-	-1.86
0.4	-1.29	-1.34	-1.23	0.8	-1.50	-	-1.85
$T^* = 1.35$							
0.1	-0.27	-0.29	-0.22	0.5	-1.04	-1.16	-1.09
0.2	-0.52	-0.56	-0.46	0.6	-1.09	-	-1.22
0.3	-0.73	-0.80	-0.69	0.7	-1.01	-1.29	-1.26
0.4	-0.91	-1.00	-0.91	0.8	-0.77	-1.19	-1.16

TABLA 2. Estimación de los términos perturbativos representados en las ecuaciones 2.44 a 2.48 con $q^*_1=q^*_2=1$, $\alpha^*_1=\alpha^*_2=0.03$ y $x=1$.

A^*_{1p}	A^*_{1LJ}	A^*_{2LJ}	A^*_{2c}	A^*_{3c}

$\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=1 \quad T^*=1 \quad \rho^*=0.3$				
-0.044	-1.906	-0.169	-0.510	0.081
$\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=1 \quad T^*=1 \quad \rho^*=0.5$				
-0.088	-3.377	-0.145	-1.048	0.208
$\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=2 \quad T^*=1 \quad \rho^*=0.5$				
-0.088	-6.754	-0.581	-1.048	0.208
$\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=2 \quad T^*=2 \quad \rho^*=0.5$				
-0.044	-3.377	-0.145	-0.262	0.026

II.4. ENERGIA LIBRE DE GIBBS. EXISTENCIA Y ESTABILIDAD DE UN PUNTO CRITICO EN UNA MEZCLA BINARIA.

La definición de un punto crítico para mezclas es esencialmente la misma que para sistemas puros; en el punto crítico las propiedades intensivas de dos fases en equilibrio se hacen idénticas. Mientras las sustancias puras están caracterizadas por un punto crítico para el equilibrio líquido-gas, las mezclas binarias exhiben una curva crítica en el espacio de tres dimensiones p - T - x . Las condiciones que determinan esta línea de puntos críticos están relacionadas con la energía libre de Gibbs.

En el conjunto estadístico isotérmico-isobárico³⁰ el número total de partículas es mantenido fijo, como en el conjunto canónico, pero las variables termodinámicas independientes son la temperatura, presión y concentración. El potencial termodinámico correspondiente es la energía libre de Gibbs G , la cual está relacionada a la energía libre de Helmholtz A por la relación:

$$G(p, T, x) = A(V, T, x) + pV \quad (2.57)$$

Haciendo uso de las variables reducidas definidas anteriormente, la energía libre de Gibbs puede ponerse en la forma adimensional:

$$G^*(p^*, T^*, x) = A^*(p^*, T^*, x) + p^*/(\rho^* T^*) \quad (2.58)$$

De acuerdo a los criterios de estabilidad material, las condiciones para la existencia de un punto crítico en una mezcla binaria están dadas por⁴²:

$$(\partial^2 G^*/\partial x^2)_{P^*, T^*} = (\partial^3 G^*/\partial x^3)_{P^*, T^*} = 0 \quad (2.59)$$

y para que el sistema sea estable, se debe cumplir que:

$$(\partial^4 G^*/\partial x^4)_{P^*, T^*} > 0 \quad (2.60)$$

Esta condición también incluye la metaestabilidad. Un valor negativo de esta derivada implica un punto crítico inestable, pero cuando se anula, aparece un punto cúspide en la línea crítica.

Dado que, por definición:

$$p = -(\partial A/\partial V)_{T, n} \quad (2.61)$$

se tiene en forma reducida:

$$p^* = p^* \approx T^* (\partial A^*/\partial P^*)_{T^*, n} \quad (2.62)$$

Para una temperatura dada $T^* = T^*_c$, las ecuaciones (2.59) determinan un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas P^*_c y x_c . Introduciendo estos valores de concentración, densidad y temperatura en la ecuación anterior para la presión se obtiene

p^*_c ; estos cuatro valores determinan un punto crítico. Así, variando T^* , se va componiendo la curva crítica.

CAPITULO III

CALCULO NUMERICO Y SIMULACION

III.1. EVALUACION DE LA INTEGRAL DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION DE TRES CUERPOS. SIMULACION POR EL METODO DE MONTE CARLO.

El cálculo de la integral de tres cuerpos (2.50) ya fue tratado por Rasaiah et al.¹⁹, quienes obtuvieron una expresión en potencias de la densidad hasta el quinto orden. Sin embargo, en este trabajo se prefirió seguir otro camino⁴³, descrito seguidamente. Se obtuvieron valores de esta integral por integración numérica y, con el objeto de poder comparar estos resultados y así tener una idea de su confiabilidad, se utilizó también el método de simulación de Monte Carlo⁴⁴ para el cálculo de la misma.

Debido a que no se puede conocer completamente el comportamiento de la función de distribución de tres cuerpos, al realizar la integración numérica fue necesario hacer una aproximación para obtenerla; para ello se usó la aproximación de superposición de Kirkwood⁴⁵ que consiste en escribir esta función de distribución como producto de funciones de distribución de dos cuerpos:

$$g_o^{(3)}(x_{12}, x_{13}, x_{23}) = g_o^{(2)}(x_{12}) g_o^{(2)}(x_{13}) g_o^{(2)}(x_{23}) \quad (3.1)$$

La integración numérica se efectuó utilizando el método de integración de Simpson junto con la técnica de extrapolación de Richardson⁴⁶, que consiste en calcular dos aproximaciones de la integral a partir de las cuales obtener una tercera y mejor aproximación. Los valores de la función de distribución de dos cuerpos se obtuvieron siguiendo el método de Perram⁴⁷.

En la simulación de Monte Carlo un sistema de N esferas duras es colocado en coordenadas iniciales elegidas arbitrariamente; se genera luego una secuencia de configuraciones de las partículas por desplazamientos sucesivos al azar. No todas las configuraciones son aceptadas, la decisión de aceptar o no una configuración particular es hecha en una forma tal que asegura asintóticamente que el espacio de configuración es muestreado de acuerdo a la densidad de probabilidad apropiada al conjunto canónico, que es con el que se está trabajando. Se puede luego obtener el promedio de cualquier función de las coordenadas de las partículas como un promedio no ponderado sobre el conjunto de configuraciones resultantes.

Con el objeto de minimizar los efectos superficiales y simular aproximadamente las propiedades de un sistema infinito, se impone una condición de contorno periódica. La figura 3 es una representación bidimensional que da una idea de como trabaja esta condición de contorno. Las N partículas de interés están en la celda central unitaria la cual está rodeada periódicamente por réplicas de sí misma. En el proceso de simulación, cuando al generar una configuración se mueven las

esferas, alguna de ellas puede salir a través de una de las caras de la celda unidad, entonces el movimiento es balanceado por una imagen de aquella partícula entrando a través de la cara opuesta proveniente de la celda vecina.

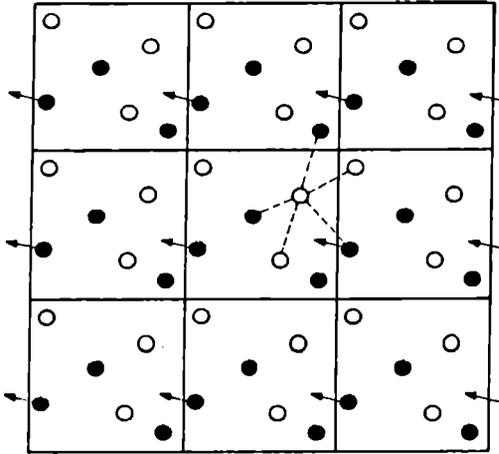


FIGURA 3. Condiciones de contorno periódicas usadas en la simulación.

I_3 puede ponerse en una forma compacta como el valor medio:

$$I_3 = \frac{6}{N} \langle \sum_{i \neq j \neq k}^N u(ijk) \rangle \quad (3.2)$$

donde (ver ecuación 2.50) :

$$u(ijk) = \bar{v}_c / (x_{1j} x_{1k} x_{jk})^3 \quad (3.3)$$

Al aplicar el método de Monte Carlo, este valor medio se expresa:

$$\langle \sum_{i \neq j \neq k}^N u(ijk) \rangle = \sum_{CONF}^{N_c} u(ijk) / N_c \quad (3.4)$$

en donde la suma se realiza sobre cada una de las configuraciones generadas y N_c es el número total de configuraciones. Para la simulación se tomaron $N=108$ esferas duras y las configuraciones aceptadas fueron aquellas en las cuales la distancia interpartícula era menor o igual a la mitad del lado de la celda unidad; esto es equivalente a decir que la distancia entre las moléculas i y j es la distancia de i a la imagen periódica más cercana de j . En resumen, la distancia máxima permisible es:

$$r_{i,j}^{\text{MAX}} = 1/2 = (N/\rho^*)^{1/3} \sigma/2 \quad (3.5)$$

Como se ha tomado una celda unidad, para cada densidad ρ^* se tendrá un diámetro σ distinto; esto es equivalente, para los fines del cálculo, a tomar σ constante y variar el volumen de la caja. Referenciando todos los cálculos al caso $\rho^*=1$, se tiene:

$$r_{i,j}^{\text{MAX}} = 2.38 \sigma \quad (3.6)$$

En estas condiciones, la integración numérica fue evaluada en dos regiones distintas:

i) todos los $r_{i,j} \leq 2.38 \sigma$, para poder comparar con los resultados de Monte Carlo y ii) $r_{i,j} > 2.38 \sigma$ con el objeto de obtener los resultados finales. En la tabla 3 se muestran los valores obtenidos de I_3 en los dos casos anteriores y los resultados de ii) están representados por una expresión del

TABLA 3. Integral de tres cuerpos I_3 . En la columna rotulada MC se presentan los valores obtenidos por simulación usando el método de Monte Carlo y en las dos últimas columnas los resultados numéricos, calculados de la forma explicada en el texto.

ρ^*	MC	$r_{1,2} < 2.38 \sigma$	$r_{1,2} > 2.38 \sigma$
0.05			7.6130
0.10	8.6312	8.6214	8.5796
0.15			9.6603
0.20			10.8675
0.25			12.2152
0.30	12.6995	13.7490	13.7184
0.35			15.3936
0.40			17.2587
0.45			19.3329
0.50	19.8332	21.6293	21.6371
0.55			24.1930
0.60			27.0240
0.65			30.1542
0.70	31.3992	33.5219	33.6085
0.75			37.4123
0.80			41.5913
0.85			46.1710
0.90	49.1951	50.9332	51.1772
0.95			56.6360

tipo de un aproximante de Padé³³ que mejor se ajustaba con los mismos:

$$I_3 = \frac{6.75 + 5.9346498\rho^* - 0.5483549\rho^{*2} - 2.3178757\rho^{*3}}{1.00 - 1.5368575\rho^* + 0.8886999\rho^{*2} - 0.1949384\rho^{*3}} \quad (3.7)$$

Estos resultados concuerdan dentro del 1% con los calculados con una expresión similar obtenida por Shukla et al.²⁷.

III.2. SOLUCION NUMERICA DE LAS ECUACIONES QUE DEFINEN EL PUNTO CRITICO DE LA MEZCLA.

El sistema de ecuaciones mencionado en II.4 es no lineal; una forma de resolverlo es linealizarlo usando el método de Newton-Raphson para ecuaciones no lineales⁴⁴. Brevemente, el método se puede explicar como sigue.

Fijando la temperatura en algún valor particular, se toman :

$$f_1(\bar{x}) = (\partial^2 G^* / \partial x^2)_{P^*, T^*} \quad ; \quad f_2(\bar{x}) = (\partial^3 G^* / \partial x^3)_{P^*, T^*} \quad (3.8)$$

$$\bar{x} = (x_1, x_2) = (x, \rho^*)$$

Se define ahora el vector

$$\bar{f}(\bar{x}) = (f_1(\bar{x}) , f_2(\bar{x})) \quad (3.9)$$

y la matriz

$$\bar{\theta}(\bar{x}) = (f_{1,j}(\bar{x})) \quad (3.10)$$

cuyos elementos son:

$$f_{1,j}(\bar{x}) = \partial f_1(\bar{x}) / \partial x_j \quad (3.11)$$

Partiendo con ciertos valores iniciales $\bar{x}_0 = (x_0, p^*_0)$, se efectúa un proceso iterativo :

$$\bar{x}_{k+1} = \bar{x}_k + \bar{\delta}_k \quad k=0,1,2,\dots \quad (3.12)$$

donde $\bar{\delta}_k$ es el vector solución para el conjunto de ecuaciones lineales simultáneas:

$$\bar{\theta}(\bar{x}_k) \bar{\delta}_k = - \bar{f}(\bar{x}_k) \quad (3.13)$$

El proceso iterativo continúa hasta lograr que $\bar{f}(\bar{x}_k) = 0$ (con precisión predeterminada), con lo cual se obtiene un punto crítico para una temperatura dada. Si no se pudiera alcanzar esta condición, lo que implicaría que no se está dentro de la zona crítica de la mezcla, se deben variar la temperatura o las condiciones iniciales \bar{x}_0 hasta lograr la convergencia.

CAPITULO IV

RESULTADOS

IV.1. DESCRIPCION DEL COMPORTAMIENTO CRITICO DE MEZCLAS BINARIAS REALES.

Debido a la variedad de comportamiento crítico revelado experimentalmente en mezclas binarias, y para poder realizar un análisis detallado de los resultados obtenidos, es necesario antes dar la descripción y clasificación de los diferentes tipos de equilibrio de fases observados. La clasificación usada en esta tesis es la sugerida por Scott y van Konynenburg^{48,49}.

Las variables mas convenientes para describir una mezcla binaria son la presión, temperatura y concentración (p, T, x). En un diagrama p - T cada componente pura (designadas 1 y 2 en orden de temperaturas críticas líquido-gas crecientes) está representada por su curva de presión de vapor. Al mezclar las dos componentes se adiciona una nueva dimensión, la composición, expresada como la fracción molar x de la componente 2 ($x_1 = 1-x$). El lugar geométrico de los puntos críticos de la mezcla, esto es puntos donde dos fases en equilibrio se hacen idénticas en densidad y composición, es representado por una línea crítica en el espacio p - T - x . Las dos fases antes mencionadas pueden ser fases líquido-gas (LG) o, a diferencia de los fluidos puros, fases líquido-líquido (LL) o

gas-gas (GG); estos dos últimos equilibrios de fases son los que definen en mezclas binarias las inmiscibilidades LL o GG. Además, de acuerdo con la regla de las fases de Gibbs, existe la posibilidad de equilibrio de tres fases líquido-líquido-gas (LLG), el cual se pone de manifiesto en una curva LLG en un plano p-T.

Las líneas críticas pueden terminar o comenzar en varias formas: en un punto crítico LG de una de las componentes puras C_1 ($p_1, T_1, x=0$) o C_2 ($p_2, T_2, x=1$), en el extremo de una línea de tres fases LLG con un punto crítico extremo superior (PCES) o inferior (PCEI), o (teóricamente) a presiones infinitas en condiciones de empaquetamiento compacto de las moléculas.

