



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Fisico-Matemáticas

Ecuaciones de estado para un gas de esferas duras tipo
Yukawa

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Andrea Margarita Cervantes Álvarez

asesorada por

Dr. José Noé Felipe Herrera Pacheco

Puebla Pue.
7 de marzo de 2014



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Fisico-Matemáticas

Ecuaciones de estado para un gas de esferas duras tipo
Yukawa

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Andrea Margarita Cervantes Álvarez

asesorada por

Dr. José Noé Felipe Herrera Pacheco

Puebla Pue.
7 de marzo de 2014

Título: Ecuaciones de estado para un gas de esferas duras tipo Yukawa

Estudiante: ANDREA MARGARITA CERVANTES ÁLVAREZ

COMITÉ

Dr. Eduardo González Jiménez
Presidente

Dra. Olga Leticia Fuchs Gómez
Secretario

Dra. Alexandra Deriabina
Vocal

M. C. Pedro Tolentino Eslava
Vocal

Dr. José Noé Felipe Herrera Pacheco
Asesor

Índice general

Resumen	III
Introducción	V
1. Elementos básicos de mecánica estadística para fluidos clásicos	7
1.1. Ecuación de van der Waals	8
1.2. Ecuación del virial	9
1.3. Potenciales de interacción	9
1.4. La función de partición	11
1.5. Función de distribución radial	13
1.6. Relación de las funciones termodinámicas con $g(r)$	15
1.7. La función de correlación directa	16
1.8. Ecuación de Ornstein-Zernike (OZ)	17
1.9. Relaciones de cerradura	18
2. Método de factorización de Baxter	19
2.1. Método de factorización para un gas monodisperso	19
2.2. Aplicación de la factorización de Baxter: La aproximación Percus Yevick para esferas duras	23
2.3. Factorización de Baxter para un mezcla de esferas duras	24
2.4. Solución de la ecuación de Ornstein-Zernike para una mezcla de esferas duras más una cola de Yukawa	26
2.4.1. Solución de Blum y Hoye, el caso más general	26
2.4.2. El caso de los coeficientes factorizables	28
2.5. El caso de un término de Yukawa	30
2.5.1. Una ecuación simple para Γ	32
3. Comparación de métodos para hallar el parámetro Γ	35
3.1. Método realizado por Ginoza (Método gráfico)	37
3.2. Método realizado por Henderson, Blum y Noworyta	41
3.3. Método propuesto por Herrera <i>et al.</i>	44
4. Método exacto y soluciones electrolíticas	47
4.1. Método exacto	47
4.2. Soluciones electrolíticas	51
4.2.1. La teoría de Debye-Huckel (DH)	54
4.3. Ecuación analítica de estado para un gas de esferas duras tipo Yukawa; mezcla electroneutra	55
4.4. Comparación con resultados obtenidos mediante simulación usando método Monte Carlo	58

ÍNDICE GENERAL
ÍNDICE GENERAL

Conclusiones	63
Bibliografía	65

Resumen

Con el uso de la Mecánica Estadística se describe el comportamiento de gases no ideales en los que se considera la interacción entre las partículas que forman al gas. Usando teoría de fluctuaciones se llega a la ecuación Ornstein-Zernike, la cual nos permite estudiar a los fluidos densos mediante un lenguaje de funciones de correlación. Cuando se considera que la interacción intermolecular tiene la forma de un potencial de tipo Yukawa y mediante la aproximación esférica media (MSA) es posible resolver la ecuación OZ, en particular Ginoza resolvió esa ecuación y encontró que la termodinámica del sistema queda en términos de un solo parámetro, el cual llamó Γ . En esta tesis se resuelve la ecuación para el parámetro de escalamiento Γ , mediante un método exacto y se encuentra la termodinámica en términos de este parámetro. Después se hace una comparación con los resultados ya existentes. Por último se hace una revisión de soluciones electrolíticas y se usan los resultados obtenidos tanto para el cálculo de la termodinámica como de los valores de las propiedades termodinámicas para diferentes sistemas, tomando en los parámetros valores que aparecen en la literatura, a fin de poder comparar nuestros resultados con los ya existentes. Estudiamos una solución electrolítica mediante la representación del potencial de interacción como un potencial tipo Yukawa electroneutro. Este sistema es estudiado solo en el caso de iones simétricos en medio de constante dieléctrica conocida, pero los cambios a dicha constante cuando se forma el electrólito van incluidos en el factor exponencial de potencial tipo Yukawa. Obviamente ese factor incluye los efectos de la interacción ión-dipolo.

Introducción

En esta tesis se desea encontrar la termodinámica de fluidos no ideales, como pueden ser los gases nobles o una solución ionizada, para encontrarla se deben proponer modelos de potenciales que describan el comportamiento de estos fluidos, con estos modelos se pueden escribir ecuaciones que al resolverlas nos den de manera sencilla una forma de escribir la termodinámica.

En el capítulo 1 se hace una revisión de los conceptos básicos de la teoría de distribución, hasta llegar a la ecuación OZ que es una ecuación que describe el comportamiento de gases no ideales. En el capítulo 2 se estudia el método de factorización Baxter, un método especial para resolver esta ecuación. Se revisan los resultados obtenidos por Ginoza para el caso especial de un gas de esferas duras tipo Yukawa y se toma los resultados obtenidos para el caso más simple de un solo término de Yukawa, en el cual resulta que toda la termodinámica del sistema queda en términos de un parámetro de escalamiento llamado Γ . En el capítulo 3 se hace una revisión de los resultados ya existentes que se obtuvieron por distintos métodos al resolver la ecuación cuártica de Γ . En el capítulo 4 se propone un método para resolver la ecuación del parámetro de escalamiento Γ , una vez resuelta se hace una comparación de este resultado con los obtenidos mediante métodos vistos en el capítulo anterior, éste es el capítulo principal de la tesis, pues se presentan los resultados obtenidos en esta tesis y se comparan con los existentes, para determinar cual es el mejor método y las ventajas de realizar un método exacto para resolver la ecuación cuártica, que es el propuesto en esta tesis. Finalmente se utilizan los resultados obtenidos para un sistema de partículas cargadas pero neutro en su totalidad, que es el caso de los electrólitos.

Capítulo 1

Elementos básicos de mecánica estadística para fluidos clásicos

La mecánica estadística se encarga de estudiar sistemas de muchas partículas desde un punto de vista microscópico. A partir de la mecánica estadística se pueden determinar las propiedades termodinámicas de la materia, que en termodinámica se obtienen de la observación y de los experimentos, sin tomar en cuenta el origen microscópico de ésta. La mecánica estadística nos proporciona un puente matemático entre el comportamiento observable macroscópico de objetos materiales grandes tal como un volumen de un gas, un líquido o las propiedades normales de un sólido, y el comportamiento dinámico de las pequeñas moléculas invisibles que constituyen estos objetos.

En la física estadística clásica el comportamiento de las moléculas se asume que ocurre de acuerdo a las leyes de la mecánica de Newton, la conexión con las cantidades observables macroscópicas se hace mediante un promedio estadístico de las posiciones y los momentos de cada una de las partículas que forman el sistema [1]. Partiendo de esta idea, en esta tesis se hará uso de la mecánica estadística para fluidos clásicos, utilizaremos la teoría de funciones de distribución que es una teoría útil para obtener la ecuación de estado de gases densos. Se usará un modelo de potencial de esfera dura más una cola tipo Yukawa para representar la interacción molecular efectiva.

El estado líquido de la materia se consideraba como el estado intermedio entre el estado sólido y el gaseoso. Para discutir las propiedades de cualquier sustancia, un punto de inicio es observar la relación entre la presión P , la densidad ρ y la temperatura T en diferentes fases, por medio de una ecuación de estado $f(P, \rho, T) = 0$.

El diagrama de fases típico $\rho - T$ de un sistema simple y de un componente, se muestra en la figura (1.1). La región de existencia de la fase líquida está limitada en la parte superior por el punto crítico c y abajo por el punto triple (t) . Por arriba del punto crítico hay una única fase fluida, así que existe un camino continuo de líquido a vapor, esto no se cumple en la transición de líquido a sólido, porque la línea de coexistencia sólido-fluido, o curva de fusión, no termina en el punto crítico [2].

