

# Cálculo del segundo y tercer coeficiente del virial con el potencial de Lennard-Jones, parte I.

MARCO ANTONIO REYES<sup>1</sup> AND ALEJANDRO GALO ROLDÁN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional Autónoma de Honduras en el Valle de Sula, mail: marco.reyes@unah.edu.hn

<sup>2</sup>Universidad Nacional Autónoma de Honduras, mail: alejandrogalaroldan@gmail.com

Recibido: 31 de Marzo de 2015 / Aceptado: 4 de Mayo de 2015

## Resumen

*En este trabajo se calcula el segundo coeficiente del virial usando el enfoque clásico ya que el Argón que es el gas seleccionado tiene una longitud de onda térmica menor que el diámetro de colisión así el efecto cuántico es despreciable. El potencial utilizado para calcular el segundo coeficiente del virial es el potencial de Lennard-Jones, los resultados obtenidos se comparan con los coeficientes experimentales reportados en la literatura científica, los resultados teóricos son muy parecidos a los experimentales de hecho están dentro del error experimental. Se calcularon ecuaciones para el segundo coeficiente utilizando mínimos cuadrados, ya que mediante estas ecuaciones se pueden calcular propiedades termodinámicas de interés. Finalmente se calculan algunas propiedades críticas utilizando el segundo coeficiente del virial.*

*Palabras claves: segundo coeficiente del virial, potencial de Lennard-Jones, ecuación de estado, temperatura.*

*In this work the second virial coefficient using the classical approach is calculated as the argon gas that is selected has a thermal length wave less than the diameter of collision and quantum effect is negligible. The potential used to calculate the second virial coefficient is the potential of Lennard-Jones, the results obtained are compared with experimental coefficients reported in the scientific literature, the theoretical results are very similar to the experimental in fact are within the experimental error. Equations for the second coefficient is calculated using least squares, since by these equations can be calculated thermodynamic properties of interest. Finally some critical properties are calculated using the second virial coefficient.*

*Keywords: second virial coefficient, Lennard-Jones potential, equation of state, temperature.*

## I. ECUACIÓN DE ESTADO DEL VIRIAL

EL estudio de los gases reales, se puede enfocar en forma clásica o cuántica, ambos enfoques pueden arrojar resultados correctos dependiendo de la longitud de onda térmica  $\Lambda$  y del potencial molecular que se utilice. En mi caso voy a trabajar con el enfoque clásico ya que los gases considerados en este trabajo cumplen que  $\Lambda < \sigma$ , donde  $\sigma$  es el diámetro de colisión y así los efectos cuánticos son despreciables.

Las propiedades de un gas se pueden determinar de dos maneras, por medio de tablas de datos experimentales existentes, donde las mediciones se realizan en forma directa, o indirectamente a través de ecuaciones de estado, ya sean estas empíricas o teóricas.

Las ecuaciones de estado describen al gas o fluido por las relaciones entre cantidades termodinámicas tales como: presión, densidad, energía interna, entropía, etc. En la práctica modelos diferentes de ecuaciones de estado se usan para aplicaciones diferentes y no hay modelos gene-

rales ajustables para todas las aplicaciones.

Una ecuación de estado eficiente requiere una generalidad en los modelos de los potenciales moleculares.

La ecuación de estado de un gas ideal se aplica bastante bien a los gases reales en densidades suficientemente bajas. Pero no se les aplica exactamente en cualquier densidad y su desviación es cada vez mayor al aumentar la densidad. Un método muy útil para describir los gases reales es la expansión virial:

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + B_4\rho^4 + \dots \quad (1)$$

Donde  $B_2, B_3, \dots, B_n$  son los denominados coeficientes viriales, son funciones de la temperatura y se vuelven cada vez más pequeños al avanzar la serie,  $\rho$  es la densidad numérica,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura en Kelvin. Claro que, en densidades molares pequeñas ( $n/V \rightarrow 0$ ), la ecuación anterior se reduce a la ley del gas ideal. Así debe ser con todas las ecuaciones de estado de los gases.

El coeficiente  $B_2$  se obtiene al considerar que las moléculas

colisionan sólo por pares;  $B_3$  da cuenta de las interacciones simultáneas entre ternas de moléculas y así sucesivamente para los demás coeficientes. Cuando estamos interesados en estudiar las interacciones en pares es suficiente con estudiar la región del gas diluido, truncando la serie virial hasta el segundo término; con ello las relaciones entre las cantidades macroscópicas y las microscópicas está dada por el segundo coeficiente virial. Los coeficientes viriales son muy útiles para estudiar las propiedades termodinámicas y transiciones de fase [11].

La ecuación de estado virial tiene una fundamentación teórica rigurosa de la mecánica estadística, que provee relaciones entre los coeficientes viriales y las interacciones entre las moléculas mediante el potencial intermolecular, en mi caso voy a utilizar el potencial de Lennard-Jones para calcular los coeficientes viriales, los cuales voy a comparar con los coeficientes experimentales.