En la figura 4 se puede ver una descripción esquemática del equilibrio de fases de una mezcla binaria particular. Las seis clases principales de diagramas de fases son mejor diferenciados considerando sus proyecciones según un plano p-T, como se muestra en la figura 5:

Tipo I: Los puntos críticos líquido-gas de las componentes puras C_1 y C_2 están conectados por una línea crítica continua y la mezcla presenta miscibilidad completa de las fases líquidas a todas las temperaturas. Las dos componentes deben ser químicamente similares o tener propiedades críticas comparables en magnitud. Algunos ejemplos típicos son Ar-Kr⁵⁰, CH₄-C₂H₆⁵¹ y CO₂-O₂⁵².

Tipo II: En esta clase de mezclas C_1 y C_2 también están unidos continuamente por una línea crítica, pero aparece una curva crítica adicional la cual caracteriza la inmiscibilidad

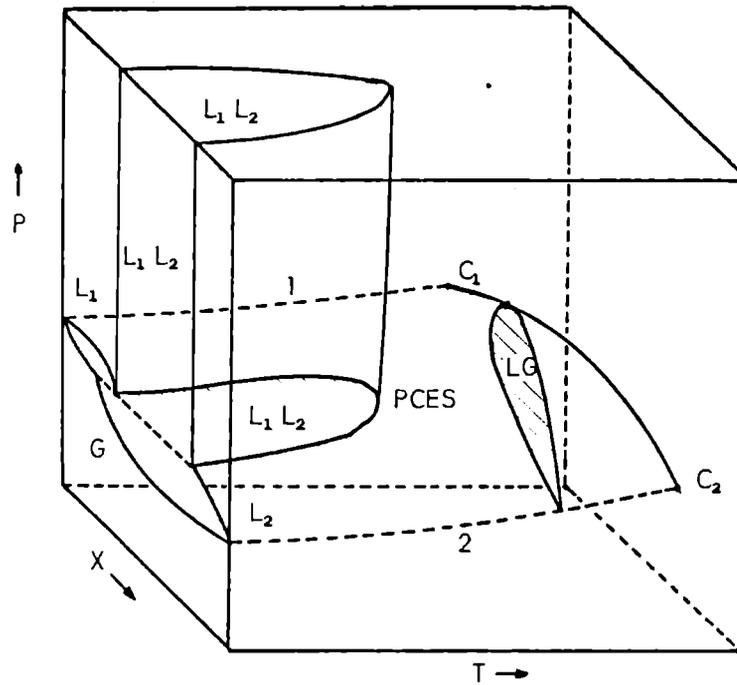


FIGURA 4. Representación esquemática en el espacio p - T - x del equilibrio de fases en una mezcla binaria particular. Las líneas rotuladas 1 y 2 son las curvas de presión de vapor de las componentes puras 1 y 2 respectivamente, y C_1 y C_2 son los puntos críticos correspondientes; PCES es un punto crítico extremo superior y las líneas llenas son las curvas críticas de la mezcla. La zona rotulada LG es una sección a T constante de la superficie p - T - x de equilibrio de dos fases líquido-gas. La región marcada L_1L_2 es la zona de equilibrio de dos fases líquidas y la línea de puntos marca el equilibrio de tres fases gas-líquido₁-líquido₂. L_1 es la fase líquida más rica en la componente 1 y L_2 es la fase líquida más rica en la componente 2.

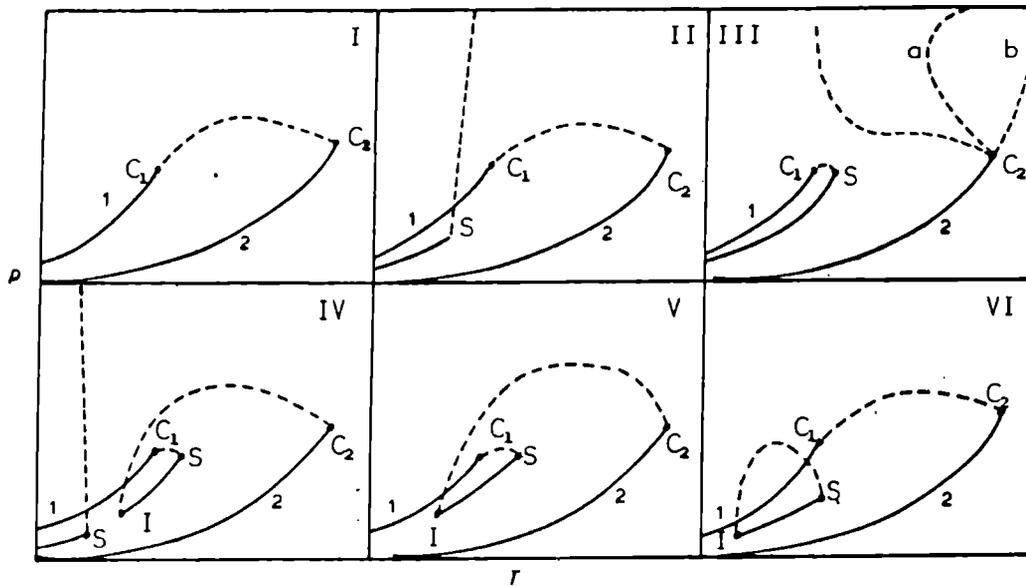


FIGURA 5. Proyecciones p-T de los seis tipos principales de diagramas de fase en mezclas binarias. Las líneas llenas 1 y 2 son las curvas de presión de vapor de las componentes puras y las otras líneas llenas son líneas de tres fases LLG. S e I son puntos críticos extremos superior e inferior respectivamente y C_1 y C_2 son los puntos críticos de las componentes puras.

LL; esta curva crítica limita a la derecha una región de equilibrio LL y termina en un PCES sobre una línea de tres fases LLG. Dos ejemplos de este comportamiento son las mezclas de CO_2 con n-octano⁵³ y n-decano⁵⁴.

Tipo III: Cuando la inmiscibilidad mutua de las dos componentes se hace suficientemente grande, la curva crítica que parte de C_2 deja de ser continua, extendiéndose hacia altas presiones. A temperaturas más bajas, la inmiscibilidad LL está indicada por la línea de tres fases LLG la cual culmina en un PCES, conectado con C_1 por una línea crítica generalmente bastante corta. Un ejemplo es el sistema etano-metanol⁵⁵. Una característica distintiva de muchas mezclas de este tipo es que la curva crítica que comienza en el punto crítico de la componente pura menos volátil C_2 pasa a través de un mínimo en la temperatura y toma una pendiente positiva (curva a en la figura 5.III), caracterizando una zona de equilibrio de dos fases, inclusive a temperaturas mas altas que la temperatura del punto crítico C_2 . Tal comportamiento es un ejemplo de la inmiscibilidad GG antes mencionada, definida como inmiscibilidad GG de segunda clase, y que se manifiesta, por ejemplo, en el sistema $\text{N}_2\text{-NH}_3$ ⁵⁶. Las mezclas cuyas curvas críticas se extienden directamente desde C_2 con pendiente positiva (fig. 5.III, curva b) exhiben inmiscibilidad GG de primera clase. Estas inmiscibilidades fueron inicialmente predichas por Kamerlingh Onnes y Keesom⁵⁷ sobre la base de la ecuación de estado de van der Waals, y ellos fueron los primeros en usar la frase inmiscibilidad GG.

Tipo IV: La línea crítica que comienza en C_2 termina en un PCEI sobre una línea de tres fases LLG. El lugar geométrico de los puntos críticos cambia así su carácter continuamente de LG a LL. La línea de tres fases es a menudo bastante corta y termina en un PCES el cual se conecta a través de una línea crítica con C_1 . A temperaturas mas bajas aparece la curva crítica característica de la inmiscibilidad LL. Un ejemplo es la mezcla CH_4 -1-hexano⁵⁸.

Tipo V: La descripción de este tipo de comportamiento es idéntica a la anterior, excepto que la curva crítica LL no aparece. Como ejemplo puede citarse la mezcla CH_4 -n-heptano⁵⁹.

Tipo VI: C_1 y C_2 están unidos continuamente por una línea crítica, apareciendo una línea de tres fases limitada por dos puntos críticos, un PCES y un PCEI. Estos puntos críticos extremos están unidos por una línea crítica adicional. Este tipo de comportamiento es solo encontrado en mezclas químicamente complejas donde el agua es casi siempre una de las componentes.

IV.2. RESULTADOS OBTENIDOS.

A. Modelo de esferas duras y cuadrupolos.

Con la descripción y clasificación dadas anteriormente, se está en condiciones de comenzar a analizar los resultados

logrados.

Las líneas críticas se presentan según sus proyecciones p - T o p - x ; las curvas de presión de vapor de las componentes puras y las líneas de tres fases LLG no se han calculado ya que no era el objetivo de este trabajo, dejándose este estudio para un trabajo futuro.

Se comenzará analizando el modelo de esferas duras cuadrupolares, es decir con los parámetros moleculares $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2 = 0$ y $\alpha^*_1 = \alpha^*_2 = 0$. A partir de la reducción definida en (2.43), se tiene que q^*_2 es siempre igual a la unidad y q^*_1 representa la relación entre los momentos cuadrupolares de las componentes de la mezcla. Para $q^*_1 = 0.9$ (figura 6) se observa comportamiento de tipo I, como era de esperar puesto que los momentos cuadrupolares no son demasiado diferentes en magnitud. Con $q^*_1 = 0.83$ se obtiene una nueva curva crítica, como se ve en la figura 7, característica de la inmiscibilidad LL, lo cual determina el tipo II de equilibrio; esta curva crítica finaliza en un PCES sobre la línea de tres fases LLG.

Con una pequeña disminución de q^*_1 , $q^*_1 = 0.82$, se obtiene equilibrio de tipo III (figura 8); la inmiscibilidad se hace más pronunciada y la línea crítica que unía a C_1 con C_2 deja de ser continua y se divide en dos partes, una de las cuales sale de C_1 y termina en un PCES sobre la línea de tres fases; la otra parte se origina en C_2 y, uniéndose con la curva crítica LL del caso anterior, se extiende hacia altas presiones.

Una posterior reducción de q^*_1 hace desaparecer el mínimo en presión de la curva crítica, como se ve en la figura 9 para

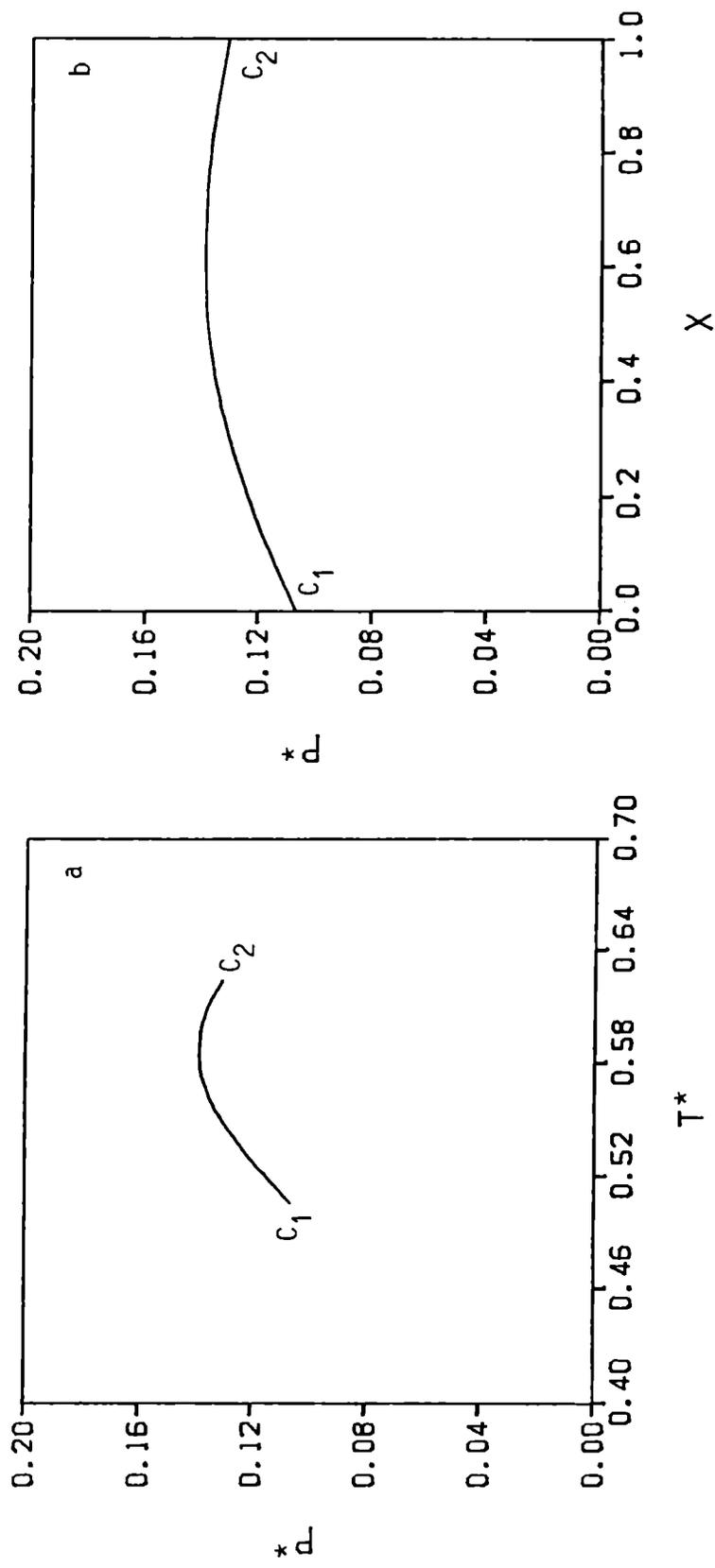


FIGURA 6. Proyecciones p^*-T^* (a) y p^*-X (b) de la curva crítica teórica de la mezcla binaria con parámetros $q^*_1=q_1/q_2=0.9$ y $\xi^*_1=\xi^*_2=\alpha^*_1=\alpha^*_2=0$. C_1 y C_2 son los puntos críticos de las componentes puras 1 y 2 respectivamente. Corresponde al tipo I de comportamiento.