A temperaturas altas y densidades bajas la relación entre la presión (P) y la densidad ρ es lineal. La ecuación de estado para un gas ideal está dada como

$$P = \rho k_B T \tag{1.0.1}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta en grados Kelvin (K) y ρ es la densidad de número, definida como ($\rho = \frac{N}{V}$). La constante de Boltzmann es igual a la constante de los gases ideales ($R = 8,31 J/mol \cdot K$) entre el número de Avogadro ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$). La

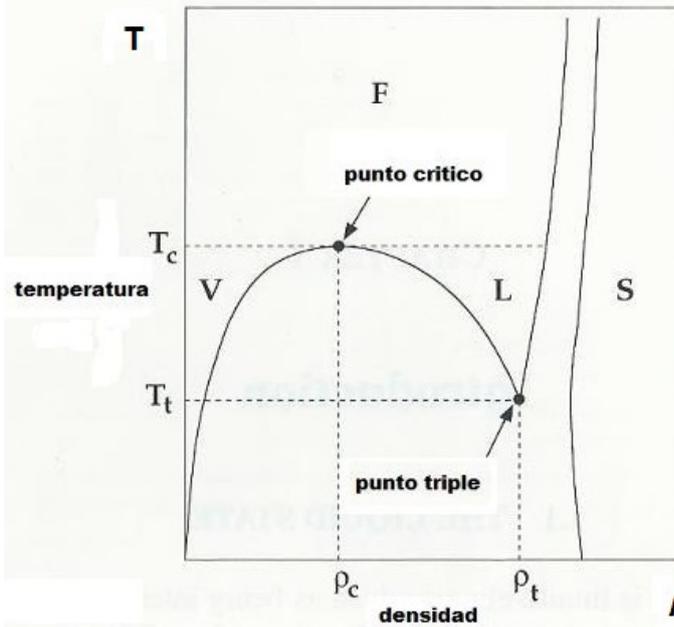


Figura 1.1: Diagrama de fase, *J. P. Hansen and I. R. McDonald The Theory of Simple Liquids, Edit. Academic pres, London (1986), p. 2*

constante de Boltzmann es

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (1.0.2)$$

Todos los fluidos se comportan como fluidos ideales a altas temperaturas y bajas densidades, bajo estas circunstancias las partículas de un gas están separadas por grandes distancias y se puede considerar que se mueven independientemente unas de las otras, es decir, prácticamente no hay interacción entre las partículas que conforman el gas.

1.1. Ecuación de van der Waals

El estudio mecánico estadístico de gases no ideales y líquidos es un área de la física más reciente, propiamente se inicia en 1873 con la presentación y defensa de la tesis de doctorado de van der Waals (vdW), la ecuación de vdW es la siguiente [1],[19] .

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.1.1)$$

Donde, a diferencia de la ecuación de estado para un gas ideal, se consideran las fuerzas de choque entre las partículas que al final producen una presión interna, dentro del factor a , que es una constante de proporcionalidad. También se considera el volumen propio de las partículas que forman el gas. Esto implicó introducir el concepto de fuerzas intermoleculares. Las constantes a y b son característicos de cada sustancia.

1.2. Ecuación del virial

La ecuación del virial expresa las desviaciones de la ecuación de gas ideal debido a las interacciones entre las moléculas, como una serie infinita de potencias en ρ [2, 1] :

$$\frac{P}{kT} = \rho + B_2(T)\rho^2 + B_3(T)\rho^3 + \dots \quad (1.2.1)$$

Donde $B_2(T), B_3(T), \dots$ son llamados segundo, tercer, ... coeficientes del virial respectivamente y solo dependen de la temperatura del gas en consideración, pero son independientes de la presión y la densidad. Esta ecuación fue propuesta por Thiesen y desarrollada por Kamerlingh-Onnes. El segundo coeficiente del virial es dado en términos del potencial intermolecular como [1] :

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty [e^{-\beta u(r)} - 1] r^2 dr \quad (1.2.2)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, $u(r)$ es el potencial de interacción molécula-molécula y r es la distancia entre los pares de moléculas [1] .

1.3. Potenciales de interacción

Al caracterizar un gas, se necesita representar la interacción entre las moléculas que forman al gas. Realizar alguna medición exacta de estas interacciones sería imposible, es por eso que se introducen los potenciales de interacción, que son aproximaciones que representan estas interacciones. El potencial de interacción molécula-molécula es un potencial efectivo y requiere que se propongan modelos.

Lo más importante de los potenciales entre moléculas es la fuerte repulsión que aparece a corto rango y es originada por la superposición de las capas electrónicas exteriores. Las fuerzas atractivas, varían muy poco con la distancia entre las partículas y tienen menor importancia en la estructura de un líquido, pero proveen una uniformidad y brindan la energía de cohesión necesaria para mantener el líquido estable. La separación de los efectos de la fuerza en una parte repulsiva y una atractiva es un concepto establecido desde tiempo atrás, apareció principalmente en la ecuación de van der Waals, que después se volvió la base de la teoría de perturbaciones para el estado líquido [2] .

A continuación se mencionarán algunos modelos de potencial:

- Potencial de esfera dura

Este potencial (figura 1.2) no tiene parte atractiva, simula una barrera repulsiva infinita. Es el potencial más simple y se han calculado hasta siete coeficientes del virial para este potencial, esto fue hecho por Ree y Hoover (1964) usando estos coeficientes del virial encontraron ecuaciones de estado y compararon lo obtenido con datos experimentales [1] . Tiene la forma:

$$u^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.3.1)$$

Este es el potencial que se usa para tratar de representar la interacción repulsiva que explica el no colapso de la materia. Un sistema de partículas con este potencial se le llama fluido de esferas duras.

El segundo coeficiente del virial para un gas de esferas duras es

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^\sigma (-)4\pi r^2 dr = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \quad (1.3.2)$$

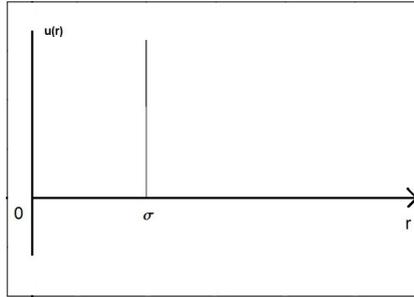


Figura 1.2: Potencial esfera dura

■ Potencial de pozo cuadrado

Es una extensión del potencial de esfera dura que incluye una parte atractiva, es simple de manejar, se muestra en la figura 1.3

$$u^{SW}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (1.3.3)$$

λ es el tamaño del pozo, ε es la profundidad del pozo.

El segundo coeficiente de virial para un gas cuya interacción es de un pozo cuadrado es:

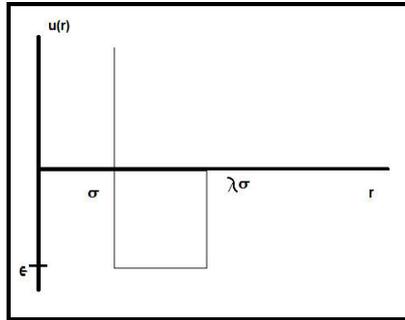


Figura 1.3: Potencial de pozo cuadrado

$$B_2(T) = b_0 \{1 - (\lambda^3 - 1)(e^{\beta\varepsilon} - 1)\} \quad (1.3.4)$$

Donde b_0 es el segundo coeficiente de virial para esfera dura, es decir, $b_0 = \frac{2\pi\sigma^3}{3}$, conforme $\lambda \rightarrow 0$ o $\varepsilon \rightarrow 0$ la ecuación (1.3.4) se reduce al resultado del gas de esferas duras.

