

69

2 ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE  
EN FLUIDOS DE LENNARD - JONES**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**F I S I C O**  
P R E S E N T A :

**RAMON ANTONIO VILLAVERDE MARTINEZ**

MEXICO, D. F.

1991

**FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE.

Capítulo 1. INTRODUCCION .....	5
Capítulo 2. TEORIA CINETICA.....	9
La Teoría Cinética de los Fluidos en el límite diluido.	9
Leyes de Conservación.....	14
Teorema H.....	16
Método de <i>Chapman-Enskog</i> .....	17
Ecuaciones de transporte.....	19
Capítulo 3. TEORIA REVISADA DE ENSKOG.....	21
Vectores de flujo.....	23
La Ecuación de Cambio.....	25
Solución a la ecuación de <i>Enskog</i> .....	26
Coeficientes de transporte.....	28
Capítulo 4. TEORIA DE PERTURBACIONES Y EL METODO VARIACIONAL APLICADOS A LIQUIDOS.....	32
Generalidades de la Teoría de perturbación.....	32
Métodos de Teoría de perturbación.....	35
Método Variacional de <i>Rasalah-Stell</i> .....	42
Capítulo 5. FORMALISMO DE LA FUNCION DE CORRELACION TEMPORAL.....	43
Función de Correlación temporal.....	43
Teoría de respuesta lineal.....	46
Coeficientes de transporte.....	50
Capítulo 6. DINAMICA MOLECULAR.....	55
INTRODUCCIÓN.....	55
Características generales de <i>Dinámica Molecular</i> .....	56
Promedios en el tiempo y en ensambles (ergodicidad).....	56
Ecuaciones de Movimiento.....	57
Algoritmos de <i>Dinámica Molecular</i> .....	58
Expresiones para las propiedades de equilibrio.....	59
Cálculo de propiedades de transporte.....	61
Técnicas de simulación.....	62
Condiciones periódicas de frontera.....	63
Convención del corte esférico.....	64
Capítulo 7. RESULTADOS Y DISCUSION.....	66
Resultados.....	71

Discusión.....	80
Capítulo 8. CONCLUSIONES.....	88
Bibliografía.....	89

NOTA: Las referencias bibliográficas, citadas a lo largo del texto, son señaladas por medio de:

[ # ]

y los capítulos de la forma siguiente:

{ # }.

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

La gran utilidad que tienen los coeficientes de transporte, tanto en la industria como en la ciencia, hacen necesario su conocimiento en todo estado termodinámico. Debido a que la evaluación de los coeficientes a través de técnicas experimentales no es del todo práctica, se hace necesario el desarrollar técnicas alternativas para su evaluación.

Uno de los métodos más utilizados en ingeniería, es el de ajustar curvas a datos experimentales, sin embargo este método tiene la desventaja, de que sólo es válido o aplicable en ciertos intervalos de presión y temperatura reducidos. Otro método fue el desarrollado por Hanley y Ely [1], [2] basados en la teoría de estados correspondientes. Para la utilización de este método, es necesario el tener una gran cantidad de información termodinámica puesto que es indispensable el poseer una ecuación de estado, al igual que una ecuación para el coeficiente de transporte, del sistema de referencia.

Otros métodos involucran los resultados de la teoría cinética de un gas de esferas duras denso. Entre tales métodos se encuentra la teoría modificada de *Enskog* [3], [4]. La cual es una modificación ad hoc de la teoría de *Enskog*, con el objeto de incluir la parte atractiva del potencial intermolecular.

Además de la teoría modificada de *Enskog*, existe otra opción para calcular los coeficientes de transporte, la cual se basa en la teoría revisada de *Enskog* [5]. La base de este método es la siguiente. Se sabe que las propiedades de los fluidos densos dependen fuertemente de la parte repulsiva del potencial [6]. Es entonces de esperar, que si modelamos a un fluido real por uno de esferas duras, con un diámetro adecuado (diámetro efectivo), se pueden obtener resultados buenos por así llamarlos, en la evaluación de diversas cantidades termodinámicas, así como los coeficientes de transporte.

Uno de los potenciales intermoleculares que modela cualitativamente a un fluido real es el potencial de Lennard-Jones. Es de esperarse que las propiedades de transporte de un fluido que interactúa a través de un potencial de Lennard-Jones se asemejen a las de un fluido simple como serian los gases nobles o los hidrocarburos de bajo peso molecular. El fluido de Lennard-Jones ha sido estudiado por varios autores, la mayoría de ellos muy recientemente, con el fin de obtener propiedades de transporte empleando *Dinámica Molecular*.

El propósito de este trabajo es mostrar como un fluido de esferas duras con un diámetro efectivo, es decir dependiente del estado termodinámico del sistema, puede estimar las propiedades de transporte de un fluido de Lennard Jones.

Este propósito se logra a través de una comparación de los coeficientes de transporte (viscosidad cortante, viscosidad volumétrica y conductividad térmica), con diversos "experimentos" realizados por computadora utilizando la técnica conocida como *Dinámica Molecular*. En la cual se realizan simulaciones empleando un potencial de Lennard-Jones.

Para la comparación se emplea la teoría revisada de *Enskog* [4], asignándoles a las expresiones de los coeficientes de transporte un diámetro efectivo obtenido a través de varios esquemas provenientes de teoría de perturbación [7]-[10] y variacional [11] aplicadas a líquidos.

Es de importancia mencionar que la teoría revisada de *Enskog* de esferas duras, no toma en cuenta la correlación de velocidades de las partículas del fluido. A fin de tomar en cuenta este efecto, *Dymond* [12] comparó los resultados obtenidos por *Dinámica Molecular* con los obtenidos a través de la teoría cinética aplicados a esferas duras. De esta manera es posible conocer la influencia de la correlación en las velocidades en los diferentes coeficientes de transporte. Dicha corrección consiste en multiplicar por ciertos factores de la densidad reducida [7], a las expresiones de *Enskog*.

Los objetivos y propósitos perseguidos por los capítulos restantes del presente trabajo, pueden sintetizarse de la siguiente manera:

Capítulo 2: Se mencionan los aspectos más importantes de la teoría cinética, tal como la ecuación de transporte de *Boltzmann*, la

cual permite la obtención de las ecuaciones de conservación, la ecuación de continuidad, momentum y energía. Además se mencionan brevemente algunas consecuencias de la ecuación de Boltzmann, como lo es el teorema H, el cual dice que todos los procesos irreversibles en el tiempo evolucionan hacia el equilibrio en ausencia de fuerzas externas. También se mencionan los métodos que son empleados para resolver la ecuación de Boltzmann (método de Chapman-Enskog). Estos permiten encontrar expresiones para los coeficientes de transporte en términos de cantidades como la temperatura, masa, y de la integral de colisión, que a su vez resulta ser función del potencial intermolecular.

Capítulo 3: En este capítulo se habla de la ecuación de Enskog, la cual es una modificación a la ecuación de Boltzmann, en donde se considera la existencia de una correlación espacial en la función de distribución. La ecuación de Enskog al igual que la ecuación de Boltzmann, permite obtener expresiones para los coeficientes de transporte.

Capítulo 4: En este capítulo se mencionan y describen los distintos métodos de la teoría de perturbación en líquidos, así como el método variacional, con el objeto de determinar el diámetro efectivo de la esfera dura.

Capítulo 5: En este capítulo, se desarrolla el tema de las funciones de correlación temporal, las cuales, permiten entender las fórmulas de Green-Kubo para los coeficientes de transporte; éstos son expresados en términos de integrales de flujos. Este capítulo resulta ser una introducción a lo que es la base de Dinámica Molecular.

Capítulo 6: En este capítulo se mencionan los aspectos que se consideran más importantes de Dinámica Molecular, que consiste en resolver las ecuaciones de movimiento de un sistema de cientos de partículas. Con ciertas condiciones y configuración inicial, y haciendo uso de las fórmulas de Green-Kubo, se determinan los coeficientes de transporte del sistema a distintas densidades y temperaturas. En esto se basa la técnica de lo que resulta ser nuestra fuente de datos "experimentales".

Capítulo 7: En este capítulo, se mencionan los resultados obtenidos sobre los coeficientes de transporte (viscosidad cortante, viscosidad volumétrica, y conductividad térmica), a distintos

estados de densidad y temperatura reducidas (para reducir la densidad y la temperatura se utilizan los parámetros del potencial de Lennard-Jones), empleando la teoría de *Enskog* con la asignación de un diámetro efectivo, además de emplear la corrección de *Dymond*. Amén de una discusión para evaluar cual es el mejor criterio que predice propiedades de transporte.

Capítulo 8: En este capítulo, se mencionan las conclusiones y objetivos alcanzados en este trabajo.



## CAPITULO 2

### TEORIA CINETICA DE LOS FLUIDOS

El objetivo del presente capítulo, consiste en explicar las propiedades fuera de equilibrio de los fluidos, en términos de las propiedades microscópicas de los fluidos, así como de las fuerzas entre las partículas.

En el marco del desarrollo histórico de la teoría cinética de gases, es necesario mencionar los trabajos de *D. Bernoulli* (1700-1782) y *R. Clausius* (1822-1888), los cuales resultaron ser la base fundamental de la teoría cinética. En tanto que los trabajos de *J.C Maxwell* (1831-1879) y *L Boltzmann* (1844-1906), marcan el inicio de las ideas que estructuran a la teoría cinética moderna. En este contexto, la función de distribución de una partícula, juega el papel más importante al ser la portadora de la información estadística necesaria para la evaluación de las propiedades macroscópicas del sistema [13]. La ecuación de *Boltzmann* propuesta por el autor en 1872, plantea la razón de cambio para la función de distribución de un sistema compuesto por partículas puntuales en el régimen diluido. A continuación se mencionan los puntos más importantes para su deducción.

#### LA TEORIA CINETICA DE LOS FLUIDOS EN EL LIMITE DILUIDO.

##### A) Ecuación de Boltzmann

Derivación clásica . Fluido puro. Gas monoatómico.

Para la derivación de la ecuación de Boltzmann es necesario hacer las siguientes consideraciones [14]:

i) El gas está lo suficientemente diluido como para solo considerar choques de dos partículas.

ii) Puede prescindirse de cualquier influencia posible de la fuerza externa  $\vec{F}$  sobre el valor de la sección eficaz de colisión.

iii) La función de distribución  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$  la cual es el resultado de un promedio sobre un ensamble, no varía apreciablemente durante un intervalo de tiempo del orden de la duración de una colisión molecular, ni tampoco varía en una distancia del orden del radio de acción de las fuerzas intermoleculares.

iv) Cuando se considera una colisión entre dos moléculas se pueden despreciar las posibles correlaciones entre sus velocidades iniciales antes del choque.

v) Las colisiones son completas, es decir, las interacciones entre las moléculas son de corto alcance.

vi) No se toman en cuenta los efectos de las paredes.

La ecuación de Boltzmann describe el desarrollo en el tiempo de la función de distribución de una partícula,  $f(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t)$  donde ésta se define como

$$f(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t) d\bar{r}_1 d\bar{v}_1 \quad (1)$$

que es el número promedio de partículas que se encuentran, al tiempo  $t$ , dentro de un elemento de volumen  $d\bar{r}_1$  alrededor del punto  $\bar{r}_1$  y tienen una velocidad entre  $\bar{v}_1$  y  $\bar{v}_1 + d\bar{v}_1$ . El elemento de volumen  $d\bar{r}_1 d\bar{v}_1$  es tomado de tal manera que las propiedades macroscópicas del fluido no varíen apreciablemente en este elemento, sin embargo debe contener un gran número de partículas, sobre el cual tenga sentido realizar un promedio estadístico.

El principal interés de describir el comportamiento en el tiempo de la función de distribución  $f(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t)$ , es debido al hecho de que las propiedades macroscópicas de un fluido pueden ser obtenidas o calculadas a partir de ella [15].

Para la deducción de la ecuación de Boltzmann, no se toman en cuenta los efectos que aparecen debido a las paredes del recipiente, ya que solo son de interés las propiedades de bulto del fluido. Este problema se discute en la [16].

Considérese la situación de un gas sujeto a una fuerza externa  $m\bar{F}$ , siendo  $m$  la masa de las partículas y  $\bar{F}$  la fuerza por unidad de masa. Esta fuerza puede ser función de la posición y del tiempo, es decir  $\bar{F} = \bar{F}(\bar{r}, t)$ , no así de la velocidad [20]. Cuando ha transcurrido un tiempo  $\Delta t$ , la velocidad de cualquier partícula que no haya chocado con alguna otra cambia de  $\bar{v}_1$  a  $\bar{v}_1 + \bar{F} \Delta t$  y su posición cambia de  $\bar{r}_1$  a  $\bar{r}_1 + \bar{v}_1 \Delta t$ . Si en un principio se tenían  $f(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t) d\bar{r}_1 d\bar{v}_1$  partículas, después de un intervalo  $\Delta t$ , las mismas partículas ocuparán el volumen  $d\bar{r}_1 d\bar{v}_1$  alrededor del punto  $(\bar{r}_1 + \bar{v}_1 \Delta t, \bar{v}_1 + \bar{F} \Delta t)$ . Estas serán ahora

$$f(\bar{r}_1 + \bar{v}_1 \Delta t, \bar{v}_1 + \bar{F} \Delta t, t + \Delta t) d\bar{r}_1 d\bar{v}_1 \quad (2)$$

Sin embargo el número de partículas en el segundo caso no es en general el mismo que en el primero. Esto es debido a los choques que existen entre partículas. Tales choques ocasionan que algunas de las partículas originales cambien su trayectoria, saliendo en ocasiones de la región de interés. Por la misma causa, nuevas partículas alcanzarán la región considerada. Este cambio debe ser proporcional a  $d\bar{F}_1 d\bar{v}_1 \Delta t$  y está representado por  $\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{col}$ , de aquí:

$$\left[ f(\bar{F}_1 + \bar{v}_1 \Delta t, \bar{v}_1 + \bar{F} \Delta t, t + \Delta t) - f(\bar{F}_1, \bar{v}_1, t) \right] d\bar{F}_1 d\bar{v}_1 = \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{col} d\bar{F}_1 d\bar{v}_1 \Delta t \quad (3)$$

Dividiendo por  $\Delta t$  y haciendola tender a cero, se obtiene

$$\partial f = \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{col} \quad (4)$$

donde 
$$\partial f = \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_1} + \bar{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}_1} \quad (5)$$

Como primer postulado, se considera que el término de colisión (ecuación (3)) puede escribirse como [18]:

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{col} d\bar{F}_1 d\bar{v}_1 \Delta t = \left[ \Gamma_+ - \Gamma_- \right] d\bar{F}_1 d\bar{v}_1 \Delta t \quad (6)$$

donde  $\Gamma_+ d\bar{F}_1 d\bar{v}_1 \Delta t$  representa el número esperado de colisiones que ocurren durante el intervalo  $\Delta t$ , en el cual una partícula que se encuentra en los intervalos  $(\bar{F}_1, \bar{F}_1 + d\bar{F}_1)$  y  $(\bar{v}_1, \bar{v}_1 + d\bar{v}_1)$  cambia su velocidad a cualquier otra  $\bar{v}_2$ ; y  $\Gamma_- d\bar{F}_1 d\bar{v}_1 \Delta t$  representa el número de choques donde la velocidad final de la partícula está entre  $\bar{v}_1$  y  $\bar{v}_1 + d\bar{v}_1$ . Para la evaluación de estos dos términos, es necesario conocer la mecánica de las colisiones. Debido al régimen que se estudia, el diluido, solo aquellas en que intervienen dos partículas nos interesan. En este régimen la colisión de más de dos partículas es muy improbable y por tanto, poco importantes.

Considerando que las partículas interactúan a través de un potencial esféricamente simétrico, las fuerzas entre ellas serán de tipo central. Además, se tomará en consideración la hipótesis II), la cual menciona que se puede prescindir de cualquier influencia posible de la fuerza externa  $F$ , sobre el valor de la sección eficaz

de colisión. Bajo estas consideraciones, sea  $m$  la masa de cada una de las partículas que chocan, estas se acercan con velocidades  $\vec{v}_1$  y  $\vec{v}_2$ , y se alejan después del choque con velocidades  $\vec{v}'_1$  y  $\vec{v}'_2$ . Para facilitar la descripción, se elige a la primera partícula como el origen. Así, las velocidades relativas son

$$\vec{g} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 \quad (7)$$

antes del choque, y

$$\vec{g}' = \vec{v}'_2 - \vec{v}'_1 \quad (8)$$

después del choque. De las ecuaciones de conservación (momentum y energía) se obtiene

$$|\vec{g}| = |\vec{g}'| \quad (9)$$

De esto se concluye que la trayectoria de la partícula 2 después de la colisión se encontrará especificada al indicar los valores de  $\vec{g}$  y de los ángulos  $\chi$  y  $c$  los que son ilustrados en la figura 1.

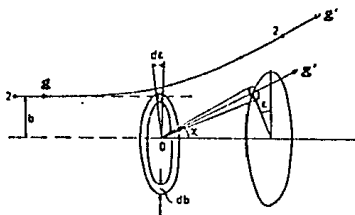


Figura 1. Geometría de una colisión binaria. La partícula que colisiona tiene una velocidad inicial  $\vec{g}$  y su velocidad final es  $\vec{g}'$ . El ángulo  $\chi$  es el ángulo de dispersión y  $c$  es el ángulo azimutal.  $b$  es el parámetro de impacto.

Para el caso de un gas, lo que se tiene es un flujo de partículas del tipo 2 con velocidad  $\vec{g}$ . De estas se considera solo aquellas que tengan un parámetro de impacto con un valor entre  $b$  y  $b + db$ , y cuyo ángulo azimutal se encuentre entre un valor de  $c$  y  $c + dc$ . Las partículas que pueden chocar con la partícula 1 en el tiempo  $\Delta t$  (el cual es mayor que el tiempo de duración de una colisión), se encontrarán en un cilindro, llamado cilindro de

colisión, cuya base es  $b$  db dc y su generatriz es  $|\bar{g}| \Delta t$ , de tal manera que su volumen total está dado por  $|\bar{g}| b$  db dc  $\Delta t$ .

El número total de partículas que intervienen en las colisiones fue calculada por primera vez por Boltzmann haciendo la suposición de que el número de pares de partículas en el elemento  $d\bar{v}_1 d\bar{v}_2$ , con velocidades en los intervalos de velocidad  $(\bar{v}_1, \bar{v}_1 + d\bar{v}_1)$  y  $(\bar{v}_2, \bar{v}_2 + d\bar{v}_2)$ , las cuales intervienen en la colisión está dada por

$$f(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t) d\bar{r}_1 d\bar{v}_1 f(\bar{r}_1, \bar{v}_2, t) d\bar{r}_1 d\bar{v}_2 \quad (10)$$

Esta es conocida como la hipótesis del *caos molecular*. Con esta suposición, el número de pares que se encuentran dentro del cilindro de colisión está dado por

$$f(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t) f(\bar{r}_1, \bar{v}_2, t) |\bar{g}| b$$
 db dc  $d\bar{v}_1 d\bar{v}_2 d\bar{r} \Delta t \quad (11)$

De lo anterior, el número de partículas que salen de la región de interés, debido a las colisiones, se obtiene al integrar sobre todas las posibilidades de  $\bar{v}_2$ , b y c. Así se obtiene

$$\Gamma_- = \int d\bar{v}_2 \int dc \int db |\bar{g}| b f(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t) f(\bar{r}_1, \bar{v}_2, t) \quad (12)$$

Para las partículas ganadas por colisión, es necesario considerar otro proceso, conocido como colisión de restitución. En él, la partícula a colisionar tiene velocidad inicial  $\bar{g}'$  y su velocidad final deberá ser  $\bar{g}$ . Después de varios pasos análogos a los utilizados en el cálculo de  $\Gamma_-$ , se encuentra que

$$\Gamma_+ = \int d\bar{v}_2 \int dc \int db |\bar{g}| b f(\bar{r}_1, \bar{v}_1', t) f(\bar{r}_1, \bar{v}_2', t) \quad (13)$$

Al combinar los resultados anteriores, se obtiene la ecuación integrodiferencial de Boltzmann

$$Df = \int d\bar{v}_2 \int dc \int db |\bar{g}| b \left[ f'_1 f'_2 - f_1 f_2 \right] \quad (14)$$

donde

$$f_1 = f(\bar{r}_1, \bar{v}_1, t) \quad , \quad f_2 = f(\bar{r}_1, \bar{v}_2, t) \quad ,$$

$$f'_1 = f(\bar{r}_1, \bar{v}'_1, t) \quad , \quad f'_2 = f(\bar{r}_1, \bar{v}'_2, t) \quad .$$

La ecuación de Boltzmann puede ser escrita como

$$Df = J(f_1, f_2) \quad , \quad (15)$$

donde el término de la derecha es conocido como el operador de colisión.

### LEYES DE CONSERVACION

Para investigar fenómenos fuera de equilibrio, es necesario resolver la ecuación de transporte de Boltzmann, con algunas condiciones iniciales, para obtener la función de distribución como una función del tiempo. Algunas propiedades de la ecuación de Boltzmann pueden ser obtenidas a partir del hecho de que en una colisión molecular, existen cantidades dinámicas conservadas.

Definiendo a  $\psi(\vec{r}, \vec{v})$  como alguna cantidad asociada a una molécula con velocidad  $v$  localizada en  $r$ , tal que en alguna colisión  $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \rightarrow (\vec{v}'_1, \vec{v}'_2)$  ocurrida en  $r$ , se obtiene [15]

$$\psi_1 + \psi_2 = \psi'_1 + \psi'_2 \quad (16)$$

donde  $\psi_1 = \psi(\vec{r}_1, \vec{v}_1)$ , etc. Son alguna propiedad conservada. De estos resultados se deduce el teorema de conservación.