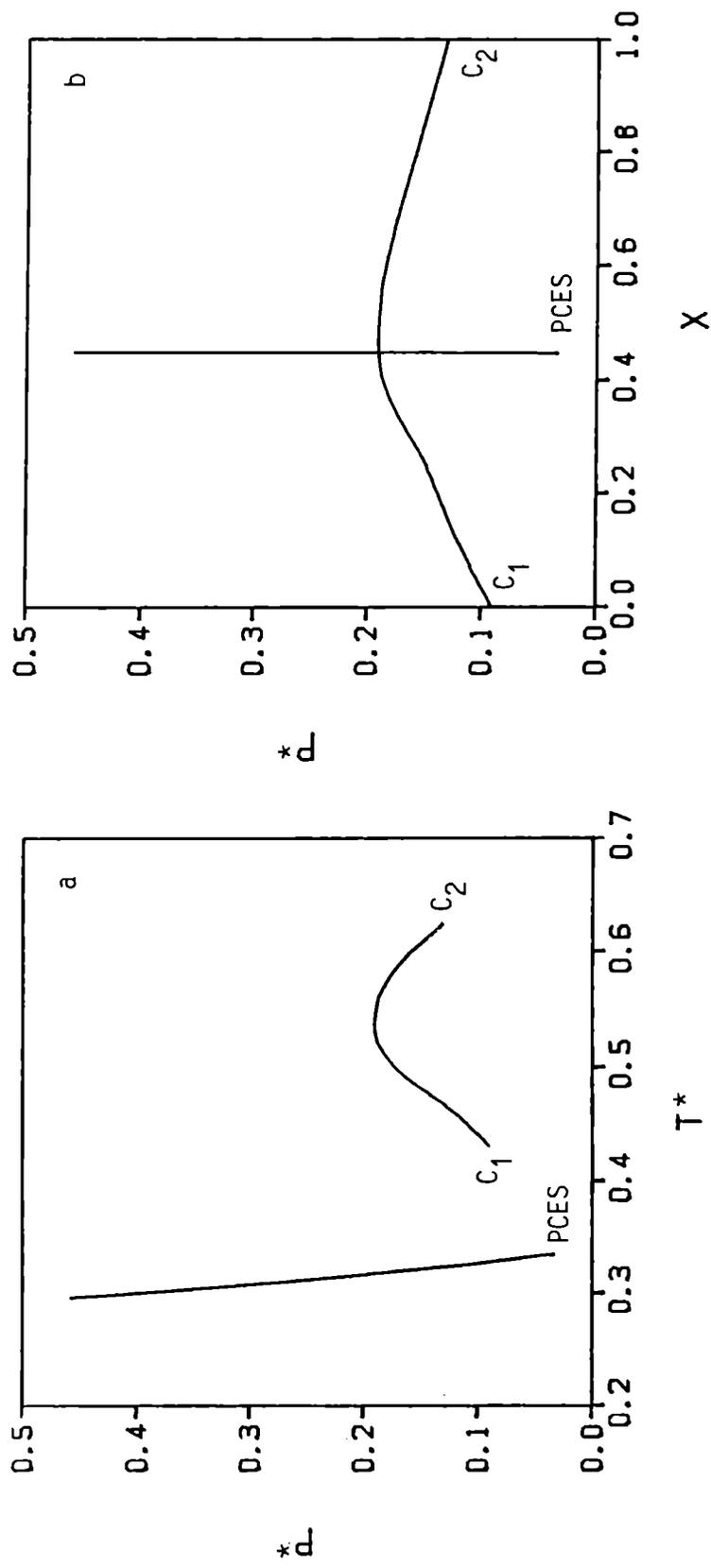


FIGURA 7. Proyecciones p^*-T^* (a) y p^*-X (b) de la curvas críticas teóricas de la mezcla binaria con parámetros $q^*_1=0.83$ y $\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=\alpha^*_1=\alpha^*_2=0$. PCES es el punto crítico extremo superior de la línea de tres fases líquido-líquido-gas. Corresponde al tipo II de comportamiento.

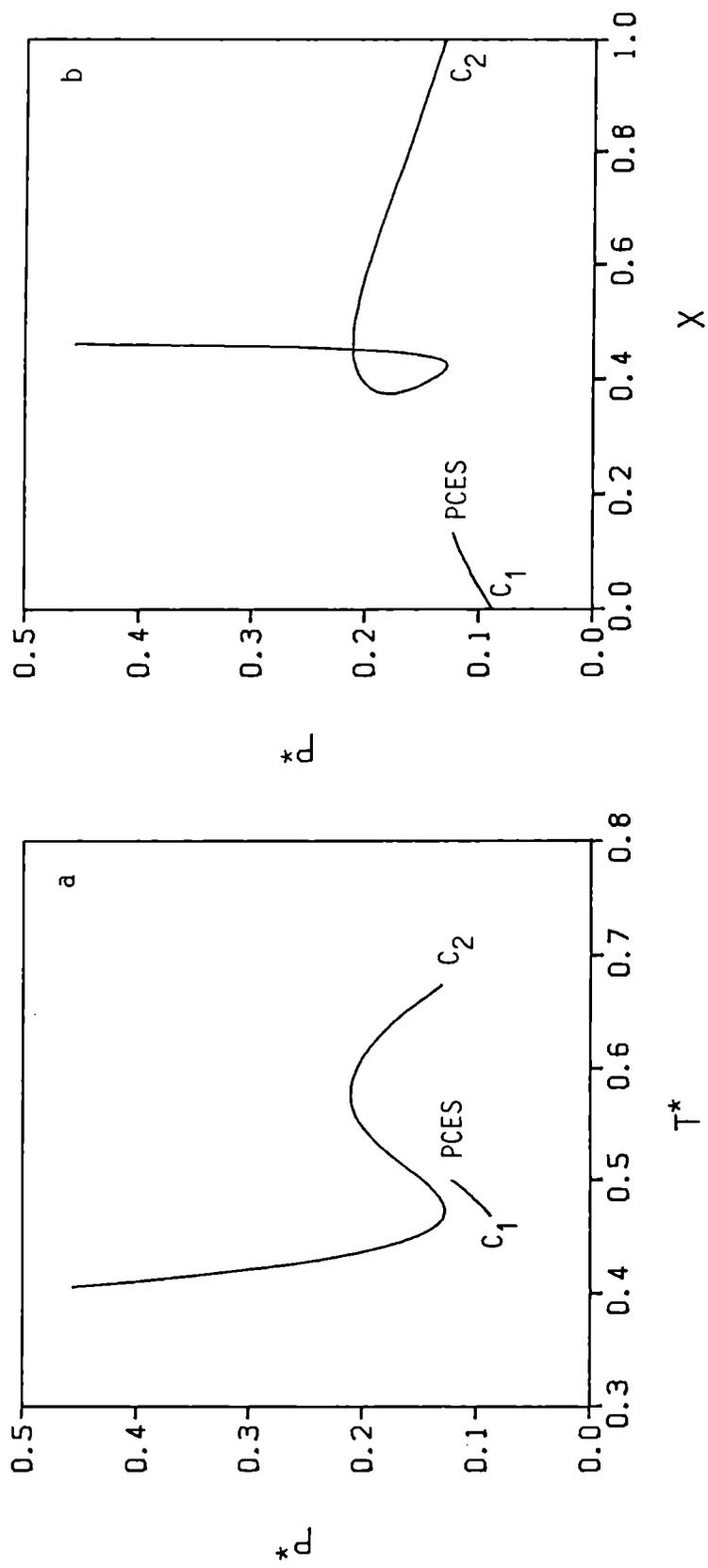


FIGURA 8. Proyecciones p^*-T^* (a) y p^*-X (b) de las líneas críticas teóricas de la mezcla binaria con parámetros $q^*_1=0.82$ y $\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=\alpha^*_1=\alpha^*_2=0$. Corresponde al tipo III de comportamiento.

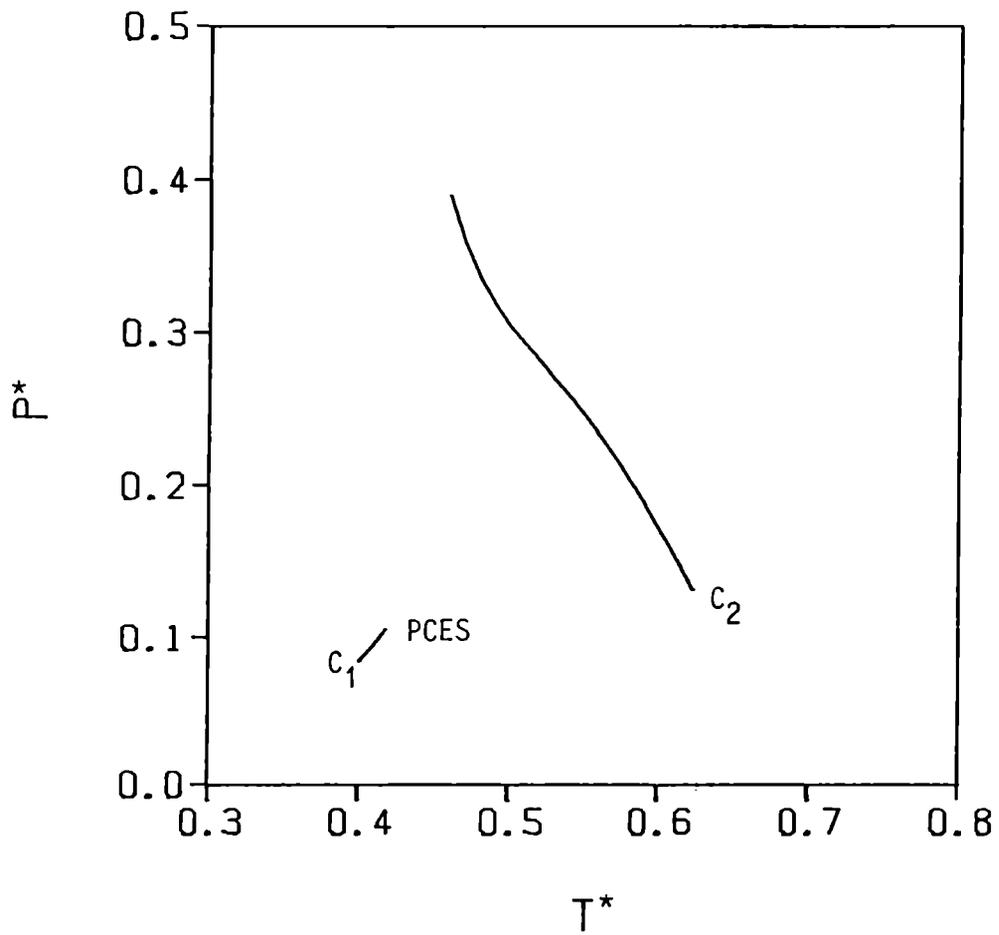


FIGURA 9. Proyección p^*-T^* de las curvas críticas teóricas de la mezcla binaria con parámetros $q^*_1=0.8$ y $\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=\alpha^*_1=\alpha^*_2=0$, mostrando comportamiento de tipo III.

$q^*_1=0.8$, y la curva crítica que se origina en C_1 se corre hacia bajas temperaturas, disminuyendo su longitud. Siempre dentro del tipo III de comportamiento ($q^*_1=0.63$, figura 10), se observa inmiscibilidad GG de segunda clase; esto no quiere decir que esta inmiscibilidad se manifieste para este valor particular de q^*_1 , puesto que para valores de este entre 0.8 y 0.63 también se tiene inmiscibilidad de esta clase, pero a muy altas presiones. Para valores de $q^*_1=0.5$, 0, -0.2 y -0.4 se tiene inmiscibilidad GG de primera clase (ver figura 11), la que desaparece haciendo más negativa la relación de cuadrupolos; esta última situación está representada en la figura 12 para $q^*_1=-0.6$ y -0.7 .

Finalmente, para $q^*_1=-0.85$, el sistema binario presenta un comportamiento de tipo V; en la figura 13 se puede ver que la línea crítica que comienza en el punto crítico líquido-gas C_2 termina en un PCEI sobre una línea de tres fases LLG. El lugar geométrico de los puntos críticos cambia así su carácter continuamente de gas-líquido a líquido-líquido y provee un claro ejemplo de la confusión que puede aparecer de un uso descuidado de las palabras gas y líquido en la región crítica de una mezcla. La segunda curva crítica está limitada por C_1 y un PCES. Kuenen⁶⁰ fue el primero en descubrir el tipo V de comportamiento en mezclas de etano con etanol, 1-propanol y 1-butanol.

Con respecto al comportamiento de tipo IV se puede decir que el modelo cuadrupolar no lo representa, con la aclaración de que para valores de q^*_1 menores que -0.7 y mayores que -0.85 se

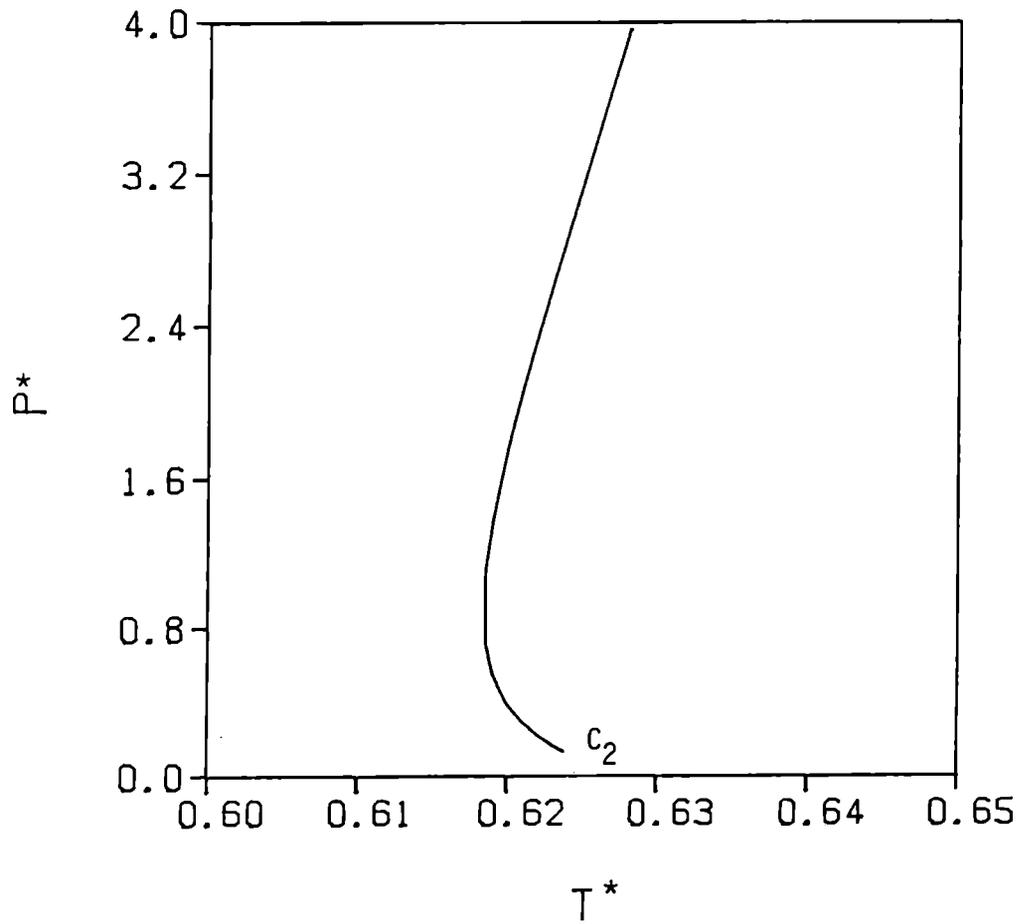


FIGURA 10. Proyección p^*-T^* de la curva crítica teórica de la mezcla binaria con parámetros $q^*_1=0.63$ y $\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=\alpha^*_1=\alpha^*_2=0$. Se observa un mínimo en temperatura, evidenciando el equilibrio gas-gas de segunda clase.