■ Potencial Lennard-Jones

Este potencial es el más usado porque es el que representa cualitativamente el comportamiento de los fluidos reales, en particular este potencial representa bien a los gases nobles y generalmente aparece como un término más al representar las interacciones entre otras moléculas [4], su representación gráfica se muestra en la figura 1.4:

$$u^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} \quad (1.3.5)$$

El segundo coeficiente de virial para este potencial es

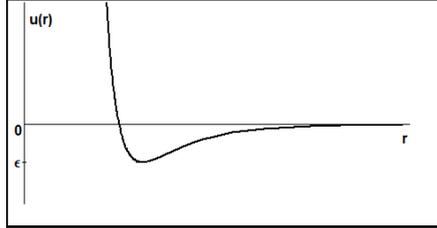


Figura 1.4: Potencial Lennard Jones

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \left[\exp \left\{ -\frac{4\epsilon}{kT} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right\} - 1 \right] 4\pi r^2 dr \quad (1.3.6)$$

- Potencia esfera dura más una cola de Yukawa

Este potencial tiene la parte repulsiva de la esfera dura, e incluye una parte atractiva a la que se le llama término de Yukawa, en la figura 1.5 se puede notar la diferencia con el potencial de esfera dura.

$$u^{HSY}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ \frac{Ae^{-zr/\sigma}}{r} & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.3.7)$$

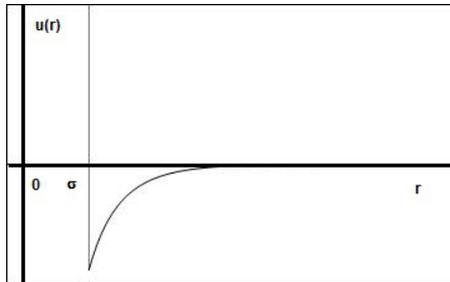


Figura 1.5: Potencial de esfera dura más una cola tipo Yukawa

1.4. La función de partición

Al considerar un sistema real, se debe considerar la interacción de N partículas, donde N es del orden de $\sim 10^{23}$, éste se vuelve un problema cuántico complicado. Uno de los principios fundamentales en la mecánica cuántica es que se obtiene el comportamiento clásico en el límite de grandes números cuánticos.

El procedimiento que se usa entonces para considerar un gas no ideal es resolver un caso cuántico particular y usar este resultado en la función de partición molecular, después usar la aproximación de temperaturas altas y encontrar un límite de temperatura satisfactorio. Se inicia con una solución de mecánica cuántica y al último se toma el límite clásico, en tal caso es natural buscar un procedimiento usando mecánica clásica.

Se considera la función de partición molecular cuántica

$$q = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j} \quad (1.4.1)$$

**CAPÍTULO 1. ELEMENTOS BÁSICOS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA PARA
FLUIDOS CLÁSICOS**

1.4. LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN

donde ε_j representa la energía y la suma es sobre todos los posibles estados cuánticos de la partícula. En Mecánica Clásica E es una función continua de todos los momentos p_j y las coordenadas q_j , la suma se convierte en una integral sobre todos los estados clásicos posibles del sistema. ε en mecánica clásica es el Hamiltoniano $H(p, q)$, la función de partición por partícula puede escribirse entonces

$$q_{clas} \sim \int \dots \int e^{-\beta H(p_i, q_i)} \delta p_i \delta q_i \quad (1.4.2)$$

Donde $i = 1, 2, \dots, s$.

Aunque esta q_{clas} es sólo una conjetura, se seguirá con esta idea. Se considera un gas ideal monoatómico, se tiene que

$$q_{trans}(V, T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (1.4.3)$$

El Hamiltoniano de un átomo de gas ideal monoatómico es su energía cinética

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (1.4.4)$$

de acuerdo con esto

$$q_{clas} \sim \int \dots \int \exp \left\{ -\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \right\} \delta p_x \delta p_y \delta p_z \delta x \delta y \delta z \quad (1.4.5)$$

entonces se tiene

$$q_{clas} \sim V \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2/2m} \delta p \right\}^3 = (2\pi mkT)^{3/2} V \quad (1.4.6)$$

Al relacionar lo obtenido en mecánica clásica, con lo obtenido en la función q_{trans} de mecánica cuántica, hay un factor h^3 que no aparece en la mecánica clásica. La función de partición no tiene dimensiones, h tiene dimensiones de momento por longitud, entonces se debe asumir que

$$q = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \rightarrow \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\beta H} \prod_{j=1}^s \delta p_j \delta q_j \quad (1.4.7)$$

Ahora para sistemas de N moléculas, de mecánica cuántica sabemos que

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (1.4.8)$$

que llevaría a que

$$Q \propto \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{h^s} \int \dots \int e^{-\beta H_j} \prod_{i=1}^s \delta p_{ji} \delta q_{ji} \right\} \quad (1.4.9)$$

Donde H_j es el Hamiltoniano de la molécula j -ésima.

Si renombramos $p_{11}, p_{12}, \dots, p_{1s}$ como p_1, p_2, \dots, p_s , también $p_{21}, p_{22}, \dots, p_{2s}$ como $p_{s+1}, p_{s+2}, \dots, p_{s+s}$ la ecuación (1.4.8) se escribe como:

$$Q = \frac{1}{N! h^{sN}} \int \dots \int e^{-\beta \sum_j H_j} \prod_{i=1}^{sN} \delta p_i \delta q_i \quad (1.4.10)$$

$$= \frac{1}{N! h^{sN}} \int \dots \int e^{-\beta H} \prod_{i=1}^{sN} \delta p_i \delta q_i \quad (1.4.11)$$

Donde H es el Hamiltoniano del sistema de N moléculas, esta forma sugiere el límite clásico de Q para sistemas de N partículas que interactúan, de la siguiente forma:

$$Q = \frac{1}{N!h^{sN}} \int \dots \int e^{-\beta H(p,q)} \delta p \delta q \quad (1.4.12)$$

La notación (p, q) representa el conjunto de p_j^s y q_j^s que describen todo el sistema y $\delta p, \delta q$ representa $\prod_{j=1}^s \delta p_j \delta q_j$ se asume que el límite clásico de $Q(N, V, T)$ está dado por

$$Q = \sum_j e^{-\beta E_j} \rightarrow \frac{1}{N!h^{sN}} \int \dots \int e^{-\beta H(p,q)} \delta p \delta q. \quad (1.4.13)$$

Donde s es el número de grados de libertad de cada molécula. Por ejemplo, para un gas monoatómico,

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N (p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) + u(x_{11}, \dots, z_{11} \dots x_N, y_N, \dots, z_N) \quad (1.4.14)$$

Si se sustituye en Q se obtiene

$$Q_{clas} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} Z_N \quad (1.4.15)$$

donde Z_N es

$$Z_N = \int_V e^{-u(x_1, \dots, z_N)/kT} \delta x_1, \dots, \delta z_N \quad (1.4.16)$$

es la *integral de configuración clásica* El problema con esta integral es que se requieren 3 coordenadas para describir la posición de 1 partícula, si tenemos N partículas se requerirán $3N$ coordenadas y por lo tanto $3N$ integrales, luego $N \sim 10^{23}$, así que sería imposible realizar tal número de integrales.

Las fuerzas intermoleculares dependen de la distancia relativa entre las moléculas. Si podemos ignorar la interacción entre las partículas, tendríamos que $Z_N = V^N$ y entonces la función de partición queda como:

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (1.4.17)$$

con

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (1.4.18)$$

El punto clave es que q es de la forma $f(T)V$ que deja directamente la ecuación de estado de gas ideal. Así tenemos que

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (1.4.19)$$

1.5. Función de distribución radial

Aunque la expansión del virial se puede usar para describir la interacción entre las moléculas, tiene un radio de convergencia mas allá del cual las series ya no representan la presión, pues es muy difícil encontrar más allá del segundo coeficiente del virial. La expansión del virial no es fácilmente

CAPÍTULO 1. ELEMENTOS BÁSICOS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA PARA FLUIDOS CLÁSICOS

1.5. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

aplicable para líquidos, pues son muy densos y se debe considerar la interacción entre todas las moléculas, no solamente a pares, por eso se introdujeron nuevas técnicas.