## II. FUNCIÓN DE PARTICIÓN

Consideremos un sistema con  $N_i$  partículas en cualquiera de los  $g_i$  estados cuánticos asociados a la energía  $\varepsilon_i$ . Una partícula cualquiera tendría  $g_i$  opciones para ocupar  $g_i$  estados cuánticos distintos. Una segunda partícula tendría las mismas  $g_i$  opciones, y así sucesivamente. El número total de modos según los cuales podrían distribuirse  $N_i$  partículas distinguibles entre  $g_i$  estados cuánticos sería, por consiguiente  $g_i^{N_i}$ .

La población  $N_i$  del nivel  $i$  de energía es:

$$N_i = \frac{N}{Q} e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (2)$$

siendo

$$Q = \sum g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad (3)$$

La función de partición  $Q$  contiene lo esencial de la información estadística acerca de las partículas del sistema. Está es la llamada función de partición canónica, la suma se extiende sobre todos los posibles microestados [8].

Si el sistema puede estudiarse según la aproximación clásica, entonces su energía  $E(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$  depende de  $f$  coordenadas generalizadas determinadas y  $f$  momentos determinados. Si el espacio de fases se subdivide en celdas de volumen  $h_0^f$ , la función de partición puede calcularse primero respecto al número de celdas del espacio de fase:

$$\frac{dq_1, dq_2, \dots, dq_f, dp_1, dp_2, \dots, dp_f}{h_0^f}$$

que pertenecen al elemento de volumen  $(dq_1, dq_2, \dots, dq_f, dp_1, dp_2, \dots, dp_f)$  en el punto  $(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$  y luego sumando sobre todos los elementos de volumen. Así, se obtiene con la aproximación clásica:

$$Q = \int \dots \int e^{-\beta E(q_1, \dots, p_f)} \frac{dq_1 \dots dp_f}{h_0^f} \quad (4)$$

La densidad del espacio de fase dentro de un ensamble denota la densidad de probabilidad de encontrar un sistema en un cierto microestado compatible con el macroestado dado. Un ensamble microcánico describe un sistema cerrado dados  $E, V$  y  $N$ , mientras que el ensamble canónico describe sistemas en contacto con un baño térmico dado  $T, V$  y  $N$ .

En el caso general si consideramos sistemas abiertos aquí,  $T, V$  y  $\mu$  son variables independientes, el ensamble a utilizar es el ensamble macrocánico o gran canónico [7],[2].

La relación entre la función de partición gran canónica y la función de partición canónica es:

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left( \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\} \right)^N Q(T, V, N) \quad (5)$$

El factor de peso  $z = \exp \left\{ \frac{\mu}{kT} \right\}$  es la fugacidad. La función de partición macrocánica  $\Xi$  resulta de la suma de todas las funciones de partición canónicas  $Q$  a la temperatura  $T$ , volumen  $V$  y número de partículas  $N$  multiplicado por el factor de peso. Sin embargo el número de partículas no necesariamente es fijo, se tiene que trabajar con valores medios de  $N$  y el potencial químico tiene un valor fijo para un baño térmico en particular.

Para enumerar clásicamente las partículas es necesario introducir el factor de corrección de Gibbs  $1/N!$ ; con lo cual el número de microestados es:

$$\Omega_d = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N}} \quad \Omega_{ind} = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}} \quad (6)$$

donde  $\Omega_d$  es el número de microestados distinguibles y  $\Omega_{ind}$  es el número de microestados indistinguibles.

La función de partición  $Q$  es:

$$Q_{ind} = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta H}}{N! h^{3N}} \quad (7)$$

Donde  $H$  es el hamiltoniano, para el caso particular de un gas ideal  $H$  es:

$$H(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \quad (8)$$

El hamiltoniano no depende de las coordenadas, así la integral  $\int d^{3N} q$  da el factor  $V^N$ , donde  $V$  es el volumen

contenedor.

$$Q = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ \frac{-\beta p_i^2}{2m} \right\} dp_i \quad (9)$$

Con la sustitución  $x = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} p_i$  todas las integrales se reducen a:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

y el resultado final es:

$$Q = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (10)$$

El resultado anterior se puede escribir en términos de la longitud de onda térmica:

$$\Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad Q = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}} \quad (11)$$

### III. EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES

El potencial de Lennard-Jones entra dentro de la categoría de potenciales realistas, ya que su potencial se expresa con una función suave y su parte atractiva tiene un exponente característicos de los potenciales intermoleculares. Este potencial supera por mucho a otros potenciales como el potencial de esferas duras y el de pozo cuadrado, matemáticamente este se expresa:

$$u(r) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (12)$$

$\varepsilon$  es la altura del pozo de potencial (mínimo de energía) y  $\sigma$  es el diámetro de colisión es decir, la distancia cuando  $u = 0$ . La ecuación (12) nos da el potencial, probablemente más conocido para moléculas pequeñas y no polares, con solo dos parámetros. En la fórmula de Lennard-Jones, la pared repulsiva no es vertical sino que tiene una pendiente finita; esto implica que si dos moléculas tienen energías cinéticas muy altas, pueden interpenetrarse hasta distancias menores que el diámetro de colisión,  $\sigma$ . Las funciones potenciales con esta propiedad se denominan potenciales de esferas blandas.

