

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

MARCO ANTONIO REYES¹ AND ALEJANDRO GALO ROLDÁN²

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

²Universidad Nacional Autónoma de Honduras, mail: alejandrogaloroldan@gmail.com

Recibido: 16 de Septiembre de 2015 / Aceptado:

Resumen

Este artículo es la segunda parte del trabajo presentado por Reyes y Galo, [3] calculamos el tercer 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 tercer coeficiente del virial es el potencial de Lennard-Jones, los resultados se compararon con los coeficientes experimentales [4] reportados en la literatura científica, los resultados teóricos difieren de los resultados experimentales lo cual indica que nuestro modelo no es adecuado para describir la interacción de cúmulos con tres partículas. Se calcularon ecuaciones para el tercer coeficiente virial utilizando mínimos cuadrados, ya que mediante estas ecuaciones se pueden calcular propiedades termodinámicas de interés.

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

This article is the second part of the work presented by Reyes and Galo [3], we estimate the third virial coefficient using the classic approach because the Argon, the gas selected, has a length thermal wave smaller than the diameter of collision and the quantum effect is negligible. The potential used to calculate the third virial coefficient is the Lennard-Jones potential, the results were compared with experimental coefficients reported in the scientific literature [4], theoretical results differ from the experimental results indicating that our model is not suitable for describe the interaction of clusters with three particles. Equations for the third virial coefficient is calculated using minimum square, because by these equations can be calculated thermodynamic properties of interest.

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

I. TERCER COEFICIENTE DEL VIRIAL

Para obtener el tercer coeficiente del virial necesitamos el potencial $U_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$, vamos asumir aditividad por pares [5], [6], [11].

$$U_3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \approx u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23}) \quad (1)$$

Necesitamos calcular b_3 , el cuál esta dado por

$$6Vb_3 = Z_3 - 3Z_2Z_1 + 2Z_1^3$$

De [3], tenemos para Z_3

$$Z_3 = \int \int \int (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

$$Z_3 = \int \int \int [f_{12}f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12} + f_{13} + f_{23} + 1] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

El siguiente paso es restar $3Z_2Z_1$ de Z_3 , donde $Z_1 = V$

$$Z_1Z_2 = V \int \int (f_{12} + 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \int \int \int (f_{12} + 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \quad (2)$$

En la ecuación anterior el volumen se escribió como una integral, Z_1Z_2 pueden escribirse también como

$$Z_1Z_2 = V \int \int (f_{31} + 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 = \int \int \int (f_{13} + 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

o de forma equivalente

$$Z_1Z_2 = V \int \int (f_{23} + 1) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 = \int \int \int (f_{23} + 1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

$$Z_3 - 3Z_1Z_2 = \int \int \int [f_{12}f_{23}f_{13} + f_{12}f_{13} + 12f_{23} + f_{13}f_{23} - 2] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

el término $2Z_1^3$ lo agregamos a la ecuación anterior para obtener $6Vb_3$

$$2 \int \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

para obtener

$$6Vb_3 = \int \int \int [f_{12}f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23}] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

Ahora $B_3(T) = 4b_2^2 - 2b_3$ va ser escrita de tal manera de mantener el factor $6V$ con b_3

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} (6Vb_3 - 12Vb_2^2)$$

El término $6Vb_3$ esta dado por la ecuación anterior y ahora escribimos en forma conveniente $12Vb_2^2$ para restarlo de $6Vb_3$. Sabemos que

$$b_2 = \frac{1}{2} \int f_{12} d\vec{r}_{12}$$

podemos escribir

$$4b_2^2 = \left[\int f_{12} d\vec{r}_{12} \right]^2 = \left[\int f_{13} d\vec{r}_{13} \right] \left[\int f_{12} d\vec{r}_{12} \right]$$

o

$$4Vb_2^2 = \int d\vec{r}_1 \int f_{12} d\vec{r}_{12} \int f_{13} d\vec{r}_{13}$$

$$4Vb_2^2 = \int \int \int f_{12}f_{13} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3$$

Claramente los subíndices de las funciones f son arbitrarias y podemos derivar otras dos expresiones alternativas para $4Vb_2^2$ una con $f_{13}f_{23}$ y otra con $f_{12}f_{23}$. Estos tres términos hacen $12Vb_2^2$, la cantidad a substraer de $6Vb_3$ para obtener B_3 , finalmente tenemos

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \int \int \int f_{12}f_{13}f_{23} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \quad (3)$$

El coeficiente virial B_3 involucra tres partículas y $f_{ij} \rightarrow 0$ cuando las partículas i y j están separadas, el producto $f_{12}f_{13}f_{23}$ desaparece a menos que las tres partículas estén simultáneamente cerca una de la otra.