Para llegar a la función de distribución radial, se partirá de considerar N partículas en un volumen V con cierta temperatura T . Se desea conocer la probabilidad de que una molécula 1, se encuentre localizada en un diferencial de volumen $d\vec{r}_1$ que está en la posición \vec{r}_1 , la molécula 2 en un diferencial de volumen $d\vec{r}_2$ en \vec{r}_2 ...hasta llegar a la molécula N . Esta probabilidad está dada por [2, 1]

$$P^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\beta U_N} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{Z_N} \quad (1.5.1)$$

donde Z_N es la integral de configuración. La probabilidad de que la molécula 1 esté en el diferencial de volumen $d\vec{r}_1$, en \vec{r}_1 , la molécula n esté en el diferencial de volumen $d\vec{r}_n$, en \vec{r}_n , independientemente de la configuración de las $N - n$ moléculas restantes, se obtiene integrando sobre las moléculas $n + 1$ hasta N , es

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z_N} \quad (1.5.2)$$

Ahora la probabilidad de que cualquier molécula esté en $d\vec{r}_1$ en \vec{r}_1 y de que cualquier molécula esté en $d\vec{r}_n$ en \vec{r}_n , independientemente de la configuración del resto de las moléculas es

$$\rho^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{N!}{(N - n)!} P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad (1.5.3)$$

Esto es porque tenemos N posibilidades para la primera molécula, $N - 1$ para la segunda etc. La función de distribución más sencilla es $\rho^{(1)}(\vec{r})$. La cantidad $\rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$ es la probabilidad de que una molécula esté en $d\vec{r}_1$, para un cristal ésta es una función periódica. Para un fluido tenemos

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} \quad (1.5.4)$$

Se define ahora la función de correlación $g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \dots, \vec{r}_n)$ como

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \quad (1.5.5)$$

$g^{(n)}$ es una función de correlación debido a que si las moléculas fueran independientes entre sí, $\rho^{(n)}$ sería ρ^n , el factor $g^{(n)}$ corrige la independencia, es decir, indica la relación que existe entre las moléculas debido a su interacción. Esta g nos da una densidad *local* alrededor de una molécula. La función de correlación multiplica la densidad de todo el sistema para obtener una densidad local, la función $g(\vec{r})$ es llamada *función de distribución radial*. Es importante por dos razones [1] :

- Si asumimos que la energía potencial total del sistema de N partículas es aditiva a pares, escribimos

$$U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (1.5.6)$$

donde la suma va sobre todos los pares de moléculas, todas las funciones termodinámicas del sistema pueden escribirse en términos de $g(\vec{r})$

- La función de distribución radial puede determinarse mediante difracción de rayos X para distintos materiales [2].

1.6. Relación de las funciones termodinámicas con $g(r)$

Se deriva una ecuación para E en términos de $g(\vec{r})$. Usando la ecuación

$$Q_N = \frac{Z_N}{N! \Lambda^{3N}} \quad (1.6.1)$$

se puede escribir

$$\begin{aligned} E &= \frac{3}{2} NkT + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)_{N,V} \\ &= \frac{3}{2} NkT + \bar{U} \end{aligned} \quad (1.6.2)$$

donde

$$\bar{U} = \frac{\int \dots \int U e^{-\beta U} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n}{Z_N} \quad (1.6.3)$$

el primer término en la ecuación (1.6.2) es el promedio de la energía cinética y el segundo término es el promedio de la energía potencial. Si se asume la adición a pares ecuación (1.5.6), U es la suma de los $N(N-1)/2$ términos, los cuales dan todos el mismo resultado al realizar la integral con respecto a \vec{r}_1 y hasta \vec{r}_N . Usando $u(r_{12})$ como el potencial típico para estos $N(N-1)/2$ términos en U , tenemos

$$\bar{U} = \frac{N(N-1)}{2Z_N} \int \dots \int e^{-\beta U} u(r_{12}) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (1.6.4)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{N(N-1)}{2} \int \int u(r_{12}) \left\{ \frac{\int \dots \int e^{-\beta U} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N}{Z_N} \right\} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} \int \int u(r_{12}) \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (1.6.5)$$

La energía interna total E entonces es

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2kT} \int_0^\infty u(r) g(r, \rho, T) 4\pi r^2 dr \quad (1.6.6)$$

Hemos escrito $g(r, \rho, T)$ explícitamente como función de ρ y de T así como de r para enfatizar que depende de estas variables.

Ahora se considerará la presión. Para un volumen grande la presión es independiente de la forma del recipiente que contiene al gas, por conveniencia, asumimos que el contenedor es un cubo. La presión p está dada por

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.6.7)$$

Donde

$$Z_N = \int_0^{V^{1/3}} \dots \int e^{-\beta U} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N \quad (1.6.8)$$

Antes de diferenciar Z_N con respecto a V , se cambian las variables de integración de tal forma que los límites de la integral queden constantes y U sea una función explícita de V . Sean las variables x'_1, y'_1 , etc. donde $x_K = V^{1/3} x'_K$. Entonces

$$Z_N = V^N \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} dx'_1 \dots dz'_N \quad (1.6.9)$$

**CAPÍTULO 1. ELEMENTOS BÁSICOS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA PARA
FLUIDOS CLÁSICOS**

1.7. LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN DIRECTA

$$U = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij}) \quad (1.6.10)$$

y

$$r_{ij} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2} \quad (1.6.11)$$

$$= V^{1/3} [(x'_i - x'_j)^2 + (y'_i - y'_j)^2 + (z'_i - z'_j)^2]^{1/2} \quad (1.6.12)$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} = NV^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} dx'_1 \dots dz'_N - \frac{V^N}{kT} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) dx'_1 \dots dz'_N \quad (1.6.13)$$

donde

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{dr_{ij}}{dV} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{r_{ij}}{3V} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (1.6.14)$$

Ahora que la derivada con respecto a V ha quedado fuera, se transforma a las variables originales x_1, \dots, x_N . Nótese que si se integra sobre la sumatoria, $N(N-1)/2$ da resultados idénticos [1]. Finalmente se obtiene

$$\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{N}{V} - \frac{1}{6VkT} \int \int_V r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.6.15)$$

Sustituimos la ecuación (1.6.15) en la ecuación (1.6.7) y se obtiene

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \int_0^\infty ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr \quad (1.6.16)$$

Que es la llamada ecuación de la presión, ella está completamente relacionada con la función de distribución radial.

1.7. La función de correlación directa

Se requiere generalizar las funciones de distribución para sistemas abiertos, se puede establecer $\rho_N^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$. La probabilidad de observar n moléculas en $d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_n$ en $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$ independientemente de N es

$$\rho^{(n)} = \sum_{N \geq n} \rho_N^{(n)} P_N \quad (1.7.1)$$

donde P_N es la probabilidad de que el sistema abierto contenga N moléculas, ella está definida como [1]

$$P_N = \frac{e^{\beta N \mu} Q(N, V, T)}{\Xi(\mu, V, T)} = \frac{z^N Z^N}{N! \Xi} \quad (1.7.2)$$

Si sustituimos las ecuaciones (1.5.2) y (1.5.3) en la ecuación (1.7.1) nos queda

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\Xi} \left\{ z^n e^{-\beta U_n} + \sum_{N=n+1}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \dots \int e^{-\beta U_N} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N \right\} \quad (1.7.3)$$

Donde U_j denota el potencial intermolecular total del sistema de j partículas. Nótese que

$$\int \dots \int \rho^{(n)}(1, \dots, n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \quad (1.7.4)$$

$$\frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq n} \frac{z^N Z_N}{(N-n)!} = \quad (1.7.5)$$

$$\sum_{N \geq n} P_N \frac{N!}{(N-n)!} = \quad (1.7.6)$$

$$\left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \quad (1.7.7)$$

si tomamos el caso $n = 2$ tenemos

$$\int \int \rho^{(2)}(1, 2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \left\langle \frac{N!}{(N-2)!} \right\rangle = \langle N(N-1) \rangle = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 \quad (1.7.8)$$

de donde

$$\int \int \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = (\bar{N})^2 \quad (1.7.9)$$

Restando la ecuación (1.7.9) de (1.7.8) nos queda

$$\frac{1}{\rho V} \int \int_V \left[\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{\bar{N}^2 - \bar{N}^2}{\bar{N}} - 1 = \rho k T \kappa - 1 \quad (1.7.10)$$

Donde κ es la compresibilidad isotérmica. Para un fluido la ecuación (1.7.10) queda [1]

$$kT \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] d\vec{r} \quad (1.7.11)$$

1.8. Ecuación de Ornstein-Zernike (OZ)

Ahora se introduce una función de correlación total $h(r_{12})$ tal que [1]

$$h(r_{12}) = g(r_{12}) - 1 \quad (1.8.1)$$

Ornstein y Zernike (1914) propusieron una división de $h(r_{12})$ en dos partes, una parte directa y una indirecta [1]. La parte directa está dada por una función $c(r_{12})$ llamada *función de correlación directa*. La parte indirecta es la parte debido a la influencia directa de la molécula 1 en la molécula 3, la cual a su vez ejerce influencia en 2, directa o indirectamente a través de otras partículas. Este efecto es ponderado por la densidad y promediado sobre todas las posiciones de las moléculas vistas como la molécula 3.