Los segundos coeficientes del virial, así como otras propiedades termodinámicas y de transporte de muchos gases, se han podido interpretar y correlacionar con éxito, utilizando el potencial de Lennard-Jones [6]. Desafortunadamente, se ha observado frecuentemente que, para un gas determinado, puede obtenerse un juego de parámetros ( $\varepsilon, \sigma$ ) a partir de datos de una propiedad (por ejemplo el segundo coeficiente del virial), mientras que si se usa otra propiedad (por ejemplo, la viscosidad), se obtiene un juego de parámetros diferentes. Si el potencial de Lennard-Jones fuese el potencial verdadero, los parámetros  $\varepsilon$  y  $\sigma$

deberían ser los mismos para todas las propiedades de una misma sustancia. Pero, incluso limitando nuestra atención al segundo coeficiente virial, hay buenas razones para pensar que el potencial de Lennard-Jones es solamente una aproximación, aunque muy buena en algunos casos.

### IV. GASES REALES

En esta sección vamos a estudiar los gases reales considerando como interactúan sus componentes en virtud de un potencial  $u_{ik}$  de dos partículas. El Hamiltoniano es:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i,k,i < k} u_{ik} (|\vec{r}_i - \vec{r}_k|) \quad (13)$$

a condición que  $u_{ik}$  depende sólo de la distancia  $|\vec{r}_i - \vec{r}_k|$  entre las partículas. Ahora la función de partición es:

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2} d^{3N}p \int e^{-\beta \sum_{i,k,i < k} u_{ik}} d^{3N}r \quad (14)$$

Las integrales sobre momentos no causan dificultades y su valor es  $(2\pi m/\beta)^{3N/2}$  por lo que:

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \int e^{-\beta \sum_{i,k,i < k} u_{i,k}} d^{3N}r \quad (15)$$

$$Q = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int \prod_{i,k,i < k} \exp \{-\beta u_{ik}\} d^{3N}r \quad (16)$$

Falta evaluar:

$$Z_N = \int \prod_{i,k,i < k} \exp \{-\beta u_{ik}\} d^{3N}r \quad (17)$$

La ecuación (14) es la función de partición configuracional y (16) es la integral configuracional. Si  $u_{ik} = 0$ , entonces  $Z_N = V^N$  y obtenemos el resultado para un gas ideal. Con el fin de dar una aproximación para  $Q$  en el caso  $u_{ik} \neq 0$ , se debe cumplir que para distancias pequeñas las fuerzas deben ser repulsivas y atractivas para distancias grandes entre partículas, la gráfica muestra como debería comportarse el potencial [12].

Es razonable expandir  $Q$  alrededor del caso límite del gas ideal, si  $\beta u_{ik} \ll 1$ , entonces  $e^{-\beta u_{ik}} \approx 1$  y de aquí definimos:

$$f_{ik} = (e^{-\beta u_{ik}} - 1) \quad ; \quad f_{ik} \ll 1 \quad (18)$$

Esto es apropiado para esta expansión ya que  $f_{ik} \rightarrow 0$  para  $\langle r_{ik} \rangle \rightarrow \infty$  o cuando la temperatura tiende a valores grandes  $T \rightarrow \infty$ . Ahora los siguientes productos tienen que ser calculados:

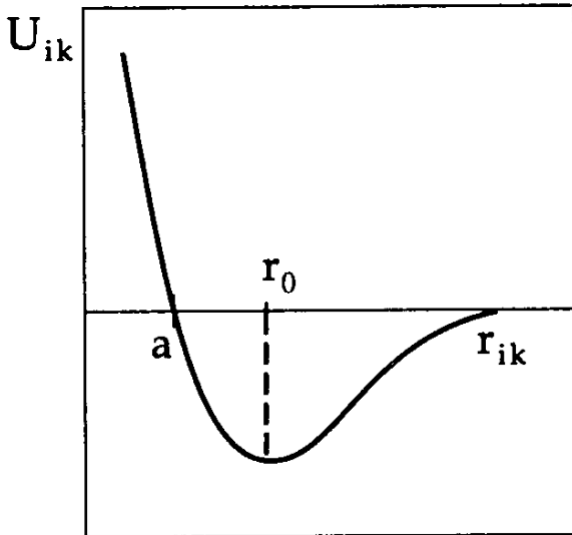


Figura 1: Potencial típico [12]

$$\prod_{i,k,i < k} (1 + f_{ik}) = 1 + \sum_{i,k,i < k} f_{ik} + \sum_{i,k,l,m} f_{ik} f_{lm} + \dots$$