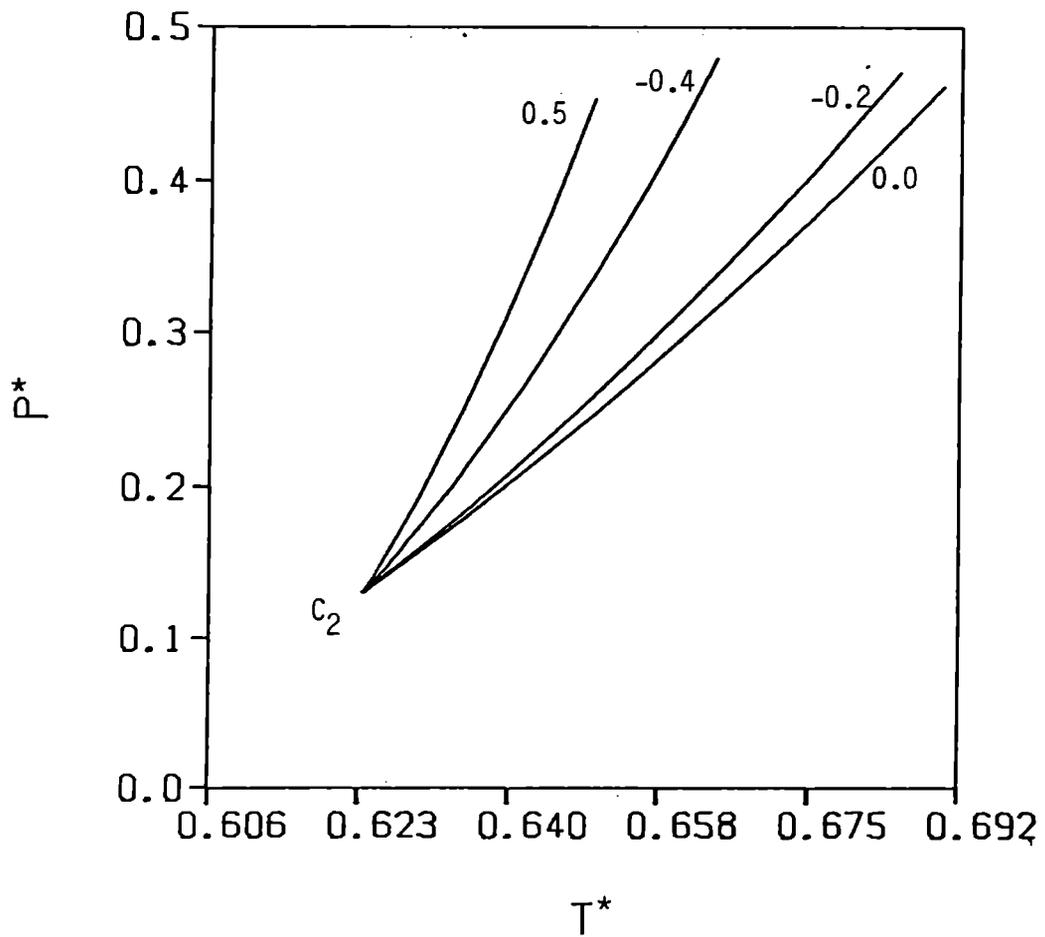


FIGURA 11. Proyecciones p^*-T^* de líneas críticas teóricas con distintas relaciones de los momentos cuadrupolares; los valores de q^* , son mostrados en la figura y $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2 = \alpha^*_1 = \alpha^*_2 = 0$. Estas curvas representan la inmiscibilidad gas-gas de primera clase.

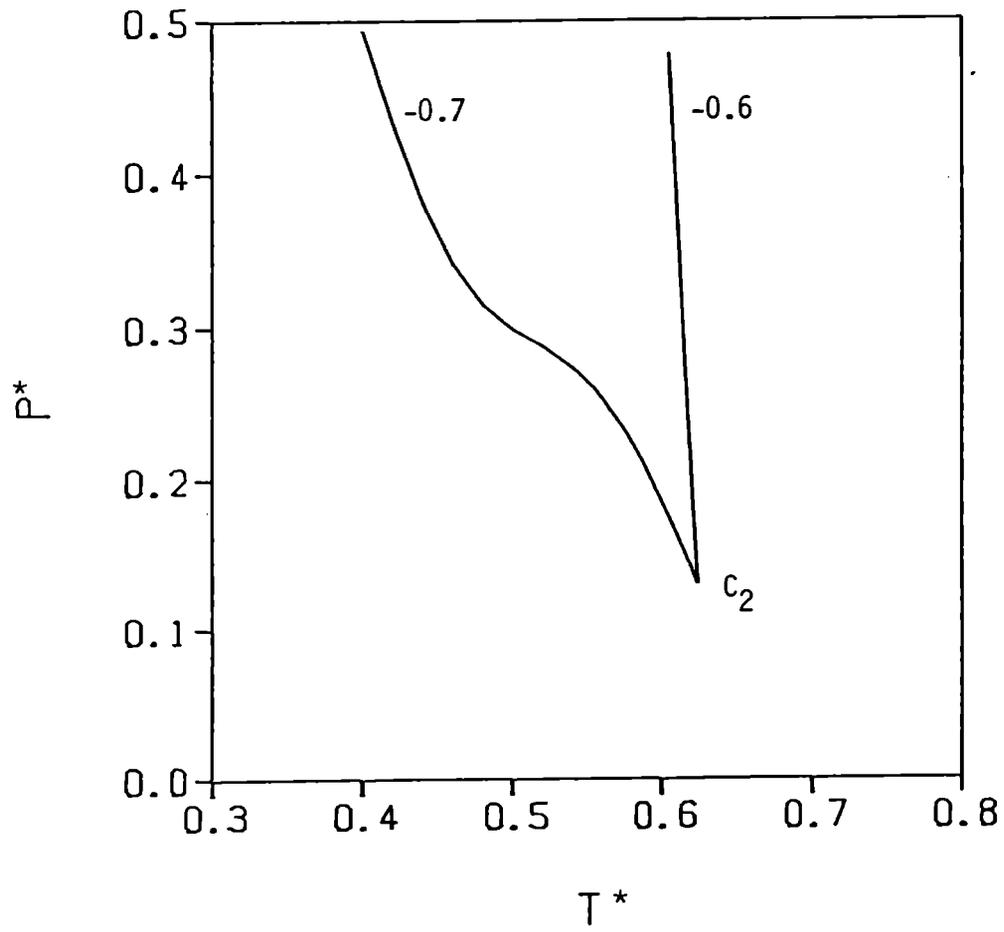


FIGURA 12. Proyecciones p^*-T^* de las curvas críticas teóricas de mezclas binarias; los valores de q^* , son mostrados en la figura y $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2 = \alpha^*_1 = \alpha^*_2 = 0$.

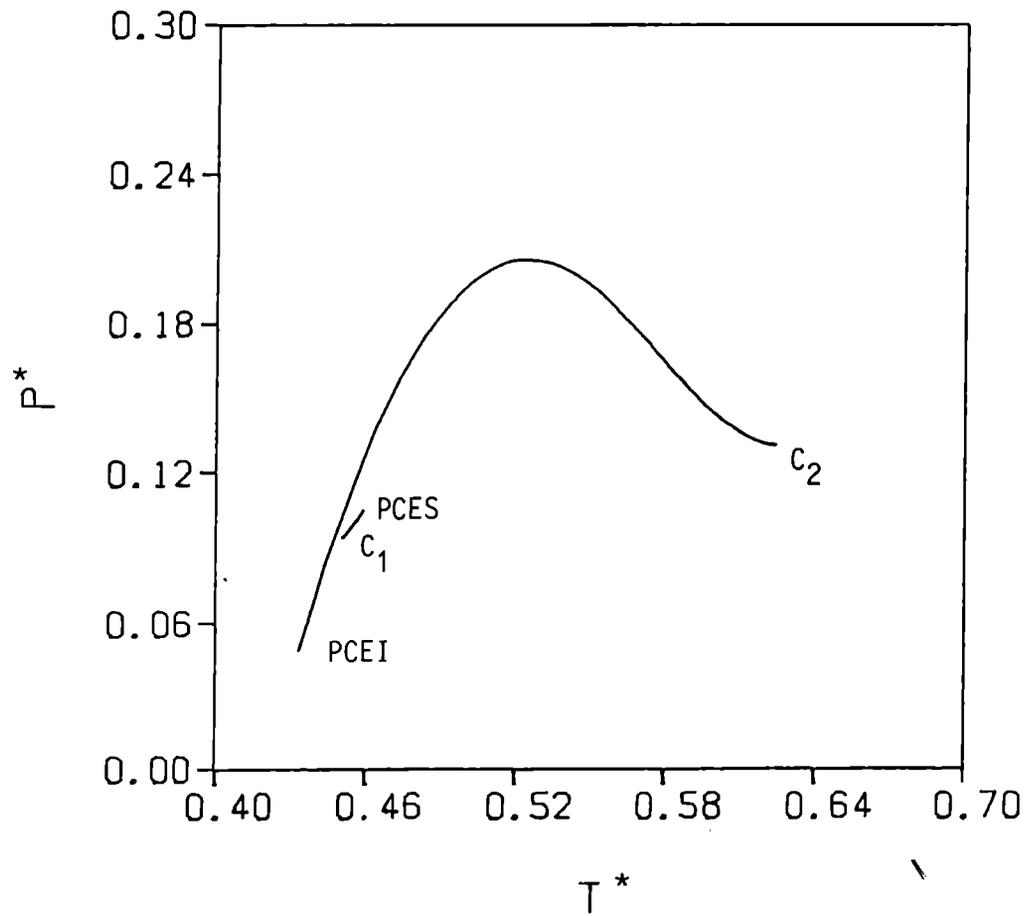


FIGURA 13. Curvas críticas teóricas mostrando el tipo V de comportamiento con $q^*_1 = -0.85$ y $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2 = \alpha^*_1 = \alpha^*_2 = 0$. PCEI es el punto crítico extremo inferior de la línea de tres fases líquido-líquido-gas.

obtiene una curva crítica adicional, similar a la curva crítica LL de la figura 7 pero a temperaturas muy bajas, y seguramente el límite entre el sólido y el fluido aparece antes de alcanzar esas temperaturas; pero este límite es desconocido pues la teoría desarrollada no es capaz de describirlo.

B. Modelo de esferas duras cuadrupolares e interacción de Lennard-Jones.

El siguiente paso es incluir la interacción de Lennard-Jones como parte de la perturbación, lo cual implica $\epsilon^*_1 \neq 0$. Dado que ahora se tienen tres parámetros moleculares para variar, q^*_1 , ϵ^*_1 y ϵ^*_2 , y las combinaciones posibles de los mismos son muchas, solo se mostrarán los casos de interés que de alguna manera guían el trabajo a la meta final, cual es la descripción de sistemas reales.

Limitando la interacción de LJ solo a la componente 1 ($\epsilon^*_1=0.02$, $\epsilon^*_2=0$) con $q^*_1=0.83$, se obtiene comportamiento de tipo II (figura 14); si se compara con el caso representado en la figura 7, se observa un corrimiento del punto crítico C_1 y de la curva crítica LL hacia temperaturas mayores. A medida que la inmiscibilidad mutua de las dos componentes en la mezcla aumenta, el corrimiento antes mencionado continúa y eventualmente la curva crítica LL interactúa con la curva crítica LG. Esta última se hace discontinua y el tipo II es transformado en el tipo III, como ocurre para $\epsilon^*_1=0.1$ (figura 15).

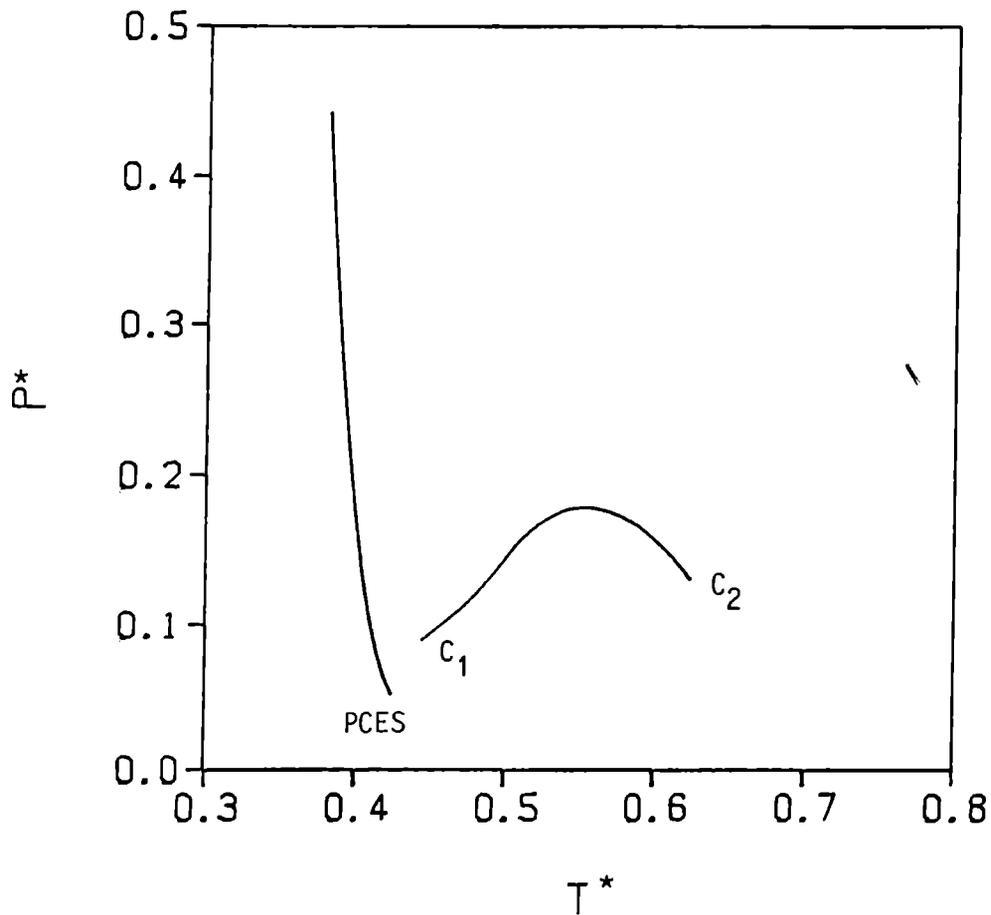


FIGURA 14. Proyecciones p^*-T^* de las curvas críticas teóricas correspondientes al tipo II de comportamiento. Los valores de los parámetros son $q^*_1=0.83$, $\epsilon^*_1=0.02$, $\epsilon^*_2=0$ y $\alpha^*_1=\alpha^*_2=0$. La curva crítica que representa la inmiscibilidad líquido-líquido termina en un PCES.