El teorema de conservación de la ecuación de transporte de Boltzmann, se obtiene multiplicando ambos lados de la ecuación la ecuación (5) por  $\psi$  e integrando sobre  $\vec{v}$ . El término de colisión desaparece, utilizando la expresión

$$\int d\vec{v} \psi(\vec{r}, \vec{v}) \left[ \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{col} = 0 \quad (17)$$

resultado de la ecuación (16), obteniéndose la expresión

$$\int d\vec{v} \psi(\vec{r}, \vec{v}) \left[ \frac{\partial}{\partial t} + v_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + F_1 \frac{\partial}{\partial v_1} \right] f(\vec{r}, \vec{v}, t) = 0 \quad (18)$$

utilizando la convención de que los índices repetidos se suman. La expresión anterior se puede escribir de la siguiente manera

$$\begin{aligned} & \partial/\partial t \int d\vec{v} \psi f + \partial/\partial x_1 \int d\vec{v} \psi v_1 f - \int d\vec{v} (\partial\psi/\partial x_1) v_1 f + \\ & (1/m) \int d\vec{v} \partial(\psi F_1 f) / \partial v_1 - (1/m) \int d\vec{v} \partial\psi / \partial v_1 F_1 f - \\ & (1/m) \int d\vec{v} \psi \partial F_1 / \partial v_1 f = 0 \quad (19) \end{aligned}$$

El cuarto término desaparece, suponiendo que  $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ , se hace cero cuando  $|v| \rightarrow \infty$ .

El valor promedio de  $\langle A \rangle$  se define como

$$\langle A \rangle = \frac{\int [ d\vec{v} A f ]}{\int [ d\vec{v} f ]} = \frac{1}{n} \int d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (20)$$

donde  $n = n(\vec{r}, t) = \int d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ . En términos de estas definiciones la ecuación (19) puede ser escrita como

$$\frac{\partial \langle n\psi \rangle}{\partial t} + \frac{\partial \langle n v_1 \psi \rangle}{\partial x_1} - n \langle v_1 \frac{\partial \psi}{\partial x_1} \rangle - (n/m) \langle F_1 \frac{\partial \psi}{\partial v_1} \rangle - (n/m) \langle \frac{\partial F_1}{\partial v_1} \psi \rangle = 0 \quad (21)$$

donde  $\psi$  es alguna cantidad conservada. Para el caso de fuerzas externas independientes de la velocidad, el último término de la ecuación (21) es nulo.

Para moléculas simples, existen propiedades conservadas independientes, tales como la masa, el momentum lineal, momentum angular, y la energía. A partir de esto se obtienen tres teoremas de conservación independientes :

- 1)  $\psi = m$  (masa)
- 2)  $\psi = m v_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) (momentum lineal)
- 3)  $\psi = (m/2) |\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t)|^2$  (energía cinética) ,

donde  $\vec{u}(\vec{r}, t) = \langle \vec{v} \rangle$  es la velocidad promedio.

Para  $\psi = m$  de la ecuación (19) se obtiene

$$\partial(mn)/\partial t + \partial \langle m n v_1 \rangle / \partial x_1 = 0 \quad (22)$$

Introduciendo la densidad de masa como  $\rho = m n(\vec{r}, t)$ , se obtiene de la ecuación (22) la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (23)$$

Haciendo  $\psi = m v_i$  se obtiene (bajo un procedimiento muy parecido al anterior)

$$\rho \left[ \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right] = \frac{\rho F_i}{m} - \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} \quad (24)$$

donde  $P_{ij} = \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle$ , el cual es llamado el tensor de la presión.

Por último, haciendo  $\psi = (m/2) |\vec{v} - \vec{u}|^2$  se obtiene

$$\rho \left[ \frac{\partial \theta}{\partial t} + u_j \frac{\partial \theta}{\partial x_j} \right] + \frac{2}{3} \frac{\partial q_1}{\partial x_1} = - \frac{2}{3} \Lambda_{ij} P_{ij} \quad (25)$$

donde  $\Lambda_{ij} = \frac{m}{2} \left[ \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right]$  son las componentes del tensor del gradiente de la velocidad,  $\theta = (m/3) \langle |\vec{v} - \vec{u}|^2 \rangle$  es la temperatura y  $q_1 = (mp/2) \langle (v_1 - u_1) |\vec{v} - \vec{u}|^2 \rangle$  es el vector de flujo de calor.

Es de interés señalar, que la conservación del momentum angular está relacionado con la simetría del tensor de la presión.

### TEOREMA H

Una importante consecuencia de la ecuación de Boltzmann es que existe una cantidad cuyo cambio en el tiempo siempre tiene el signo menos. La cantidad en cuestión es

$$H = \int f \ln f \, dv \quad ,$$

y la afirmación  $\partial H / \partial t < 0$  se obtiene del famoso teorema H, que Boltzmann dedujo haciendo gala de ingenio matemático. La importancia de este teorema consiste en que ninguna cantidad puramente mecánica tiene esta propiedad y, sin embargo, ella es necesaria en la descripción termodinámica donde ocurren cambios irreversibles. Como las leyes newtonianas que rigen el movimiento individual de las partículas son reversibles en el tiempo, al cambiar en ellas  $t$  por  $-t$  se obtiene un nuevo movimiento que también es físicamente posible. Debido a esto, si en la mecánica clásica se encuentra alguna cantidad cuyo cambio en el tiempo tiene un signo determinado, la situación donde esa cantidad cambia con el signo opuesto también se da en la naturaleza. Claramente esto no ocurre en el nivel macrocópico, en el cual hay cambios irreversibles sintetizados en la segunda ley de la termodinámica. El teorema H fue la primera muestra explícita de esa transición del mundo reversible de la mecánica a la irreversibilidad termodinámica. En las modestas palabras de su autor, el teorema H muestra una conexión, no del todo carente de interés, con el principio de la entropía.

El teorema H es una relación cuantitativa, que confirma que los procesos irreversibles en el tiempo y en ausencia de



fuerzas externas, evolucionan hacia el equilibrio.

Para mostrar que la cantidad en cuestión es una función monótonamente decreciente en el tiempo, supondremos que no existen fuerzas externas, que actúan sobre las partículas, además de que la función de distribución solo depende de las velocidades. Bajo estas hipótesis, la ecuación de Boltzmann puede escribirse como:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int d\vec{v}_2 \int dc \int db |\vec{g}| b \left[ f'_1 f'_2 - f_1 f_2 \right]$$

Se define a continuación una funcional de la forma [27]-[28]:

$$H(t) = \int f \ln f \, dv$$

Derivando esta ecuación con respecto a  $t$  y sustituyendo  $\partial f/\partial t$ , la ecuación puede reescribirse como:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int d\vec{v}_1 \int d\vec{v}_2 \int dc \int db |\vec{g}| b \left[ f'_1 f'_2 - f_1 f_2 \right] \ln \frac{f'_1 f'_2}{f_1 f_2}$$

El integrando resulta ser una cantidad positiva, excepto para  $f'_1 f'_2 = f_1 f_2$ , donde se anula la integral, por lo que se obtiene que

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

lo que nos dice que la funcional  $H(t)$  es una función monótonamente decreciente en el tiempo.

Cabe mencionar, que en el límite  $t \rightarrow \infty$  la funcional  $H$  tiende a un límite finito, que corresponde al estado en el cual  $dH/dt=0$ . Como consecuencia de este resultado se obtiene que:

$$\ln f'_1 + \ln f'_2 = \ln f_1 + \ln f_2$$

es decir,  $\ln f$  resulta ser un invariante colisional. Por lo que  $\ln f$ , debe ser una combinación lineal de los invariantes colisionales anteriormente señalados.

#### METODO DE CHAPMAN-ENSKOG.

La ecuación de Boltzmann, es una relación integrodiferencial no lineal para la función de distribución, que en general no puede ser resuelta analíticamente para un potencial intermolecular específico. El método de Chapman-Enskog permite realizar una aproximación a la

solución de esa ecuación bajo ciertas condiciones.

Los tipos de soluciones obtenidas por el método de Chapman-Enskog, son una clase muy especial de soluciones, llamadas soluciones normales, en la cual, la dependencia espacial y temporal de la función de distribución  $f(\bar{r}, \bar{v}, t)$ , aparece implícitamente a través de la densidad local, el flujo de velocidad y la temperatura. Estas soluciones describen la representación de un gas diluido en su estado de equilibrio. La representación final es llamada la representación hidrodinámica. Este método está basado en una perturbación de la función de distribución alrededor del valor de equilibrio. La teoría de perturbación a primer orden está en considerar a la función de distribución como  $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ , donde  $f^{(0)}$  es la función de distribución en equilibrio dada por

$$f^{(0)}(\bar{v}) = \rho(\bar{r}, t) \left[ \frac{m}{2\pi K_B T(\bar{r}, t)} \right] \exp \left[ - \frac{m |\bar{v} - \bar{u}|^2}{2K_B T(\bar{r}, t)} \right] \quad (26)$$

En esta aproximación, la solución de la función de distribución está dada por

$$f = f^{(0)} - f^{(0)} \left[ \bar{A}(\bar{w}, \rho, T) \cdot \nabla \ln T + {}^{\leftarrow}B^{\rightarrow}(\bar{w}, \rho, T) : \nabla \bar{v}_0 \right] \quad (27)$$

donde  $\bar{w}$  es una velocidad peculiar reducida y  $\bar{A}$  y  ${}^{\leftarrow}B^{\rightarrow}$  son funciones a determinar. La ecuación aproximada para  $f$  es sustituida en la ecuación de Boltzmann y el término del lado derecho de la ecuación (14) se simplifica suponiendo que  $f$  depende de  $\bar{r}$ ,  $t$  a través de  $\rho$ ,  $\bar{v}_0$  y  $T$ . Igualando los coeficientes de los gradientes independientes,  $\nabla \ln T$  y  $\nabla \bar{v}_0$ , en ambos lados de la ecuación, obteniéndose integrales separables, con objeto de determinar  $\bar{A}$  y  ${}^{\leftarrow}B^{\rightarrow}$ . Esas ecuaciones son resueltas por el método de Burnett. La esencia de este método es que  $\bar{A}$  y  ${}^{\leftarrow}B^{\rightarrow}$  son desarrolladas en series de polinomios ortogonales, llamados *polinomios de Sonine*. Esas series son

$$\bar{A} = \bar{w} \sum_{r=0}^{\infty} a_r S_{3/2}^{(r)}(w^2)$$

$$\langle B \rangle = \left[ \bar{W} \bar{W} - \frac{1}{3} W^2 \langle I \rangle \right] \sum_{r=0}^{\infty} b_r S_{5/2}^{(r-1)}(W^2) ,$$

donde  $\langle I \rangle$  es el tensor unitario y  $S_{\frac{5}{2}}^{(n)}$  son los polinomios de Sonine definidos por

$$S_{\frac{5}{2}}^{(n)} = \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \frac{(m+n)! x^p}{p! (m+p)! (n-p)!} .$$

Los coeficientes  $a_r$  y  $b_r$  son independientes de  $\bar{W}$ , y pueden ser evaluados resolviendo las ecuaciones integrales.

### ECUACIONES DE TRANSPORTE.

Las expresiones obtenidas a partir de la solución de la ecuación de Boltzmann, están relacionadas con las propiedades de transporte de acuerdo con el desarrollo en serie de los polinomios de Sonine. Los coeficientes de transporte son expresados en términos de la integral de colisión  $\Omega^{(1,*)}$ , la cual está relacionada con los coeficientes de Sonine, y cuya expresión está dada por

$$\Omega^{(1,*)} = \left[ \frac{4\pi K_B T}{m} \right]^{1/2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \exp[-\varphi^2] \varphi^{(2s+3)} (1-\cos\psi) b \, db \, d\varphi$$

donde  $b$  y  $\psi$  son el parámetro de impacto y el ángulo de deflexión respectivamente, y  $\varphi$  es la velocidad relativa inicial reducida, cuya expresión está dada por

$$\varphi = \left[ \frac{m}{4K_B T} \right]^{1/2} w .$$

donde  $w$  es la magnitud de la velocidad relativa.

El ángulo de deflexión  $\psi$  está dado por

$$\Psi(b, w) = \pi^{-2b} \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{[1 - 4\phi/mw^2 - b^2/r^2]^{1/2}}$$

La integral de colisión  $\Omega^{(1,s)}$  involucra a la función de potencial por pares  $\phi$ , a través de su dependencia en  $\Psi$ , la cual esta última, depende a su vez de la temperatura y del potencial intermolecular.

Finalmente las ecuaciones para los coeficientes de transporte están dados por [29]:

$$\text{viscosidad cortante} \quad \eta = \frac{5}{16} \frac{[\pi n k_B T]^{1/2}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)}}$$

$$\text{conductividad térmica} \quad \lambda = \frac{25 C_v}{32 N} \left[ \frac{\pi k_B T}{m} \right]^{1/2} \frac{1}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)}}$$

donde  $m$  es el peso molecular y  $C_v$  es la capacidad calorífica a volumen constante por molécula,  $\sigma$  es el diámetro molecular, y la  $\Omega^{(1,s)}$  es la integral de colisión reducida, obtenida al dividir la integral de colisión  $\Omega^{(1,s)}$  por su valor correspondiente al de una esfera dura de diámetro  $\sigma$ ,

$$\Omega^{(1,s)} = \frac{\Omega^{(1,s)}}{\Omega_{ED}^{(1,s)}}$$

Esta cantidad reducida, representa físicamente la desviación de algún modelo molecular a partir de un modelo de esferas duras.

## CAPITULO 3

### LA TEORIA REVISADA DE ENSKOG

El objeto del presente capítulo es señalar los desarrollos posteriores a la formulación de Boltzmann, enfocados al estudio de un sistema en el régimen denso. (Cabe mencionar que la teoría revisada y estándar de Enskog para fluidos monocomponentes, coinciden, ya que su diferencia consiste en que la función de distribución radial de contacto en sistemas no monocomponentes, depende funcionalmente de la densidad, mientras que en la teoría estándar no. Por lo que en este trabajo teoría estándar y revisada de Enskog son lo mismo, ya que se está tratando con fluidos simples).

Como se señaló en {2}, la ecuación de Boltzmann, es válida para describir fluidos en el régimen diluido, sin embargo para el caso de fluidos densos es necesario desarrollar una teoría que sea aplicable a este régimen.

El primer intento en la generalización de la ecuación de Boltzmann fue realizado por David Enskog en 1922. Para esto consideró el caso de esferas duras, además de ciertas hipótesis físicas.

Sea  $\hat{e}$  el vector que une los centros de las partículas de manera que el término de colisiones pueda escribirse de la siguiente manera

$$f(\bar{r}, \bar{v}, t) f(\bar{r}, \bar{v}_1, t) \sigma^2 |\bar{g} \cdot \hat{e}| d\hat{e} d\bar{v} d\bar{v}_1 d\bar{r} \Delta t \quad , \quad (1)$$

donde  $\sigma$  es el diámetro de la esfera. En el caso de gases densos es necesario suponer que:

1) debido al tamaño finito de las partículas, los centros de éstas en colisión no se encuentran en el mismo punto, por lo que si en el instante de choque el centro de la primera partícula se encuentra en la posición  $\bar{r}$  la segunda debe hallarse en  $\bar{r} - \sigma \hat{e}$ , como se ilustra en la figura 1.

2) En un gas denso, el volumen por partícula, es comparable con el volumen de cada partícula. Así, el volumen en el cual una partícula puede encontrarse, se reduce, y la probabilidad de que ocurran colisiones se incrementa. Tomando en consideración este

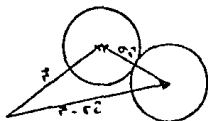


Figura 1  
Geometría de la colisión de dos esferas duras.

efecto, se introduce en el término de colisión la función de distribución radial de pares de dos esferas en contacto. Para este caso, Enskog tomó el valor de equilibrio local para la función de distribución radial.

3) La hipótesis de colisiones binarias se mantiene, ya que la probabilidad de que ocurra una colisión entre tres o más partículas es cero para el caso de esferas duras.

Al tomar en consideración lo anteriormente señalado y siguiendo argumentos similares en la evaluación del término de colisión para la ecuación de Boltzmann, se obtiene la ecuación de Enskog

$$\frac{\partial f(\bar{r}, \bar{v}, t)}{\partial t} + \bar{v} \cdot \frac{\partial f(\bar{r}, \bar{v}, t)}{\partial \bar{r}} + \frac{\bar{F}}{m} \cdot \frac{\partial f(\bar{r}, \bar{v}, t)}{\partial \bar{v}} = \int d\bar{v}_1 \left[ d\hat{c} \sigma |\bar{v} \cdot \hat{c}| H(-\bar{g} \cdot \hat{c}) \cdot \left[ \chi(\bar{r}, \bar{r} - \sigma \hat{c}) f(\bar{r}, \bar{v}, t) f(\bar{r} - \sigma \hat{c}, \bar{v}_1) - \chi(\bar{r}, \bar{r} + \sigma \hat{c}) f(\bar{r}, \bar{v}, t) f(\bar{r} + \sigma \hat{c}, \bar{v}_1) \right] \right] \quad (2)$$

donde  $H$  es la función de Heaviside y  $\chi$  es la función de distribución radial que depende únicamente de la densidad numérica, es decir, de  $n(\bar{r}, t)$ . La función  $\chi$  es evaluada en el punto de contacto de las dos moléculas esféricas que colisionan.

Suponiendo que las condiciones en el gas varían uniformemente en el espacio, las funciones  $f(\bar{r} + \sigma \hat{c}, \bar{v}, t)$  y  $\chi(\bar{r}, \bar{r} + \sigma \hat{c})$  pueden ser desarrolladas en series de Taylor. por lo que la ecuación (2) puede ser reescrita en la forma:

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial \vec{r}} + \frac{F}{m} \cdot \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial \vec{v}} = J_1 + J_2 + J_3 + J_4 + J_5 + J_6 +$$

donde:

$$J_1 = \chi \iiint \left[ f' f'_1 - f f_1 \right] |\vec{g}| b db dc d\vec{v}_1$$

$$J_2 = \sigma \chi \iiint \left\{ \hat{c} \cdot \left[ f' \frac{\partial f'_1}{\partial \vec{r}} + f \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} \right] \right\} |\vec{g}| b db dc d\vec{v}_1$$

$$J_3 = \frac{\sigma}{2} \iiint \left\{ \hat{c} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \vec{r}} \right\} [f' f'_1 + f f_1] |\vec{g}| b db dc d\vec{v}_1$$

$$J_4 = \frac{\sigma^2 \chi}{2} \iiint \left\{ \hat{c} \hat{c} : \left[ f' \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\partial f'_1}{\partial \vec{r}} - f \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} \right] \right\} |\vec{g}| b db dc d\vec{v}_1$$

$$J_5 = \frac{\sigma^2}{2} \iiint \left\{ \hat{c}_o \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \vec{r}} \right\} \left\{ \hat{c}_o \cdot \left[ f' \frac{\partial f'_1}{\partial \vec{r}} - f \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} \right] \right\} |\vec{g}| b db dc d\vec{v}_1$$

$$J_6 = \frac{\sigma^2}{8} \iiint \left\{ \hat{c} \hat{c} : \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \chi}{\partial \vec{r}} \right\} [f' f'_1 - f f_1] |\vec{g}| b db dc d\vec{v}_1$$

### VECTORES DE FLUJO.

Habiendo obtenido la ecuación de Enskog-Boltzmann, se pueden derivar las leyes de conservación para partículas, momentum y energía.

Consideremos las propiedades de transporte molecular, que ocurren debido a las colisiones, en los cuales los centros de las moléculas se encuentran en lados opuestos del elemento de superficie (fig 2).

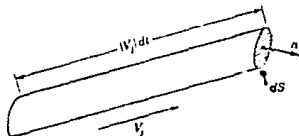


Fig. 2. Se muestra una colisión, en la cual los centros de las moléculas se encuentran en lados opuestos de la superficie.

En tal colisión existe una transferencia instantánea de momentum y energía, que va del centro de una molécula al centro de la otra molécula, esto es llamado una transferencia colisional.

Consideremos el mecanismo de una transferencia colisional, empleando la ilustración de la fig 1. El vector unitario  $\hat{n}$  se encuentra en una dirección normal al elemento de superficie  $dS$ . En una colisión entre dos moléculas, en la cual la primera se encuentra en la cara positiva y la segunda se encuentra en la cara negativa, el producto punto  $(\hat{c} \cdot \hat{n})$  es positivo, ya que el vector unitario  $\hat{c}$  esta dirigido del centro de la primera molécula, al centro de la segunda molécula. Por lo que en esa colisión la línea que une los centros de las moléculas cruza el elemento de superficie en el instante de la colisión. Por lo tanto, el centro de la primer molécula, forma un cilindro en  $dS$  con generatriz paralela al vector  $\hat{c}$  de longitud  $\sigma$ . El volumen de este cilindro es  $\sigma(\hat{c} \cdot \hat{n})dS$ . Las posiciones medias de los centros de las dos moléculas en el instante de la colisión son  $(\bar{r} + \sigma\hat{c}/2)$  y  $(\bar{r} - \sigma\hat{c}/2)$  y la posición media del punto de contacto es  $\bar{r}$ . El número probable de semejantes colisiones en la unidad de tiempo, en el cual las velocidades se encuentran en los intervalos  $d\bar{v}$  y  $d\bar{v}_1$  alrededor de  $\bar{v}$  y  $\bar{v}_1$  y la parametrización de la colisión se encuentra en los intervalos  $db$  alrededor de  $b$  y  $dc$  alrededor de  $c$ , es [30]:

$$\chi(\bar{r}) f(\bar{r} + (1/2)\sigma\hat{c}, \bar{v}, t) f(\bar{r} - (1/2)\sigma\hat{c}, \bar{v}_1, t) |\bar{g}| b db dc d\bar{v} d\bar{v}_1 \sigma(\hat{c} \cdot \hat{n}) dS$$

Debido a que una cantidad  $(\psi - \psi')$  de una propiedad  $\psi$  es transferida a través de la superficie en cada colisión de este tipo, la rapidez total de transferencia de la propiedad  $\psi$  por colisión, por unidad de tiempo y por unidad de área es:

$$(\hat{n} \cdot \bar{\Psi}_p) = \sigma \chi(\bar{r}) \iiint \iiint [\psi' - \psi] f(\bar{r} + (1/2)\sigma\hat{c}, \bar{v}, t) f_1(\bar{r} - (1/2)\sigma\hat{c}, \bar{v}_1, t) (\hat{c} \cdot \hat{n}) |\bar{g}| b db dc d\bar{v} d\bar{v}_1$$

La integración es sobre todas las variables tal que  $(\hat{c} \cdot \hat{n})$  sea positivo.