En la siguiente sección vamos a retomar esta serie, por ahora consideremos los primeros dos términos, insertando la ecuación anterior en la ecuación (16) se obtiene:

$$Z_N(V, T) = \int \left( 1 + \sum_{i,k,i < k} f_{ik} + \dots \right) d^{3N}r$$

$$Z_N = V^N + V^{N-2} \sum_{i,k,i < k} \int d^3r_i \int (exp \{-\beta u_{ik}\} - 1) d^3r_k + \dots$$

El primer término  $V^N$  es idéntico con el resultado de  $Z_N$  en el caso del gas ideal. El siguiente término representa la corrección debido a la interacción  $u_{ik}$ . Sustituyendo coordenadas de centro de masa  $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_i + \vec{r}_k)$  y coordenadas relativas  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_k$  en la ecuación anterior.

$$Z_N = V^N + V^{N-1} \frac{N(N-1)}{2} \int (exp \{-\beta u(r)\} - 1) d^3r + \dots$$

porque hay  $N(N-1)/2$  parejas con  $i < k$  y todas dan la misma contribución a Z.

### V. DESARROLLO CLÁSICO DE CÚMULOS

La integral configuracional en términos de  $f_{ik}$  es:

$$Z_N = \int \prod_{i,k,i < k}^N exp \{-\beta u_{ik}\} d^{3N}r = \int \prod_{i,k,i < k}^N (1 + f_{ik}) d^{3N}r \tag{19}$$

Esto lleva al desarrollo en cúmulos de Ursell y Mayer, donde el integrando es el producto de  $\frac{1}{2}N(N-1)$  términos, uno para cada par de partículas distinto. Para un gas diluido, este desarrollo es muy práctico ya que la serie converge. Poco tiempo después que Mayer desarrollara la teoría matemática de los cúmulos, Frenkel y Band [13] independientemente formularon expresiones para las distribuciones de cúmulos en vapor.

Una manera conveniente de enumerar todos los términos en el desarrollo de la integral (18) es asociar cada término con un gráfico (Figura 1).

Un gráfico de N partículas es una colección de N distintos círculos numerados 1, 2, ..., N, con cualquier número de líneas uniendo los distintos pares de círculos. Si los distintos pares unidos por las líneas son los pares  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ , entonces el gráfico representa el término

$$\int f_\alpha f_\beta \dots f_\gamma d^3r_1 \dots d^3r_N$$

Si el conjunto de distintos pares  $\{\alpha, \beta, \dots, \gamma\}$  está unido por líneas en un gráfico dado, al reemplazar este conjunto por  $\{\alpha', \beta', \dots, \gamma'\}$ , distinto a  $\{\alpha, \beta, \dots, \gamma\}$ , resulta en un gráfico que es considerado distinto del original, aunque las integrales representadas por los respectivos gráficos tienen el mismo valor numérico [5].

Se puede considerar un gráfico como una forma esquemática de escribir la integral configuracional (18). La manera en la que los círculos y las líneas están dispuestos no es de importancia, además las líneas se pueden cruzar. El tamaño del cúmulo está definido por el número de moléculas que tiene.

La integral (18) puede ser interpretada de la siguiente manera:

$Z_N =$  es la suma de todos los gráficos de N partículas

Comencemos con el primer término, sin ninguna línea de conexión:

$$\{ \textcircled{1} \textcircled{2} \textcircled{3} \dots \textcircled{N} \} = \int d^3r_1 = V^N$$

Figura 2: Cúmulos sin partículas conectadas [3]

Ahora el segundo término, con una partícula conectada a otra:

$$\begin{aligned} \{ \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \quad \dots \quad \textcircled{N} \} &= \int d^{3N} r f_{12} \\ \{ \textcircled{1} \quad \textcircled{2} \text{---} \textcircled{3} \text{---} \textcircled{4} \quad \dots \quad \textcircled{N} \} &= \int d^{3N} r f_{24} \end{aligned}$$

**Figura 3:** Cúmulos con una línea de conexión [3]

Como ya se mencionó anteriormente estas dos integrales son iguales.