Podemos escribir la función de correlación total como [1]

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int c(r_{12}) h(r_{23}) d\vec{r}_3 \quad (1.8.2)$$

Esta ecuación es la llamada ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) y es considerada la ecuación que define la función de correlación directa. La función de correlación directa no es tan intuitiva como $g(r)$ pero tiene una estructura más simple.

La OZ tiene la propiedad de que si multiplicamos ambos lados por $e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)}$ y se integra con respecto a $d\vec{r}_1$ y $d\vec{r}_2$ se obtiene [1]

$$\begin{aligned} \int h(r_{12}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 &= \int c(r_{12}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &+ \rho \int \int \int c(r_{13}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2 - \vec{r}_1} h(r_{23}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \end{aligned} \quad (1.8.3)$$

Si ahora denotamos la transformada de Fourier de $h(r)$ y $c(r)$ por $\hat{h}(\mathbf{k})$ y $\hat{c}(\mathbf{k})$ tenemos que

$$\hat{h}(\mathbf{k}) = \hat{c}(\mathbf{k}) + \rho \hat{h}(\mathbf{k}) \hat{c}(\mathbf{k}) \quad (1.8.4)$$

1.9. Relaciones de cerradura

Ahora se necesita resolver la ecuación de Ornstein-Zernike, se puede observar que en la ecuación OZ, tenemos las incógnitas $h(r_{12})$ y $c(r_{12})$, entonces falta otra ecuación para poder determinar estas funciones desconocidas. Se establece una nueva relación llamada *relación de cerradura*, es una aproximación dada para $c(r_{12})$.

Entre las relaciones de cerradura se encuentra la aproximación *Hypernetted chain* (HNC), donde la ecuación es [2]

$$c(r) = h(r) - \ln[h(r) + 1] - \beta v(r) \quad (1.9.1)$$

Otra relación de cerradura es la ecuación de Percus-Yevick (PY)

$$c(r) \approx \left(1 - e^{\beta v(r)}\right) g(r) \quad (1.9.2)$$

La ecuación Percus-Yevick es más útil cuando el potencial es fuertemente repulsivo y de corto alcance.

También está la Aproximación Esférica Media (MSA) [2]. Existe una variedad de modelos de fluidos en la teoría de líquidos para los cuales el potencial par consiste en una interacción de esferas duras más una cola. La cola normalmente es atractiva, pero no necesariamente tiene simetría esférica. Estos sistemas han sido estudiados con la aproximación esférica media (MSA) [2].

La forma general del potencial con simetría esférica es

$$v(r) = \infty \text{ para } r < \sigma \quad (1.9.3)$$

$$= v_1(r) \text{ para } r > \sigma \quad (1.9.4)$$

donde σ es el diámetro de esfera dura. La MSA está definida en términos de la función de distribución y de la función de correlación directa por

$$g(r) = 0 \text{ para } r < \sigma \quad (1.9.5)$$

$$c(r) = -\beta v_1(r) \text{ para } r > \sigma \quad (1.9.6)$$

La MSA da mejores descripciones de las propiedades de un fluido con potencial pozo cuadrado, que las descripciones dadas por la aproximación HNC o PY. La característica más atractiva de MSA es que su ecuación integral puede resolverse analíticamente para un número de modelos de potencial de interés físico como los sistemas iónicos, incluyendo los fluidos tipo Yukawa, el cual puede modelar diferentes sistemas dependiendo del alcance de potencial dado por z [2].

Capítulo 2

Método de factorización de Baxter

La ecuación OZ es una expresión que requiere ser resuelta para obtener las funciones de correlación (h) y (c) en todo el dominio de r , pero eso requiere un método especial de trabajo, debido a que en muchos problemas al obtener la solución de las integrales en diferentes aproximaciones, la función de correlación directa $c(r)$ se hace cero (en el caso de PY o MSA para un potencial de rango finito) o se puede aproximar a cero (en el caso HNC, por ejemplo) para r mayor que algún parámetro R . Uno de los tratamientos usados para resolver la OZ fue dado por Baxter, él buscó soluciones a la ecuación OZ para fluidos desordenados basándose en asumir que $c(r)$ es de rango finito [6].

El método para resolver problemas con valores en la frontera usando transformadas integrales es comparativamente fácil en ciertas regiones; sin embargo, hay muchos problemas físicos en los que aunque se pueden hacer las transformadas, éstas no dejan una solución explícita. La técnica que soluciona muchos de estos problemas fue desarrollada por Weiner y Hopf (Weiner and Hopf 1931) [7]. La idea de esta técnica consiste en examinar la integral en el espacio k de Fourier y buscar una factorización de la transformada de una de las funciones requeridas en una suma o producto de funciones que tienen propiedades identificables, analíticas en regiones separables del plano complejo k . La contribución clave de Baxter fue observar que la técnica de Weiner-Hopf desarrollada para analizar ecuaciones de una dimensión como la ecuación OZ, podía llevarse a tres dimensiones. Ésto se debe a la observación de que para n impar, la n -dimensional transformada de Fourier de una función $f(\vec{r})$ donde $\vec{r} \in R^n$ la cual sólo depende de $|\vec{r}|$ se reduce a una transformada de Fourier de una dimensión, transformada después de realizar las integrales sobre los ángulos. Una vez que el problema está en el lenguaje de transformadas de Fourier de una dimensión, la factorización procede normalmente. Baxter probó que su método es el más general y fructífero cuando se usa para solucionar las integrales de aproximación de potenciales intermoleculares simples, pues da soluciones exactas.

2.1. Método de factorización para un gas monodisperso

Se comienza asumiendo que la función de correlación directa es de rango finito es decir

$$c(r) = 0 \text{ para } r > R \quad (2.1.1)$$

y que el fluido es desordenado, es decir,

$$\int h(r) d\vec{r} < \infty \quad (2.1.2)$$

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER
2.1. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN PARA UN GAS MONODISPERSO

Multiplicamos ambos lados de la ecuación (1.8.2) por $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ e integramos con respecto a \vec{r} sobre todo el espacio, encontramos que

$$\int h(r_{12})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}d\vec{r} = \int [c(r_{12}) + \rho \int c(r_{12})h(r_{23})d\vec{r}_3]e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}d\vec{r} \quad (2.1.3)$$

y obtenemos por teorema de convolución que:

$$\hat{h}(k) = \hat{c}(k) + \rho\hat{c}(k)\hat{h}(k) \quad (2.1.4)$$

donde $\hat{h}(k)$ y $\hat{c}(k)$ son las transformadas de Fourier en tres dimensiones de $h(r)$ y $c(r)$, dependiendo sólo de la magnitud k del vector \vec{k} .

Usando coordenadas esféricas polares, con el eje a lo largo del vector \vec{k} , encontramos que

$$\hat{h}(k) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^\infty dr \cdot r^2 \text{sen}\theta e^{ikr\cos\theta} h(r) \quad (2.1.5)$$

$$= \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \text{sen}(kr) \cdot rh(r)dr \quad (2.1.6)$$

$$= 4\pi \int_0^\infty \cos(kr)J(r)dr \quad (2.1.7)$$

y

$$\hat{c}(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \text{sen}(kr) \cdot rc(r)dr \quad (2.1.8)$$

$$= 4\pi \int_0^\infty \cos(kr)S(r)dr \quad (2.1.9)$$

donde

$$J(r) = \int_r^\infty dt \cdot th(t), \quad (2.1.10)$$

y

$$S(r) = \int_r^\infty dt \cdot tc(t) \quad (2.1.11)$$

Entonces la ecuación (2.1.4) puede re-arreglarse como

$$[1 + \rho\hat{h}(k)][1 - \rho\hat{c}(k)] = 1, \quad (2.1.12)$$

Ahora es conveniente definir una función

$$\begin{aligned} \hat{A}(k) &= 1 - \rho\hat{c}(k) \\ &= 1 - 4\pi\rho \int_0^R dr \cos(kr)S(r) \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