Es posible mostrar [30] que la contribución a la transferencia colisional del flujo de la propiedad  $\psi$  está dada por:

$$\bar{\Psi}_p = \frac{1}{2} \sigma \chi(\bar{r}) \iiint \iiint [\psi' - \psi] f(\bar{r} + (1/2)\sigma\hat{c}, \bar{v}, t) f_1(\bar{r} - (1/2)\sigma\hat{c}, \bar{v}_1, t) \hat{c} |\bar{g}| b db dc d\bar{v} d\bar{v}_1$$



En la transferencia colisional de  $\psi$ , existe también la contribución de otro flujo, el cual es debido al flujo de moléculas que cruzan la superficie, y está expresado por [30]:

$$\bar{\psi}_\kappa = \int \psi f \bar{V} d\bar{v}$$

El flujo total de la propiedad  $\psi$  es entonces la suma de las dos contribuciones, es decir,

$$\bar{\Psi} = \bar{\Psi}_p + \bar{\Psi}_\kappa$$

Los índices  $\kappa$  y  $p$  indican la contribución debida a la energía cinética (flujo de moléculas) y la energía potencial (transferencia colisional debido al tamaño finito de las moléculas). El término de la energía cinética, es la contribución dominante a bajas densidades, mientras que a densidades altas el término dominante es el de la energía potencial.

#### LA ECUACION DE CAMBIO.

La ecuación de cambio, puede ser derivada de la misma manera que en la teoría de gases diluidos (2). Multiplicando la ecuación de *Enskog* por un invariante colisional o lo que es lo mismo una suma invariante e integrando sobre  $\bar{v}$ , el resultado es:

$$\int \psi \left[ \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} + \frac{\bar{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \bar{v}} \right] d\bar{v} = I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + I_6 +$$

en donde:

$$I_1 = \int \psi J_1 d\bar{v}$$

Estas integrales pueden escribirse en la forma siguiente [30]:

$$I_1 = 0$$

$$I_2 = \frac{1}{2} \sigma \chi \int \int \int \int [\psi - \psi'] \left[ \hat{c} \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{r}} f f_1 \right] |\bar{g}| b db d\hat{c} d\bar{v} d\bar{v}_1$$

$$I_3 = \frac{1}{2} \sigma \int \int \int \int [\psi - \psi'] \left[ \hat{c} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial \bar{r}} \right] f f_1 |\bar{g}| b db d\hat{c} d\bar{v} d\bar{v}_1$$

$$I_4 = \frac{1}{4} \sigma^2 \chi \iiint \left[ \psi - \psi' \right] \left[ \hat{c} : \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left\{ f f_1 \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \ln \frac{f}{f_1} \right\} \right] |\bar{g}| b \, db \, d\hat{c} \, d\bar{v} \, d\bar{v}_1$$

$$I_5 = \frac{1}{4} \sigma^2 \iiint \left[ \psi - \psi' \right] \left[ \hat{c} : \frac{\partial \chi}{\partial \bar{r}} \right] \left[ \hat{c} : f f_1 \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \ln \frac{f}{f_1} \right] |\bar{g}| b \, db \, d\hat{c} \, d\bar{v} \, d\bar{v}_1$$

$$I_6 = 0$$

Es posible mostrar que la suma  $\sum_{i=1}^6 I_i = - \left( \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \cdot \bar{\psi}_p \right)$  [30], por lo que la ecuación de cambio puede escribirse en la forma siguiente:

$$\int \psi \left[ \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} + \frac{\bar{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \bar{v}} \right] d\bar{v} = - \left[ \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \cdot \bar{\psi}_p \right]$$

Esta es la ecuación general de cambio. Cuando  $\psi$  se hace igual a  $m$ ,  $m\bar{v}$ , y  $m\bar{v}^2/2$  (2), se obtienen la ecuación de continuidad, la ecuación de movimiento, y la ecuación de balance de energía respectivamente. La única diferencia en el resultado final es que el tensor de la presión se escribe como:

$$\epsilon_{P^{\rightarrow}} = \epsilon_{P_K^{\rightarrow}} + \epsilon_{P_P^{\rightarrow}}$$

y el flujo de calor vectorial se escribe como:

$$\vec{q} = \vec{q}_K + \vec{q}_P$$

Estas expresiones toman en cuenta las dos contribuciones (la cinética y la potencial).

#### SOLUCION A LA ECUACION DE ENSKOG.

La ecuación de *Enskog* puede ser resuelta por un método totalmente análogo, al que se utilizó para resolver la ecuación de *Boltzmann* (2). La función de distribución, puede ser desarrollada en serie. Considerando una perturbación a primer orden, es decir,

$$f(\bar{r}, \bar{v}, t) = f^{(0)}(\bar{v}) [1 + \phi(\bar{r}, \bar{v}, t)]$$

en la cual  $f^{(0)}$  es la función de distribución sin perturbar, es decir,

$$f^{(0)}(\bar{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ - \frac{m}{2k_B T} (\bar{v} - \bar{v}_0)^2 \right]$$

Cuando la expresión de la función de distribución  $f(\bar{r}, \bar{v}, t)$ , es sustituida en la ecuación de Enskog:

$$\frac{\partial f(\bar{r}, \bar{v}, t)}{\partial t} + \bar{v} \cdot \frac{\partial f(\bar{r}, \bar{v}, t)}{\partial \bar{r}} + \frac{\bar{F}}{m} \cdot \frac{\partial f(\bar{r}, \bar{v}, t)}{\partial \bar{v}} = J_1 + J_2 + J_3 + J_4 + J_5 + J_6 +$$

se obtiene una ecuación para la función  $\phi$ , es decir, el término de perturbación. El término (de arrastre) del lado izquierdo y el primer término del lado derecho  $J_1$  de la ecuación de Enskog, son de la misma forma, que los obtenidos en la teoría de gases diluidos (2). La función de perturbación  $\phi$ , no aparece en las integrales  $J_2$  y  $J_3$  a la aproximación que se considero, es decir, a la de primer orden, ya que esos términos, involucran derivadas de las variables macroscópicas [30]. De la misma manera,  $J_4, J_5, J_6$  son cero en esta aproximación, ya que ellas involucran segundas derivadas de las variables macroscópicas o cuadrados de primeras derivadas. Los términos que sobreviven en esta aproximación en la perturbación son  $J_2$  y  $J_3$ , cuyas expresiones están dadas por [31]:

$$J_2 = - \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \chi f^{(0)} \left\{ \begin{aligned} & 2 \left[ \bar{v} \cdot \frac{\partial \ln n}{\partial \bar{r}} \right] + \left[ \frac{3}{5} W^2 - \frac{1}{2} \right] \left[ \bar{v} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \bar{r}} \right] + \\ & 4 \left[ \bar{W} \bar{W} : \frac{\partial \bar{v}_0}{\partial \bar{r}} \right] + \left[ \frac{2}{5} W^2 - 1 \right] \left[ \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \cdot \bar{v}_0 \right] \end{aligned} \right.$$

$$J_3 = - \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 f^{(0)} \left[ \bar{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \chi \right]$$

donde las dimensiones de  $\bar{W}$  son de velocidad, y cuya expresión está dada por:

$$\bar{W} = \left[ \frac{m}{2k_B T} \right]^{1/2} \bar{v}$$

Las expresiones de  $J_2$  y  $J_3$  anteriormente obtenidas, hacen posible dar una expresión integrodiferencial que satisface el término de perturbación  $\phi$  dada por:

$$\frac{f^{(0)}}{\chi} \left[ \left( 1 + \frac{4}{15} \pi n \sigma^3 \chi \right) \left( \epsilon_B^{\rightarrow} : \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{v}_0 \right) - \left( 1 + \frac{2}{5} \pi n \sigma^3 \chi \right) \cdot \left( \frac{5}{2} - W^2 \right) \left( \bar{v}_0 \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \bar{r}} \right) \right]$$

$$= \int \int \int f_1^{(0)} f^{(0)} \left( \phi' + \phi'_1 - \phi - \phi_1 \right) |\bar{g}| b \, db \, dc \, d\bar{v}_1$$

en donde  $\epsilon_B^{\rightarrow}$ , al igual que en (2), está expresado por:

$$\epsilon_B^{\rightarrow} = \left[ \bar{W} \bar{W} - \frac{1}{3} W^2 \epsilon_I^{\rightarrow} \right] \sum_{r=0}^{\infty} b_r S_{5/2}^{(r-1)}(W^2).$$

La expresión integrodiferencial que satisface  $\phi$ , es análoga a la que se obtiene para gases diluidos [30]. La solución para la ecuación integrodiferencial de  $\phi$  es [30]:

$$\phi = - \frac{1}{\chi} \left( 1 + \frac{2}{5} \pi n \sigma^3 \chi \right) \left( \bar{A} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \bar{r}} \right) - \frac{1}{\chi} \left( 1 + \frac{4}{15} \pi n \sigma^3 \chi \right) \left( \epsilon_B^{\rightarrow} : \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{v}_0 \right)$$

en donde  $\bar{A}$  al igual que en el capítulo (2) está expresada por:

$$\bar{A} = \bar{W} \sum_{r=0}^{\infty} a_r S_{3/2}^{(r)}(W^2)$$

#### COEFICIENTES DE TRANSPORTE.

La teoría de *Enskog*, proporciona explícitamente expresiones para los coeficientes de transporte, con la ayuda de las integrales de flujos sobre la función de distribución, obtenida ésta última, en términos de una función de perturbación  $\phi$ . La contribución cinética del tensor de la presión y del flujo de calor vectorial, pueden ser obtenidas a través de la expresión:

$$\bar{\psi}_K = \int \psi f \bar{v} \, d\bar{v}$$

Empleando ahora la expresión para  $\phi$ , es decir, el término de perturbación, se obtienen expresiones para la parte cinética del tensor de la presión, y del flujo de calor vectorial, y cuyas expresiones están dadas por [30]-[31]:

$$\langle P_K^{\rightarrow} \rangle = n K_B T \langle I^{\rightarrow} \rangle - \frac{2}{\chi} \left( 1 + \frac{4}{15} \pi n \sigma^3 \chi \right) \eta_0(T) \langle \Lambda^{\rightarrow} \rangle$$

$$\langle \vec{q}_K \rangle = - \frac{1}{\chi} \left( 1 + \frac{2}{5} \pi n \sigma^3 \chi \right) \lambda_0(T) \frac{\partial T}{\partial \vec{r}} \quad .$$

donde  $\eta_0(T)$  y  $\lambda_0(T)$  son los coeficientes de viscosidad cortante y conductividad térmica, respectivamente obtenidos en el límite de gas diluido (2) y  $\langle \Lambda^{\rightarrow} \rangle$  es el tensor del gradiente de la velocidad, cuyas componentes al igual que en (2) están dadas por:

$$\Lambda_{ij} = \frac{m}{2} \left[ \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right]$$

Para calcular la contribución del tensor de la presión, debida a la transferencia colisional, se hace  $\vec{\psi} = m\vec{v}$ , y se sustituye en la integral del flujo  $\vec{\Psi}_p$  (anteriormente obtenida)

$$\vec{\Psi}_p = \frac{1}{2} \sigma \chi(\vec{r}) \int \int \int \int \left[ \psi' - \psi \right] f[r+(1/2)\sigma\mathbf{e}, \mathbf{v}, t] f_1[r-(1/2)\sigma\mathbf{e}, \mathbf{v}, t] \hat{c} |\vec{g}| b \, db \, dc \, d\vec{v} \, d\vec{v}_1$$

La expresión para el tensor de la presión total, tomando en cuenta las dos contribuciones, está dado por:

$$\langle P^{\rightarrow} \rangle = \left[ n K_B T \left( 1 + \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \chi \right) - \zeta \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v}_0 \right) \right] \langle I^{\rightarrow} \rangle - \left[ \frac{2}{\chi} \cdot \left( 1 + \frac{4}{15} \pi n \sigma^3 \chi \right)^2 \eta_0(T) + \frac{6}{5} \zeta \right] \langle \Lambda^{\rightarrow} \rangle$$

Esta expresión es comparada con la, ecuación de un fluido monocomponente (simple), homogéneo e isótropo, cuya expresión está dada por [32]:

$$\langle P^{\rightarrow} \rangle = p \langle I^{\rightarrow} \rangle - 2 \eta \langle \Lambda^{\rightarrow} \rangle - \zeta \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v}_0 \right) \langle I^{\rightarrow} \rangle \quad ,$$

donde  $p$  es la presión hidrostática. Se obtiene que el coeficiente de la viscosidad cortante  $\eta$ , está dado por:

$$\eta^E(n, \sigma, T) = \frac{1}{\chi} \left[ 1 + \frac{4}{15} \pi n \sigma^3 \chi \right]^2 \eta_0(T) + \frac{3}{5} \zeta^E(n, \sigma, T)$$

donde  $\zeta^E$  es la viscosidad volumétrica. La expresión para este coeficiente está dada por

$$\zeta^E(n, \sigma, T) = \frac{4}{9} n^2 \sigma^4 \chi \left[ \frac{\pi m}{K_B T} \right]^{1/2}$$

el superíndice E, se refiere a que el coeficiente es obtenido a través de la teoría de *Enskog*.

Para el cálculo de la conductividad térmica es necesario calcular el flujo vectorial, debido a la transferencia colisional. Esto se logra haciendo  $\psi = (1/2)mv^2$  y sustituyendolo en la integral:

$$\bar{\psi}_p = \frac{1}{2} \sigma \chi(\bar{r}) \iiint \int \int [\psi' - \psi] f[r+(1/2)\sigma c, v, t] f_1[r-(1/2)\sigma c, v, t] \hat{c} |\bar{g}| b db dc d\bar{v} d\bar{v}_1$$

Con la ayuda de esta expresión, se encuentra el flujo de calor vectorial  $\overleftarrow{q}_p$ , por lo que el flujo de calor total está dado por:

$$\overleftarrow{q} = - \left[ \frac{1}{\chi} \left( 1 + \frac{2}{5} \pi n \sigma^3 \chi \right)^2 \lambda_0(T) + \frac{3 K_B}{2 m} \zeta \right] \frac{\partial T}{\partial \bar{r}}$$

De esta última expresión se encuentra que el coeficiente de la conductividad térmica está dado por [30]:

$$\lambda^E(n, \sigma, T) = \frac{1}{\chi} \left[ 1 + \frac{2}{3} \pi n \sigma^3 \chi \right] \lambda_0(T) + \frac{K_B}{2m} \zeta^E$$

Como se señaló anteriormente,  $\eta_0(T)$  y  $\lambda_0(T)$  son los coeficientes de la viscosidad cortante y la conductividad térmica obtenidas por la ecuación de *Boltzmann*. Las expresiones están dadas por (2):

$$\eta_0(T) = \frac{5}{16\sigma^2} \left[ \frac{m K_B T}{\pi} \right]^{1/2}$$

$$\lambda_0(T) = \frac{75}{64\sigma^2} \left[ \frac{K_B^3 T}{\pi} \right]^{1/2}$$

Las cantidades  $n$  y  $T$  que aparecen en las ecuaciones anteriores, son la densidad y la temperatura, ambas locales, evaluadas en  $r$  al tiempo  $t$ .

Las expresiones de los coeficientes de transporte anteriormente obtenidas, serán de utilidad en {7} para la obtención de valores numéricos en distintos estados de densidad y temperatura.

## CAPITULO 4

### TEORIA DE PERTURBACIONES Y EL METODO VARIACIONAL APLICADOS A LIQUIDOS.

Las expresiones de los coeficientes de transporte, obtenidos a través de la ecuación de *Enskog* {3}, son utilizadas en este trabajo, para determinar sus valores en distintos estados de densidad y temperatura reducidas, asignándoles un diámetro efectivo  $\sigma = c\sigma_0$ , donde  $\sigma_0$  es el parámetro de distancia correspondiente al potencial de *Lennard-Jones*, y  $c$  es un valor que dependiendo del estado termodinámico, es decir, de la densidad y temperatura del sistema, determinará el diámetro de la esfera efectiva correspondiente al estado mismo del sistema.

El objetivo de este capítulo, el de determinar el valor de  $c$ . Para esto es necesario recurrir a los métodos de teoría de perturbación aplicados a líquidos, así como el método variacional de *Rasalah-Stell*. Tales métodos, proporcionaran expresiones para el cálculo de  $c$  a distintas densidades y temperaturas reducidas.

#### GENERALIDADES DE LA TEORIA DE PERTURBACION.

La teoría de ecuaciones integrales no está basada en algún conocimiento *a priori* del fluido en consideración. La teoría de perturbaciones puede ser utilizada para determinar las propiedades de otros sistemas. En este capítulo se examinarán varias de estas teorías con el objeto de determinar diámetros efectivos.

Usando una hipótesis que es básica en todas las teorías de perturbación, en la que se escribe el potencial de interacción por pares de partículas en la forma [21]:

$$\phi(r) = u_0(r) + \mu u_1(r) \quad (1)$$

donde  $\mu$  es un parámetro que cuando vale cero,  $\phi(r)$  resulta el potencial de referencia  $u_0(r)$ , y para  $\mu = 1$  se obtiene el potencial requerido  $\phi(r)$ . A continuación se introduce esta hipótesis en la expresión de la función de partición en el ensamble canónico dado por la siguiente expresión [22]:

$$Z(\mu) = \frac{\mu^{-3N}}{N!} \int \dots \int \exp \left[ -\sum_{1 < j} \frac{u_0(r_{1j}) + \mu u_1(r_{1j})}{k_B T} \right] d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N \quad (2)$$



Desarrollando la exponencial como una serie de potencias se obtiene

$$Z(\mu) = Z_0 \left\{ 1 - \frac{\mu}{z_0} \frac{\lambda^{-3N}}{N!} \right\} \dots \left[ \sum_{i < j} \frac{u_1(r_{ij})}{K_\beta T} \right. \\ \left. \times \exp \left[ - \sum_{i < j} \frac{u_0(r_{ij})}{K_\beta T} \right] dr_1 \dots dr_n + \theta(\mu^2) \right],$$

donde  $K_\beta$  es la constante de Boltzmann y  $Z_0$  es la función de partición del sistema de referencia, es decir,

$$Z_0(r) = \frac{\lambda^{-3N}}{N!} \dots \left[ \exp \left[ - \sum \frac{u_0(r_{ij})}{K_\beta T} \right] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \right]. \quad (4)$$

La suma sobre todas las interacciones por pares de la ecuación (3), tiene  $N(N-1)/2$  contribuciones idénticas a la integral. Haciendo uso de la función de distribución radial se obtiene [22]

$$Z(\mu) = Z_0 \left[ 1 - \mu \frac{2\mu\pi\rho}{K_\beta T} \int_0^\infty u_1(r) g_0(r) r^2 dr + \theta(\mu^2) \right], \quad (5)$$

donde  $g_0(r)$  es la función de distribución radial del sistema de referencia. Este procedimiento hasta ahora utilizado, es muy general y permite obtener expresiones para la energía interna y la ecuación de estado del fluido. Tomando el logaritmo de ambos lados de la ecuación (5) se obtiene una expresión de la energía libre del sistema, dada por

$$A(\mu) = -K_\beta T \log [Z(\mu)] = A_0 - K_\beta T \log \left[ 1 - \mu \frac{2N\pi\mu}{K_\beta T} \times \right. \\ \left. \int_0^\infty u_1(r) g_0(r) r^2 dr + \theta(\mu^2) \right], \quad (6)$$

donde  $A_0$  es la energía libre de Helmholtz del sistema de referencia. Desarrollando el logaritmo en series de potencias, y tomando en cuenta que

$$\log(1-x) = -x - x^2/2 - \dots \quad (7)$$

se obtiene para el sistema original (en el que  $\mu=1$ ) la siguiente expresión:

$$A = A_0 + 2\pi\rho \int_0^{\infty} u_1(r) g_0(r) r^2 dr + \theta(\mu^2) \quad (8)$$

que es la expresión deseada.

El punto importante de la ecuación (8) es que si las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema de referencia son conocidas, entonces se pueden estimar la propiedades termodinámicas del sistema original. Otro punto que también es importante mencionar, es el hecho de que se pueden calcular términos de orden mayor en el desarrollo, y también es posible calcular un desarrollo similar en la función de distribución radial [22].

En la teoría de perturbaciones es importante escoger con atención y cuidado el sistema de referencia. El sistema de referencia que se ha utilizado con mayor éxito, es el de esferas duras o el fluido de esferas duras, pues para el caso de fluidos densos, las fuerzas repulsivas dominan la estructura del líquido. esto significa, que la forma de las moléculas determinan la correlación intermolecular. Como resultado de esto, si el fluido denso está compuesto de moléculas esféricas (o aproximadamente esféricas), la estructura intermolecular resulta ser muy similar a la de un fluido compuesto de esferas duras [6]. Es por esto principalmente, que un modelo de esferas duras, ha resultado tener un mayor éxito. Sin embargo la mayor dificultad de dicho sistema es la de escoger el diámetro de las esferas.