Con la ecuación (3), vamos a calcular B_3 , el cuál podemos escribir como:

$$B_3(T) = -\frac{1}{3} \int \int f_{12}f_{13}f_{23} d\vec{r}_{12} d\vec{r}_{13} \quad (4)$$

B_3 , lo vamos a calcular usando la transformada de Fourier e integración numérica [8], [5], [7], [9] definiendo la

convolución $\gamma(r_{12})$ de f_{23} y f_{31} como:

$$\gamma_{12} = \int f_{13} f(|r_{12} - r_{13}|) d^3 r_{13}$$

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int f_{12} \gamma_{12} d^3 r_{12}$$

El teorema de Parseval afirma que si $p(\vec{r})$ y $q(\vec{r})$ son funciones complejas y $p^*(\vec{r})$ es el complejo conjugado de $p(\vec{r})$ entonces la integral del producto (p^*q) da el mismo resultado si se evalúa en el espacio de Fourier o en el espacio de las posiciones, es decir

$$\int p^*(\vec{r}) q(\vec{r}) d^3 \vec{r} = \int \hat{p}^*(\vec{k}) \hat{q}(\vec{k}) d^3 \vec{k} \quad (5)$$

donde $\hat{p}(\vec{k})$ es la transformada de Fourier de $p(\vec{r})$

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int \hat{f}(\vec{k}) \hat{\gamma}(\vec{k}) d^3 \vec{k}$$

Aplicando el teorema de la convolución

$$\hat{\gamma}(k) = [\hat{f}(k)]^2$$

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int [\hat{f}(\vec{k})]^3 d^3 \vec{k} \quad (6)$$

$$\hat{f}(k) = \frac{i}{k} \int_{-\infty}^{\infty} r f(r) e^{2\pi i k r} dr$$

es la transformada de Fourier de la función de Mayer $f(r)$ en coordenadas esféricas. La ecuación anterior se puede escribir como [2]

$$\hat{f}(k) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} r f(r) \frac{\text{sen}(kr)}{k} dr \quad (7)$$

Finalmente el tercer coeficiente virial queda:

$$B_3 = \frac{-4\pi(2\pi)^{3/2}}{3} \int_0^{\infty} k^2 [\hat{f}(k)]^3 dk \quad (8)$$

II. IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA

La función de Mayer, es:

$$y = \exp\left(\frac{-u}{kT}\right) - 1 \quad (9)$$

donde u es el potencial de Lennard-Jones, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en Kelvin.

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

Es instructivo que el lector implemente el calculo de B_3 , el algoritmo es el siguiente:

Paso 1: discretice la función de Mayer, ecuación (9), en

su versión reducida.

Paso 2: Calcule la transformada de Fourier de la función de Mayer discretizada.

Paso 3: Eleve al cuadrado la transformada de Fourier obtenida en el paso 2 e invierta este resultado.

Paso 4: el resultado del paso 3 se multiplica por $(y)r^2$.

Paso 5: se integra numéricamente lo obtenido en el paso 4.

Paso 6: El resultado del paso 5 se multiplica por constantes que caracterizan al gas y así obtenemos B_3

III. RESULTADOS

Ahora presentamos los resultados obtenidos de B_3 para el Argón calculados con la transformada de Fourier e integrando con la regla del trapecio. La siguiente tabla da una muestra de los cálculos realizados.

T(K)	$T_{reducida}$	$B_{3exp} \times 10^3$	$\delta B_3 \times 10^3$	B_3
101.20	0.860	-6.95	1.37	-559.138
110.04	0.935	1.52	0.20	701.585
116.42	0.986	1.61	0.04	1184.174
120.0	1.019	2.13	0.20	1359.237
130	1.104	2.67	0.12	1636.1431
135	1.147	2.67	0.07	1697.382
300.0	2.549	1.08	0.20	1101.634

Cuadro 1: B_3 experimental y B_3 calculado con el potencial de LJ versus la temperatura y temperatura reducida para el Argón

El gráfico muestra B_3 experimental y B_3 calculado con LJ, versus la temperatura.