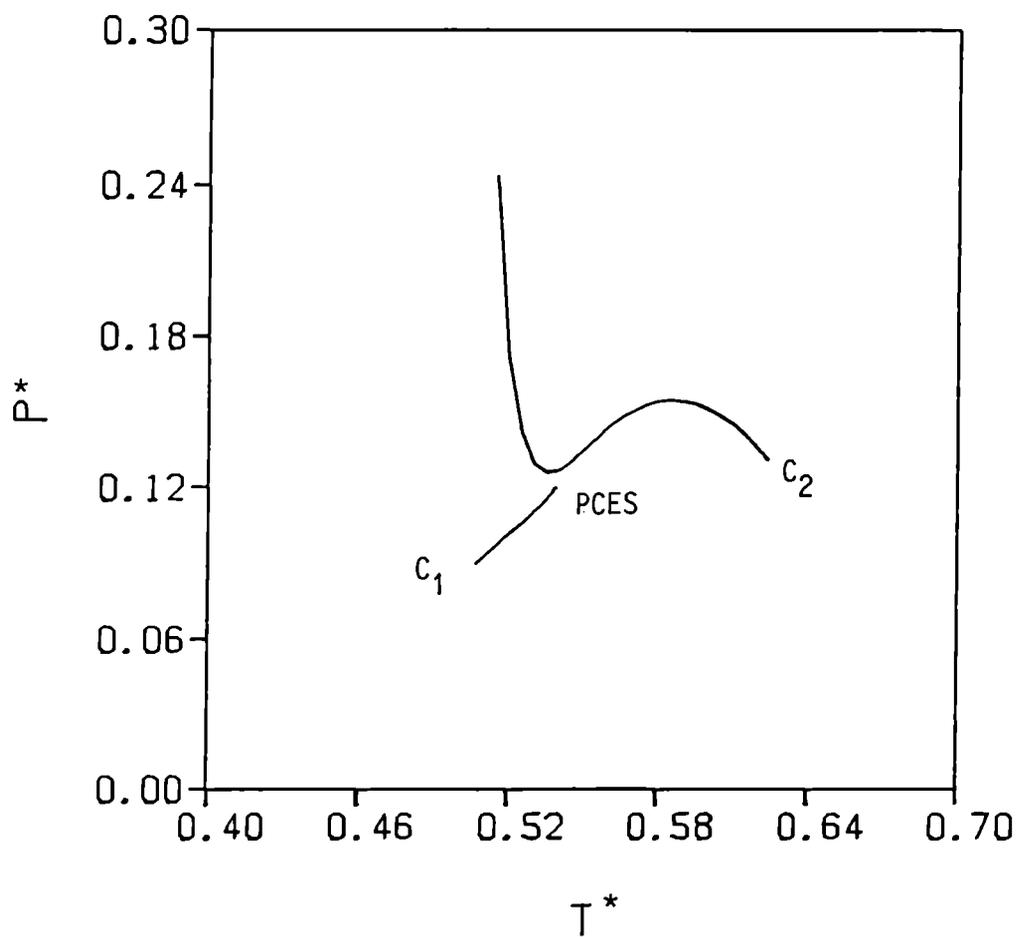


FIGURA 15. Proyecciones p^*-T^* de las curvas críticas teóricas correspondientes al tipo III de comportamiento. Los valores de los parámetros son $q^*_1=0.83$, $\epsilon^*_1=0.1$, $\epsilon^*_2=0$ y $\alpha^*_1 = \alpha^*_2=0$.

En la figura 16 se muestran las dos clases de inmiscibilidades GG ya mencionadas, clase 2 para $q^*_1=0.7$ y clase 1 para $q^*_1=0.5$.

Haciendo $\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=0.5$ y $q^*_1=0.4,-0.5$, se tienen comportamientos de los tipos III y II respectivamente (figura 17); la interacción de LJ se torna importante, resultando en un comportamiento diferente al caso puramente cuadrupolar en el mismo rango de valores de q^*_1 (ver fig. 11) y mostrando una mayor miscibilidad de las componentes de la mezcla.

Por último, con la relación negativa anterior de los momentos cuadrupolares, $q^*_1=-0.5$, las curvas críticas obtenidas presentan, para los valores de los parámetros de LJ mostrados en la figura 18, comportamiento de tipo III, con un aumento de la miscibilidad de las componentes a medida que aumentan los valores de ϵ^*_1 .

C. Modelo de esferas duras polarizables, cuadrupolos e interacción de Lennard-Jones.

La introducción de la polarizabilidad solo produce pequeños corrimientos de los comportamientos ya descritos pero que son de valor frente a la comparación con resultados experimentales.

Usando los siguientes parámetros, $q^*_1=0.5$, $\epsilon^*_1=\epsilon^*_2=0.5$, con la adición de $\alpha^*_1=0.05$ y $\alpha^*_2=0$, se tiene comportamiento de tipo II y las líneas críticas no se diferencian demasiado del sistema no polarizable (figura 19.a). Invirtiendo el orden de las polarizabilidades, esto es $\alpha^*_1=0$ y $\alpha^*_2=0.05$, la curva

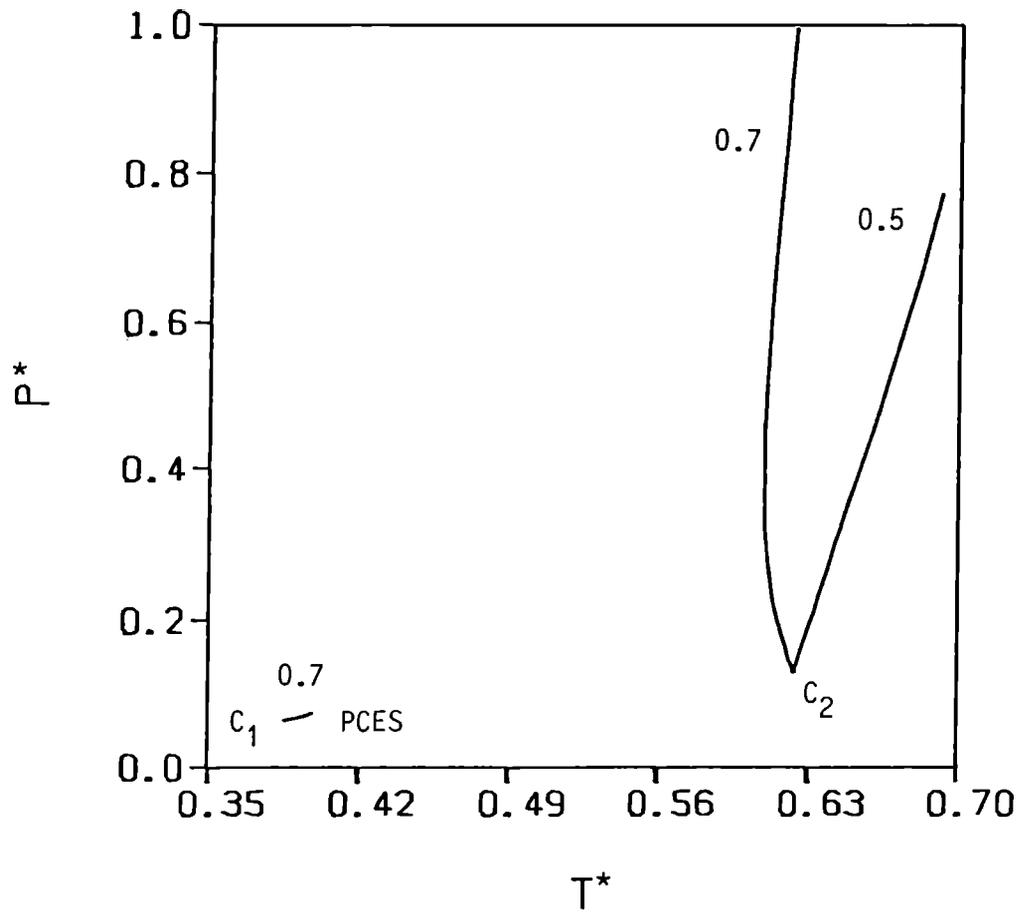


FIGURA 16. Proyecciones p^*-T^* de las curvas críticas teóricas mostrando inmiscibilidades gas-gas de segunda clase para $q^*_1=0.7$ y de primera clase para $q^*_1=0.5$. Los valores de los restantes parámetros son $\epsilon^*_1=0.1$ y $\epsilon^*_2=0$ y $\alpha^*_1 = \alpha^*_2=0$.

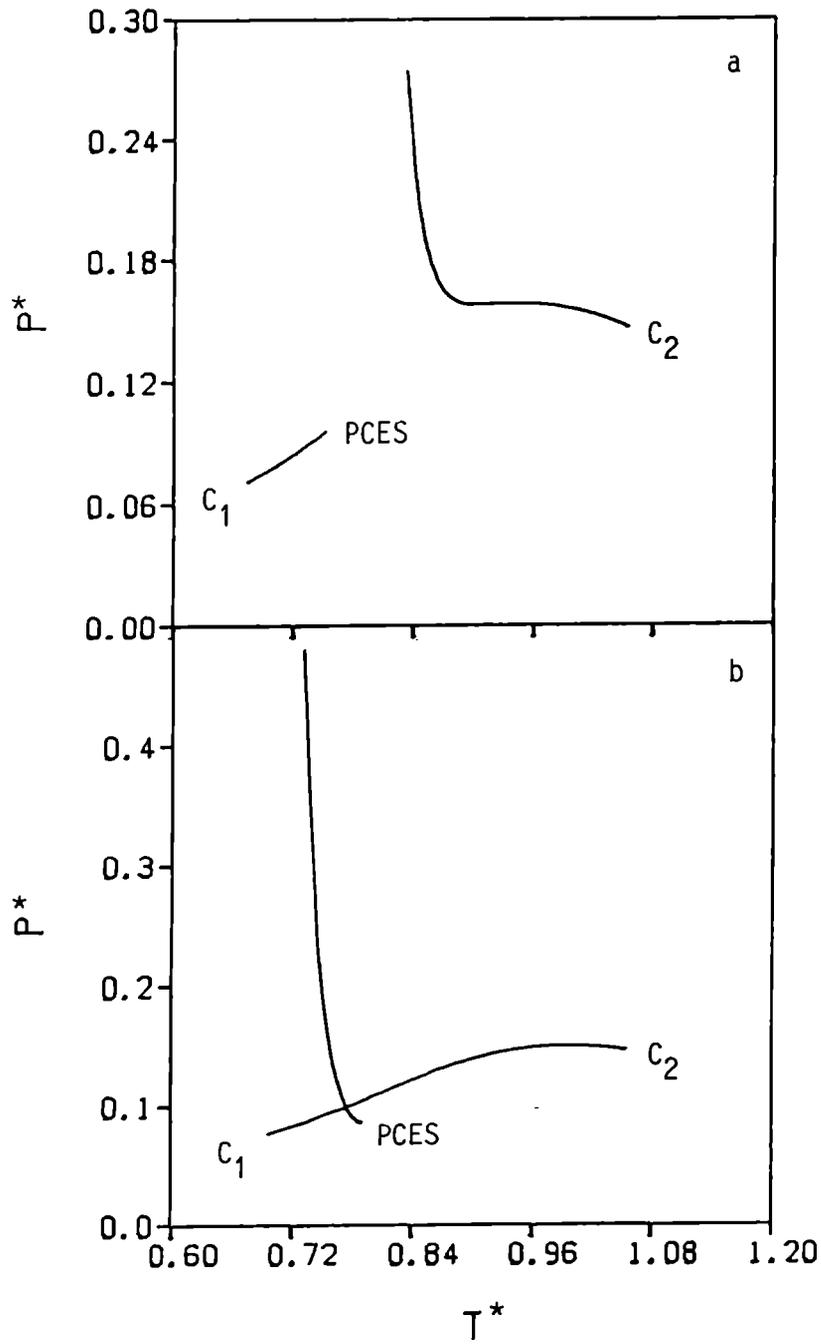


FIGURA 17. Curvas críticas teóricas mostrando comportamientos de tipo III para $q^*_1=0.4$ (a) y de tipo II para $q^*_1=-0.5$ (b), con $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2=0.5$ y $\alpha^*_1 = \alpha^*_2=0$.

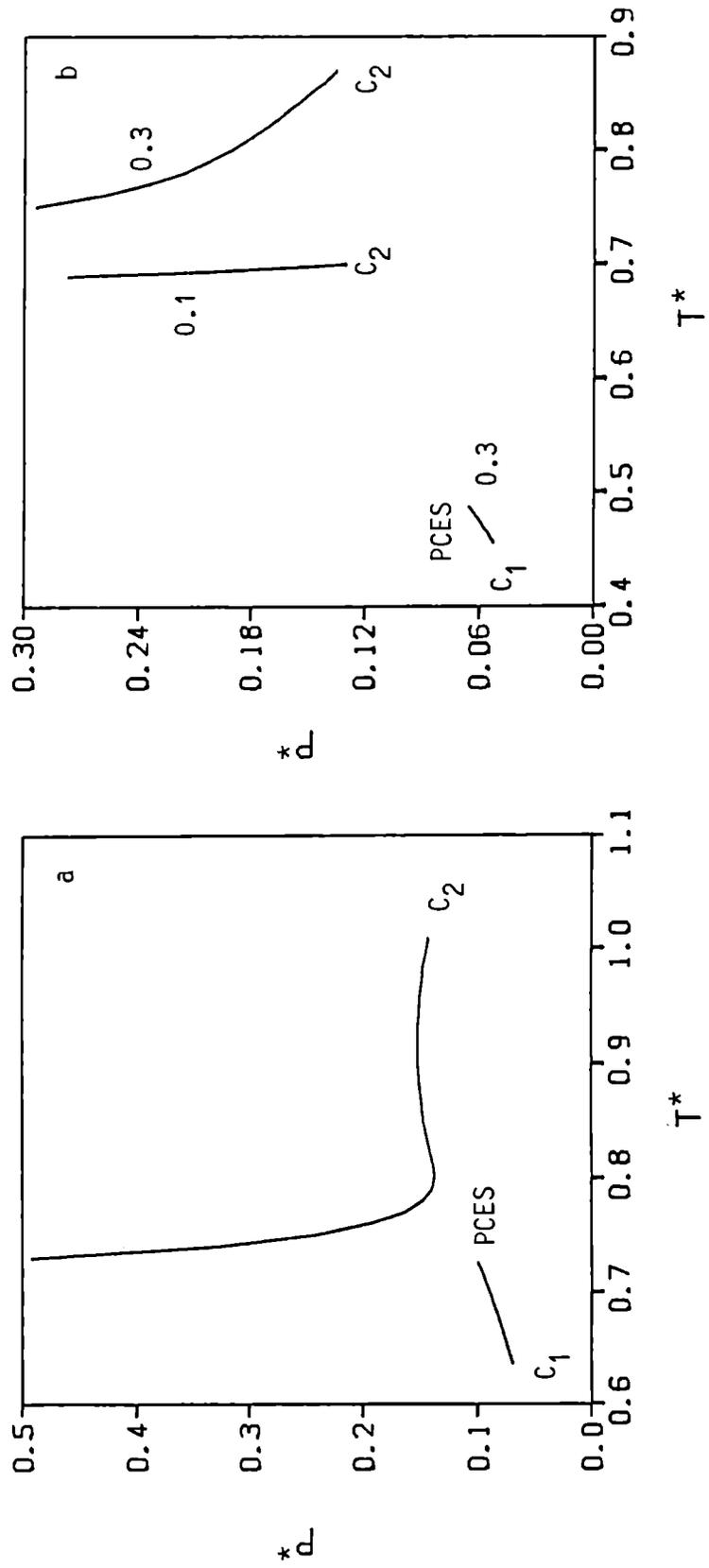


FIGURA 18. Proyecciones p^*-T^* de las curvas críticas teóricas con $q^*_1 = -0.5$ y $\alpha^*_1 = \alpha^*_2 = 0$, a) $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2 = 0.45$ y b) $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2 = 0.1$ y $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2 = 0.3$ como se muestra en la figura.