En la representación gráfica de un potencial intermolecular real (fig 1), la parte repulsiva del potencial, a pequeñas distancias no tiene una inclinación o pendiente infinita, como consecuencia de esto, no se puede escribir de la forma

$$\phi(r) = u_0(r) + \mu u_1(r) \quad (9)$$

Si se aproxima el potencial real por la ecuación (9), existen varias formas de escoger el diámetro  $\sigma$ , como la distancia al primer cero como se indica en la figura(1). Otra alternativa es escoger  $\sigma$  de tal forma que minimice la energía libre de Helmholtz calculada a partir de la serie de perturbación truncada. Tales elecciones son usuales para dar un valor de  $\sigma$  menor que el primer cero del potencial como

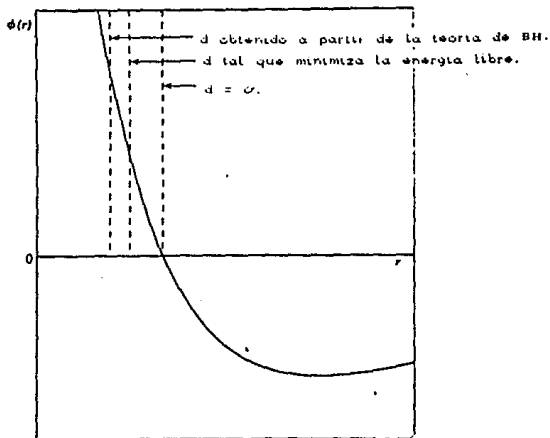


Fig. 1. Se muestra la selección del diámetro bajo distintos criterios.

se muestra en la figura (1). Otros posibles valores de  $\sigma$  han sido obtenidos, sin embargo, no es claro determinar cual en todo es el más apropiado. A continuación se desarrollan cada uno de los métodos que se emplearon en este trabajo.

#### MÉTODOS DE TEORÍA DE PERTURBACIONES.

##### BAKER & HENDERSON (BH).

Baker & Henderson describieron una teoría de perturbaciones muy exitosa que tiene la ventaja de determinar satisfactoriamente el diámetro de la esfera dura efectiva. Ellos definieron un nuevo potencial  $v(r)$  con dos parámetros de perturbación  $\alpha$  y  $\gamma$  [7].

$$\exp\left(\frac{-v(r)}{K_B T}\right) = [1 - H(d' - \sigma)] \exp\left(\frac{-\phi(d')}{K_B T}\right) + H(d' - \sigma) + H(r - \sigma) \left[ \exp\left(\frac{-\gamma \phi(r)}{K_B T}\right) - 1 \right],$$

donde  $d' = d + (r - d)/\alpha$  y  $H(s)$  es la función escalón de Heaviside

$$H(s) = \begin{cases} 0 & , s < 0 \\ 1 & , s \geq 0 \end{cases} \quad (11)$$

El parámetro  $d$  es el diámetro de la esfera de referencia del fluido, y  $\sigma$  es la posición del cero en el potencial  $\phi(r)$  sin perturbar. Si  $\alpha$  y  $\gamma$  son fijados e igualados a 1, el nuevo potencial es idéntico al potencial sin perturbar; cuando ambos son cero  $V(r)$  toma la forma del potencial de esferas duras. La energía libre del fluido interactuando con el potencial  $V(r)$  es ahora expandido en una doble serie de Taylor en términos de  $\alpha$  y  $\gamma$ , es decir,

$$A = A_0 + \alpha \left( \frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_0 + \gamma \left( \frac{\partial A}{\partial \gamma} \right)_0 + \dots \quad (12)$$

que a primer orden de  $\alpha$  y  $\gamma$  se obtiene

$$A = A_0 - 2\pi n \kappa_B T g_0(d) \left( d + \int_0^\sigma \left[ \exp\left( \frac{-\phi(r)}{\kappa_B T} \right) - 1 \right] dr \right) + 2\pi n \rho \gamma \int_\sigma^\infty r^2 \phi(r) g_0(r) dr \quad (13)$$

Ahora se puede especificar el diámetro de las partículas en la esfera dura del sistema de referencia haciendo desaparecer a primer orden el término en  $\alpha$ , obteniéndose

$$d = - \int_0^\sigma \left[ \exp\left( \frac{-\phi(r)}{\kappa_B T} \right) - 1 \right] dr \quad (14)$$

Esta última expresión da un diámetro de esfera dura dependiente únicamente de la temperatura. Esta teoría truncada hasta primer orden en la ec. (14), es esencialmente la misma que la de Zwanzig excepto que el diámetro de la esfera dura efectiva es especificado. Otro punto de interés a señalar, es que la teoría de BH ha sido empleada para calcular la función de distribución radial, proporcionando resultados muy satisfactorios.

#### WEEKS-CHANDLER & ANDERSEN (WCA).

Esta también fué una exitosa teoría de perturbaciones. En esta teoría se escribe el potencial  $u_0(r)$  y  $u_1(r)$  en la forma [8]:

$$u_0(r) = \begin{cases} \phi(r) + c, & r < r_m \\ 0, & r \geq r_m \end{cases} \quad (15)$$

$$y \quad u_1(r) = \begin{cases} -c, & r < r_m \\ \phi(r), & r \geq r_m \end{cases} \quad (16)$$

donde  $r_m$  es el valor para el cual  $\phi(r)$  es el mínimo e igual a  $c$ . Si

estas expresiones son insertadas en la ecuación (8), la energía libre a primer orden tiene la forma

$$A = A_0 + 2\pi N\rho \int_0^{\infty} u_1(r) g_0(r) r^2 dr \quad , \quad (17)$$

donde  $A_0$  y  $g_0(r)$  son propiedades del fluido de referencia definido por la ecuación (15). Esta es una buena elección de  $u_0(r)$  y  $u_1(r)$  porque el término perturbativo  $u_1(r)$  varía uniformemente. Esta variación uniforme, tiene la propiedad de reducir el tamaño de los términos de segundo orden que dependen de las fluctuaciones. La mayor desventaja de este método es que las propiedades del sistema de referencia no son bien conocidas. WCA aproximaron  $A_0$  y  $g_0(r)$  usando propiedades correspondientes a esferas duras

$$A_0 = A_{HS} \quad ,$$

$$g_0 = \exp \left( \frac{-u_0(r)}{K_B T} \right) y_{HS} \quad ,$$

donde  $y_{HS}(r)$  es una función, que físicamente proporciona la correlación que existe en el sistema de referencia y los intervalos de interacción.

El diámetro de la esfera dura está determinado por la condición

$$\int_d^{\infty} r^2 y_{HS}(r) dr = \int_0^{\infty} r^2 \exp \left( \frac{-u_0(r)}{K_B T} \right) y_{HS}(r) dr \quad .$$

La ventaja de este diámetro a diferencia del de *Barker y Henderson*, es que además de depender de la temperatura reducida del sistema, también lo es de la densidad reducida misma del sistema, por lo que el diámetro efectivo, obtenido a través de este método tendrá una información más completa del estado termodinámico.

#### VERLET Y WEIS (VW).

El procedimiento adoptado por Verlet & Weis (VW) es una teoría de perturbación que consiste en dos pasos. El primero de ellos es una perturbación del potencial de referencia de esferas duras a un potencial del tipo de esferas blandas. El segundo paso es el de perturbar el potencial de WCA añadiendo una parte atractiva del potencial de *Lennard-Jones*. El potencial de L-J es separado de la

siguiente forma:

$$u(r) = u_0(r) + \mu w(r) \quad , \quad 0 \leq \mu \leq 1 \quad , \quad (1)$$

donde

$$u_0(r) = \begin{cases} 4c((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6) + c, & r \leq 2^{1/6}\sigma \\ 0 & , r > 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad , \quad (2)$$

y

$$w(r) = \begin{cases} -c & , r \leq 2^{1/6}\sigma \\ 4c((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6) & , r > 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad . \quad (3)$$

La figura (2) muestra como los dos potenciales son funciones continuas.

El potencial  $u_0(r)$  es puramente repulsivo, mientras que  $w(r)$  es puramente atractivo. Para obtener la energía libre de Helmholtz completa del sistema L-J, Verlet y Weis escogieron el desarrollo en  $\mu$  dada por [9]:

$$\frac{A_{LJ}}{NK_B T} = \frac{\beta A_0}{N} + \frac{\beta A_1}{N} + \dots = \frac{A_{WCA}}{NK_B T} + \frac{\rho}{2K_B T} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 w(r) g_{WCA} + \dots \quad (4)$$

Para obtener la energía libre de referencia  $A_0$  y la función de distribución radial también de referencia  $g_0(r)$ , hicieron un segundo desarrollo con respecto a las cantidades de esferas duras. Este cálculo del desarrollo está dado por la expresión hallada en la teoría de perturbación de WCA como:

$$\frac{A}{NK_B T} = \frac{A_0}{NK_B T} - \frac{\rho}{2} \int_0^\infty dr 4\pi r^2 y_{HS}(r) \left[ \exp[-\beta u_0(r)] - \exp[-\beta u_{HS}(r)] \right] \quad \dots (5)$$

donde  $\beta = 1/(K_B T)$ , y el índice HS se refiere a las cantidades de esferas duras.

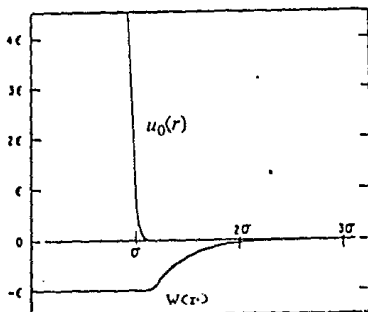


Fig. 2. Se muestra la separación del potencial de Lennard-Jones.

Se selecciona la esfera dura que sea de un diámetro tal que haga desaparecer la segunda integral, obteniéndose:

$$\int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 y_{HS}(r, d_0) \left[ \exp[-\beta u_0(r)] - \exp[-\beta u_{HS}(r, d_0)] \right] \dots (6)$$

entonces la energía libre  $A_0$  está dada a segundo orden al menos por la referencia de esferas duras  $A_{HS}$ .

Andersen mostró que  $A_{WCA}$  a partir de la condición (6) es exacta a cuarto orden. Esta es una aproximación altamente exacta. La ecuación (6) es llamada la regla de WCA para el diámetro equivalente de esfera dura HS. Esto contrasta con la regla usada por Barker-Henderson dada por

$$d_{BH} = \int_0^{\infty} dr \left[ 1 - \exp[-\beta u_0(r)] \right] \dots (7)$$

De esta manera,  $d_{BH}$  es únicamente dependiente de la temperatura, mientras que  $d_0$  a partir de la ecuación (6) es dependiente tanto de la temperatura como de la densidad, y cuya expresión está dada por:

$$d_0 = d_{BH} [ 1 - f\delta ] \dots (8)$$

donde  $f$  es un factor relacionado con la fracción de empaquetamiento  $y_w$ :

$$f = \frac{1 - (17/4) Y_w + 1.362 Y_w^2 - 0.8751 y_w^3}{(1 - y_w^2)} \quad (9)$$

La fracción de empaquetamiento  $y_w$  utilizada en la solución de Wertheim por Percus-Yevick, está relacionada con la verdadera fracción de empaquetamiento  $y = \pi \rho d_0^3 / 6$  por

$$y = y_w - y_w^2 / 16 \quad (10)$$

El factor  $\delta$  de la ecuación (8) es sólo función de la temperatura y está aproximado por la expresión

$$\delta = (210.31 + 404.6 / T^{\circ})^{-1} \quad (11)$$

donde  $T^{\circ} = K_B T / c$ . Similíamente el diámetro de B-H está dado por

$$d_{BH} = [0.3837 + (1.068 / T^{\circ})] / [0.4293 + (1/T^{\circ})] \quad (12)$$

Estas fórmulas permiten el cálculo de la energía libre de Helmholtz del potencial analítico de WCA basado en un sistema equivalente de esferas duras.

#### MASON Y SONG (MS) [10].

Este método es similar al de Weeks-Chandler y Andersen (WCA). Incluye la división del potencial molecular como se hizo en WCA. Difiriendo en dos puntos significativamente. En el primero, el segundo coeficiente del virial se trata exactamente y no propiamente por un método de perturbación con el objeto de obtener una buena descripción del fluido a bajas densidades. El segundo consiste en utilizar un algoritmo para calcular el diámetro efectivo de esfera dura como una función solamente de la temperatura. Para lo cual es necesario utilizar la ecuación de la presión dada por:

$$\frac{P}{\rho K_B T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3K_B T} \int_0^{\infty} (du/dr) g(r) r^3 dr \quad (1)$$

donde  $g(r)$  es la función de distribución radial y  $u(r)$  es el potencial intermolecular. Fundamentalmente esta ecuación (1) está basada en la hipótesis que el potencial es esféricamente simétrico, es decir, es central, aditivo e interacciona por parejas.

Se divide el segundo coeficiente del virial  $B_2$  y se reescribe el resto de las integrales en términos de la concavidad de la función de distribución radial  $y(r)$  como:

$$\frac{P}{\rho K_B T} = 1 + B_2 \rho + \rho I \quad (2)$$



$$B_2 = - \frac{2\rho\pi}{3K_B T} \int_0^{\infty} (du/dr) \exp[-\beta u(r)] r^3 dr$$

$$= 2\pi \int_0^{\infty} [1 - \exp[-\beta u(r)]] r^2 dr \quad , \quad (3)$$

$$I = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} f(r) [y(r)-1] r^3 dr \quad , \quad (4)$$

$$y(r) = \exp[\beta u(r)] g(r) \quad , \quad (5)$$

$$f(r) = -\beta \frac{du}{dr} \exp[-\beta u(r)] \quad , \quad (6)$$

en donde  $\beta = 1/K_B T$ . La razón de este arreglo de la integral I es que la función  $y(r)$  es uniformemente decreciente y  $f(r)$  es una función maximamente aguda en la región repulsiva del potencial. Para evaluar la integral I se escoge el potencial sin perturbar  $u_0(r)$  como

$$u_0(r) = \begin{cases} u(r) + c & r_m < r \\ 0 & r_m > r \end{cases} \quad r = (2)^{1/6} \sigma \quad (7)$$

donde  $c$  es la profundidad del potencial y  $r_m$  su posición mínima. La parte de la función  $f(r)$  en el integrando de I que corresponde a  $u_0$  se reduce a la expresión siguiente:

$$f_0(r) = \begin{cases} -\beta [du(r)/dr] \exp[-\beta u_0] & r_m < r \\ 0 & r_m > r \end{cases} \quad (8)$$

La elección del diámetro de la esfera dura se calcula con la ayuda de la expresión de  $b$ , dada por:

$$b(T) = 2\pi \int_0^{r_m} \left[ 1 - \left( 1 + \exp[-\beta u_0(r)] \right) \right] r^2 dr \quad , \quad (9)$$

la cual proporciona un comportamiento a toda temperatura.

Fisicamente  $b$  representa el volumen excluido debido solamente a las fuerzas repulsivas. Utilizando la expresión de  $b=(2/3)\pi d^3$  y la ecuación (9), se obtiene el diámetro de la esfera dura dependiente de la temperatura del sistema.

#### METODO VARIACIONAL DE RASAIAN-STELL RS.

Este es un método variacional que permite evaluar la energía libre y la ecuación de estado de un fluido; su hipótesis está basada en el hecho de considerar que la primera aproximación a la energía libre de un fluido por medio de un método perturbativo, es una cota superior para dicha propiedad. Para este caso, el potencial está dado por [11]:

$$u(r) = u_0(r) + \lambda w(r) \quad (1)$$

Si se utiliza la desigualdad de Gibbs-Bogoliubov

$$\int f(x) \ln [f(x)] dx \geq \int f(x) \ln [g(x)] dx \quad (2)$$

donde por hipótesis

$$\int f(x) dx = \int g(x) dx \quad (3)$$

además de que estas últimas integrales son positivas definidas.

La energía libre de Helmholtz por unidad de volumen está dada por:

$$A \leq A_0 + (1/2)\lambda \rho^2 \int g_0(\vec{r}) w(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

tomando

$$f = \exp(\beta (VA - u_0)) \text{ y } g = \exp(\beta (VA - u)) \quad (5)$$

donde  $A_0$  y  $g_0$  es la energía libre de helmholtz y la función de distribución radial respectivamente del sistema de referencia, correspondiente al potencial  $u_0$ . Haciendo  $u_0 = u_{HS}$  y  $u = u_{LJ}$ , la desigualdad que se obtiene es:

$$A_{LJ} \leq A_{HS} + (1/2) \lambda \rho^2 \int g_{HS}(\vec{r}) w(\vec{r}) d\vec{r} \quad (6)$$

donde el radio de la esfera dura se escoge de tal forma que el lado derecho de la desigualdad (6) sea un mínimo.

El potencial que se elige tiene la forma

$$\lambda w(r) = \begin{cases} u_{LJ} - u_{HS} = -\infty & , r < c\sigma \\ 4\epsilon k \left[ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right] & , r > c\sigma \end{cases} \quad (7)$$

donde  $\sigma$  y  $c$  son los parámetros de Lennard-Jones y  $c\sigma$  es el radio de la esfera dura. Se denota por  $c_0$  el valor que minimiza el lado derecho de la desigualdad (6), y que resulta en general, tanto función de la temperatura como de la densidad.

Para los cálculos se reducen las variables de la siguiente manera,  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ,  $d^* = c^3\rho^*$ ,  $T^* = K_B T/c$  y  $y = r/c\sigma$ . De esta manera, la ecuación (6) puede escribirse como

$$\Lambda/\rho K_B T \leq \psi(c, \rho^*, T^*)$$

donde

$$\psi(c, \rho^*, T^*) = \frac{\Lambda_0(c^3\rho^*)}{\rho K T} + \frac{2\pi\rho^*}{c^3 T^*} \left[ I_A(c^3\rho^*) + \left[ (1/c^6) - 1 \right] I_B(c^3\rho^*) \right],$$

con

$$I_A(c^3\rho^*) = \int_0^\infty \left( \frac{4}{y^{12}} - \frac{4}{y^6} \right) g_0(y, c^3\rho^*) y^2 dy,$$

y

$$I_B(c^3\rho^*) = \int_0^\infty \frac{4}{y^{12}} g_0(y, c^3\rho^*) y^2 dy$$

donde el subíndice cero se refiere a las propiedades del sistema de esferas duras. Para  $g_0(y, c^3\rho^*)$  se utilizaron los resultados de la ecuación de Percus-Yevick obtenidas por Troop y Bearman [24]. Para el cálculo de las integrales se utilizan las fórmulas dadas por Kozak y Rice [25], que consiste en un ajuste de mínimos cuadrados a ellas. El resultado es:

$$I_A(d^*) = -0.9021 - 0.3321d^{*2} - 0.2052d^{*3} + 0.3558d^{*4},$$

$$I_B(d) = 0.4353 + 0.5540d - 0.0273d^2 + 0.4187d^3$$

Para el cálculo de la energía libre en exceso del sistema de esferas duras se utiliza la aproximación de Padé realizada por Hoover y Ree [26], la cual es

$$\frac{A_{exc,0}}{\rho K_B T} = 2.094395d \cdot \frac{[1 - 0.23195814d + 0.02058281d^2]}{[1 - 0.88645657d + 0.18120022d^2]}$$

Con estos resultados, el diámetro  $c_0\sigma$ , es tanto función de la temperatura como de la densidad. Es de importancia señalar que en el límite de bajas densidades, la dependencia en la densidad desaparece.

## CAPITULO 5

### FORMALISMO DE LA FUNCION DE CORRELACION TEMPORAL

Este capítulo tiene como objetivo describir las características principales de la función de correlación temporal, la cual es pilar fundamental del cálculo de propiedades de transporte en *Dinámica Molecular*.

El desarrollo de una nueva aproximación a los procesos de transporte fué iniciado por *Green* y *Kubo*, quienes mostraron que los coeficientes fenomenológicos describen muchos procesos de transporte, y los fenómenos dependientes del tiempo en general, pueden escribirse como integrales, por un cierto tipo de funciones llamadas funciones de correlación temporal. Estas funciones juegan una papel similar en la Mecánica Estadística fuera de equilibrio como lo juega la función de partición en la mecánica estadística de equilibrio.

Para considerar el riguroso formalismo de los procesos de transporte es necesario mencionar algunos conceptos de interés.

#### Conceptos

##### 1. FUNCION DE CORRELACION TEMPORAL.

La función de correlación temporal de  $A(t)$  está definida por:

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \int \dots \int dp dq A(p,q;0) A(p,q;t) f(p,q) \quad , \quad (1)$$

donde  $f(p,q)$  es la densidad de distribución en equilibrio del espacio fase, es decir:

$$f(p,q) = \frac{1}{Z} \exp \left[ - \frac{H(p,q)}{K_B T} \right] \quad , \quad (2)$$

donde  $H(p,q)$  es la energía total del sistema,  $Z$  es la función de partición canónica [22],  $K_B$  es la constante de *Boltzmann*,  $T$  es la temperatura del sistema,  $p = p(t)$  y  $q = q(t)$  son el momento y la coordenada espacial respectivamente, necesarias para describir el sistema, y donde  $dp dq$  significan  $d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N$ . Si  $A(t)$  es una función vectorial, tal como la velocidad o el momentum, la ecuación (1) toma la forma [33]

$$\langle \vec{A}(0) \cdot \vec{A}(t) \rangle = \int \dots \int dp dq \vec{A}(p,q;0) \cdot \vec{A}(p,q;t) f(p,q) = C(t) \quad . \quad (3)$$

Una de las ventajas de las funciones de correlación temporal es que las expresiones que se obtienen sobre los coeficientes de transporte son completamente generales, en el sentido de que no dependen de los detalles de algún modelo en particular y no están limitadas a ninguna partícula y son válidas en distintos estados de densidad.