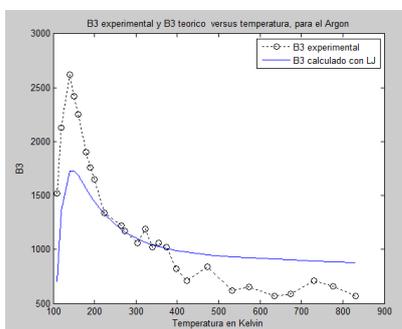


Figura 1: B_3 calculado con el potencial de Lennard Jones y B_3 experimental.

Se puede observar claramente que los valores experimentales muestran un comportamiento más complicado con respecto a el segundo coeficiente del virial, de hecho existe mucha incertidumbre en las mediciones de este coeficiente, actualmente hay muchos esfuerzos para mejorar las técnicas de medición de B_3 [4].

Para el ajuste de B_3 experimental y B_3 calculado con el potencial de Lennard-Jones, utilice mínimos cuadrados, similar al ajuste de B_2 , pero tomando más términos, este coeficiente es más difícil de ajustar, Boltachev [2] represento B_3 reducido como combinación lineal de potencias inversas con exponenciales, tomando esto como precedente, el B_3 que proponemos es de la forma

$$B_{3red} = \frac{c_1}{T_r} \left(1 - \frac{1.85}{T_r^{0.5}} \right) + \frac{c_2}{T_r^{1.5}} + \frac{c_3}{T_r^2} + \frac{c_4}{T_r^{2.5}} + c_5 T_r^{1.5} \exp \left(\frac{3}{T_r} - 5.6 T_r^{1.5} \right) \left(1 + \frac{7}{3} T_r \right)$$

Para linealizar la ecuación anterior, hacemos los siguientes cambios de variables

$$x_1 = \frac{1}{T_r} \left(1 - \frac{1.85}{T_r^{0.5}} \right), \quad x_2 = \frac{1}{T_r^{1.5}}, \quad x_3 = \frac{1}{T_r^2}, \quad x_4 = \frac{1}{T_r^{2.5}},$$

$$x_5 = T_r^{1.5} \exp \left(\frac{3}{T_r} - 5.6 T_r^{1.5} \right) \left(1 + \frac{7}{3} T_r \right)$$

con lo cual tenemos un modelo de regresión lineal múltiple

$$B_{3red} = c_1 x_1 + c_2 x_2 + c_3 x_3 + c_4 x_4 + c_5 x_5$$

La ecuación ajustada obtenida con mínimos cuadrados para B_{3red} es

$$B_{3red} = \frac{7.8246}{T_r} \left(1 - \frac{1.85}{T_r^{0.5}} \right) - \frac{10.79211}{T_r^{1.5}} + \frac{30.79211}{T_r^2} - \frac{12.68}{T_r^{2.5}} - 0.949732 T_r^{1.5} \left(1 + \frac{7}{3} T_r \right) \exp \left(\frac{3}{T_r} - 5.6 T_r^{1.5} \right)$$

Al graficar la ecuación anterior se obtiene

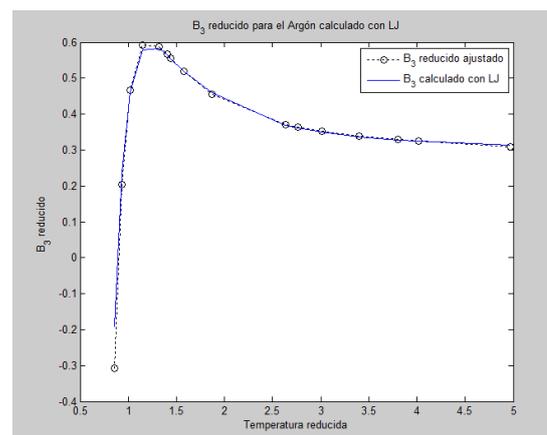


Figura 2: B_{3red} calculado con LJ y su ecuación ajustada versus temperatura reducida

Se puede observar que el ajuste es bastante bueno, calcule R^2 utilizando Minitab resultando 0.921 esto nos indica que en el 92.1 por ciento de los casos el ajuste es bueno.