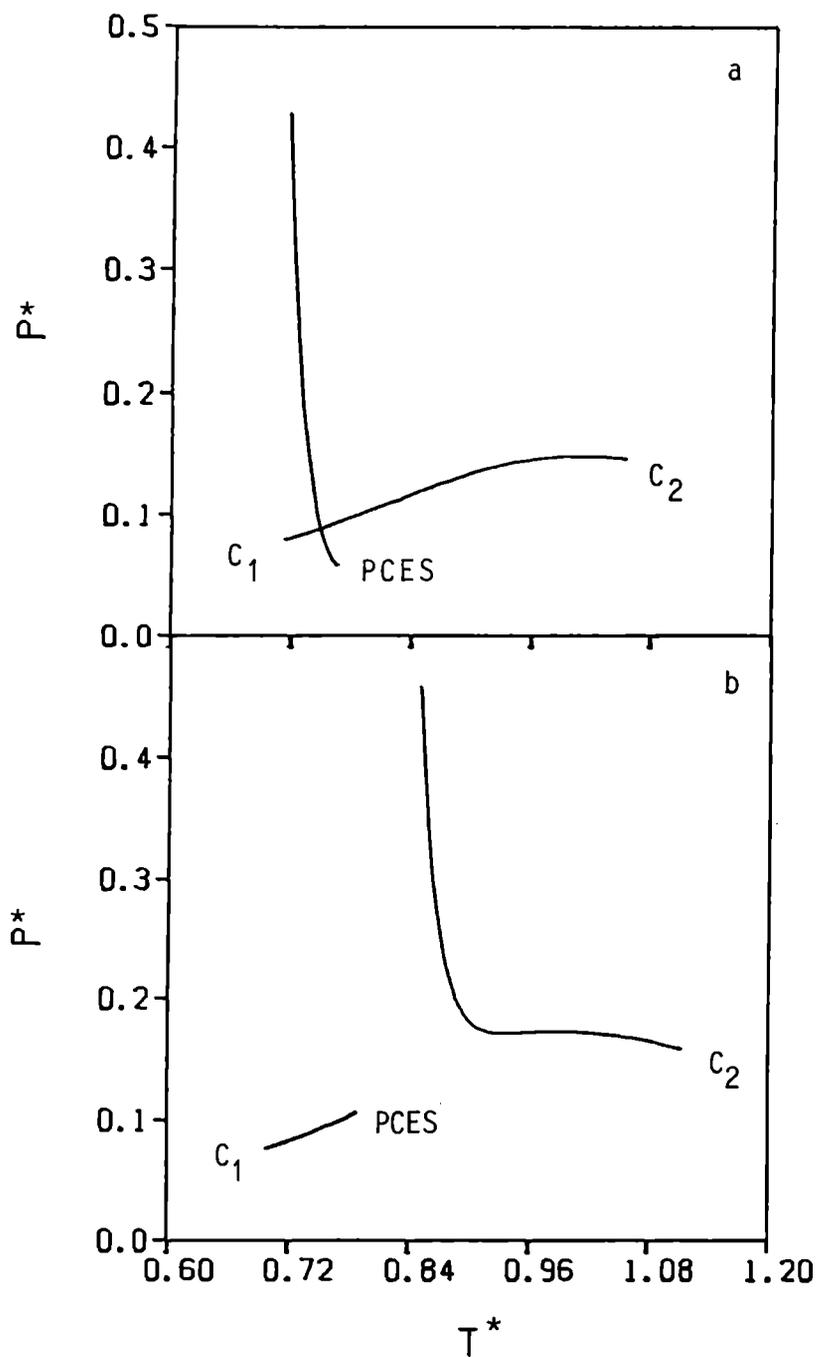


FIGURA 19. Proyecciones p^*-T^* de las curvas críticas teóricas con $q^*_1=0.5$, $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2=0.5$ y a) $\alpha^*_1=0.05$, $\alpha^*_2=0$, b) $\alpha^*_1=0$, $\alpha^*_2=0.05$. Se observa el cambio de comportamiento de tipo II (a) a tipo III (b) con el intercambio de los valores de las polarizabilidades.

crítica LG se torna discontinua obteniéndose el tipo III de comportamiento. Esto era de esperar pues el sistema representado en la figura 19.a es un caso límite y cualquier perturbación que separara los puntos críticos C_1 y C_2 hubiera producido el efecto mostrado en la figura 19.b.

Si las dos componentes son igualmente polarizables, $\alpha^*_1 = \alpha^*_2 = 0.05$, se sigue teniendo comportamiento de tipo III, aunque el mínimo de presión aparece mas marcado (figura 20), lo que indica una tendencia hacia una mayor miscibilidad de las componentes de la mezcla.

D. Comparación con mezclas binarias reales.

El estudio realizado anteriormente del modelo molecular presentado en II.2 permite tener un conocimiento profundo del comportamiento del mismo frente a diferentes condiciones y sirve como base para el análisis de mezclas binarias reales. Debido a la poca disponibilidad de valores experimentales críticos en la literatura con respecto a mezclas binarias cuadrupolares, se han estudiado solo cuatro sistemas: N_2-H_2 , N_2-He , $CO_2-C_2H_6$ y $CO_2-C_2H_4$.

Como puede observarse de las ecuaciones finales del capítulo II y del estudio realizado anteriormente, para obtener una curva crítica se deben dar los valores de los parámetros moleculares reducidos ϵ^*_1 , α^*_1 y q^*_1 ; trabajando con estas cantidades, en una forma tal de obtener la mejor correspondencia con los parámetros experimentales, se calcula

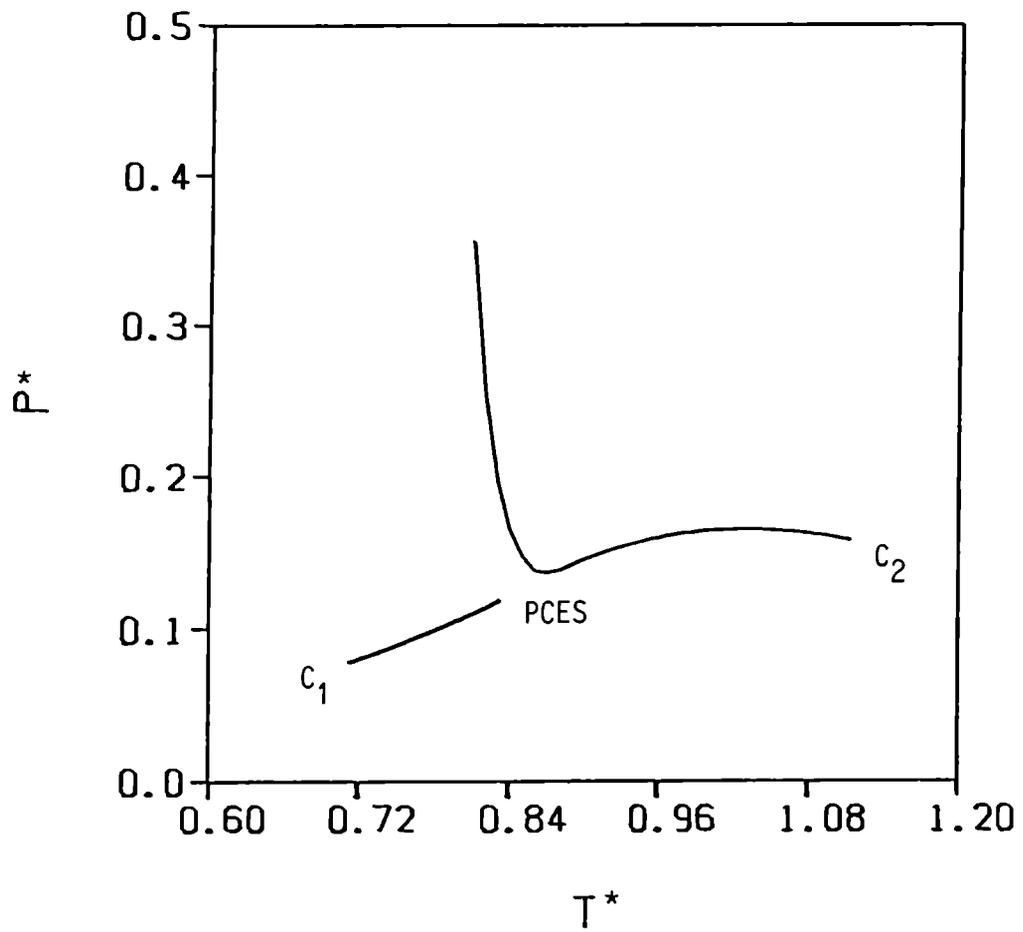


FIGURA 20. Proyecciones p^*-T^* de las curvas críticas teóricas con parámetros $q^*_1=0.5$, $\epsilon^*_1 = \epsilon^*_2=0.5$ y $\alpha^*_1 = \alpha^*_2=0.05$.

el punto crítico de la componente pura 2 (C_2) y se ajusta al punto crítico experimental por medio de las ecuaciones de reducción :

$$p^*_{c,teor} = p_{c,exp} \sigma^B / q_2^2 \quad T^*_{c,teor} = k_B T_{c,exp} \sigma^B / q_2^2 \quad (4.1)$$

En la tabla 4 se muestran estos valores y se comparan con datos experimentales y teóricos; de la misma puede verse que los valores obtenidos son razonablemente buenos.

Las mezcla N_2-H_2 es de interés tecnológico pues ambos elementos son componentes del gas de los hornos de coque (junto con el metano); el H_2 puede ser recobrado por separación a bajas temperaturas y el conocimiento del equilibrio de fases de esta clase de sistema es esencial para el diseño eficiente de los procesos de recuperación.

La curva crítica del sistema arriba mencionado se muestra en las figura 21 junto con los datos experimentales⁶³. En el plano $p-T$ la coincidencia es muy buena, mientras que en el plano $p-x'$ aparece un corrimiento en x , de la curva teórica con respecto a la experimental, a presiones relativamente altas, superiores a 10 MPa. Esta diferencia puede ser probablemente corregida introduciendo en la teoría efectos cuánticos para el H_2 ; según Clancy y Gubbins⁶⁴ estas correcciones cuánticas conducen a resultados satisfactorios para temperaturas superiores a 80 K aproximadamente. Otra posible causa de ese corrimiento puede ser el hecho de considerar esferas de iguales diámetros para ambas componentes, pero la inclusión de diámetros diferentes

TABLA 4. Parámetros moleculares obtenidos con la presente teoría (T). Se muestran, como referencia, los parámetros de Lennard-Jones (LJ) y experimentales (exp.).

Sistema	ϵ/k_B (K)		σ (Å)		$q \times 10^{26}$ (esu cm ²)		α (Å ³)	
	T	LJ	T	LJ	T	exp. ^a	T	exp.
N ₂ :	92.65	92.50 ^B		3.65 ^B	-1.84	-1.52	1.77	1.75 ^D
:								
H ₂ :	37.06	36.70 ^C	3.80	2.96 ^C	0.66	0.66	0.77	0.79 ^D
:								
He :	13.90	10.80 ^C		2.57 ^C	0.00	0.00	0.28	0.21 ^D
:								
CO ₂ :	167.62	197.50 ^B		3.93 ^B	-6.29	-5.80	2.93	2.93 ^D
:								
C ₂ H ₄ :	205.61	230.00 ^C	4.18	4.07 ^C	1.50	1.50	4.25	4.26 ^C
:								
C ₂ H ₆ :	232.43	236.00 ^C		4.38 ^C	-0.69	-0.65	4.39	4.46 ^D

A) Referencia 61.

B) Referencia 27.

C) Referencia 62.

D) Referencia 38.

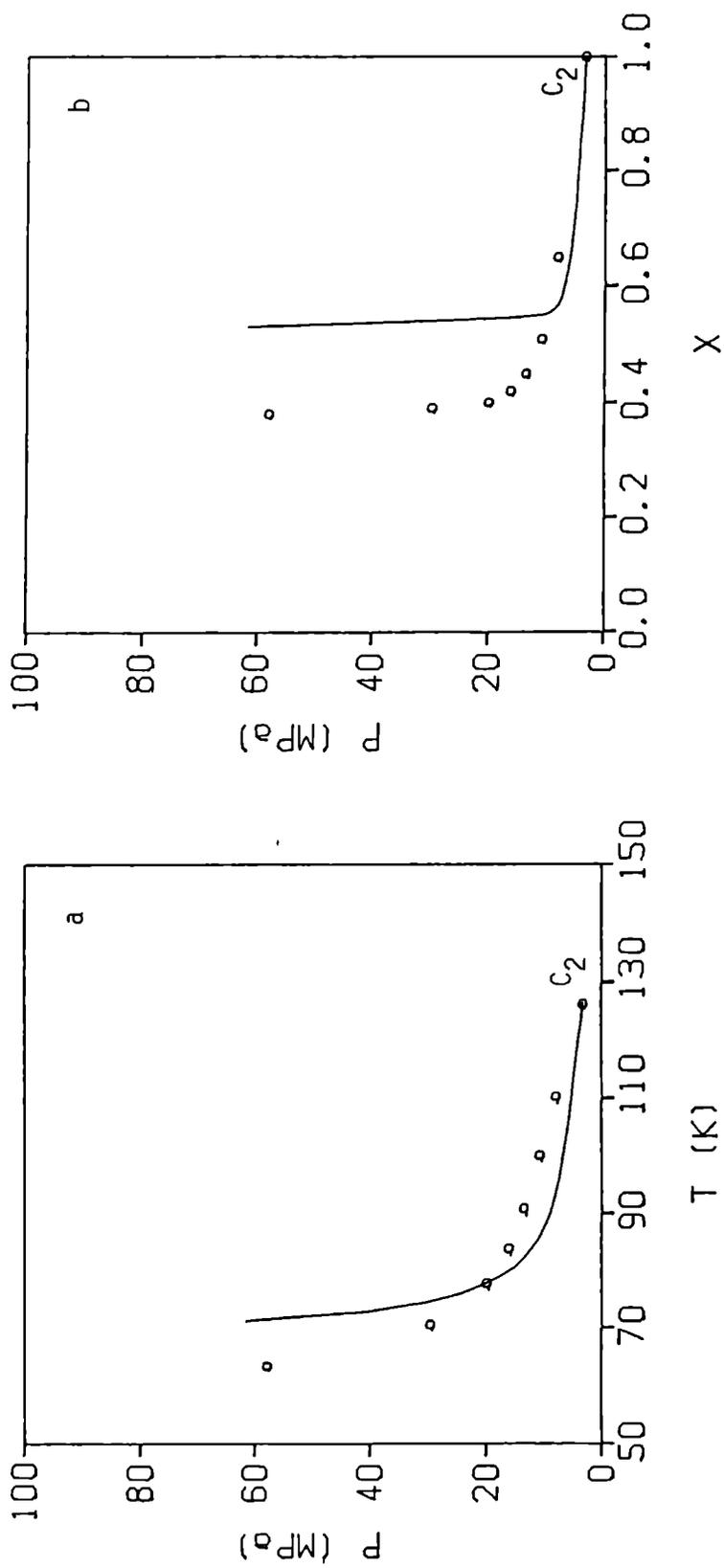


FIGURA 21. Sistema N₂-H₂: proyecciones p-T (a) y p-x (b). C₂ es el punto crítico del N₂ y los valores de los parámetros están dados en la tabla 4. —, curva teórica; o, puntos experimentales⁴³.

complica la teoría por lo cual se ha dejado para un trabajo futuro.