La restricción de la función de correlación temporal, consiste en que sólo es válida en la teoría de respuesta lineal [22]. Con el objeto de entender tal restricción, se desarrollaran algunos puntos al respecto.

#### TEORIA DE RESPUESTA LINEAL.

El concepto de una distribución de posiciones y momentos, puede ser extendida a sistemas que cambian en el tiempo, pero la función de distribución de la densidad es entonces función del tiempo, es decir,  $f(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{p}_N, t)$ . En equilibrio la dependencia temporal de  $f$  desaparece, y para un ensamble canónico está dado por la ecuación (2). No es posible escribir una fórmula exacta de la función de la densidad dependiente del tiempo de un fluido denso. Sin embargo es posible obtener una ecuación diferencial parcial para la función de distribución de la densidad  $f$ , e intentar obtener una solución aproximada.

Considerando el cambio de la función de la densidad debido a los cambios infinitesimales en  $\bar{p}$ ,  $\bar{q}$  y  $t$  se obtiene:

$$df = \frac{\partial f}{\partial t} dt + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial \bar{p}_i} \cdot d\bar{p}_i + \frac{\partial f}{\partial \bar{q}_i} \cdot d\bar{q}_i \right] \quad (4)$$

A partir de la ecuación (4) se obtiene:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial \bar{p}_i} \cdot \frac{d\bar{p}_i}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \bar{q}_i} \cdot \frac{d\bar{q}_i}{dt} \right] \quad (5)$$

Considerando que la función de densidad  $f$ , representa la densidad de puntos en un espacio de  $6N$  dimensiones (espacio fase), cuyas coordenadas son los momentos y coordenadas espaciales de las  $N$  partículas, es posible mostrar [35] que la función de densidad  $f$  es una cantidad conservada, es decir, una constante de movimiento, así que se obtiene:

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (6)$$

Para sistemas, en los cuales la energía potencial dependa solamente de las coordenadas espaciales, se obtiene que las ecuaciones de movimiento de *Hamilton*, están dadas por [36]:

$$\frac{dp_1}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_1} ; \quad \frac{dq_1}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_1} \quad (7)$$

Si las ecuaciones de *Hamilton* (7) se substituyen en la ecuación (5), y utilizando el resultado de la ecuación (6) se obtiene la llamada ecuación de *Liouville*:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial \bar{p}_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial \bar{q}_i} - \frac{\partial f}{\partial \bar{q}_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_i} \right] \quad (8)$$

Esta ecuación es fundamental para la mecánica estadística fuera de equilibrio.

En equilibrio, la solución a la ecuación de *Liouville* está dada por la ecuación (2). Consecuentemente, se puede obtener la solución a la ecuación de *Liouville*, para sistemas que se encuentran en equilibrio cerrado, utilizando la teoría de perturbación a primer orden. Esto es, suponer que la energía total del sistema está expresada por:

$$H = H_0 + H_1 \quad (9)$$

donde  $H_0$  es la energía total del sistema en equilibrio, y  $H_1$  es la energía del sistema debido a sus interacciones con una pequeña fuerza perturbadora. Escribiendo ahora, la función de densidad  $f$  dependiente del tiempo en la forma siguiente:

$$f = f_0 + f_1 \quad (10)$$

donde  $f_0$  es la función de distribución en equilibrio, la cual está expresada por la ecuación (2), con  $H=H_0$ . El operador de *Liouville* está definido como:

$$L = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{q}_i} - \frac{\partial H}{\partial \bar{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \bar{p}_i} \right] \quad (11)$$

por lo que la ecuación de *Liouville*, (8) puede escribirse como:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -L f \quad (12)$$

Sustituyendo las ecuaciones (9) y (10) en la ecuación de *Liouville* (8), se obtiene:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial f_1}{\partial t} = -L_0 f_0 - L_1 f_0 - L_0 f_1 - L_1 f_1 \quad (13)$$

donde  $L_0$  es el operador de *Liouville*, con  $H_0$ , como la energía total, y  $L_1$ , es el operador de *Liouville* con el término perturbativo  $H_1$ , como el término de la energía total. En equilibrio se tiene que:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = -L_0 f_0 = 0 \quad (14)$$

utilizando esta expresión, y considerando que el término de segundo orden  $L_1 f_1$  de la ecuación (13), se puede despreciar [22], la ecuación (13) puede escribirse como:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = -L_1 f_0 - L_0 f_1 \quad (15)$$

Si las condiciones son tales, que al tiempo  $t = -\infty$ , el sistema se encuentra en equilibrio, entonces  $f(t=-\infty) = f_0$ , por lo que la solución de la ecuación (15) es:

$$f_1 = - \int_{-\infty}^t \exp[(s-t)L_0] L_1 f_0 ds \quad (16)$$

donde la exponencial del operador, está definido por su desarrollo en serie.

Con el objeto de entender la teoría de respuesta lineal, consideremos el término  $-L_1 f_0$ , en más detalle:

$$-L_1 f_0 = - \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f_0}{\partial \bar{q}_i} \cdot \frac{\partial H_1}{\partial \bar{p}_i} - \frac{\partial f_0}{\partial \bar{p}_i} \cdot \frac{\partial H_1}{\partial \bar{q}_i} \right] \quad (17)$$

Con el objeto de simplificar esta ecuación, es necesario suponer, que la fuerza perturbativa, que actúa en una molécula dada es sólo función de la posición y no de las velocidades [22], por lo que el término perturbativo  $H_1$  se le puede expresar como:



$$H_1 = \sum_{i=1}^N \phi(\bar{q}_i) \quad , \quad (18)$$

es decir, la perturbación actúa individualmente sobre las moléculas, además empleando la ecuación (2), es decir, el resultado de la función de distribución en equilibrio cuya forma es:

$$f_0 = \frac{1}{Z} \exp \left[ - \frac{1}{K_B T} \left( u(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) + \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i^2}{m} \right) \right] \quad , (19)$$

utilizando estos resultados, la ecuación (17) puede reescribirse como:

$$-L_1 f_0 = - \frac{1}{m K_B T} f_0 \sum_{i=1}^N \bar{p}_i \cdot \frac{\partial \phi(\bar{r}_i)}{\partial \bar{q}_i} \quad , \quad (20)$$

esta última expresión puede ser escrita en términos de una integral dada por:

$$-L_1 f_0 = - \frac{1}{m K_B T} f_0 \sum_{i=1}^N \int \bar{p}_i \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \bar{q}} \delta(\bar{q} - \bar{q}_i) d\bar{q} \quad , \quad (21)$$

donde  $\delta$  es la delta de Dirac. El efecto de introducir la función delta, es con el objeto de expresar a la velocidad local del fluido, como la suma de todas las velocidades de las partículas vecinas al punto  $\bar{q}_i$ , y cuya expresión es:

$$\bar{j}(\bar{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\bar{p}_i}{m} \cdot \delta(\bar{q} - \bar{q}_i) \quad . \quad (22)$$

La fuerza que crea la perturbación, puede expresarse por:

$$\bar{F} = - \frac{\partial \phi}{\partial \bar{q}} \quad , \quad (23)$$

por lo que la ecuación (21) puede escribirse como:

$$-L_1 f_0 = \frac{1}{K_B T} f_0 \int \bar{j}(\bar{q}) \cdot \bar{F} d\bar{q} \quad . \quad (24)$$

Sustituyendo este último resultado en la ecuación (16), se obtiene que la perturbación a "primer orden", a partir del equilibrio es [22]:

$$f_1(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \dots, \bar{p}_N, t) = \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^t ds \exp\left[(s-t)L_0\right] f_0 \int \bar{J}(\bar{q}) \cdot \bar{F} d\bar{q} \quad (25)$$

El desarrollo en serie del operador tiene la forma:

$$\exp\left[(s-t)L_0\right] = 1 + (s-t)L_0 + \frac{(s-t)^2}{2!} L_0 L_0 + \dots$$

Como las variables  $q$  y  $p$  son independientes, se tiene que:

$$L_0 \bar{J}(\bar{q}) = 0 \quad ; \quad L_0 \bar{F}(\bar{q}) = 0$$

Consecuentemente, solo el primer término del desarrollo en serie, contribuye en la función  $f$ , así que la función de densidad fuera de equilibrio está dada por:

$$f = f_0 + f_1 = f_0 \left[ 1 + \frac{1}{k_B T} \int_{-\infty}^t ds \int \bar{J}(\bar{q}, s) \cdot \bar{F}(\bar{q}, s) d\bar{q} \right] \quad (26)$$

Esta última expresión, indica que la función de correlación temporal, sólo es válida en una teoría de respuesta lineal.

#### COEFICIENTES DE TRANSPORTE.

Para derivar las expresiones de los coeficientes térmicos de transporte, en términos de integrales de funciones de correlación temporal se procede de la siguiente manera [33]: se selecciona apropiadamente la ecuación de transporte macroscópica y se resuelve, es decir, transformarla al espacio de Fourier para obtener una ecuación de la transformada o su función de correlación en términos de los coeficientes de transporte. Posteriormente se identifica esta misma transformada de Fourier en términos de variables microscópicas tales como las posiciones o momentos de las moléculas del sistema. Finalmente se desarrollan ambas representaciones, es decir, la macroscópica y la microscópica de la transformada de Fourier (o su función de correlación) en potencias de la transformada de Fourier dada por su variable  $k$ , e igualando los coeficientes de  $k^2$ , de esta manera se obtienen los coeficientes en términos de un ensamble promedio de variables microscópicas. Posteriormente es llevada a la forma siguiente:

$$\gamma = \langle [A(t) - A(0)]^2 \rangle \quad (27)$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de transporte macroscópico y  $A(t)$  es la misma función de las variables dinámicas microscópicas. Finalmente,  $A(t)$  es escrita como una integral de  $dA/dt$ , por lo que la ecuación

(3) se transforma en:

$$\gamma = \int_0^{\infty} \langle \dot{\Lambda}(t) \dot{\Lambda}(0) \rangle dt \quad (28)$$

#### CONDUCTIVIDAD TERMICA.

Para obtener el coeficiente de transporte de la conductividad térmica se utiliza la ecuación de conducción de calor, (está será la ecuación de transporte macroscópica), llamada ley de *Fourier*, dada por:

$$\rho C_v \frac{\partial \tilde{E}}{\partial t} = \lambda \nabla^2 \tilde{E} \quad (29)$$

en la que se ha escrito  $\tilde{E}$  en vez de  $T$  como variable dependiente. Se considera a  $\tilde{E}$  como un exceso de la energía promedio. Se define a  $L(\vec{k}, t)$  como la transformada de Fourier de  $\tilde{E}(\vec{r}, t)$ , con el objeto de resolver la ecuación (29), entonces al aplicarle la transformada de *Fourier*, se obtiene:

$$L(\vec{k}, t) = L(\vec{k}, 0) \exp[-\lambda k^2 t / \rho C_v] \quad (30)$$

Una vez resuelta la ecuación macroscópica, es necesario resolverla en su representación microscópica, la cual está dada por [33]:

$$\tilde{E} = \sum_{j=1}^N \tilde{E}_j \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \quad (31)$$

donde  $\tilde{E}_j = E - \langle E_j \rangle$ .

Aplicando la transformada de Fourier a la ecuación (31), se obtiene

$$L(\vec{k}, t) = \sum_{j=1}^N \tilde{E}_j \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)] \quad (32)$$

Sin pérdida de la generalidad [33] se escoge el vector  $\vec{k}$  en la dirección del eje  $z$ , por lo que la ecuación (32) puede escribirse como:

$$L(k, t) = \sum_{j=1}^N \tilde{E}_j \exp[ik z_j(t)] \quad (33)$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación (30) por  $L^*(\vec{k}, 0)$  y tomando el promedio sobre el ensamble se obtiene la expresión:

$$\begin{aligned} & \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \tilde{E}_j(0) \tilde{E}_i(t) \exp\{ik[z_i(t) - z_j(0)]\} \right\rangle = \\ & \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \tilde{E}_j(0) \tilde{E}_i(0) \exp\{ik[z_i(0) - z_j(0)]\} \right\rangle \exp\left[\frac{-\lambda k^2 t}{\rho C_v}\right]. \quad (34) \end{aligned}$$

Para evaluar el término que encabeza cada lado de la suma, se hace uso del hecho siguiente [33]

$$\left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \tilde{E}_j \tilde{E}_i \right\rangle = \langle [E - \langle E \rangle]^2 \rangle \quad (35)$$

De acuerdo con la teoría de las fluctuaciones [33], [37], se tiene que

$$\langle [E - \langle E \rangle]^2 \rangle = K_B T^2 C_v \quad (36)$$

Desarrollando la exponencial del lado derecho de la ecuación (34), que contiene el término  $k^2$  e igualando términos semejantes se obtiene el coeficiente de la conductividad térmica expresado por la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{1}{2VK_B T^2 t} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N [z_i(t) - z_j(0)]^2 \tilde{E}_i(0) \tilde{E}_j(t) \right\rangle \quad (35)$$

Esta ecuación puede reescribirse utilizando conservación de la energía [33] resultando:

$$\lambda = \frac{1}{2VK_B T^2 t} \left\langle \sum_{j=1}^N [x_j(t) \tilde{E}(t) - x_j(0) \tilde{E}_j(0)]^2 \right\rangle \quad (36)$$

obteniéndose el resultado final

$$\lambda = \frac{1}{VK_B T^2} \int_0^\infty \langle S(t) S(0) \rangle dt \quad (37)$$

$$\text{donde } S(t) = \frac{d}{dt} \sum_{j=1}^N x_j \tilde{E}_j$$

La ecuación (37) escrita en términos del flujo vectorial está dada por [33], [38]:

$$\lambda = \frac{1}{3VK_B T^2} \int_0^{\infty} \langle \bar{S}(t) \cdot \bar{S}(0) \rangle dt \quad , \quad (38)$$

donde  $\bar{S}(t) = \frac{d}{dt} \sum_{j=1}^N \bar{r}_j \cdot \bar{E}_j$

$$= \sum_{j=1}^N \left\{ \left[ \frac{P_j^2}{2m} - \langle h_j \rangle \right] \frac{\bar{p}}{m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq 1} (\bar{r} \cdot \bar{F} + V(r_{1j}) e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{I}}) \right\} \cdot \frac{\bar{p}_1}{m} \quad , \quad (39)$$

donde  $\langle h_j \rangle$  es la entalpía por molécula,  $V(r_{1j})$  es el potencial intermolecular  $e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{I}}$  es la diada identidad.

Para el cálculo de otros coeficientes de transporte (viscosidad cortante, viscosidad volumétrica), se procede de manera análoga. Utilizando la ecuación de Navier-Stokes linealizada, es decir sin el término convectivo, se obtiene

$$m\rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \bar{u} + \left( \frac{1}{3} \eta + \zeta \right) \nabla \left( \nabla \cdot \bar{u} \right) \quad , \quad (40)$$

donde  $m$  es la masa,  $\rho$  es la densidad,  $p$  la presión hidrostática,  $\eta$  la viscosidad cortante,  $\zeta$  la viscosidad volumétrica, y  $u$  el campo de velocidades. Tomando la transformada de Fourier de esta ecuación, se obtiene para el coeficiente de la viscosidad cortante la expresión [33], [38]:

$$\eta = \frac{1}{VK_B T} \int_0^{\infty} \langle J(0)J(t) \rangle dt \quad , \quad (41)$$

donde  $V$  es el volumen,  $K_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $J$  está expresada por

$$J = \sum_{j=1}^N \left[ \frac{P_{x_j} P_{z_j}}{m} + z_j F_{1j} \right] \quad .$$

Finalmente la expresión para el coeficiente de la viscosidad volumétrica es [33], [38]:

$$\zeta = \frac{1}{VK_B T} \int_0^{\infty} \frac{1}{9} \sum_a \sum_b \langle J^{aa}(t) J^{bb}(t) \rangle dt \quad , \quad (42)$$

donde los subíndices  $a$  y  $b$  corren sobre  $(x, y, z)$ ,  $V$  nuevamente es el

volumen,  $T$  la temperatura y  $k_B$  es la constante de Boltzmann, y el término entre corchetes  $J^{ab}$  tiene una expresión dada por

$$J^{ab} = \sum_{j=1}^N \frac{p_{j_a} p_{j_b}}{m} + \sum_{j=1}^N r_{j_a} F_{j_b} - \langle J^{ab} \rangle$$

donde  $p_{j_a}$  y  $p_{j_b}$  son las componentes de  $\vec{p}_j$ , en el que  $a$  y  $b$  pueden tomar los valores de  $(x, y, z)$ ,  $r_{j_a}$  es la componente  $a$  de  $\vec{r}_j$  y  $\langle J^{ab} \rangle$  es una función de la presión  $\langle p \rangle$ , la energía interna  $\langle E \rangle$ , y del número de partículas  $N$  dada por la expresión siguiente:

$$\langle J^{ab} \rangle = \delta_{ab} V \left[ \langle p \rangle + \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial N} (N - \langle N \rangle) + \frac{\partial \langle p \rangle}{\partial N} (E - \langle E \rangle) \right]$$

donde  $\delta_{ab}$  es la delta de Kroenecker.

Estas expresiones de los coeficientes de transporte, en términos de integrales de flujo (fórmulas de *Green-Kubo*), son empleadas en la *dinámica molecular*, la cual como se señaló con anterioridad, serán la fuente de datos experimentales, con la cual compararemos nuestros resultados. Es por esto, que para un mejor entendimiento de la *dinámica molecular*, es necesario haber visto los puntos más importantes de la función de correlación temporal. En el capítulo siguiente, se señalarán los puntos más importantes de la *dinámica molecular*, tales como sus técnicas de simulación, algoritmos los cuales permiten resolver las ecuaciones de movimiento bajo la interacción de un potencial de *Lennard-Jones*.

## CAPITULO 6

### DINAMICA MOLECULAR

Este capítulo tiene como objetivo hacer una descripción detallada de la *Dinámica Molecular*, la cual proporcionará la base de datos "experimentales". Esto permitirá hacer la comparación con los resultados obtenidos a través de la teoría de esferas duras.

#### 6.1) INTRODUCCION.

En mecánica estadística se miden las propiedades de un sistema de muchas partículas promediando sobre todos los microestados consistentes con las constricciones impuestas sobre el sistema [39].

La dinámica molecular (DM) es un método diseñado para generar esos microestados. El promedio estadístico puede ser tomado sobre esos estados para obtener tanto propiedades dinámicas como en equilibrio. En particular, dadas  $N$  partículas cuyo número no supera a mil de ellas, las ecuaciones de movimiento de *Newton*, se resuelven, para generar en el tiempo trayectorias en el espacio fase.

Métodos numéricos tales como el predictor-corrector, se emplean, para resolver y acoplar las ecuaciones dinámicas. A un tiempo dado  $t$ , la solución está dada en una representación instantánea del sistema (la configuración espacial y la distribución de velocidades). Tal representación constituye un microestado. La situación es semejante a una representación de movimiento.

La trayectoria fase, ordenada en el tiempo está constituida de miles de microestados y dan la evolución en el tiempo del sistema. Es de importancia señalar que la conexión entre microestados sucesivos en dinámica molecular está dado por las ecuaciones de *Newton*, es decir, obedecen leyes de fuerza clásicas.

En dinámica molecular son generados en una computadora de dos mil a veinte mil pasos en el tiempo. Las posiciones y velocidades de las  $N$  partículas son almacenadas en la memoria de la computadora. Finalmente se analizan las trayectorias para tomar promedios de propiedades tales como la energía, presión, etc. El promedio en el tiempo es usualmente obtenido reemplazándolo por el promedio

estadístico (*hipótesis ergódica*).

## 6.2) CARACTERÍSTICAS GENERALES DE DINÁMICA MOLECULAR.

- 1). Se selecciona la ley de fuerza clásica a utilizar.
- 2). Se aplica la ley a sistemas cerrados para hacer la simulación.
- 3). Se fija el sistema en un estado físico, es decir, a temperatura o presión constante. Esto de inmediato determina la representación del ensamble.

Cabe mencionar, que las simulaciones en *Dinámica Molecular* corresponden a un ensamble microcanónico, es decir, a  $N$  (número de partículas),  $V$  (volumen), y  $E$  (energía) constantes. La simulación resulta ser menos difícil de realizar empleando las ecuaciones de *Hamilton* [39]. También es posible la simulación en estados fuera de equilibrio [39]-[41], tomando un valor de corte constante sobre algún elemento de celda. Cabe señalar que en simulaciones en las que ocurren varios procesos de relajación a diferentes escalas de tiempo, se emplea el método temporal de pasos múltiples [66].