En general un diagrama de  $N$  partículas consiste en  $m_1$  cúmulos de 1 partícula,  $m_2$  cúmulos de 2 partículas, ...,  $m_N$  cúmulos de  $N$  partículas. Estos números  $m_l$  tienen que cumplir con la condición

$$\sum_{l=1}^N m_l l = N \quad (20)$$

Cada gráfico de  $N$  partículas se puede clasificar por un conjunto fijo  $\{m_1, \dots, m_N\}$ . La suma sobre todos los gráficos de  $N$  partículas que pertenecen al conjunto fijo  $\{m_1, \dots, m_N\}$  se denota como  $S\{m_1, \dots, m_N\}$ . Si se realizan todas las  $S\{m_1, \dots, m_N\}$  sobre cada posible conjunto  $\{m_1, \dots, m_N\}$ , que cumplen con la condición de la ecuación (19), se registrarán todos los posibles gráficos de  $N$  partículas, considerando lo anterior (16) se puede escribir:

$$Z_N(V, T) = \sum_{\{m_1, \dots, m_N\}} S\{m_1, \dots, m_N\} \quad (21)$$

El enfoque más simple para deducir los coeficientes del virial es aplicando la función de partición gran canónica (5) a los cúmulos

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q(N, V, T) \quad (22)$$

$$\Xi(T, V, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} z^N Q(N, V, T) \quad (23)$$

De la mecánica estadística sabemos que la ecuación de estado se puede escribir en términos de  $\Xi$  [6], [9].

$$pV = kT \ln \Xi \quad (24)$$

y el número promedio de moléculas en el sistema es

$$N = kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V, T} = z \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right)_{V, T} \quad (25)$$

El procedimiento estándar para eliminar  $\ln \Xi$  es obtener series de potencias de  $\ln \Xi$  en algún parámetro conveniente y entonces eliminar este parámetro entre (23) y (24), la selección más evidente es eliminar  $z$ . Pero es más conveniente definir  $z_\lambda$  proporcional a  $z$  tal que  $z_\lambda \rightarrow \rho$  y  $\rho \rightarrow 0$ , donde  $\rho$  es la densidad numérica. Tomando el límite  $z \rightarrow 0$  en la ecuación (24) encontramos que

$$N = z \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right) = z Q_1 \quad (26)$$

Entonces si  $z \rightarrow 0$ , la densidad  $\rho \rightarrow z Q_1 / V$  y así definimos  $z_\lambda = z Q_1 / V$ . En términos de este nuevo coeficiente de actividad, tenemos

$$\Xi(T, V, \mu) = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \left( \frac{Q_N V^N}{Q_1^N} \right) z_\lambda^N \quad (27)$$

Es conveniente definir la cantidad  $Z_N$  como

$$Z_N = N! \left( \frac{V}{Q_1} \right)^N Q_{N\lambda} \quad (28)$$

Con estas definiciones la ecuación (33) se convierte en

$$\Xi = 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{Z_N(T, V)}{N!} z_\lambda^N \quad (29)$$

Esto nos da  $\Xi$  como series de potencias de  $z_\lambda$ . Ahora asumamos que la presión puede ser desarrollada en series de potencias de  $z_\lambda$  de acuerdo a

$$p = kT \sum_{j=1}^{\infty} b_j z_\lambda^j \quad (30)$$

ahora necesitamos determinar los coeficientes desconocidos  $b_j$  en términos de los  $Z_N$  de la ecuación (27), esto se puede hacer directamente por sustitución de la ecuación (29) en  $\Xi = \exp(pV/kT)$ , expandiendo el término exponencial, agrupando los términos de  $z_\lambda$  e igualando los coeficientes con ecuación (28) y resolviendo para los  $b_j$ , el resultado de esta álgebra es

$$b_1 = (1!V)^{-1} Z_1 = 1$$

$$b_2 = (2!V)^{-1} (Z_2 - Z_1^2)$$

$$b_3 = (3!V)^{-1} (Z_3 - 3Z_2 Z_1 + 2Z_1^3)$$

$$b_4 = (4!V)^{-1} (Z_4 - 4Z_3 Z_1 - 3Z_2^2 + 12Z_2 Z_1^2 - 6Z_1^4)$$

Es importante notar que el cálculo de  $b_2$  involucra el cálculo de  $Z_2$  y  $Z_1$ , esto es esencialmente la función de partición de dos y una partícula, respectivamente. Similarmenete  $b_3$  envuelve determinar la función de partición de máximo tres partículas. Entonces hemos reducido el problema original de  $N$  cuerpos a una serie de problemas de pocos cuerpos.

Todavía no hemos terminado el análisis pues realmente queremos expandir la presión en términos de la densidad numérica  $\rho$  y no en términos del coeficiente de actividad  $z_\lambda$ , pero no sólo tenemos la presión en términos de  $z_\lambda$ , también tenemos la densidad ya que la presión y la densidad están conectadas por  $\ln \Xi$  a través de las ecuaciones (23) y (24), entonces podemos escribir

$$\begin{aligned} \rho = \frac{N}{V} &= \frac{z}{V} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z} \right)_{V, T} = \frac{z_\lambda}{V} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z_\lambda} \right)_{V, T} \\ &= \frac{z_\lambda}{kT} \left( \frac{\partial p}{\partial z_\lambda} \right)_{V, T} \end{aligned}$$

de la cuál tenemos

$$\rho = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z_{\lambda}^j \quad (31)$$