La mezcla N_2 -He es de particular interés pues, además de presentar inmiscibilidad de segunda clase, es útil para el estudio de la atmósfera y la estructura interior de los planetas exteriores, para lo cual el conocimiento del equilibrio de fases de mezclas de gases a muy altas presiones es de utilidad. Estos cuerpos celestes están compuestos principalmente por gases (H_2 , He, CH_4 , NH_3 , H_2O) para los cuales hay pocos datos disponibles en altas presiones.

La descripción de esta mezcla particular por medio de la presente teoría se ha extendido hasta presiones de 500 MPa, observándose una buena correspondencia con los datos experimentales⁶⁵ en el plano p - T (figura 22). En el plano p - x nuevamente aparece un corrimiento en x y, de la misma manera que para las mezclas que contienen H_2 , una corrección cuántica o el tratamiento con diámetros diferentes para cada componente podría salvar esa diferencia. De todos modos, hay que tener en cuenta que para una presión del orden de 400 MPa (100 MPa=987 atmosferas) el corrimiento en concentración es de un 20% aproximadamente, lo cual no parece tan desalentador.

En la mezcla CO_2 - C_2H_6 , a diferencia de las anteriores, el modelo propuesto se ajusta muy bien a los resultados experimentales⁶⁶, ya sea en el plano p - T como en el p - x (figura 23). La curva crítica de esta mezcla presenta, como puede observarse de la figura, un mínimo en temperatura; esta clase de curvas críticas está asociada con la ocurrencia de

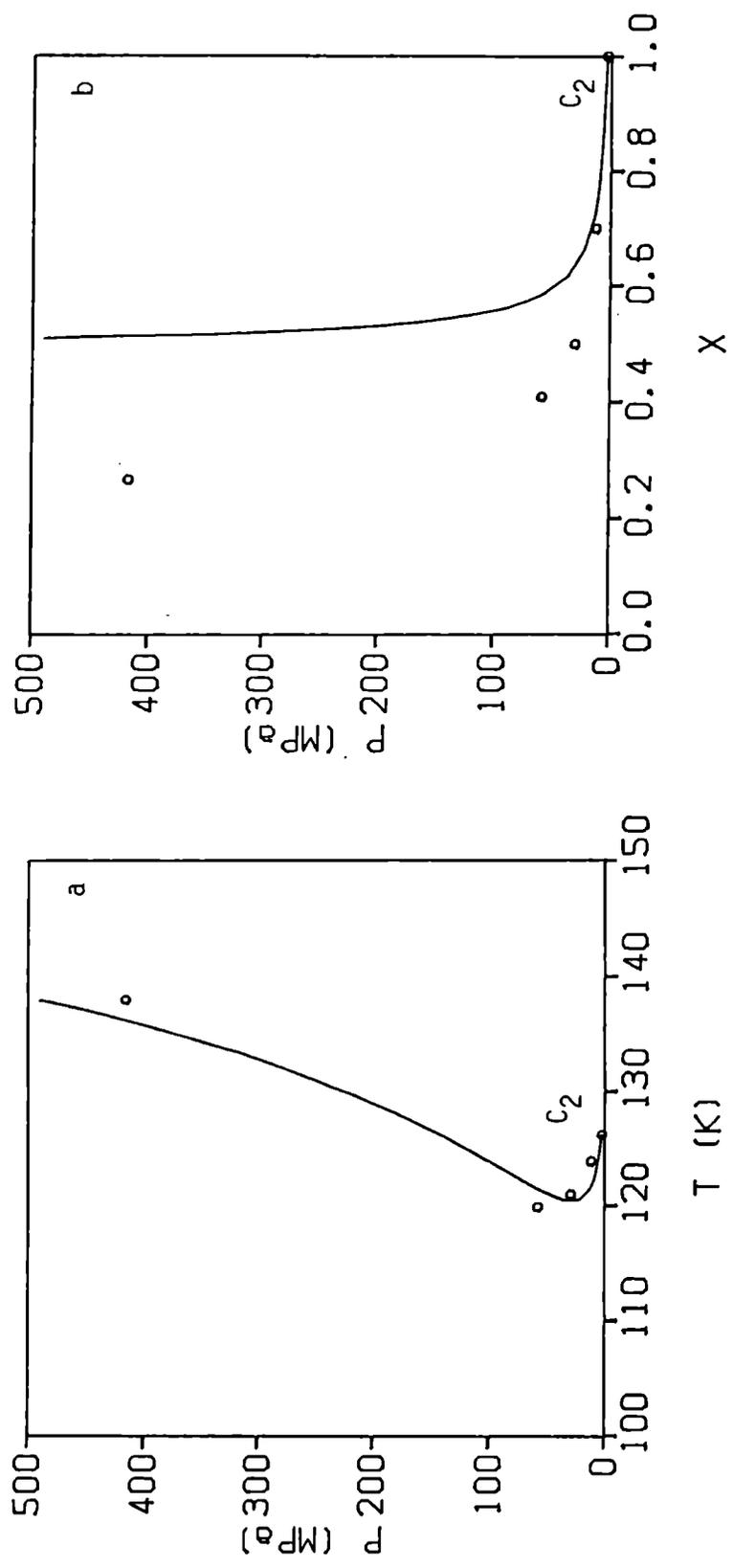


FIGURA 22. Sistema N₂-He; proyecciones p-T (a) y p-x (b). C₂ es el punto crítico del N₂; los parámetros utilizados están dados en la tabla 4. —, curva teórica; o, puntos experimentales.

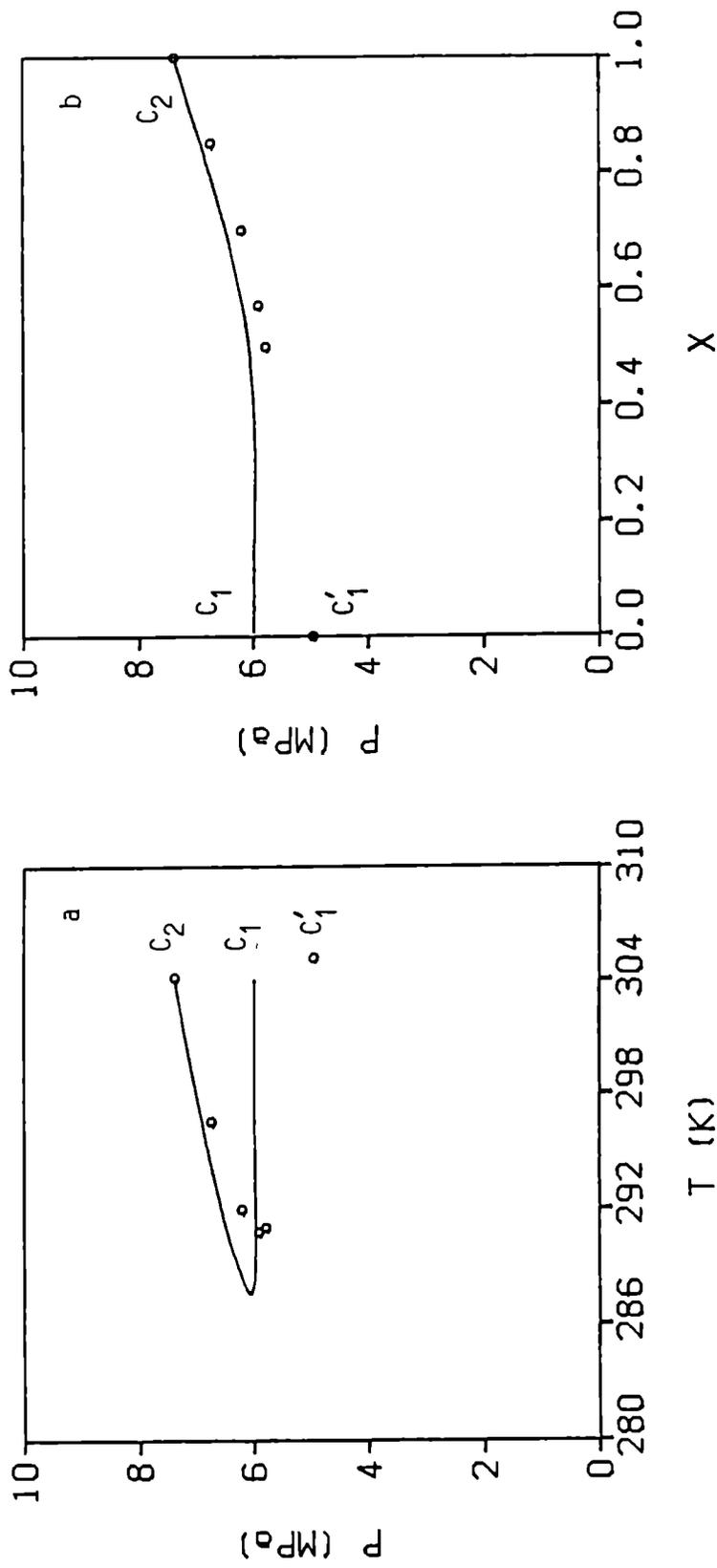


FIGURA 23. Sistema CO₂-C₂H₆; proyecciones p-T (a) y p-x (b). C₁ y C'₁ son respectivamente los puntos críticos teórico y experimental del C₂H₆; C₂ es el punto crítico del CO₂. -, curva teórica; o, puntos experimentales.

azeotropía⁴², y la línea azeotrópica puede eventualmente ser calculada con esta teoría; este tipo de comportamiento es debido a la interacción de Lennard-Jones pues no se puede obtener con el modelo de esferas duras mas cuadrupolos. Según Rowlinson⁴², esta mezcla exhibiría una curva crítica LL a bajas temperaturas, pero esto no ocurre debido a la formación de la fase sólida del CO₂ antes de que esa curva pueda ser alcanzada; con la presente teoría, sin embargo, se obtiene una curva crítica LL, representada en la figura 24, por debajo de la temperatura del punto triple del CO₂ (T_{tr}=216.58 K), puesto que la misma no tiene la capacidad de predecir la formación de fases sólidas.

Para el sistema CO₂-C₂H₄ solo se presenta la proyección p-x de la curva crítica teórica (figura 25), pudiendo observarse una correspondencia excelente con los datos experimentales²⁸. Las componentes de esta mezcla tienen diámetros aproximadamente iguales (ver tabla 4) lo que hace que el modelo se ajuste más a la realidad obteniéndose el resultado mostrado. Estas moléculas, incluyendo el C₂H₄, son relativamente pequeñas y rígidas por lo que las rotaciones internas están ausentes o tienen poco efecto sobre las propiedades termodinámicas.

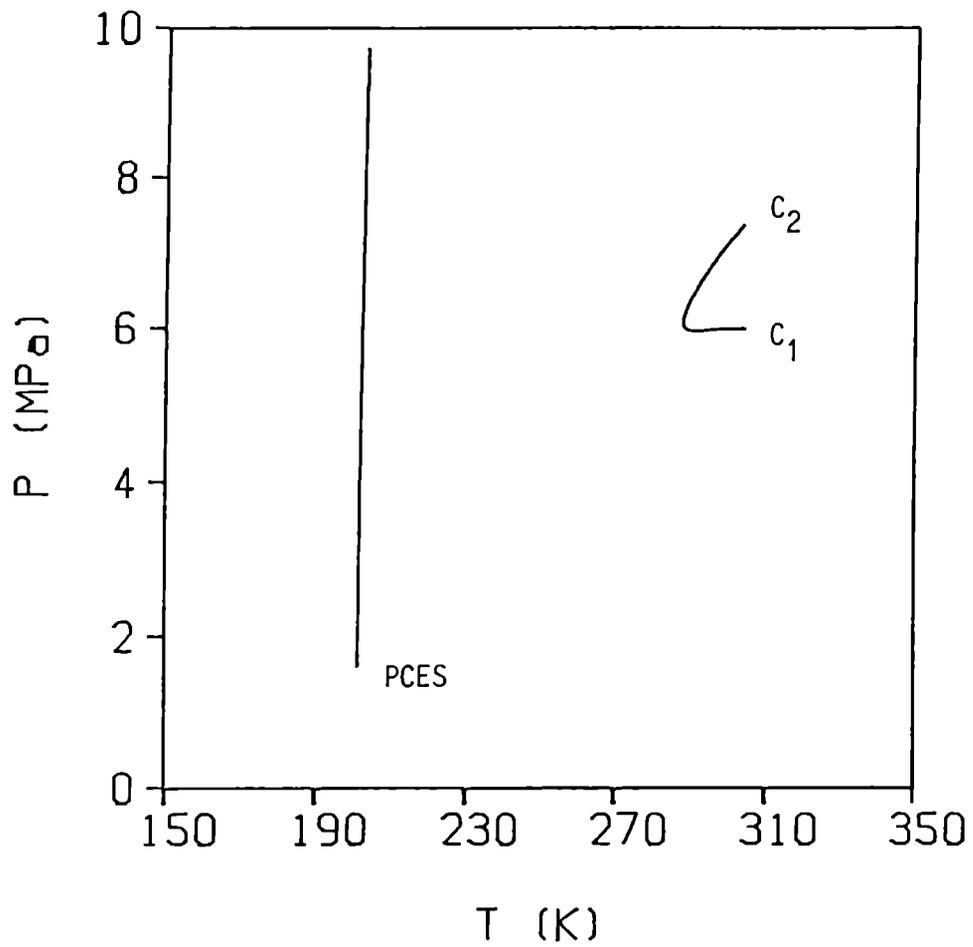


FIGURA 24. Sistema CO₂-C₂H₆. La curva que termina en el PCES determina el equilibrio líquido-líquido, el cual no se manifiesta en el sistema real.