Como nuestro sistema es un fluido desordenado, de acuerdo a la ecuación (2.1.2) tenemos que $\hat{h}(k)$ debe ser finita para k real, de las ecuaciones (2.1.12) y (2.1.13) se sigue que $\hat{A}(k)$ puede tener valores diferentes de cero en el eje real k . Si escribimos $k = x + iy$ para una y limitada en algún intervalo ($y_0 < y < y_1$), del teorema de Riemann-Lebesgue [6] $\hat{c}(k)$ y $\hat{A}(k)$ tienden uniformemente a cero y uno respectivamente cuando $|x| \rightarrow \infty$. Existe un intervalo $|y| < \epsilon$ dentro del eje real donde $\hat{A}(k)$ no tiene ceros. Como $\hat{A}(k)$ es una transformada de Fourier sobre un intervalo finito es regular a través del plano complejo, y en particular dentro del intervalo $|y| < \epsilon$. Por lo tanto, de la información anterior se deduce que la función $\log \hat{A}(k)$ es regular dentro de $|y| < \epsilon$ y tiende uniformemente a

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER
2.1. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN PARA UN GAS MONODISPERSO

cero cuando $|x| \rightarrow \infty$. Entonces si consideramos el contorno γ tenemos del teorema de Cauchy que cuando $|y| < \varepsilon$

$$\begin{aligned} \log \hat{A}(k) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{\log \hat{A}(k') dk'}{k' - k} \\ &= \log \hat{Q}(k) + \log \hat{P}(k) \end{aligned} \quad (2.1.14)$$

donde

$$\log \hat{Q}(k) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\varepsilon - \infty}^{-i\varepsilon + \infty} dk' \frac{\log \hat{A}(k')}{k' - k} \quad (2.1.15)$$

y

$$\log \hat{P}(k) = \frac{1}{2\pi i} \int_{i\varepsilon - \infty}^{i\varepsilon + \infty} dk' \frac{\log \hat{A}(k')}{k' - k} \quad (2.1.16)$$

haciendo la sustitución $k'' = -k$ en las ecuaciones (2.1.15) y (2.1.16) y notando de la ecuación (2.1.9) que $\hat{A}(k)$ es par, de donde se puede ver que

$$\log \hat{P}(k) = \log \hat{Q}(-k) \quad (2.1.17)$$

La función $\log \hat{Q}(k)$ es regular en el dominio $y > -\varepsilon$, entonces de las ecuaciones (2.1.14) y (2.1.17) se sigue que dentro de $|y| < \varepsilon$,

$$\hat{A}(k) = \hat{Q}(k)\hat{Q}(-k), \quad (2.1.18)$$

donde $\hat{Q}(k)$ es regular y no tiene ceros en el dominio $y > -\varepsilon$.

Dentro del intervalo $|y| < \varepsilon$, es claro de (2.1.15) que cuando $|x| \rightarrow \infty$

$$\log \hat{Q}(k) \sim 0(x^{-1}) \quad (2.1.19)$$

$$\hat{Q}(k) \sim 1 + 0(x^{-1}) \quad (2.1.20)$$

Por lo tanto la función $1 - \hat{Q}(k)$ es Fourier integrable a lo largo del eje real y una función $Q(r)$ puede definirse como,

$$2\pi\rho Q(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \cdot e^{-ikr} \{1 - \hat{Q}(k)\} \quad (2.1.21)$$

Para k real, $\hat{Q}^*(k) = \hat{Q}(-k)$ donde * indica complejo conjugado. Por tanto, de la ecuación (2.1.21) se sigue que $Q(r)$ es una función de valor real.

Ahora, se puede mostrar que $Q(r)$ y $c(r)$ son diferentes de cero en el mismo rango. Para $y \geq 0$, $\hat{Q}(k)$ tiende a uno cuando $|k|$ tiende a infinito. Por lo tanto, para $r < 0$ debemos cerrar la ecuación (2.1.21) alrededor de la mitad superior del plano donde $\hat{Q}(k)$ es regular y donde estamos seguros que la integral alrededor del contorno extra es cero. Encontramos que

$$Q(r) = 0 \text{ para } r < 0. \quad (2.1.22)$$

Para obtener el comportamiento de $Q(r)$ para $r > R$ es necesario notar que la función debe ser invertida en la mitad inferior del plano, debe ser la continuación analítica de $1 - \hat{Q}(k)$ en la mitad inferior del plano. Claramente está dado por:

$$1 - \hat{Q}(k) = 1 - \hat{A}(k)/\hat{Q}(-k), \quad (2.1.23)$$

ya que para $|y| < \varepsilon$, $\hat{Q}(k)$ y $\hat{Q}(-k)$ son funciones analíticas de k y para k en la mitad inferior del plano el lado derecho es analítico en k . De hecho, ya que $\hat{A}(k)$ es regular en cualquier punto

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER
2.1. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN PARA UN GAS MONODISPERSO

y $\hat{Q}(-k)$ es regular y no tiene ceros en la mitad inferior del plano, el lado derecho de la ecuación (2.1.23) y el integrando de (2.1.21) son funciones regulares de k en la mitad inferior del plano. Se puede ver de la ecuación (2.1.15) que $\hat{Q}(-k) \rightarrow 1$ cuando $y \rightarrow -\infty$. De la ecuación (2.1.11) y de resultados estándar de las transformadas de Fourier de rango finito tenemos que $\hat{A}(k)$ y por tanto $\hat{Q}(k)$ tiene la forma asintótica

$$A(k) \sim e^{ikR} \quad (2.1.24)$$

cuando y es grande y negativa. Así, cuando $r > R$ la integración de (2.1.21) puede cerrarse alrededor de la mitad inferior del plano, quedando

$$Q(r) = 0 \text{ para } r > R \quad (2.1.25)$$

Ahora se debe invertir la transformada de Fourier de la ecuación (2.1.21) para obtener

$$\hat{Q}(k) = 1 - 2\pi\rho \int_0^R dr \cdot e^{ikr} Q(r) \quad (2.1.26)$$

Combinando las ecuaciones (2.1.13), (2.1.18) y (2.1.26) podemos invertir la relación del espacio de Fourier entre $\hat{c}(k)$ y $\hat{Q}(k)$ para obtener

$$S(r) = Q(r) - 2\pi\rho \int_r^R dt Q(t)Q(t-r) \text{ para } 0 < r < R \quad (2.1.27)$$

Note de (2.1.11) y de (2.1.27) que cuando $Q(r) \rightarrow 0$, como $r \rightarrow R$, asegurando continuidad de $Q(r)$ en $r = R$. La ecuación (2.1.27) después de derivar puede escribirse en la forma

$$rc(r) = -Q'(r) + 2\pi\rho \int_r^R dt Q'(t)Q(t-r) \quad (2.1.28)$$

Esto sugiere buscar una ecuación que involucre sólo $h(r)$ y $Q(r)$.

Esto puede hacerse primero notando de la ec. (2.1.7) que $\hat{h}(k)$ puede escribirse como

$$\hat{h}(k) = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dr \cdot e^{ikr} J(|r|) \quad (2.1.29)$$

y la ecuación (2.1.12) puede escribirse en la forma (usando (2.1.13) y (2.1.18))

$$\hat{Q}(k) = [1 + \rho\hat{h}(k)] = [\hat{Q}(-k)]^{-1} \quad (2.1.30)$$

Multiplicando (2.1.30) por e^{-ikr} e integrando con respecto a k de $-\infty$ a ∞ obtenemos

$$-Q(r) + J(r) - 2\pi\rho \int_0^R dt Q(t)J(|r-t|) = 0 \text{ para } r > 0 \quad (2.1.31)$$

La integral del lado derecho es cero, ya que para $r > 0$ debemos cerrar la integral alrededor de la mitad inferior del plano- k donde $\hat{Q}(-k)$ es regular, no tiene ceros y tiende a la unidad como $|k| \rightarrow \infty$ la ecuación (2.1.31) puede derivarse para obtener

$$rh(r) = -Q'(r) + 2\pi\rho \int_0^R dt (r-t)h(|r-t|)Q(t) \text{ para } r > 0 \quad (2.1.32)$$

Las ecuaciones (2.1.28) y (2.1.32) son los resultados principales obtenidos por Baxter y deja una forma particular y útil de la ecuación de Ornstein-Zernike [6] .