Ahora tenemos la presión y la densidad numérica como series de potencias del coeficiente de actividad  $z_{\lambda}$ , ahora vamos a eliminar  $z_{\lambda}$

$$z_{\lambda} = a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3 + \dots \quad (32)$$

Sustituyendo la ecuación (31) en la (30) e igualando como potencias de  $\rho$  en ambos lados de la ecuación obtenemos

$$a_1 = 1$$

$$a_2 = -2b_2$$

$$a_3 = -3b_3 + 8b_2^2 \quad (33)$$

Ya que tenemos  $z_{\lambda}$  como series de potencias de  $\rho$ , sustituimos en la ecuación de la presión (29) y así obtenemos  $p$  como serie de potencias de  $\rho$ :

$$\frac{p}{kT} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots \quad (34)$$

donde

$$B_2(T) = -b_2 = -(2!V)^{-1} (Z_2 - Z_1^2) \quad (35)$$

$$B_3(T) = 4b_2^2 - 2b_3$$

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V^2} \left[ V (Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3) - 3 (Z_2 - Z_1^2)^2 \right] \quad (36)$$

En resumen, tenemos un método para calcular los coeficientes del virial que surgen de la serie de potencias de  $p$  en función de  $\rho$  en términos de la función de partición.

#### A. Coeficientes del virial en el limite clásico.

Consideremos el caso  $N = 1$ , en ausencia de fuerzas externas  $U = 0$ , la función de partición es:

$$Q_1(T, V) = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda} \quad (37)$$

donde

$$\Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2}$$

Para  $N > 1$  todavía podemos integrar sobre los momentos, dando

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{Q_1}{V} \right)^N Z_N \quad (38)$$

donde  $Z_N$  es la integral configuracional, pero de acuerdo a la ecuación (36), podemos escribir esto como

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{Q_1}{V} \right)^N Z_N \quad (39)$$

Comparando la ecuación (37) con la (27), vemos que  $Z_N$  es en ambas, la integral configuracional, por eso se utilizó esa notación para ambas cantidades.

Para calcular el segundo coeficiente del virial necesitamos

$$Z_1 = \int d\vec{r}_1 = V \quad (40)$$

$$Z_2 = \int \int e^{-U_2/kT} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (41)$$

y

$$Z_3 = \int \int \int e^{-U_3/kT} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \quad (42)$$

Podemos derivar la ecuación para  $B_2$  en términos de  $u(r_{12})$ , sustituyendo  $Z_2$  y  $Z_1$  en la ecuación (34) para obtener

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} (Z_2 - Z_1^2)$$

$$B_2(T) = -\frac{1}{2V} \int \int \left[ e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (43)$$

Termodinamicamente estamos interesados solo en el caso donde  $V \rightarrow \infty$ , la integración sobre  $d\vec{r}_1$  nos da el volumen y para  $d\vec{r}_2$  podemos escribir  $4\pi r^2 dr$  para obtener el resultado final

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} \left[ e^{-\beta u(r)} - 1 \right] r^2 dr \quad (44)$$

Sustituyendo el potencial de Lennard-Jones el segundo coeficiente virial para este potencial queda:

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left[ \exp \left\{ \frac{-4\epsilon}{kT} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right\} - 1 \right] 4\pi r^2 dr$$

Para evaluar la ecuación anterior hay que utilizar métodos numéricos, pero antes conviene escribirla en forma reducida, definamos  $x = r/\sigma$  y  $T^* = kT/\epsilon$ . El segundo coeficiente virial en forma reducida,  $B_2^*/b_0$  queda:

$$B_2^* = -3 \int_0^{\infty} \left[ \exp \left\{ -\frac{4}{T^*} (x^{-12} - x^{-6}) \right\} - 1 \right] x^2 dx \quad (45)$$

Para los cálculos voy a utilizar los datos de  $\sigma$  y  $\epsilon$  calculados por Prausnitz [10], el cuadro 1 muestra las constantes de interés para diferentes sustancias.

Sustancia	$\sigma (A^0)$	$\varepsilon/k (K)$
Argón	3.504	117.7
Kriptón	3.827	164
Metano	3.783	148.9
Xenon	4.099	222.3
Tetrafloruro de metano	4.744	151.5
Nitrogeno	3.745	95.2
Dioxido de carbono	4.328	198.2
Benzeno	8.569	242.7

**Cuadro 1:** *Parámetros del potencial LJ calculados a partir de datos experimentales de  $B_2$*

La integral (44) se puede evaluar usando diferentes métodos numéricos.