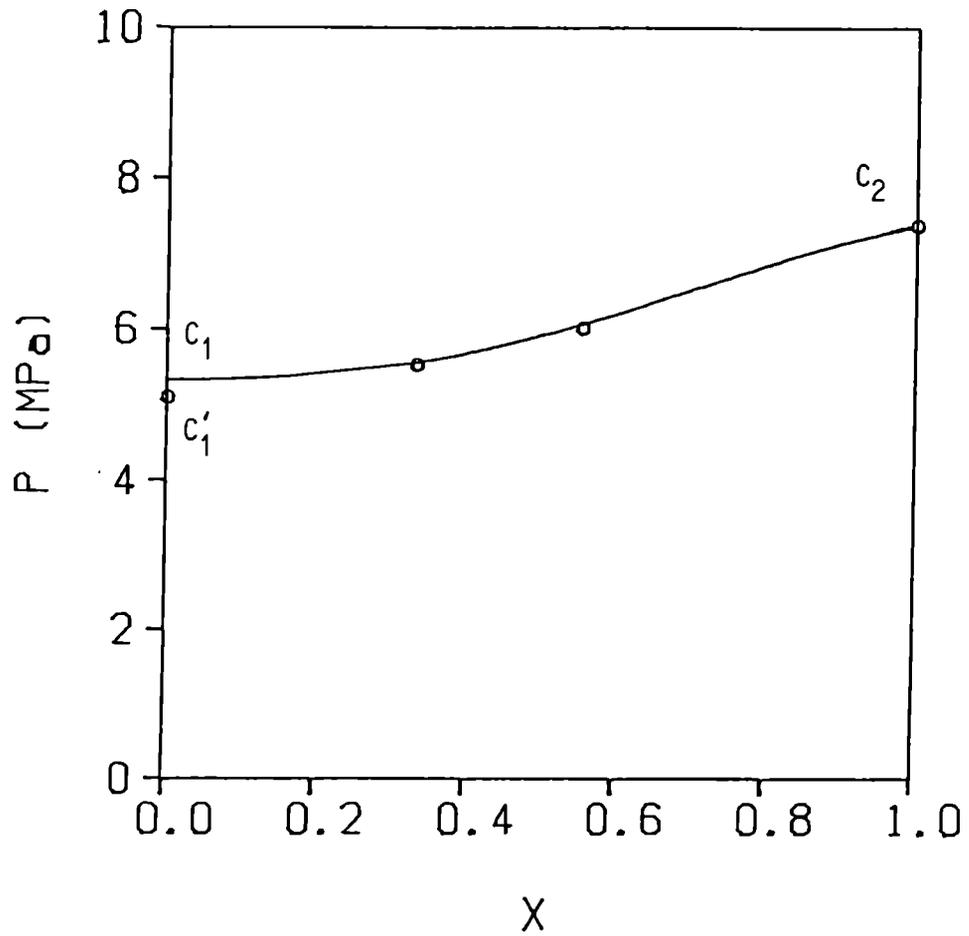


FIGURA 25. Sistema $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_4$; proyección p-x. C_1 y C'_1 son respectivamente los puntos críticos teórico y experimental del C_2H_4 ; C_2 es el punto crítico del CO_2 . —, curva teórica; o, puntos experimentales²⁵.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

El propósito de esta Tesis es interpretar las propiedades críticas de mezclas binarias en términos de las fuerzas actuantes entre las moléculas componentes del sistema. Para obtener esas propiedades críticas se utilizó la teoría de perturbaciones, desarrollada en el marco de la Mecánica Estadística y de la Termodinámica, y se consideró la naturaleza de las fuerzas intermoleculares determinada por un modelo de esferas duras como sistema de referencia perturbado por interacciones cuadrupolar y de Lennard-Jones y permitiendo, además, la polarizabilidad de las moléculas.

De todas las teorías estadísticas usadas para describir las propiedades de equilibrio de los fluidos, la teoría de perturbaciones ha probado ser la mejor y es una creencia generalizada que las fallas en la descripción de esas propiedades no son debidas a la teoría sino al uso de modelos potenciales inapropiados o incompletos, en el sentido de no tener en cuenta todas las interacciones presentes en el sistema real que se estudia.

El modelo estudiado facilita el cálculo de las propiedades críticas de la mezcla debido a que se conoce perfectamente el comportamiento del sistema de esferas duras, con lo cual se obtienen expresiones analíticas de la energía libre del sistema

de referencia (ec. 2.53) y de las integrales provenientes de los distintos términos perturbativos (ecuaciones 2.51 y 3.7); esto no ocurre cuando se toma al potencial de Lennard-Jones como el representante de la interacción del sistema de referencia (como ejemplo ver referencia 22), dado que la función de distribución radial, además de depender de la densidad, depende también de la temperatura.

Una contribución del trabajo realizado es la que hace al conocimiento de la influencia de los potenciales intermoleculares en las propiedades termodinámicas de los fluidos. El modelo de esferas duras y cuadrupolos, aunque funciona cualitativamente, reproduce parámetros moleculares demasiado grandes cuando se compara con el experimento. La inclusión de la interacción de Lennard-Jones como una parte del potencial perturbativo soluciona esa dificultad, como se puede ver de los resultados del capítulo anterior, lo cual muestra la necesidad de tener en cuenta en un modelo intermolecular el tipo de interacciones representadas por el potencial de Lennard-Jones.

De los cálculos realizados con el modelo de esferas duras y cuadrupolos, resultados estos representados en las figuras 6 a 13, se puede concluir que este modelo representa los tipos I, II, III y V de equilibrio de fases descritos en el párrafo IV.1; el tipo IV también podría ser descrito por este modelo pero para ello habría que poder predecir la formación de la fase sólida de la mezcla, lo cual no puede hacerse con esta teoría. Con respecto al tipo VI, aunque R. L. Scott²⁷ dice que

este tipo de comportamiento es posible dado que el modelo tiene orden orientacional, el estudio realizado no pudo representarlo y el autor de esta Tesis cree que no es posible describir este tipo de comportamiento dado que todos los sistemas conocidos de tipo VI involucran la llamada interacción de puente de hidrógeno entre las componentes de la mezcla. Además, este modelo describe la inmiscibilidad gas-gas de segunda clase (figura 10), la cual parece ser una consecuencia directa de la interacción cuadrupolar dado que esta inmiscibilidad no se manifiesta en modelos de esferas duras con una componente dipolar^{10,32}.

Con la inclusión de la interacción de Lennard-Jones y la polarizabilidad en el modelo se obtienen resultados cualitativamente similares a los obtenidos con el modelo puramente cuadrupolar, los cuales se ajustan a los tipos de comportamiento mencionados anteriormente. Una característica adicional que surge al introducir la interacción de Lennard-Jones es la aparición de un mínimo en temperatura de la curva crítica que une los puntos críticos de las componentes puras, como ocurre para el caso de la mezcla $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$, representada en la figura 23; este tipo de curva crítica está asociada con la ocurrencia de azeotropía⁴², la cual eventualmente se puede calcular con esta teoría.

La descripción de las mezclas binarias reales tratadas en el capítulo IV, utilizando el modelo propuesto, es realmente notable dada la simplicidad del mismo y los parámetros moleculares obtenidos, mostrados en la tabla 4, concuerdan muy

bien con los parámetros experimentales y de Lennard-Jones; teoría y modelo prueban, además, funcionar en rangos altos y bajos de presión, como en el caso de los sistemas N_2 -He y N_2 - H_2 representados en las figuras 22 y 21 respectivamente. En los casos de las mezclas CO_2 - C_2H_6 y CO_2 - C_2H_4 , donde las componentes tienen propiedades críticas comparables en magnitud y los rangos de variación en presión y temperatura de las curvas críticas son pequeños, los resultados logrados son excelentes.

Finalmente, como conclusión, puede decirse que la teoría de perturbaciones utilizada junto con el modelo de interacción propuesto dan una descripción adecuada del comportamiento crítico en mezclas binarias y representan en una forma aceptable las mezclas cuadrupolares reales que se estudiaron, pudiendo extrapolar estos resultados y suponer que representará también cualquier otra mezcla binaria cuadrupolar que no se aparte demasiado de las características de los sistemas tratados.

Las posibilidades de trabajo futuro son varias; una de esas posibilidades es la inclusión en el modelo de diámetros distintos para cada componente de la mezcla con lo cual la teoría se complica pues los límites de la integral de tres cuerpos definida en el capítulo II (ec. 2.50) dependen de la relación de los diámetros, debiendo entonces calcular esa integral para cada relación particular. Otra posibilidad es incluir perturbaciones cuánticas, como se dijo en el capítulo IV, para las mezclas que contienen H_2 y He. También se ha de incluir en el modelo la interacción dipolar, ya estudiada por

Scalise y colaboradores³² en un modelo de esferas duras como sistema de referencia; con este tipo de interacción, aunque el cálculo se hace más complicado pues aparecen términos cruzados dipolo-cuadrupolo, el espectro de sistemas reales a estudiar es mucho más extenso que los sistemas cuadrupolares puros.

Otra posibilidad futura es el estudio de mezclas de tres componentes donde los diagramas de fase son mucho más complicados que los mostrados para mezclas binarias.

Actualmente, se está trabajando en la descripción de los equilibrios de fases presentes en mezclas binarias, incluyendo los sistemas que presentan azeotropía.

Fauzeqicec

BIBLIOGRAFIA

1. Zwanzig R. W., J. Chem. Phys. 22, 1420 (1954).
2. Frisch H. L., Katz J. L., Praestgaard E. and Lebowitz J. L., J. Phys. Chem. 70, 2016 (1966).
3. Stell G., Rasaiah J. C. and Narang H., Mol. Phys. 23, 393 (1972).
4. Stell G., Rasaiah J. C. and Narang H., Mol. Phys. 27, 1393 (1974).
5. Pople J. A., Proc. Royal Soc. A221, 498 (1954).
6. Zwanzig R. W., J. Chem. Phys. 23, 1915 (1955).
7. Thiele E., J. Chem. Phys. 39, 474 (1963).
8. Wertheim M. S., Phys. Rev. Letters 10, 321 (1963).
9. Ree F. H. and Hoover W. G., J. Chem. Phys. 40, 939 (1964); 46, 4181 (1967).
10. Carnahan N. F. and Starling K. E., J. Chem. Phys. 51, 635 (1969).
11. Verlet L. and Weis J. J., Phys. Rev. A 5, 939 (1972).
12. Verlet L. and Weis J. J., Mol. Phys. 28, 665 (1974).
13. McDonald I. R., J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 1225 (1974).
14. Rushbrooke G. S., Stell G. and Hoyer J. S., Mol. Phys. 26, 1199 (1973).
15. Melnyk T. W. and Smith W. R., Chem. Phys. Letters 28, 213 (1974).
16. Twu C. H., Gubbins K. E. and Gray C. G., Mol. Phys. 29, 713 (1975).

17. Chambers M. V. and McDonald I. R., Mol. Phys. 29, 1053 (1975).
18. Flytzani-Stephanopoulos M., Gubbins K. E. and Gray C. G., Mol. Phys. 30, 1649 (1975).
19. Rasaiah J. C., Larsen B. and Stell G., J. Chem. Phys. 63, 722 (1975).
20. Patey G. N. and Valleau J. P., Chem. Phys. Letters 42, 407 (1976).
21. Patey G. N. and Valleau J. P., J. Chem. Phys. 64, 170 (1976).
22. Twu C. H., Gubbins K. E. and Gray C. G., J. Chem. Phys. 64, 5186 (1976).
23. Larsen B., Rasaiah J. C. and Stell G., Mol. Phys. 33, 987 (1977).
24. Gubbins K. E. and Twu C. H., Chem. Eng. Science 33, 863 (1978).
25. Twu C. H. and Gubbins K. E., Chem. Eng. Science 33, 879 (1978).
26. Vesely F. J., Chem. Phys. Letters 56, 390 (1978).
27. Shukla K. P., Singh S. and Singh Y., J. Chem. Phys. 70, 3086 (1979).
28. Sevcik M. and Boublik T., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 44, 3541 (1979).
29. Shukla K. P. and Singh Y., J. Chem Phys. 72, 2719 (1980).
30. Winkelmann J., Fluid Phase Equilibria 7, 207 (1981).
31. Carnie S. L., Chan D. Y. C. and Walker G. R., Chem. Phys. Letters 79, 588 (1981).

32. Scalise O. H., Rodriguez A. E. and Vericat F., Chem. Phys. Letters 100, 378 (1983).
33. Scalise O. H., Zarragoicoechea G. J., Rodriguez A. E. and Gianotti R. D., enviado para su publicación a Chemical Physics Letters.
34. Hansen J. P. and McDonald I. R., Theory of Simple Liquids (Academic Press, London, 1976).
35. McQuarrie D. A., Statistical Mechanics (Harper & Row, New York, 1976).
36. Byers Brown W., Phil. Trans. Royal Soc. London A250, 175 (1957).
37. London F., Z. Phys. Chem. (B) 11, 222 (1930).
38. Kielich S., Specialist Periodical Reports Chem. Soc.. Dielectric and Related Molecular Processes, vol. 1 (London, 1972).
39. Barker J. A. and Henderson D., J. Chem. Phys. 47, 2856 (1967).
40. Barker J. A. and Henderson D., Rev. Mod. Phys. 48, 587 (1976).
41. Weeks J. D., Chandler D. and Andersen H. C., J. Chem. Phys. 54, 5237 (1971).
42. Rowlinson J. S. and Swinton F. L., Liquids and Liquid Mixtures (Butterworths, London, 1982).
43. Barker J. A., Henderson D. and Smith W. R., Mol. Phys. 17, 579 (1969).
44. Wood W. W., Physics of Simple Liquids, edit. por H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson y A. S. Rushbrooke (Interscience, New York, 1968) pag. 115.

45. Kirkwood J. G., J. Chem. Phys. 3, 300 (1935).
46. Carnahan B., Luther H. A. and Wilkes J. O., Applied Numerical Methods (Wiley, New York, 1969).
47. Perram J. W., Mol. Phys. 30, 1505 (1975).
48. Scott R. L. and van Konynenburg P. H., Discuss. Faraday Soc. 49, 87 (1970).
49. van Konynenburg P. H. and Scott R. L., Phil. Trans. Royal Soc. London A298, 495 (1980).
50. Schouten J. A., Deerenberg A. and Trappeniers N. J., Physica 81A, 151 (1975).
51. Wichterle I. and Kobayashi R., J. Chem. Eng. Data 17, 9 (1972).
52. Muirbrook N. K. and Prausnitz J. M., A. I. Ch. E. Jl. 11, 1092 (1965).
53. Schneider G. M., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 70, 10 (1966).
54. Reamer H. H. and Sage B. H., J. Chem. Eng. Data 8, 508 (1963).
55. Ma Y. H. and Kohn J. P., J. Chem. Eng. Data 9, 3 (1964).
56. Tsiklis D. S. and Rott L. A., Russian Chem. Reviews 36, 351 (1967).
57. Kamerlingh Onnes H. and Keesom W. H., Commun. phys. Lab. Univ. Leiden, No. 96a, 96b, 96c (1906); Suppl. No. 15, 16 (1907).
58. Davenport A. J., Rowlinson J. S. and Saville G., Trans. Faraday Soc. 62, 322 (1966).
59. Davenport A. J. and Rowlinson J. S., Trans. Faraday Soc. 59, 78 (1963).
60. Kuenen J. P. and Robson W. G., Phil. Mag. 48, 180 (1899).

61. Stogryn D. E. and Stogryn A. P., Mol. Phys. 11, 371 (1966).
62. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F. and Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids (Wiley, New York, 1954, second printing 1964).
63. Streett W. B. and Calado J. C. G., J. Chem. Thermod. 10, 1089 (1978).
64. Clancy P. and Gubbins K. E., Mol. Phys. 44, 581 (1981).
65. Streett W. B. and Erickson A. L., Phys. Earth Planet. Interiors 5, 357 (1972).
66. Kuenen J. P., Z. phys. Chem. 24, 667 (1897).
Khazanova N. E. and Lesnevskaya L. S., Zh. fiz. Khim. 41, 2373 (1967).
67. Scott R. L. en General Discussion, Faraday Disc. Chem. Soc. 66, 165 (1978). Structure and Motion in Molecular Liquids.