## 6.3) PROMEDIOS EN EL TIEMPO Y EN ENSAMBLES (ERGODICIDAD).

Se define una variable dinámica  $A$   $\{S\}$  de un sistema de  $N$  cuerpos como una cantidad física que depende de las posiciones  $r^N$  y el momento  $p^N$  de las  $N$  partículas. El valor de una propiedad "medida experimentalmente" en esta aproximación estadística es el resultado de promediar muchos estados microscópicos o fluctuaciones. Para un ensamble canónico, la probabilidad de ocupar una celda  $i$  en el espacio fase está relacionada con el valor de su energía  $E_i$  [39]

$$dP_i^N(r^N, p^N) = \frac{1}{Z_N N! h^{3N}} \exp\left\{-\beta H_N(r^N, p^N)\right\}_{\text{celda } i} dr^N dp^N. \quad (1)$$

con  $(r^N, p^N)$  en la celda  $i$ .  $H_N$  es el hamiltoniano de los  $N$  cuerpos teniendo el valor de la energía  $E_i$  en esta misma celda. El promedio del ensamble está definido como

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z_N N! h^{3N}} \int A(r^N, p^N) \exp\left\{-\beta H_N(r^N, p^N)\right\} dr^N dp^N. \quad (2)$$

Debido a que no es posible seguir la evolución en el tiempo de un sistema de  $N$  cuerpos, es decir, el rastreo instantáneo de las posiciones  $r^N$  y momentos  $p^N$  de las  $N$  partículas en el tiempo, se



tiene que tomar un promedio en el tiempo  $\langle A \rangle_t$  de  $A$  dado por:

$$\langle A \rangle_t = \lim_{T' \rightarrow \infty} \frac{1}{T'} \int_0^{T'} A [r^N(t), p^N(t)] dt \quad (3)$$

Para establecer la relación entre  $\langle A \rangle_t$  y  $\langle A \rangle$  es necesario señalar que conceptualmente las fluctuaciones del promedio de los microestados en el tiempo conducen al valor medio de una variable dinámica que es consistente con todas las distribuciones posibles en esos estados. De esta manera se propone la condición de ergodicidad, es decir,  $\langle A \rangle_t = \langle A \rangle$ . No todos los sistemas son ergódicos, por lo que es necesario el suponer que los estudiados en este trabajo satisfacen la condición de ergodicidad. De manera que los promedios en el tiempo coinciden con los promedios en el ensamble.

#### 6.4) ECUACIONES DE MOVIMIENTO.

Las ecuaciones de movimiento de un sistema de  $N$  cuerpos con hamiltoniano  $H_N(r^N, p^N)$  están dadas por:

$$\ddot{\vec{r}}_i = - \frac{\partial H_1}{\partial \vec{r}_i} \quad , \quad \dot{\vec{p}}_i = - \frac{\partial H_1}{\partial \vec{p}_i} \quad (1)$$

Con las condiciones iniciales  $\vec{r}_i(0) = \vec{r}_i^0$ ,  $\vec{p}_i(0) = \vec{p}_i^0$ , con  $i=1, 2, \dots, N$ . Las ecuaciones (1) dan una única trayectoria que atraviesa el espacio fase describiendo la evolución de un sistema de  $N$  cuerpos. Para el caso de un sistema con  $N$  cuerpos el hamiltoniano está dado por:

$$H_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad , \quad \text{con } r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad (2)$$

Las ecuaciones (1) conducen a

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad , \quad \dot{\vec{p}}_i = - \sum_{j \neq i} \nabla u(r_{ij}) \quad (3)$$

Combinando estas ecuaciones se obtiene la ecuación de movimiento de Newton dada por:

$$\ddot{\vec{r}}_i = - \frac{1}{m} \sum_{j \neq i} \nabla u(r_{ij}) \quad (4)$$

Esta ecuación es la base de la simulación de la dinámica molecular. Dicha ecuación se resuelve para obtener los momentos o las

velocidades  $\bar{v}_i(t)$  a partir de la ecuación

$$\bar{v}_i(t) = \dot{\bar{r}}_i(t) \quad (5)$$

### 6.5) ALGORITMOS DE DINAMICA MOLECULAR.

Una vez dado el potencial  $u(r)$  en la ecuación (4) de la sección anterior, la evolución en el tiempo de las  $N$  partículas queda completamente determinada, quedando solamente por resolver la ecuación por métodos numéricos.

Existen dos procedimientos comunes para la resolución de las ecuaciones de movimiento que a continuación se mencionan [39], [42].

(I) El método Predictor-Corrector.

(II) El método salto de rana de Verlet.

El primero de ellos es un método generalizado en análisis numérico. Primero es necesario conocer la posición  $\bar{r}(t_{n-1})$  al tiempo  $t_{n-1}$  y las posiciones  $\bar{r}(t_n)$ , velocidades  $\bar{v}(t_n)$ , y las aceleraciones  $\bar{a}(t_n)$  al tiempo  $t_n = t_{n-1} + \Delta t$ . La fórmula del predictor para las posiciones  $t_{n+1} + \Delta t$  es

$$\bar{r}_i(t_{n+1}) = \bar{r}(t_{n-1}) + 2\Delta t \bar{v}(t_n) \quad (1)$$

Las nuevas posiciones  $r(t_{n+1})$  permiten los cálculos de las fuerzas de interacción sobre la partícula  $i$  a partir de un potencial dado  $u(r)$  y por tanto también las aceleraciones. Las fórmulas del corrector son:

$$\bar{v}_i(t_{n+1}) = \bar{v}_i(t_n) + (\Delta t/2) [\bar{a}_i(t_{n+1}) + \bar{a}_i(t_n)] \quad (2a)$$

$$\bar{r}_i(t_{n+1}) = \bar{r}_i(t_n) + (\Delta t/2) [\bar{v}_i(t_{n+1}) + \bar{v}_i(t_n)] \quad (2b)$$

Este procedimiento puede ser repetido hasta que los valores predictores y correctores de  $\bar{r}_i(t_{n+1})$  difieran en menos que un valor previamente establecido. Para el caso del argón se escoge un paso de tiempo del orden de  $\Delta t = 10^{-14}$  segundos.

El segundo método utiliza una diferencia a segundo orden en la fórmula (2b) con la finalidad de evitar evaluar las velocidades. Obteniéndose la siguiente expresión:

$$\bar{r}_i(t_{n+1}) = -\bar{r}_i(t_{n-1}) + 2\bar{r}_i(t_n) + (\Delta t^2/m) \bar{F}_i(t_n) \quad (3)$$

donde  $\bar{F}$  es la fuerza de la  $i$ -ésima partícula al tiempo  $t_n$ . Para potenciales cuya interacción es por pares y aditiva, se tiene que

$$\bar{F}_1(t_n) = - \sum_{j \neq 1} \nabla_1 u(r_{1j}) \quad (4)$$

La expresión (3) es un desarrollo en serie que se corta a orden 3 en  $\Delta t$ . Para obtener las velocidades, se usa la fórmula de Lagrange de tres puntos

$$\bar{v}_1(t_n) = (1/2\Delta t) (\bar{r}_1(t_{n+1}) - \bar{r}_1(t_{n-1})) \quad (5)$$

Este método es muy eficiente debido a que no requiere iteraciones.

#### 6.6) EXPRESIONES PARA LAS PROPIEDADES DE EQUILIBRIO.

Las propiedades macroscópicas son obtenidas a partir de cantidades microscópicas como promedios del tiempo.

Las siguientes cantidades son obtenidas en simulaciones de dinámica molecular [39].

##### TEMPERATURA.

Se selecciona arbitrariamente una partícula etiquetada con el índice 1. Su velocidad es  $v(t)$ . La temperatura de el sistema se obtiene a partir de la forma:

$$\lim_{T' \rightarrow \infty} \frac{1}{T'} \int_0^{T'} \bar{v}_1(t) \cdot \bar{v}_1(t) dt = 3K_B T/m \quad (1)$$

donde  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $m$  la masa de la partícula. Utilizando las propiedades ergódicas la ecuación (1) se transforma en:

$$\frac{1}{Z_N N! h^{3N}} \int (\bar{v}_1 \cdot \bar{v}_1) \exp\{-\beta H_N(r^N, p^N)\} dr^N dp^N = 3K_B T/m \quad (2)$$

donde

$$H_N(\bar{r}^N, \bar{p}^N) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j}^N \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \quad , \quad \text{con } r_{ij} = |r_i - r_j| \quad (3)$$

##### ENERGIA INTERNA.

La energía total instantánea  $E_T(t)$  del sistema está compuesta de dos partes: la energía cinética  $E_k(t) = \sum (mv^2)/2$  y la energía potencial  $E_p = \sum_i \sum_j u(r_{ij}(t))$ . De esta manera el promedio en el tiempo está dado por:

$$\langle U \rangle = \langle E_T \rangle_t = \langle E_k \rangle_t + \langle E_p \rangle_t = \langle \sum (mv^2)/2 \rangle_t + \langle \sum_i \sum_j u(r_{ij}(t)) \rangle_t \quad (3)$$

El promedio en el tiempo de la energía cinética es igual a  $(3/2)Nk_B T$ , es decir, la contribución del gas ideal, mientras que la parte potencial está dada por:

$$\langle \sum_{i,j} u[r_{ij}(t)] \rangle_t = \lim_{T' \rightarrow \infty} \frac{1}{T'} \int_0^{T'} \langle \sum_{i,j} u[r_{ij}(t)] \rangle_t dt \quad (4)$$

#### PRESION.

La presión es calculada a partir del teorema del virial por la siguiente expresión

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{1}{6Nk_B T} \langle \sum_{i,j>1} r_{ij} u' [r_{ij}(t)] \rangle - \frac{\rho}{6k_B T} \int_{r_v}^{\infty} r u' [r_{ij}(t)] g(r) dr \quad (5)$$

donde  $u' = du/dr$  y  $g(r)$  es la función de distribución radial. En dinámica molecular el último término del lado derecho de esta ecuación, se desprecia porque no se considera el efecto de la cola del potencial.

#### FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL.

Para calcular  $g(r)$ , se hace uso de la interpretación siguiente [39], [42]:

$\rho g(r_{12}) 4\pi r^2$  proporciona el número de moléculas alrededor de una molécula central 1 en una concha esférica de espesor  $dr$  y a una distancia  $r_{12}$  a partir del centro

$$\rho g(r_{12}) 4\pi r^2 \Delta r = \lim_{T' \rightarrow \infty} \frac{1}{T'} \int_0^{T'} \Delta N(r,t) dt \quad (1)$$

donde  $\Delta N(r,t)$  es el número instantáneo de moléculas centradas que se encuentran en la concha  $4\pi r^2 \Delta r$  a una distancia  $r$  a partir de la molécula 1.

Todo lo mencionado en esta sección es de gran interés debido a que permite obtener propiedades termodinámicas tales como la entropía, la energía libre de Helmholtz, etc. Las cuales permiten calcular propiedades fuera de equilibrio como se mencionará en la siguiente sección.

#### 6.8) CALCULO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE.

Una característica notable de la *Dinámica Molecular* es que permite un principio mínimo para calcular las propiedades de transporte de un sistema de N cuerpos. Convencionalmente se hace uso de las fórmulas de Green-Kubo válidas en la teoría de respuesta lineal (5).

Las propiedades de transporte de un sistema de N cuerpos están completamente determinadas por su hamiltoniano. A continuación se mencionan las fórmulas de Kubo para los coeficientes de la viscosidad cortante, la viscosidad volumétrica y la conductividad térmica, que son de interés en este trabajo (5).

La fórmula de Kubo para la viscosidad cortante es:

$$\eta = \frac{1}{K_B T V} \int_0^{\infty} \langle J_v(0) J_v(t) \rangle dt \quad , \quad (3)$$

donde  $J_v$  es el flujo de momentum.

$$J_v = \sum_j \left[ \frac{p_j^x p_j^y}{m} + F_j^x r_j^y \right] \quad . \quad (4)$$

La suma es sobre todas las N moléculas en el sistema. Los superíndices x y y denotan la componente x y y respectivamente de los vectores momentum ( $\vec{p}$ ), fuerza ( $\vec{F}$ ), y posición ( $\vec{r}$ ).

La expresión para la viscosidad volumétrica está dada por:

$$\zeta = \frac{1}{9K_B T V} \int_0^{\infty} \langle J_b(0) J_b(t) \rangle dt \quad , \quad (6)$$

donde el flujo de momentum  $J_b$  está dado por

$$J_b = \text{Tr} \left\{ \sum_j \left[ \frac{\vec{p}_j \vec{p}_j}{m} + \vec{F}_j \vec{r}_j \right] - \Pi \left[ PV + \frac{\partial(PV)}{\partial \langle E \rangle} [E_T - \langle U \rangle] \right] \right\} \quad , \quad (7)$$

donde  $\Pi$  es la diada identidad, Tr es la traza y  $\langle U \rangle$  es la energía interna.

La conductividad térmica está dada por:

$$\lambda = \frac{1}{3K_B T^2 V} \int_0^{\infty} \langle \vec{J}_T(0) \vec{J}_T(t) \rangle dt \quad , \quad (8)$$

donde el flujo de energía ( $\vec{J}_T$ ) es

$$\bar{J}_T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \frac{\bar{p}_i}{m} + \sum_{i < j} \left[ \sum u(r_{ij}) + \bar{F}_{ij} \bar{r}_{ij} \right] \cdot \frac{\bar{p}_i}{m} - \sum h_i \frac{\bar{p}_i}{m} \quad (9)$$

donde  $h_i$  es la entalpia de equilibrio por partícula y  $\bar{F}_{ij} \bar{r}_{ij}$  es una matriz con elementos diagonales  $F_{ij}^x x_{ij}$ ,  $F_{ij}^y y_{ij}$  y  $F_{ij}^z z_{ij}$ .

#### 6.9) TECNICAS DE SIMULACION.

Los sistemas de las ecuaciones (1) de la sección 6.4 pueden ser resueltas numéricamente usando los procedimientos obtenidos (algoritmos de DM) [39].

#### CONDICIONES INICIALES.

Usualmente se utilizan cientos o miles de partículas en simulaciones en computadora. La elección es tomada por la estadística deseada, el tamaño de la memoria central y la ejecución del tiempo en la computadora. Por otra parte, dicho número relativamente pequeño de partículas es suficiente para realizar la simulación y obtención de propiedades de gases reales.

Después se decide cual será el potencial central de interacción por pares y éste determinará el hamiltoniano:

$$H_N(r_N, p_N, \dots) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} u(r_{ij}) + (\text{otro } E_k) + (\text{otro } E_p) \quad (1)$$

El otro término de energía cinética (otro  $E_k$ ) involucra la energía rotacional ( $E_R$ ) y la energía vibracional ( $E_v$ ). Es importante mencionar que la energía rotacional es utilizada en simulaciones de moléculas diatómicas, se incluyen fuerzas de tres cuerpos y entonces se selecciona la colección del estado a estudiar. Por ejemplo, en el ensamble NVE (microcanónico), la densidad y la velocidad de distribución quedan determinadas. Si se elige un número de partículas standard de  $N=500$ , la densidad  $\rho$  está relacionada con  $N$  y el volumen a través de  $\rho=(N/V)$ . Tomándose un cubo de lado  $L$ , resulta que el volumen está dado por  $L^3=V=(N/\rho)$ . La temperatura no se puede ajustar en una simulación de dinámica molecular aunque en la práctica se realiza a través de una escala de velocidades.

#### CONFIGURACION INICIAL.

Las partículas son distribuidas en las posiciones  $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N$  en una caja cúbica de lado  $L=9.16\sigma$  de tal forma que da un valor

grande en el factor de Boltzmann  $\exp[-\beta V_N(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)]$ , es decir, el sistema está en un estado muy probable del espacio fase. En la práctica, frecuentemente se hace un arreglo de partículas en una red cúbica de caras centradas (fcc). En el interior de la caja, se llenan las celdas unitarias conteniendo cada una cuatro moléculas localizadas en las posiciones [39]:

$\bar{r}_1 = (0, 0, 0)$ ,  $\bar{r}_2 = (0, b/2, b/2)$ ,  $\bar{r}_3 = (b/2, 0, b/2)$ ,  $\bar{r}_4 = (b/2, b/2, 0)$ , (2)  
 donde  $b$  es la longitud de la celda unitaria. Las velocidades  $\bar{v}_1$ ,  $\bar{v}_2, \dots, \bar{v}_N$  son asignadas a las partículas con una distribución Maxwelliana, es decir, para alguna partícula  $i$  la probabilidad de que tenga el valor  $v$  está dado por:

$$f_0(v) = \rho \left[ \frac{m}{2\pi k_B T} \right] \exp \left[ -\frac{m}{2k_B T} (\bar{v} - \bar{v}_0)^2 \right] \quad (3)$$

Las tres componentes de la velocidad  $\bar{v} = (v_x, v_y, v_z)$  obedecen el mismo tipo de distribución. El movimiento se empieza a distribuir en la red, debido a que la configuración inicial, es decir, la fcc no está en un estado de equilibrio, de manera que no se logra una estadística satisfactoria. Por eso tiempos típicos del orden de  $10^2, 10^4$  son tiempos de paso descartados. El sistema es entonces llevado al equilibrio, a través de la constancia de la temperatura.

#### CONDICIONES PERIODICAS DE FRONTERA.

Eventualmente el movimiento gradual de las partículas ocasiona que salgan de la caja (o escapen de ésta). Para completar esta salida se utilizan condiciones periódicas de frontera. La periodicidad también minimiza los efectos de superficie. Para alguna partícula en la posición  $(x, y, z)$  en la caja se construyen 26 imágenes de la siguiente manera [39]:

$$\begin{array}{lll} (x \pm L, y, z) & (x \pm L, y \pm L, z) & (x \pm L, y \pm L, z \pm L) \\ (x, y \pm L, z) & (x \pm L, y, z \pm L) & \\ (x, y, z \pm L) & (x, y \pm L, z \pm L) & \end{array}$$

Se tiene un total de 27 cajas, con una de ellas en el centro como estándar. Cuando una partícula abandona la caja estándar desde una superficie, su imagen entra en la superficie opuesta. En el caso bidimensional está representada por la figura 1. Esta situación conserva el número de partículas en la caja estándar a todo tiempo. La estadística solo es tomada en consideración en la caja centrada.

Los efectos de superficie son eliminados, esto introduce otras limitaciones:

i). Al mantenerse constante el número de partículas en la caja, ésto hace imposible el estudio de estados termodinámicos en los cuales las fluctuaciones térmicas tienen una longitud de correlación del orden del tamaño de la longitud de la caja. De esta manera, los fenómenos críticos son excluidos.

ii). El tiempo de escala está limitado a tiempos más cortos que  $L/c$  donde  $c$  es la velocidad del sonido. Para tiempos mas grandes que éste, aparecen perturbaciones en una región de la caja que pueden atravesar la caja y retornan a través de la superficie opuesta, lo cual conduciría a una falsa contribución de recurrencia.

iii). Las propiedades colectivas que pueden ser estudiadas están limitadas a vectores de onda discretos, es decir:  $k=2\pi n/L$ , con  $n=1,2,\dots$ , con un valor de onda mínimo dado por  $k_0 = 2\pi/L$ . Esto es debido a la dimensión  $L$  finita del sistema. Para potenciales tales como el de Lennard-Jonnes las imágenes periódicas hacen que se trunque la serie sobre el intervalo de interacción. Para tal caso son utilizadas dos convenciones:

1) La convención del método de las imágenes: Dada una partícula situada en algún lugar de la caja estándar, una caja imaginaria del mismo tamaño como la caja estándar esta formada y centrada en la partícula dada. La interacción de las fuerzas son evaluadas entre esta partícula y las  $N-1$  partículas que están en el interior de la caja imaginaria. Esto es equivalente a truncar el potencial en la superficie de la caja. A la imagen de cada una de las partículas restantes se les permite interactuar. Este procedimiento es aplicado a todas las partículas que se encuentran en la caja estándar.

#### CONVENCION DEL CORTE ESFERICO.

En este método sólo se toman en cuenta las partículas que se encuentran en el interior de una esfera de radio de corte  $r_c$  centrada en alguna partícula dada. El diámetro de la esfera es tomado comunmente como la longitud de la caja estándar. Esto asegura, que a lo más una imagen de cada partícula es utilizada en la evaluación de la fuerza. Pequeñas distancias son empleadas cuando el tamaño de la muestra es grande, de esta manera, se reduce al gasto de la simulación [39]. En el capítulo 7 se mencionan las fuentes empleadas de  $DN$ , así como las técnicas que emplearon para la



simulación utilizando un potencial Lennard-Jones.

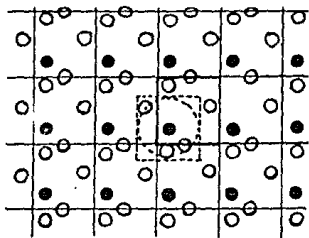


Fig. 1. Condiciones periódicas en dos dimensiones. La caja estándar está representada por las líneas gruesas. Las moléculas en las cajas imágenes tienen la misma distribución de velocidades  $v$  de posición, como en la caja estándar.

## CAPITULO 7

### RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos sobre los coeficientes de transporte (viscosidad cortante, viscosidad volumétrica, y conductividad térmica), de fluidos monocomponentes tipo Lennard-Jones, con el objeto de compararlos con experimentos de *Dinámica Molecular DM* desarrollados para estos sistemas.

La teoría revisada de *Enskog*, proporciona expresiones para los coeficientes de transporte en términos de diámetros de esferas (3). En este capítulo se ilustran los resultados obtenidos utilizando la teoría de esferas duras y la teoría revisada de *Enskog* (3), además de la corrección de Dymond. Para la asignación del diámetro efectivo (dependiente del estado termodinámico) se utiliza la teoría de perturbación en líquidos y el método variacional (4). Los resultados obtenidos, se comparan con diversas fuentes que emplean el método de *Dinámica Molecular DM*.

Para la obtención de valores numéricos de los distintos coeficientes de transporte, se utilizan expresiones de forma tal, que los resultados estén en términos de unidades reducidas. Esto es, para el caso de la temperatura se usa la reducción dada por la expresión:

$$T = \frac{K_B T}{\epsilon_0} \quad (1)$$

donde  $K_B$  es la constante de Boltzmann,  $\epsilon_0$  es el parámetro del potencial de *Lennard-Jones* asociado con la profundidad del potencial, y  $T$  es la temperatura expresada en grados Kelvin del sistema. Para el caso de la densidad, la expresión de reducción está dada por:

$$\rho = \frac{N m \sigma_0^3}{V} \quad (2)$$

donde  $V$  es el volumen,  $N$  el número de moléculas,  $m$  su masa y  $\sigma$  está relacionado con el parámetro  $\sigma_0$  del potencial de *Lennard-Jones*.