### VI. RESULTADOS

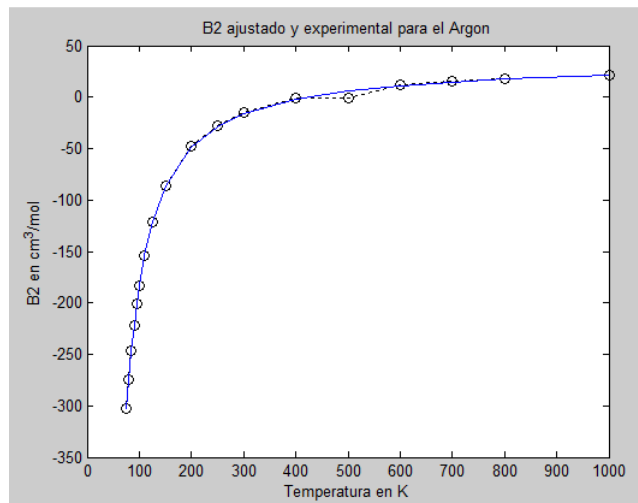
Al evaluar la integral (44) para el Argón se obtiene lo siguiente.

$T_{red}$	$\delta B_2 (cm^3/mol)$	$B_{2reducido}$
0.6372	1.0	-5.5619
0.6797	1.0	-4.960
0.7646	0.3	-4.0385
0.8496	0.9	-3.3658
0.9346	1.3	-2.8546
1.0195	0.6	-2.454
1.0620	0.4	-2.2841
1.1045	0.3	-2.1309
1.1469	0.3	-1.992
1.1895	0.3	-1.8655
1.2319	0.3	-1.7501
1.2744	0.2	-1.6439
1.3169	0.3	-1.5462
1.3594	0.3	-1.4559
1.4019	0.3	-1.3722
1.4443	0.3	-1.2947
1.4868	0.3	-1.22
1.5293	0.3	-1.1548
1.5986	1.0	-1.0538
1.6142	0.3	-1.0325
1.6992	0.1	-0.9246
1.7417	0.2	-0.8752
1.8691	0.3	-0.7431
2.1083	1.0	-0.5446
2.1240	0.1	-0.5334
2.6514	0.3	-0.4490

**Cuadro 2:** *Segundo Coeficiente Virial del Argón, experimental y teórico en función de la temperatura y temperatura reducida, [4]*

Los valores experimentales utilizados en este trabajo fueron tomados de la excelente recopilación de coeficientes

del virial hecha por Dymond y colaboradores [4], los coeficientes muestran también el error experimental respectivo, en el caso del segundo del coeficiente del virial los errores experimentales son relativamente bajos, comparados con el tercer coeficiente del virial que presentan mucha variabilidad.



**Figura 4:** *Gráfica de  $B_2$  experimental y el ajustado con mínimos cuadrados ponderados para el Argón*

La siguiente gráfica muestra  $B_2$  calculado con el potencial de Lennard-Jones y los valores experimentales.

La gráfica de la figura 4, muestra  $B_2$  experimental ajustado usando mínimos cuadrados pesados, la ecuación que se obtuvo es la siguiente:

$$B_2 = 35.31 - \frac{1.4010794 \times 10^4}{T} - \frac{2.469482 \times 10^5}{T^2} - \frac{6.850981 \times 10^7}{T^3} + \frac{1.516137 \times 10^9}{T^4}$$

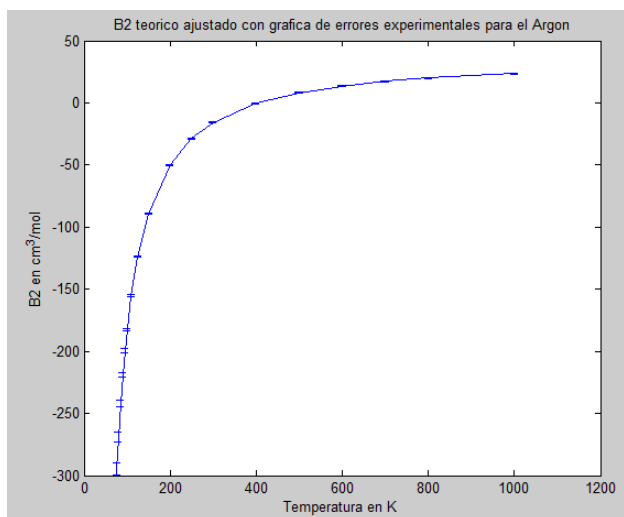
Igualando esta ecuación a cero y resolviendo con Mathematica obtuve  $T = 423.56K$ , la cual es la temperatura de Boyle para el Argón.