Finalmente puede notarse que la relación con el inverso de la compresibilidad puede escribirse como

$$\frac{1}{K_{BT}} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{V,T} = [1 + \rho\hat{h}(0)]^{-1} = 1 - \rho\hat{c}(0) = [\hat{Q}(0)]^2 \quad (2.1.33)$$

A continuación se mostrará un ejemplo en el cual se aplica la factorización de Baxter, en el que usando la aproximación PY para esferas duras, se puede encontrar una solución para la OZ.

2.2. Aplicación de la factorización de Baxter: La aproximación Percus Yevick para esferas duras

Las funciones de correlación para la aproximación PY son

$$h(r) = -1 \quad r < R \quad (2.2.1)$$

$$c(r) = 0 \quad r > R \quad (2.2.2)$$

Como para la aproximación PY para esferas duras, $c(r)$ es de rango finito, se puede utilizar la factorización de Baxter [6]. Si sustituimos (2.2.1) en la ecuación (2.1.32) queda una ecuación integral de Fredholm para $Q'(r)$ de primer tipo con núcleo degenerado [8]. Por lo tanto, usando la continuidad de $Q(r)$ en $r = R$ se obtiene (Baxter 1968)

$$Q(r) = a(r^2 - R^2) + b(r - R) \quad (2.2.3)$$

donde

$$a = 1 - 2\pi\rho \int_0^R dt Q(t) = \hat{Q}(0) \quad (2.2.4)$$

$$b = 2\pi\rho \int_0^R dt \cdot tQ(t) \quad (2.2.5)$$

Las ecuaciones (2.2.4) y (2.2.5) cuando se combinan con la ecuación (2.2.3) quedan dos ecuaciones lineales para a y b las cuales se pueden resolver para obtener

$$a = \frac{1 + 2\eta}{(1 - \eta)^2} \quad (2.2.6)$$

$$b = \frac{-3\eta R}{2(1 - \eta)^2} \quad \text{con } \eta = \frac{\pi}{6} R^3 \rho \quad (2.2.7)$$

Ahora, si se combina la ecuación (2.2.4) con la ecuación (2.1.33) e integrando con respecto a ρ , encontramos que

$$\frac{P^c}{\rho k_\beta} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3} \quad (2.2.8)$$

donde P^c denota la presión de compresibilidad. De la ecuación

$$\frac{P}{\rho k_\beta T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3k_\beta T} \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\phi(r)}{dr} g(r) \quad (2.2.9)$$

notando que $\frac{d\phi(r)}{dr}$ se convierte en $-\delta(r - R)k_\beta T$ en el caso de esferas duras la presión del virial P^v está dada por

$$\frac{P^v}{\rho k_\beta T} = 1 + 4\eta g(R^+) = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^3}{(1 - \eta)^2} \quad (2.2.10)$$

donde, de la ecuación (2.1.32)

$$g(R^+) = h(R^+) + 1 = a + \frac{b}{R} = \frac{1 + \eta/2}{(1 - \eta)^2} \quad (2.2.11)$$

La factorización de Baxter deja una ecuación espacial real para $h(r)$, la ecuación (2.1.32), la cual para un valor dado de r , requiere solo los valores de $h(t)$ en el rango $r - R \leq t \leq r$. Esto permite cálculos numéricos simples de las funciones de correlación.

2.3. Factorización de Baxter para un mezcla de esferas duras

La factorización fue extendida por Baxter para una mezcla de esferas duras (1970) [6]. La ecuación OZ para el caso de un fluido compuesto de M especies distintas, con densidad de número ρ_α con $(\alpha = 1, 2, \dots, M)$. Ésta está dada por (Baxter, 1971) [6]

$$h_{\alpha\beta}(r) = c_{\alpha\beta}(r) + \sum_{\gamma=1}^M \rho_\gamma \int \vec{d}s c_{\alpha\gamma}(|\vec{s}|) h_{\gamma\beta}(|\vec{r} - \vec{s}|) \quad (2.3.1)$$

donde $h_{\gamma\beta}(r)$ es la función de correlación total para una partícula de especie α localizada en el origen y una partícula de especie β localizada a una distancia r del origen; de manera similar, para la función de correlación directa $c_{\alpha\beta}(r)$. Se asume que $c_{\alpha\beta}(r)$ es de rango finito, ésto es

$$c_{\alpha\beta}(r) = 0, \quad r > R_{\alpha\beta} = \frac{(R_\alpha + R_\beta)}{2}, \quad (2.3.2)$$

donde $R_\alpha (\alpha = 1, \dots, M)$ son algunos parámetros. Al asumir esto, Baxter demostró que la factorización de la OZ para una mezcla de esferas duras es posible.

Multiplicando la ecuación (2.3.1) por $(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ e integrando respecto a \vec{r} sobre todo el espacio, se obtiene, en notación matricial

$$\hat{H}(k) = \hat{C}(k) + \hat{C}(k) \hat{H}(k). \quad (2.3.3)$$

Donde $k = |\vec{k}|$ y $\hat{H}(k)$ y $\hat{C}(k)$ son matrices $M \times M$ cuyos elementos son las transformadas de Fourier en tres dimensiones de $(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} h_{\alpha\beta}(r)$, $(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} c_{\alpha\beta}(r)$ respectivamente. Análogamente a las ecuaciones (2.1.5) y (2.1.11), se realizan las integrales y se obtiene

$$\hat{H}(k) = 2 \int_0^\infty dr \cos(kr) U(r) \quad (2.3.4)$$

$$\hat{C}(k) = 2 \int_0^\infty dr \cos(kr) V(r) \quad (2.3.5)$$

donde $U(r)$, $V(r)$ están dados por

$$U(r) = \int_r^\infty ds H(s) \quad (2.3.6)$$

$$V(r) = \int_r^\infty ds C(s) \quad (2.3.7)$$

donde $H(s)$, $C(s)$ son matrices cuyos elementos están dados por

$$H_{\alpha\beta}(s) = 2\pi(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} s h_{\alpha\beta}(s) \quad (2.3.8)$$

$$C_{\alpha\beta}(s) = 2\pi(\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} s c_{\alpha\beta}(s) \quad (2.3.9)$$

La ecuación (2.3.3) puede escribirse como:

$$\left[I - \hat{C}(k) \right] \left[I + \hat{H}(k) \right] = I, \quad (2.3.10)$$

donde I es la matriz identidad. Para un fluido desordenado, las integrales en la matriz $\hat{H}(k)$ serían finitas para todo k real. Además de la ecuación (2.3.2) notamos que, como $\hat{C}(k)$ es la matriz de transformadas de Fourier de rango finito, los elementos de $\hat{C}(k)$ son funciones de k .

Para $M = 1$ (es decir, sistemas de un componente) la factorización de Weiner-Hopf de $I - \hat{C}(k)$

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER
2.3. FACTORIZACIÓN DE BAXTER PARA UN MEZCLA DE ESFERAS DURAS

ya se derivó en la sección anterior. Para $M > 1$ no existe un teorema riguroso de la factorización (Noble 1958). Sin embargo, Baxter sugirió la siguiente factorización, basándose en la observación de que $I - \hat{C}(k)$ es simétrico y una función par de k

$$I - \hat{C}(k) = Q^T(-k)Q(k) \quad (2.3.11)$$

Los elementos de $\hat{Q}(k)$ son de la forma

$$\hat{Q}_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} - \int_{S_{\alpha\beta}}^{R_{\alpha\beta}} dr e^{ikr} Q_{\alpha\beta}(r) \quad (2.3.12)$$

donde se ha introducido el conjunto de parámetros

$$S_{\alpha\beta} = (R_{\alpha} - R_{\beta})/2 \quad (2.3.13)$$

Invirtiendo la relación del espacio de Fourier dada en la ecuación (2.3.11) y usando la ecuación (2.3.5) obtenemos, para $S_{\alpha\beta} \leq r \leq R_{\alpha\beta}$

$$V_{\alpha\beta}(|r|) = Q_{\alpha\beta}(r) - \sum_{\gamma} \int dt Q_{\gamma\alpha}(t) Q_{\gamma\beta}(r+t) \quad (2.3.14)$$

donde la integración con respecto a t es sobre el rango en el cual la integral existe, es decir,

$$|S_{\gamma\alpha}| \ll \min [R_{\gamma\alpha}, R_{\gamma\beta} - r] \quad (2.3.15)$$

podemos reescribir la ecuación (2.3.10) como

$$\hat{Q}(k) [I + \hat{H}(k)] = [\hat{Q}^T(-k)]^{-1} \quad (2.3.16)$$

Invirtiendo la transformada de Fourier, queda para $r > S_{\alpha\beta}$

$$U_{\alpha\beta}(|r|) = C_{\alpha\beta}r + \sum_{\gamma} \int_{S_{\alpha\gamma}}^{R_{\alpha\gamma}} dt Q_{\alpha\gamma}(t) U_{\gamma\beta}(|r-t|), \quad (2.3.17)$$