Los diámetros efectivos se obtienen a través de la expresión:

$$\sigma = c\sigma_0 \quad (3)$$

donde  $c$  resulta ser función del estado termodinámico, es decir,  $c=c(\rho^*, T^*)$ , el cual asigna el valor efectivo del diámetro, dependiendo del estado termodinámico anteriormente señalado. Las expresiones del valor  $c$  fueron señaladas y discutidas en el capítulo (4), en el cual existen cinco criterios, cuatro de ellos están basados en la teoría de perturbación en líquidos, y el restante es un método variacional. Mediante estos criterios se obtienen las expresiones de los coeficientes de transporte según la teoría revisada de Enskog. Para el caso de la viscosidad cortante se utiliza la expresión (3):

$$\eta = \eta_0 b \rho \left[ \frac{1}{b\rho\chi} + 0.8 + 0.761b\rho\chi \right] \quad (4)$$

donde  $b = \frac{2\pi\sigma^3}{3m}$ ,  $\eta_0 = \frac{5}{16} \left[ \frac{mK_B T}{\pi} \right]^{1/2}$ , en las cuales  $m$  es la masa de la esfera dura,  $\rho$  es la densidad de masa, y  $\chi$  es la función de distribución radial en contacto. Con el objeto de utilizar unidades reducidas en la viscosidad se emplea la expresión:

$$\eta^* = \frac{\eta \sigma^2}{\left[ \frac{m c_0}{\pi} \right]^{1/2}} \quad (5)$$

sustituyendo la expresión de  $b$ ,  $\eta_0$ , además de las ecuaciones (1), (2), (3), y (5) en la ecuación (4), se obtiene una expresión reducida para la viscosidad cortante dada por:

$$\eta_E^* = (0.3751694)c\rho^* [T^*]^{1/2} \left[ 0.4774648(c^3\rho^*\chi)^{-1} + 0.8 + 1.5938347\rho^*c^3\chi \right] \quad (6)$$

Para el caso de la viscosidad volumétrica se obtiene:

$$\xi = 1.002(bp)(b\rho\chi)\eta_0 \quad (7)$$

análogamente al coeficiente anterior, se sustituyen (1), (2), (3) y con la expresión reducida dada por:

$$\xi^* = \frac{\xi \sigma^2}{[m c_0]^{1/2}} \quad (8)$$

se obtiene la expresión para la viscosidad volumétrica:

$$\xi_E^* = 0.7873244 [\rho^*]^2 \chi c^4 (T^*)^{1/2} \quad (9)$$

Por último, para el caso de la conductividad térmica, se utiliza la expresión obtenida en el capítulo (3) dada por:

$$\lambda = \lambda_0 b \rho \left[ \frac{1}{b \rho \chi} + 1.2 + 0.755 b \rho \chi \right] \quad (10)$$

donde  $\lambda_0 = \frac{75 [nm K_B T]^{1/2}}{64 m \pi \sigma^2} K_B$ . Sustituyendo las expresiones de  $b$ ,  $\chi$  y de las ecuaciones (1), (2), (3), y de la expresión reducida dada por:

$$\lambda^* = \frac{\lambda \sigma^2}{K_B} \left[ \frac{m}{c_0} \right]^{1/2} \quad (11)$$

se obtiene la ecuación:

$$\lambda_E^* = (1.3847296) \rho^* c (T^*)^{1/2} \left[ \frac{0.477}{\rho^* c^3 \chi} + 1.2 + 1.581 \rho^* c^3 \chi \right] \quad (12)$$

Para la evaluación de las ecuaciones (6), (9) y (12) es necesario el conocimiento de la función de distribución radial en contacto. En este trabajo se emplea la expresión aproximada de *Carnahan y Starling* para fluidos puros.

A las expresiones de los coeficientes de transporte reducidas, es necesario introducirles la corrección de *Dymond*, pues la teoría revisada de *Enskog*, no toma en cuenta la correlación de velocidades, de las partículas del fluido. A fin de tomar en cuenta este efecto, *Dymond* (12) comparó los resultados obtenidos por *DH* con los obtenidos de la teoría cinética, aplicados a esferas duras. De esta manera, se puede determinar, la influencia de la correlación de las velocidades en los diferentes coeficientes de transporte. La corrección consiste en multiplicar a las expresiones de *Enskog* por

ciertos factores dados por *Dymond*. Para el caso de la viscosidad cortante *Van Der Gulik* y *Trappeniers* [43], han modificado la corrección de *Dymond* en base a los cálculos realizados por *Michels* y *Trappeniers* [44]. Para el caso de la viscosidad cortante los factores están dados por :

$$\eta_D^* / \eta_E^* = \begin{cases} 1.02, & \rho^* \leq 0.594 \\ 1.02 + 15(w - 0.35)^3, & 0.594 \leq \rho^* \leq 0.813 \\ 1.02 + 15(w - 0.35)^3 + 350(w - 0.575)^3, & \rho^* \geq 0.813 \end{cases}$$

donde  $w = \frac{\rho^*}{[2]^{1/2}}$  (13)

Para el caso de la viscosidad volumétrica la corrección está tomada del artículo de *Ileyes* [45] y la cual está dada por:

$$\xi_D^* / \xi_E^* = \begin{cases} 0.9881 + 0.2710\rho^* - 1.8394(\rho^*)^2 + 4.1881(\rho^*)^3 - 2.596(\rho^*)^4, & \rho^* \leq 0.8839 \\ 1.0982 - 8.4584(\rho^* - 0.8839), & \rho^* > 0.8839 \end{cases}$$

(14)

Para el caso de la conductividad térmica, la corrección de *Dymond* está dada por [12]:

$$\lambda_D^* / \lambda_E^* = 0.9900 + 0.1597(\rho^*) - 0.7464(\rho^*)^3 + 1.2151(\rho^*)^4, \quad (15)$$

$\rho^* \leq 0.8319$

Como fuentes de *Dinámica Molecular*, se tomaron las referencias [46]-[64]. En todas estas fuentes se realizan simulaciones en computadora empleando el potencial de Lennard-Jones. Algunos de estos trabajos están dedicados al estudio de los estados cercanos al punto triple, a través de las expresiones de *Green-Kubo* (6). Cabe señalar que en algunos de estos trabajos se emplea la técnica de la *Dinámica Molecular* fuera de equilibrio (6), la cual fué desarrollada en la mitad de los ochentas de este siglo. Ambas técnicas son utilizadas en varias regiones del diagrama fase. Todos estos resultados no habían sido útiles hasta los últimos dos años, en los cuales aparecieron todo un conjunto de datos consistentes de la *Dinámica Molecular*, principalmente obtenidos por *Hoheisel*. Pues anteriormente se tenía que para un mismo estado termodinámico, calculado por distintas fuentes y misma técnica reportaban valores totalmente diferentes.

Uno de los problemas que existe al emplear los datos de la *Dinámica Molecular* (con el objeto de probar la teoría) es la incertidumbre asociada a éstos. En la mayoría de los casos, algunos autores estiman una incertidumbre menor del 10%. Estas incertidumbres dependiendo del coeficiente de transporte resultan ser menores. Cabe mencionar que las fuentes reportadas por Heyes [51]-[52] en las cuales se emplean la técnica de la *Dinámica Molecular* fuera de equilibrio resultan siempre estar por debajo de las que emplean la técnica de *Green-Kubo*, una probable explicación a este hecho, es que en este método no se tomen correctamente los flujos, es por esta razón por la que se incluyeron pocos puntos de estas fuentes [51], [52].

Para efectuar la comparación de los coeficientes de transportes obtenidos por la teoría con la *Dinámica Molecular*, tenemos que para el caso de la viscosidad cortante se tomaron 105 estados, principalmente de las fuentes [54] y [61], de los que 36 están en el régimen diluido, es decir, por debajo de la densidad crítica y los restantes en el régimen denso. Para el caso de la viscosidad volumétrica se tomaron 45 estados, todos ellos en el régimen denso. Por último, para la conductividad térmica se tomaron 65 estados, todos ellos de las fuentes [60] y [61], en el régimen denso.

Para el caso de la viscosidad cortante los resultados obtenidos fueron divididos en dos grupos (como se señaló anteriormente), el de baja y alta densidad reducida. Los resultados que se tomaron para bajas densidades son aquellos en los que  $\rho^* \leq 0.300$ .

La notación que se emplea en las tablas 1-4, es la siguiente:

$\rho^*$ : es la densidad reducida del sistema.

$T^*$ : es la temperatura reducida del sistema.

$c_{DN}^*$ : es el coeficiente reducido, obtenido a través de diversas fuentes de *DM*. Donde  $c_{DN}^*$  viscosidad cortante  $\eta_{DN}^*$ , viscosidad volumétrica  $\xi_{DN}^*$ , y conductividad térmica  $\lambda_{DN}^*$ .

$c_A^*$ : es el coeficiente de la viscosidad cortante reducido  $\eta_A^*$ , viscosidad volumétrica reducido  $\xi_A^*$ , y conductividad térmica reducida  $\lambda_A^*$ , obtenido a través del método A (A = Rasaiah-Stell, RS; Barker-Henderson, BH; Verlet-Weis, VW; Weeks-Chandler-Andersen, WCA; Mason-Song, MS), con la corrección de *Dymond*.

Resultados.

Los resultados de la comparación entre la teoría y la  $DM$ , para el caso de la viscosidad cortante en las regiones de baja y alta densidad, se muestran en la tablas 1 y 2 respectivamente. Mientras que para los coeficientes de la viscosidad volumétrica y conductividad térmica, estos se ilustran en las tablas 3 y 4 correspondientemente.

Tabla 1  
Comparación entre la viscosidad cortante obtenida a través de la *Dinámica Molecular* con los teoría, a bajas densidades.

$\rho$	$T^*$	ref	$\eta_{DM}$	$\eta_{RS}$	$\eta_{BH}$	$\eta_{VM}$	$\eta_{MCA}$	$\eta_{MS}$
0.0500	1.0000	4	0.1577	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	1.1000	4	0.1555	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	1.2000	4	0.1533	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	1.3000	4	0.1511	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	1.4000	4	0.1489	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	1.5000	4	0.1467	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	1.6000	4	0.1445	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	1.7000	4	0.1423	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	1.8000	4	0.1401	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	1.9000	4	0.1379	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.0000	4	0.1357	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.1000	4	0.1335	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.2000	4	0.1313	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.3000	4	0.1291	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.4000	4	0.1269	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.5000	4	0.1247	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.6000	4	0.1225	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.7000	4	0.1203	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.8000	4	0.1181	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	2.9000	4	0.1159	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.0000	4	0.1137	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.1000	4	0.1115	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.2000	4	0.1093	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.3000	4	0.1071	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.4000	4	0.1049	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.5000	4	0.1027	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.6000	4	0.1005	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.7000	4	0.0983	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.8000	4	0.0961	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	3.9000	4	0.0939	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.0000	4	0.0917	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.1000	4	0.0895	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.2000	4	0.0873	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.3000	4	0.0851	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.4000	4	0.0829	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.5000	4	0.0807	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.6000	4	0.0785	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.7000	4	0.0763	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.8000	4	0.0741	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	4.9000	4	0.0719	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.0000	4	0.0697	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.1000	4	0.0675	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.2000	4	0.0653	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.3000	4	0.0631	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.4000	4	0.0609	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.5000	4	0.0587	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.6000	4	0.0565	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.7000	4	0.0543	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.8000	4	0.0521	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	5.9000	4	0.0499	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.0000	4	0.0477	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.1000	4	0.0455	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.2000	4	0.0433	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.3000	4	0.0411	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.4000	4	0.0389	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.5000	4	0.0367	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.6000	4	0.0345	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.7000	4	0.0323	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.8000	4	0.0301	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	6.9000	4	0.0279	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.0000	4	0.0257	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.1000	4	0.0235	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.2000	4	0.0213	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.3000	4	0.0191	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.4000	4	0.0169	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.5000	4	0.0147	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.6000	4	0.0125	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.7000	4	0.0103	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.8000	4	0.0081	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	7.9000	4	0.0059	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.0000	4	0.0037	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.1000	4	0.0015	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.2000	4	0.0000	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.3000	4	0.0000	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.4000	4	0.0000	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.5000	4	0.0000	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.6000	4	0.0000	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.7000	4	0.0000	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.8000	4	0.0000	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	8.9000	4	0.0000	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177
0.0500	9.0000	4	0.0000	0.2022	0.2022	0.2088	0.2088	0.2177





Tabla 3  
 Comparación entre la viscosidad volumétrica obtenida a través de la  
 Dinámica Molecular y la teoría.

$\rho^*$	$T^*$	ref	$\xi_{DH}^*$	$\xi_{RS}^*$	$\xi_{BH}^*$	$\xi_{VW}^*$	$\xi_{NCA}^*$	$\xi_{MS}^*$
0.781	0.664	61	1.207	0.426	0.479	0.474	0.492	0.401
0.781	0.854	61	0.985	0.474	0.526	0.520	0.540	0.455
0.781	0.848	61	0.974	0.473	0.525	0.519	0.538	0.453
0.781	1.038	61	0.753	0.502	0.564	0.558	0.578	0.501
0.781	1.098	61	0.931	0.510	0.576	0.569	0.590	0.516
0.781	1.193	61	0.753	0.522	0.592	0.586	0.607	0.538
0.781	1.329	61	0.711	0.539	0.615	0.608	0.629	0.567
0.781	1.515	61	0.609	0.559	0.642	0.635	0.657	0.606
0.781	1.632	61	0.771	0.571	0.658	0.651	0.673	0.629
0.781	1.850	61	0.603	0.592	0.686	0.678	0.701	0.669
0.781	2.130	61	0.692	0.616	0.718	0.710	0.733	0.718
0.781	2.295	61	0.531	0.629	0.736	0.727	0.751	0.746
0.781	2.715	61	0.630	0.661	0.777	0.768	0.792	0.811
0.842	0.674	61	1.251	0.500	0.560	0.553	0.575	0.470
0.842	0.761	61	1.174	0.526	0.586	0.578	0.602	0.499
0.842	0.820	61	0.897	0.538	0.603	0.594	0.618	0.518
0.842	0.839	61	0.897	0.542	0.608	0.599	0.623	0.524
0.842	0.852	61	0.930	0.545	0.611	0.603	0.627	0.528
0.842	0.997	61	0.853	0.571	0.647	0.637	0.663	0.571
0.842	1.023	61	0.897	0.575	0.653	0.643	0.668	0.579
0.842	1.172	61	0.620	0.598	0.685	0.674	0.700	0.620
0.842	1.306	61	0.830	0.618	0.710	0.700	0.726	0.654
0.842	1.492	61	0.731	0.642	0.743	0.732	0.759	0.699
0.842	1.696	61	0.720	0.667	0.775	0.763	0.791	0.745
0.842	1.876	61	0.642	0.688	0.801	0.789	0.818	0.784
0.842	2.054	61	0.686	0.706	0.825	0.812	0.842	0.820
0.842	2.218	61	0.786	0.721	0.846	0.833	0.863	0.852
0.842	2.398	61	0.642	0.737	0.868	0.854	0.884	0.886
0.842	2.484	61	0.720	0.744	0.878	0.864	0.894	0.902
0.884	0.673	61	1.528	0.546	0.611	0.602	0.628	0.513
0.884	0.831	61	0.908	0.586	0.662	0.651	0.678	0.570
0.884	0.879	61	1.129	0.596	0.676	0.664	0.692	0.586
0.884	0.959	61	1.096	0.612	0.697	0.685	0.714	0.613
0.884	1.008	61	0.963	0.621	0.710	0.697	0.726	0.628
0.884	1.053	61	0.974	0.629	0.721	0.708	0.737	0.642
0.884	1.179	61	0.974	0.651	0.750	0.736	0.766	0.679
0.884	1.205	61	0.930	0.655	0.755	0.742	0.772	0.687
0.884	1.334	61	0.819	0.675	0.782	0.768	0.799	0.722
0.884	1.376	61	0.686	0.681	0.790	0.776	0.807	0.734
0.884	1.517	61	0.742	0.701	0.817	0.802	0.833	0.770
0.884	1.725	61	0.520	0.727	0.852	0.836	0.869	0.821
0.884	1.821	61	0.720	0.739	0.867	0.851	0.884	0.844
0.884	1.985	61	0.775	0.757	0.892	0.876	0.909	0.881
0.884	2.217	61	0.554	0.781	0.925	0.907	0.941	0.931
0.884	2.537	61	0.675	0.812	0.966	0.948	0.983	0.996







Tabla 7

Desviación porcentual entre los valores de la *Dinámica Molecular* y la teoría.

$\rho^{\circ}$	$T^{\circ}$	ref	$\xi_{DH}^{\circ}$	$\delta_{RS}^{\circ}$	$\delta_{BH}^{\circ}$	$\delta_{VW}^{\circ}$	$\delta_{MCA}^{\circ}$	$\delta_{MS}^{\circ}$
0.781	0.664	61	1.207	-64.673	-60.338	-60.723	-59.226	-66.772
0.781	0.854	61	0.985	-51.928	-46.596	-47.161	-45.197	-53.824
0.781	0.848	61	0.974	-51.488	-46.132	-46.701	-44.718	-53.466
0.781	1.038	61	0.753	-33.379	-25.063	-25.898	-23.202	-33.407
0.781	1.098	61	0.931	-45.230	-38.180	-38.877	-36.668	-44.604
0.781	1.193	61	0.753	-30.646	-21.329	-22.230	-19.447	-28.607
0.781	1.329	61	0.711	-24.250	-13.545	-14.550	-11.532	-20.197
0.781	1.515	61	0.689	-18.873	-6.765	-7.862	-4.662	-12.075
0.781	1.632	61	0.771	-25.958	-14.957	-15.606	-12.703	-18.448
0.781	1.850	61	0.603	-1.898	13.787	12.440	16.244	11.019
0.781	2.130	61	0.692	-10.992	3.797	2.575	5.980	3.803
0.781	2.295	61	0.531	18.533	38.567	36.945	41.445	40.419
0.781	2.715	61	0.630	4.989	23.290	21.874	25.789	28.728
0.842	0.674	61	1.251	-60.071	-55.251	-55.825	-54.011	-62.444
0.842	0.761	61	1.174	-55.163	-50.077	-50.746	-48.748	-57.476
0.842	0.820	61	0.897	-39.975	-32.824	-33.747	-31.080	-42.228
0.842	0.839	61	0.897	-39.560	-32.255	-33.193	-30.510	-41.562
0.842	0.852	61	0.930	-41.435	-34.289	-35.203	-32.606	-43.201
0.842	0.997	61	0.853	-33.094	-24.175	-25.275	-22.331	-33.011
0.842	1.023	61	0.897	-35.891	-27.232	-28.295	-25.478	-35.472
0.842	1.172	61	0.620	-3.471	10.415	8.757	12.961	-0.074
0.842	1.306	61	0.830	-25.571	-14.398	-15.706	-12.491	-21.205
0.842	1.492	61	0.731	-12.121	1.658	0.082	3.835	-5.375
0.842	1.696	61	0.720	-7.327	7.692	6.008	9.917	3.511
0.842	1.876	61	0.642	7.101	24.833	22.876	27.347	22.092
0.842	2.054	61	0.686	2.856	20.319	18.435	22.691	19.559
0.842	2.218	61	0.786	-8.255	7.653	5.972	9.740	8.434
0.842	2.398	61	0.642	14.817	35.159	33.057	37.739	30.037
0.842	2.484	61	0.720	3.394	21.892	20.002	24.204	25.270
0.884	0.673	61	1.528	-64.298	-59.981	-60.592	-58.893	-66.419
0.884	0.831	61	0.908	-35.473	-27.112	-28.310	-25.286	-37.206
0.884	0.879	61	1.129	-47.219	-40.163	-41.163	-38.695	-48.060
0.884	0.959	61	1.096	-44.192	-36.390	-37.479	-34.882	-44.114
0.884	1.008	61	0.963	-35.531	-26.306	-27.583	-24.592	-34.791
0.884	1.053	61	0.974	-35.422	-26.003	-27.298	-24.311	-34.104
0.884	1.179	61	0.974	-33.203	-23.024	-24.401	-21.337	-30.273
0.884	1.205	61	0.930	-29.584	-18.773	-20.231	-17.006	-26.173
0.884	1.334	61	0.819	-17.579	-4.499	-6.240	-2.498	-11.794
0.884	1.376	61	0.686	-0.700	15.220	13.111	17.608	6.952
0.884	1.517	61	0.742	5.541	10.069	8.035	12.276	3.823
0.884	1.725	61	0.620	17.333	37.449	34.889	40.095	32.497
0.884	1.821	61	0.720	2.623	20.479	18.231	22.761	17.227
0.884	1.985	61	0.775	-2.278	15.118	12.968	17.247	13.706
0.884	2.217	61	0.554	41.061	66.908	63.798	69.908	68.104
0.884	2.537	61	0.675	20.243	43.072	40.427	45.570	47.591



Estos resultados que muestran las desviaciones (tablas 5, 6, 7 y 8), permiten obtener una desviación cuadrática media, para los distintos criterios empleados en este trabajo, con el objeto de dar una idea global acerca de la capacidad de predicción de los coeficientes de transporte, empleando los distintos métodos para la asignación de un diámetro efectivo dependiente del estado termodinámico del sistema. La desviación cuadrática media es calculada por medio de la expresión:

$$\langle \delta \rangle = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\delta_i)^2 \right]^{1/2} \quad (22)$$

Los resultados obtenidos para cada uno de los criterios se muestran en la tabla 9:

Tabla 9

Desviación cuadrática media entre los valores de la *Dinámica Molecular* y la teoría, bajo los distintos criterios de asignación de diámetros efectivos.

Baja densidad					
	R-S	B-H	V-W	W-C-A	M-S
$\eta$	17.2	9.9	9.8	9.8	12.4
Alta densidad					
	R-S	B-H	V-W	W-C-A	M-S
$\eta$	37.4	84.1	73.8	87.9	97.3
$\xi$	32.6	31.6	31.4	31.5	36.1
$\lambda$	10.4	41.7	37.3	48.6	29.4

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## VISCOSIDAD CORTANTE.