En el cálculo de B_3 con el potencial de Lennard-Jones

se ha supuesto la aditividad de los pares moleculares, en parte esto explica porque difieran mucho los valores teóricos con los experimentales. Se han hecho algunos intentos para incluir correcciones de no aditividad en los cálculos de B_3 [9], estas correcciones se basan en una relación mecánico cuántica deducida por Axilrod Teller (1943) para el potencial de tres moléculas esféricas, apolares a distancias que dominan las fuerzas de dispersión de London. La corrección de no aditividad es una función de la polarizabilidad que es importante a bajas temperaturas, su efecto global duplica aproximadamente el tercer coeficiente del virial en su máximo, y desplaza a este hacia valores menores de temperatura reducida.

Con los métodos de regresión obtenemos buenos ajustes ya sea para datos teóricos obtenidos con el potencial de Lennard-Jones o con los valores experimentales de B_3 , una alternativa para obtener valores precisos de los dos primeros coeficientes viriales es utilizar ecuaciones de estado multiparamétricas que ajustan muy bien B_2 y B_3 . Algunos ejemplos de estas ecuaciones son: la ecuación de Duschek et al. (1988), la ecuación de Jacobsen et al. (1986), Nowak et al. (1997), la ecuación de Ewing y Trusler (1992) y la ecuación de Span et al. (1998), aunque para bajas temperaturas hay diferencias entre los datos experimentales y los predichos por estas ecuaciones multiparamétricas, pero en ese rango de temperaturas el error experimental de B_3 es considerable [10].

Barker y Henderson (1976), [1], [9] presentaron un estudio muy completo sobre B_3 del Argón, sus resultados se muestran en la figura para varios potenciales e incluyen la corrección de no aditividad [1].

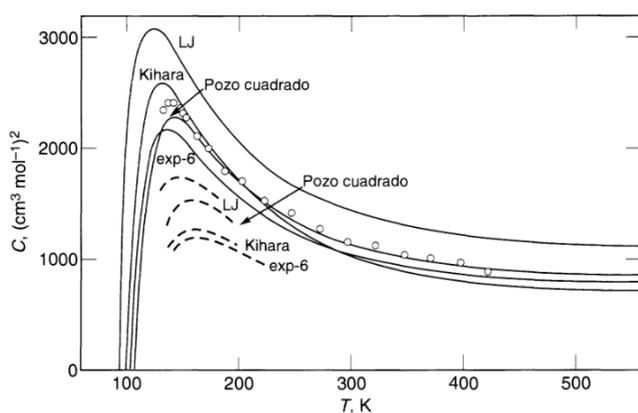


Figura 3: B_3 calculado con varios potenciales y considerando no aditividad [1]

IV. CONCLUSIONES

1. Se cálculo B_3 considerando interacción por pares de partículas.

2. El modelo utilizado no es adecuado para describir cúmulos de tres partículas ya que los valores teóricos difieren de los experimentales, aunque las técnicas experimentales no son del todo confiables ya que el error experimental todavía es muy alto [4]
3. Se obtuvieron ecuaciones para B_3 teóricos y experimentales, utilizando mínimos cuadrados, el coeficiente de correlación es cercano a uno en cada uno de los casos, indicando esto que el ajuste es muy bueno.

REFERENCIAS

- [1] P. L. Azevedo. *Termodinámica Molecular De Los Equilibrios de Fases*. Prentice Hall, 2000.
- [2] G. S. Boltachev and V. Baidakov. The second and third virial coefficients of simple fluids. *High Temperature*, 44(1), 2006.
- [3] M. R. A. Galo. Cálculo del segundo y tercer coeficiente del virial con el potencial de LENNARD-JONES, parte 1. *Revista de Física, UNAH*, III(1), 15 Julio 2015.
- [4] J. D. K. Marsh and K. W. R.C. Wilhoit. *Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*. Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [5] D. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper Collins Publishers, 1976.
- [6] R. K. Pathria and P. D. Beal. *Statistical Mechanics*. Elsevier, Oxford, 2011.
- [7] A. J. Schult and D. A. Kofke. Virial coefficients of lennard jones mixtures. *The Journal Of Chemical Physics*, (130), 2009.
- [8] K. R. S. A. J. Schultz and D. A. Kofke. The effect of truncations and shift on virial coefficients of lennard-jones potential. *Czech Chem*, 75(4), 2010.
- [9] 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.
- [10] R. Span. *Multiparameter Equation of State*. Springer, 2000.
- [11] W. G. L. N. Stocker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer. Thermodynamics and Statistical Mechanics, Springers, 2001.