La gráfica de la figura 6, muestra  $B_2$  teórico ajustado usando mínimos cuadrados, la ecuación que se obtuvo es la siguiente:

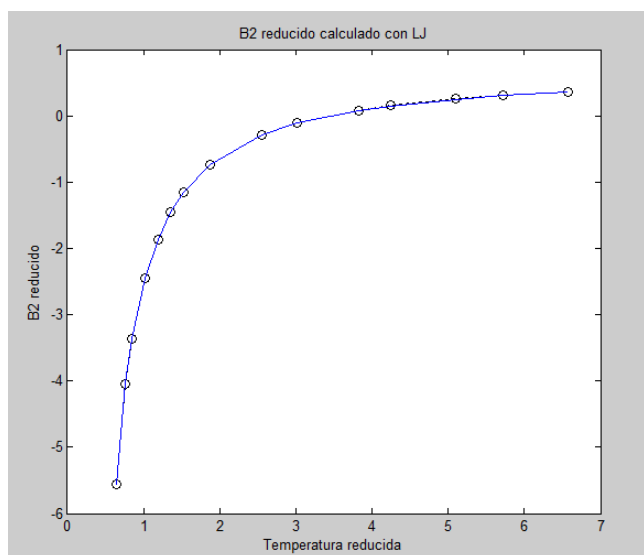
$$B_2 = 36.51 - \frac{1.16756 \times 10^4}{T} - \frac{1.3565 \times 10^6}{T^2} + \frac{5.9057 \times 10^7}{T^3} - \frac{2.5821 \times 10^9}{T^4}$$

Ahora calculemos la temperatura de Boyle utilizando la ecuación de  $B_2$  teórica ajustada, siempre resolviendo con Mathematica, el resultado es  $T = 403.09 K$ .

Es interesante observar que  $B_2$  teórico ajustado cae dentro del error experimental, la gráfica de la figura 7 lo muestra.



**Figura 6:**  $B_2$  teórico ajustado con barras de errores experimentales para el Argón



**Figura 7:**  $B_2$  reducido para el Argón en función de la temperatura reducida

Se puede observar que la ecuación obtenida se ajusta perfectamente a los datos calculados con el potencial de Lennard-Jones, la ecuación de  $B_2$  ajustada con mínimos cuadrados es:

$$B_2 = 0.684 - \frac{1.89529}{T_r} - \frac{1.677838}{T_r^2} + \frac{0.5713097}{T_r^3} - \frac{0.222203}{T_r^4}$$

Una alternativa para calcular la temperatura crítica y el volumen crítico es la ecuación de McGlashan y Potter (1962), ellos representaron en coordenadas reducidas, los segundos coeficientes del virial del metano, argón, kriptón y xenón [1].

$$\frac{B_2}{v_c} = 0.43 - 0.886 \left( \frac{T_c}{T} \right) - 0.694 \left( \frac{T_c}{T} \right)^2$$

Tomando dos valores de  $B_2$  y sus respectivas temperaturas podemos obtener las cantidades críticas. Al resolver las ecuaciones anteriores en forma numérica con Mathematica, la temperatura crítica da  $T_c = 158.6$ , la temperatura crítica experimental es 151K, el valor teórico calculado con el potencial de Lennard-Jones difiere 5 % del valor experimental, con respecto al volumen crítico teórico se obtiene  $66.23 \text{ cm}^3/\text{mol}$  versus el experimental  $75.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , lo cual da una variación del 12 %.

## VII. CONCLUSIONES

1. El potencial de Lennard-Jones resulta muy preciso para predecir el segundo coeficiente del virial, para átomos no polares.
2. El desarrollo del virial es una herramienta teórica muy útil para predecir los coeficientes del virial.
3. Con ecuación empírica desarrollada por McGlashan y colaboradores y el segundo coeficiente del virial calculado en este trabajo se obtuvo una excelente aproximación de las propiedades críticas para el Argón.

## REFERENCIAS

- [1] P. L. Azevedo. *Termodinámica Molecular De Los Equilibrios de Fases*. Prentice Hall, 2000.
- [2] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley, NY, 1987.
- [3] T. R. Lopez. Ecuación de estado virial de esferas suaves. Master's thesis, UAM, México, 2009.
- [4] J. D. K. Marsh and K. W. R.C. Wilhoit. *Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*. Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [5] B. M. McCoy. *Advanced Statistical Mechanics*. Oxford University Press, NY, 2010.
- [6] D. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper Collins Publishers, 1976.
- [7] R. K. Pathria and P. D. Beal. *Statistical Mechanics*. Elsevier, Oxford, 2011.
- [8] F. Reif. *Física Térmica y Estadística*. Mcgraw-Hill, México, 1976.
- [9] S. Sandler. *An Introduction to applied Statistical Mechanics*. Wiley, Noviembre 2010.
- [10] A. E. Sherwood and J. Prausnitz. Intermolecular potential functions and the second and third virial coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 41(2), 15 July 1964.



- [11] D. W. Siderius and L. D. Gelb. Thermodynamics and structural properties of finely discretized on lattice hard-sphere fluids: virial coefficients, free energies and direct correlation function. *The Journal Of Chemical Physical*, (131), 2009.
- [12] W. G. L. N. Stocker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer. Thermodynamics and Statistical Mechanics, Springer, 2001.
- [13] J. M. E. Z. A. L. I. N. H. Vehkamäki. Connection between the virial equation of state and physical cluster in low density vapor. *The Journal of Chemical Physics*, (127), 2007.