Para el caso de la viscosidad cortante, la tabla 9 muestra que en el régimen de baja densidad, todos los criterios de asignación de diámetros dan una desviación cuadrática media  $\langle \delta \rangle$  alrededor del 10%, excepto en el método variacional de R-S, el cual tiene una desviación del 17.2%. Los resultados de la tabla 5, muestran que en el intervalo en la densidad comprendido entre  $0.2 < \rho^* < 0.3$ , el método variacional de R-S resulta ser el mejor de los criterios para la predicción de los coeficientes de transporte, debido a que las desviaciones porcentuales  $\delta$ 's son en términos generales menores que el 10%. Para el mismo intervalo en la densidad y uno en la temperatura comprendido entre  $1.3 < T^* < 5$  se tiene que las  $\delta$ 's resultan ser menores que el 5%. En el caso de  $\rho^* = 0.2$ , los métodos de perturbación proporcionan resultados muy próximos a los de *Dinámica Molecular*. Para  $\rho^* < 0.2$  se tiene que los criterios de B-H, V-W y W-C-A, dan resultados casi parecidos a los de la *Dinámica Molecular* y con el mismo orden en la desviación porcentual. En la situación en que la densidad reducida está cerca de 0.3 y un intervalo en la temperatura dado por  $1 < T^* < 2$ , los resultados de las desviaciones porcentuales que se obtienen bajo los distintos criterios de perturbación, son negativas (esto significa que los valores obtenidos por los métodos de perturbación, están por debajo de los de *Dinámica Molecular*) y con valores comprendidos de entre un 5 y 8%. En el caso en que la densidad reducida este alrededor de 0.05 se tiene que la desviación porcentual tiene valores positivos comprendidos de entre un 20 y 35%, esto significa que los resultados que se obtienen bajo los distintos criterios de perturbación están por arriba de los de *Dinámica Molecular*. Para el intervalo anteriormente señalado, los criterios de V-W y W-C-A, proporcionan de manera muy semejante los mismos valores, mientras que el criterio de M-S resulta ser el que proporciona valores menos satisfactorios. El uso de los criterios de perturbación a altas temperaturas ( $T \geq 5$ ), proporciona muy buenos resultados y con unas pocas desviaciones porcentuales abajo de los de *Dinámica Molecular* en todo el régimen diluido. Una explicación a esto, es que los criterios B-H, V-W, W-C-A y M-S tienen su origen al hacer desarrollos perturbativos a altas temperaturas. Para el método variacional esto no ocurre, ya que la tendencia mostrada en la tabla 3, es la de sobrestimar los



valores cuando se está por debajo de una densidad reducida de 0.2. Sin embargo para densidades mayores de 0.2 resulta ser mucho mejor. Es de interés señalar, que el hecho de que a bajas densidades y en particular a bajas temperaturas, la asignación de un diámetro efectivo no funcione satisfactoriamente, es porque se está tratando con fluidos en estados termodinámicos en los cuales las fuerzas atractivas juegan un papel importante.

La tabla 9 muestra que en el régimen denso, los mejores resultados se obtienen empleando el método variacional de R-S. En la tabla 6 se presentan las desviaciones porcentuales empleando los distintos criterios para la asignación de diámetros. Un estudio detallado de esta tabla, muestra que al ir incrementando la temperatura en el intervalo  $0.8 < T^* < 2.7$ , los resultados de la viscosidad cortante están por debajo de los  $DM$  (subestimados) y progresivamente terminan por arriba de los de  $DM$  (sobrestimados), esto ocurre para los cinco criterios utilizados. Esto no es fácil de ver en las figuras 1 - 4 (en las figs 1 y 2 se emplea el criterio de R-S y en las fig 3 y 4 se utiliza el criterio de V-W) debido a que en el límite de baja densidad se tienen muchos datos. Para el mismo intervalo de temperatura empleando los criterios B-H, V-W y W-C-A, se tiene que unos pocos datos tienen desviaciones porcentuales alrededor de cero y al incrementarse la temperatura la mayoría de ellos termina con una desviación porcentual mayor del 50%, esto significa que los valores proporcionados por la teoría se encuentran por arriba de los de  $DM$ . Cabe señalar que los criterios B-H, V-W y W-C-A, tienen en términos generales el mismo comportamiento, aunque en el criterio de W-C-A se tiene una sobrestimación de alrededor del 10% sobre los otros dos. Aparentemente los cálculos que se obtienen empleando el método de M-S son los que dependen más críticamente de la temperatura, debido a que tiene una desviación porcentual que va desde -30% a más del 70%. El método variacional de R-S, en el mismo intervalo de temperatura, resulta ser el mejor criterio para la asignación del diámetro efectivo, ya que su desviación porcentual va desde el -15% al 25%. La figura 1 muestra que las desviaciones porcentuales empleando el método variacional, se encuentran centradas alrededor del cero, lo cual, no resulta cierto cuando se usa el método V-W. Otro comportamiento general de la teoría es que a muy altas densidades ( $\rho^* > 0.9$ ) e independientemente del esquema

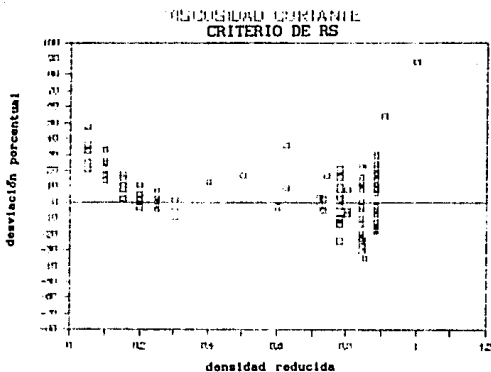


Fig. 1. Error porcentual obtenido al comparar los resultados de DM con los predichos por la teoría, independientemente de la temperatura.

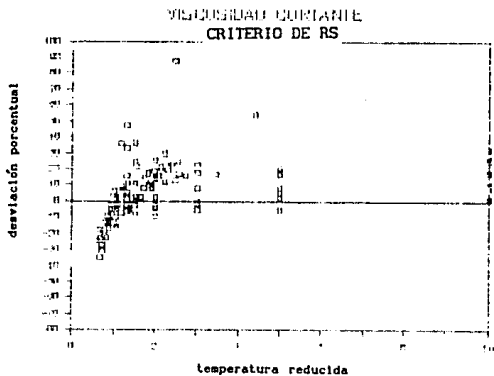


Fig. 2. Error porcentual obtenido al comparar los resultados de DM con los predichos por la teoría, independientemente de la densidad.

OSCILACIONAL FUERTE  
CRITERIO DE VW

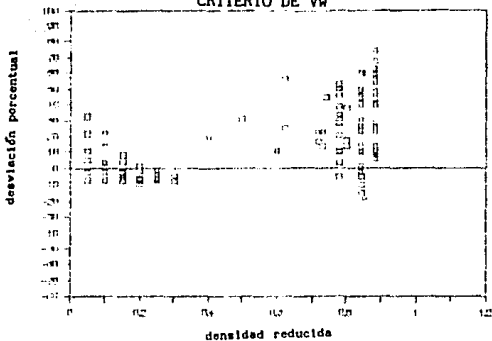


Fig. 3. Error porcentual obtenido al comparar los resultados de DM con los predichos por la teoría, independientemente de la temperatura.

OSCILACIONAL FUERTE  
CRITERIO DE VW

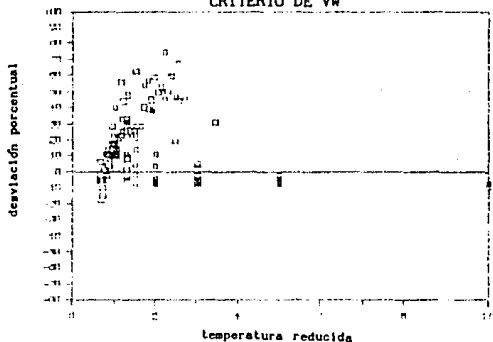


Fig. 4. Error porcentual obtenido al comparar los resultados de DM con los predichos por la teoría, independientemente de la densidad.

utilizado para la asignación del diámetro, se tienen sobrestimaciones muy importantes. Para los métodos perturbativos esta sobrestimación tiende a comenzar desde las densidades mas bajas. De nuevo con el esquema variacional se obtienen los mejores resultados, aunque con una sobrestimación muy importante (ver tabla 4 y figuras 1-4). Probablemente, una explicación a estas sobrestimaciones se deba al hecho de que la función de distribución radial de contacto de *Carnahan-Starling* no funciona satisfactoriamente a tan altas densidades, además de que la parte repulsiva del potencial a dichas densidades juega un papel relevante.

#### VISCOSIDAD VOLUMETRICA.

Para el caso de la viscosidad volumétrica los resultados de la desviación porcentual se presentan en la tabla 6 para cada uno de los distintos criterios utilizados. La tabla 9 muestra que apróximadamente todos los criterios para la asignación del diámetro tienen la misma desviación cuadrática media, es decir, que todos estos métodos tienen la misma capacidad de predicción. Una de las principales características que muestra la tabla 6, es que la teoría no proporciona buenos resultados a bajas temperaturas. En la figura 5 se presentan las desviaciones empleando el método variacional de R-S, no importando cual sea la densidad. La desviación porcentual va progresivamente aumentando desde un -60% (subestimando) a un 20% (sobrestimando), conforme se va incrementando la temperatura en un intervalo de  $0.66 \leq T^* \leq 2.7$ . Los esquemas perturbativos muestran este comportamiento, pero estos no sobrestiman más de un 30% , a altas temperaturas. La figura 5, nos muestra que empleando el método variacional, se puede predecir el valor de la viscosidad volumétrica con un 20% de error, cuando se está en una temperatura apróximada de  $T^* = 1.3$ . En particular esto no resulta cierto para los métodos perturbativos. Sin embargo el mejor de los esquemas perturbativos resulta ser el de V-W, y en un intervalo de temperatura comprendido por  $1.2 < T^* < 2.2$  este resulta proporcionar valores de la viscosidad volumétrica con un 20% de error. De lo anteriormente señalado se puede concluir, que el método variacional resulta ser la mejor opción para calcular viscosidades volumétricas, principalmente cuando la temperatura está cercana a 1.2 ó 1.3.

VISCOSIDAD VOLUMETRICA  
CRITERIO DE RS

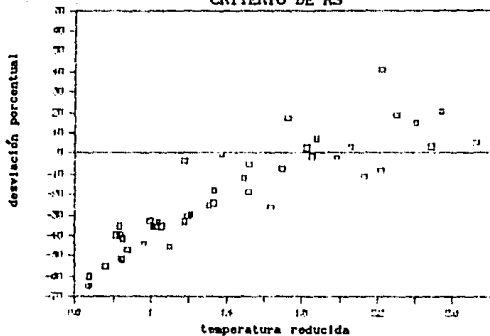


Fig. 5. Error porcentual obtenido al comparar los resultados de DM con los predichos por la teoría, independientemente de la densidad.

## CONDUCTIVIDAD TERMICA.

El coeficiente que predice mejor la teoría es el de la conductividad térmica. La tabla 9 muestra que el método variacional de R-S en el régimen denso, tiene una desviación cuadrática media del 10.4. En las figuras 6 y 7 se presentan las desviaciones empleando el método variacional de R-S. La tabla 8 muestra las desviaciones porcentuales para cada uno de los criterios y de ésta se observa que los valores proporcionados por la teoría se encuentran por arriba de los de  $DM$ , es decir, se sobrestiman los valores. En el intervalo de temperaturas y densidades estudiadas ( $0.650 < \rho^* < 0.962$  y  $0.664 < T^* < 3.564$ ), no es posible dar una tendencia para el comportamiento de las desviaciones porcentuales. Si existe alguna, ésta se encuentra oculta por el error estadístico en los cálculos de la  $DM$ . Los cálculos con los otros esquemas están muy por arriba de los valores obtenidos por  $DM$ . Los cálculos empleando los métodos B-H, V-W y W-C-A, se comportan de la misma forma, sin embargo los mejores ajustes se obtiene empleando V-W. Los cálculos con el esquema M-S globalmente resultan ser mejores que los anteriores, pero con una muy mala tendencia, es decir, subestimando a bajas temperaturas y sobrestimando de manera muy significativa a altas temperaturas. En el régimen diluido, no es posible hacer comparaciones tanto como se deseara, ya que no se tiene suficiente información de la  $DM$ . Sin embargo, es posible obtener información de las comparaciones hechas de acuerdo con los datos experimentales del argón [65].

En el capítulo 8 se resume de manera muy breve, los resultados obtenidos en la predicción de las propiedades de transporte de un fluido de Lennard-Jones.

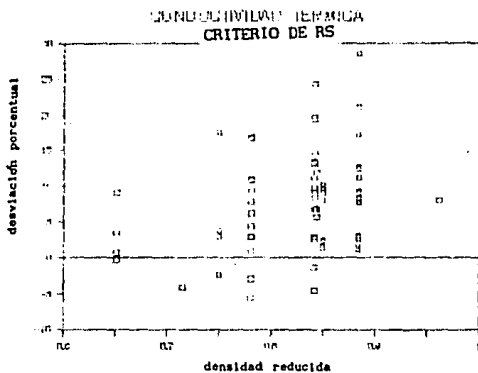


Fig. 6. Error porcentual obtenido al comparar los resultados de DM con los predichos por la teoría, independientemente de la temperatura.

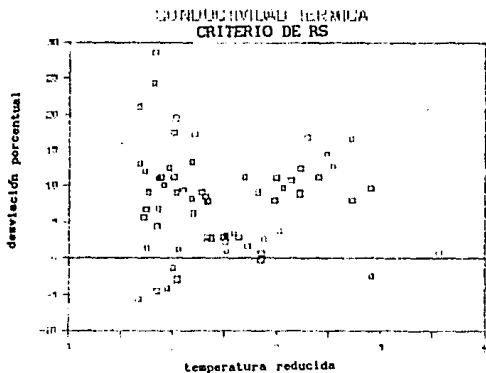


Fig. 7. Error porcentual obtenido al comparar los resultados de DM con los predichos por la teoría, independientemente de la densidad.

## CAPITULO 8

### CONCLUSIONES

De la comparación numérica realizada sobre la viscosidad cortante, la viscosidad volumétrica y la conductividad térmica, empleando la teoría revisada de Enskog con la asignación de un diámetro efectivo, pueden concluirse los siguientes hechos:

- 1) Un fluido de esferas duras con un diámetro efectivo, es decir, dependiente de la densidad y temperatura reducida del sistema, nos permite estimar con cierto éxito las propiedades de transporte de un fluido de Lennard Jones.
- 2) Los mejores resultados para predecir propiedades de transporte de un fluido de Lennard Jones se obtienen, en términos generales, utilizando el esquema variacional de Rasalah-Stell.

Como punto final a este trabajo si se desea estimar las propiedades de transporte de un fluido real el cual interactúa a través de un potencial parecido al de Lennard Jones es de esperar que este procedimiento que se ha desarrollado sea útil siempre y cuando se incluyan correcciones a los grados internos.



## BIBLIOGRAFIA.

- [1]. J. F. Ely, H. J. M. Hanley, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20 (1981) 323; 22 (1983) 90.
- [2]. J. F. Ely, H. J. M. Hanley, *A Computer program for the prediction of viscosity and thermal conductivity in Hydrocarbon Mixtures*. NBS (U.S) Tech. Note 1039 (April, 1981).
- [3]. H. J. M. Hanley, R. D. McCarty, E. G. D. Cohen, *Physica*, 60 (1972) 322.
- [4]. J. H. Ferziger, G. H. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North Holland, Amsterdam, 1972.
- [5]. H. Van Beijeren, M. H. Ernst, *Phys. Lett. A*, 43 (1973) 367; *Physica (Utrecht)*, 68 (1973) 437; 70 (1973) 225.
- [6]. D. Chandler, *Accounts Chem. Res.* 7 (1974) 246.
- [7]. J. A. Baker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, 47(1967) 2856.
- [8]. J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen, 54 (1971) 5237.
- [9]. L. Verlet, J. J. Weis, *Phys. Rev.* 5 (1972) 939.
- [10]. Y. Song, A. Mason, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 7840.
- [11]. J. Rasalah, G. Stell, *Molec. Phys.* 18 (1970) 249.
- [12]. J. H. Dymond, *Physica*, 75 (1974) 100.
- [13]. P. Resibois, M. De Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*. John Wiley & Sons, Inc., 1977.
- [14]. Reif, *Fundamentos de Termodinamica y Mecánica estadística*. McGraw Hill.
- [15]. K. Huang, *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., 1963.
- [16]. J. R. Dorfman, H. van Beijeren, *Statistical Mechanics, part B*. edited by B. J. Berne, Plenum Press, 1977.
- [17]. J. R. Dorfman, H. van Beijeren, *Statistical Mechanics, part B*. edited by B. J. Berne, Plenum Press, 1977.
- [18]. P. Resibois, M. De Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*. John Wiley & Sons, Inc., 1977.
- [19]. P. Resibois, M. De Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids*. John Wiley & Sons, Inc., 1977.
- [20]. J. H. Ferziger, G. H. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North Holland, Amsterdam, 1972.

- [21]. R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1420; R. Peierls, *Phys.* 80 763; L. D. Landau, E. Lifshitz, *Statistical Physics*, Pergamon, Oxford, 1969.
- [22]. R. O. Watts, I. J. McGee, *Liquid State Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [23]. J. A. Baker, D. Henderson, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 23 (1972) 439.
- [24]. B. J. Throop, R. J. Bearman, *J. Cham. Phys.* 42 (1965) 2408.
- [25]. J. J. Kozac, S.A. Rice, *J. Cham. Phys.* 48 (1968) 1226.
- [26]. W.G. Hoover, F.H. Ree, *J. Cham. Phys.* 49 (1968) 3609.
- [27]. J. R. Dorfman, H. van Beijeren, *Statistical Mechanics, part B*. edited by B. J. Berne, Plenum Press, 1977.
- [28]. J. H. Ferziger, G. H. Kaper, *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*, North Holland, Amsterdam, 1972.
- [29]. T. M. Reed, K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics*. Chemical References Series, Mc-Graw Hill, 1973.
- [30]. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. Byron Bird, *Molecular Theory of gases and Liquids*. John Wiley & Sons, Inc., 1954.
- [31]. S. Chapman, T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press, 1939.
- [32]. S. Spiegel, *Mecánica del medio Continuo*. Serie Schaums, McGraw-Hill.
- [33]. D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*. Harper & Row, 1976.
- [34]. R. O. Watts, I. J. McGee, *Liquid State Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [35]. T. L. Hill, *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, New York, 1956.
- [36]. S. R. De Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1951.
- [37]. H. B. Callen, *Termodinámica*. Editorial A.C., 1981.
- [38]. E. Helfand, *Phys. Rev.* 119 (1960) 1.
- [39]. L. L. Lee, *Molecular Thermodynamics of nonideal fluids*. Butterworth Publishers, 1988.
- [40]. C. Trozzi, G. Ciccotti, *Phys. Rev.* 29 (1984) 916.
- [41]. D. M. Heyes, *J. Chem. Soc.* 79 (1983) 1741.
- [42]. L. Verlet, *Phys. Rev.* 159 (1967) 98.
- [43]. P. S. van der Gulik & N. J. Trappeniers. *Physica*, 135A.1 (1986).

- [44]. J. P. J. Michels & N. J. Trappeniers. *Physica*. 104A, 243 (1980).
- [45]. D. M. Heyes. *Physica*. 146A, 341 (1987).
- [46]. D. Levesque, L. Verlet & J. Kurki-Jarvi. *Phys. Rev. A*. 7, 1690 (1973).
- [47]. E. M. Gosling, I. R. & K. Singer. *Mol. Phys.* 26, 1474 (1973).
- [48]. W. T. Ashurst & W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*. 11, 658, (1975).
- [49]. W. Hoover et al. *Phys. Rev. A*. 22, 1690 (1980).
- [50]. D. Evans. *Phys. Lett.* 91A, 475 (1982).
- [51]. D. M. Heyes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 79, 1471 (1983).
- [52]. D. M. Heyes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 80, 1363 (1984).
- [53]. M. Schoen & Hoheisel. *Molec. Phys.* 56, 653 (1985).
- [54]. J. P. J. Michels & N. J. Trappeniers. *Physica*. 133A, 281 (1985).
- [55]. G. V. Paolini, G. Ciccotti & C. Massobrio. *Phys. Rev. A*. 34, 1355 (1986).
- [56]. C. Hoheisel. *J. Chem. Phys.* 86, 2328 (1987).
- [57]. D. Levesque & L. Verlet. *Mol. Phys.* 61, 143 (1987).
- [58]. R. Volgesang & C. Hoheisel. *J. Chem. Phys.* 86, 6371 (1987).
- [59]. J. Erpenbeck. *Phys. Rev. A*. 38, 6255 (1988).
- [60]. C. Hoheisel. *Comp. Phys. Rep.* 12, 29 (1990).
- [61]. P. Borgelt, C. Hoheisel & G. Stell. *Phys. Rev. A*. 42, 789 (1990).
- [62]. R. Vogelsang & C. Hoheisel. *Phys. Rev. A*. 38, 6296 (1988).
- [63]. D. MacGowan & D. J. Evans. *Phys. Rev. A*. 34, 2133 (1986).
- [64]. J. Karkheck & G. Stell. *J. Chem. Phys.* 75, 1475 (1981).
- [65]. R. Castillo & Jorge V. Orozco. *Physica A*. 166, 505 (1990).
- [66]. W. B. Streett, D. J. Tildesley, & G. Saville, *Mol. Phys.* 35, 639 (1978).