Como en el caso de un solo componente, la inversa de la transformada de Fourier de $[Q^T(-k)]^{-1}$ se encuentra que es cero cerca del contorno alrededor de la mitad inferior del plano. Baxter también derivó las siguientes propiedades de la función $Q_{\alpha\beta}(r)$ [6]:

$$Q_{\alpha\beta}(r) = 0, \quad r < S_{\alpha\beta}, \quad r > R_{\alpha\beta}, \quad (2.3.18)$$

$$Q_{\alpha\beta}(R_{\alpha\beta}) = 0, \quad (2.3.19)$$

$$Q_{\alpha\beta}(S_{\alpha\beta}) = Q_{\beta\alpha}(S_{\beta\alpha}) \quad (2.3.20)$$

Se define un nuevo conjunto de funciones $q_{\alpha\beta}(r)$ por

$$Q_{\alpha\beta}(r) = 2\pi(\rho_{\alpha}\rho_{\beta})^{1/2}q_{\alpha\beta}(r), \quad (2.3.21)$$

Entonces las ecuaciones (2.3.14) y (2.3.17) pueden diferenciarse para obtener

$$rc_{\alpha\beta}(|r|) = -q'_{\alpha\beta}(r) + 2\pi \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int dt q_{\gamma\alpha}(t) q'_{\gamma\beta}(r+t) \quad (2.3.22)$$

donde $S_{\alpha\beta} < r < R_{\alpha\beta}$ y el rango de integración está dado por la desigualdad (2.3.15) y

$$rh_{\alpha\beta}(|r|) = -q'_{\alpha\beta}(r) + 2\pi \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int_{S_{\alpha\gamma}}^{R_{\alpha\gamma}} dt q_{\alpha\gamma}(t)(r-t)h_{\gamma\beta}(|r-t|) \quad (2.3.23)$$

para $r > S_{\alpha\beta}$. Por lo tanto la ecuación OZ para mezclas se ha transformado a una forma en la cual se desacoplan las funciones $h_{\alpha\beta}(r)$ y $c_{\alpha\beta}(r)$. Además, para $S_{\alpha\beta} < r < R_{\alpha\beta}$, la ecuación (2.3.23) involucra cada función $h_{\gamma\beta}(s)$ sólo sobre el rango $(0, R_{\gamma\beta})$. La prima en las ecuaciones (2.3.22) y (2.3.23) indica que es la derivada con respecto a r .

2.4. Solución de la ecuación de Ornstein-Zernike para una mezcla de esferas duras más una cola de Yukawa

A continuación se presentan los resultados obtenidos por Ginoza para un fluido de esferas duras más una cola de Yukawa [10], donde al final, se introduce un parámetro llamado Γ . En esta sección identificamos los parámetros R_i con los diámetros σ_i . Blum y Hoye estudiaron la ecuación de Ornstein-Zernike con la condición usual de esfera dura y de forma más general con términos de Yukawa [9]:

$$c_{ij}(r) = \sum_n \frac{K_{ij}^{(n)}}{r} e^{-z_n r} \text{ para } r > \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad (2.4.1)$$

donde $c_{ij}(r)$ y σ_i son la correlación directa y el diámetro del i -ésimo tipo de esfera respectivamente, mientras $K_{ij}^{(n)}$ y z_n son parámetros dados también en el caso de MSA. Ellos obtuvieron la solución como un conjunto de ecuaciones no lineales, la solución de estas ecuaciones era muy complicada, para reducir este problema se estudió el caso de coeficientes factorizables, que se definen como [10]

$$K_{ij}^{(n)} = K^n d_i^{(n)} d_j^{(n)} \quad (2.4.2)$$

En el caso de estos coeficientes las ecuaciones acopladas no lineales se simplifican de forma significativa y en el caso de un solo término de Yukawa la solución está dada por funciones racionales de un parámetro Γ . A continuación se muestra la solución de Blum y Hoye.

2.4.1. Solución de Blum y Hoye, el caso más general

Se considera un fluido formado de una mezcla de esferas duras, donde la densidad de número del j -ésimo tipo de esferas con diámetro σ_j se denota como ρ_j . La ecuación de Ornstein-Zernike en el formalismo de Baxter relaciona $c_{ij}(r)$ con la función de correlación $h_{ij}(r)$ mediante una matriz $\hat{Q}(k)$. El elemento (i, j) de $\hat{Q}(k)$ es de la forma $\delta_{ij} - (\rho_i \rho_j)^{1/2} \tilde{Q}_{ij}(k)$, donde

$$\tilde{Q}_{ij}(k) = \int_{\lambda\mu}^{\infty} dr e^{ikr} Q_{ij}(r), \text{ con } \lambda_{ij} = (\sigma_j - \sigma_i)/2 \quad (2.4.3)$$

Se debe notar que este formalismo asume que en el estado líquido del sistema $\hat{Q}(k)$ es no singular en la mitad superior del plano k -complejo así como en el eje real [10].

Blum y Hoye estudiaron esta ecuación con la condición usual de esfera dura y la ecuación de cerradura dada en la ec. (2.4.1) y obtuvieron la siguiente solución [10]:

$$Q_{ij} = Q_{ij}^0(r) + \sum_n D_{ij}^{(n)} e^{-z_n r} \quad (2.4.4)$$

donde

$$\begin{aligned} Q_{ij}^0(r) &= \frac{1}{2}(r - \sigma_{ij})(r - \lambda_{ij})A_j + (r - \sigma_{ij})\beta_j + \sum_n C_{ij}^{(n)}(e^{-z_n r} - e^{-z_n \sigma_{ij}}), \quad \sigma_{ij} > r > \lambda_{ij} \\ &= 0 \text{ en otro caso.} \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

En la ecuación (2.4.5)

$$\beta_j = \frac{\pi}{\Delta} \sigma_j + \frac{2\pi}{\Delta} \sum_n \mu_j^{(n)}, \quad (2.4.6)$$

$$A_j = \frac{2\pi}{\Delta} \left(1 + \frac{1}{2} \zeta_2 \beta_j + \sum_n M_j^{(n)} \right); \quad (2.4.7)$$

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER
2.4. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ORNSTEIN-ZERNIKE PARA UNA MEZCLA DE
ESFERAS DURAS MÁS UNA COLA DE YUKAWA

y

$$C_{ij}^{(n)} = -D_{ij}^{(n)} + \sum_l \gamma_{il}(z_n) D_{ij}^{(n)} \quad (2.4.8)$$

donde

$$\zeta_m = \sum_l \rho_l \sigma_l^m \quad (2.4.9)$$

$$\Delta = 1 - \pi \zeta_3 / 6 \quad (2.4.10)$$

$$\gamma_{ij}(s) = 2\pi \tilde{g}_{ij}(s) \rho_j / s \quad (2.4.11)$$

$$\mu_j^{(n)} = \sum_t \rho_t C_t^\mu(z_n) D_{tj}^{(n)} e^{-z_n \sigma_{ij}} \quad (2.4.12)$$

y

$$M_j^{(n)} = \sum_t \rho_t C_t^M(z_n) D_{ij}^{(n)} e^{-z_n \sigma_{ij}} \quad (2.4.13)$$

con

$$\tilde{g}_{ij}(s) = \int_0^\infty dr \cdot r e^{-sr} (1 + h_{ij}(r)) \quad (2.4.14)$$

$$C_t^\mu(s) = \sum_l \sigma_l^2 \gamma_{tl}(s) e^{s\sigma_{tl}} s \sigma_l \Psi_l(s\sigma_l) + \frac{1 + s\sigma_t/2}{s^2} \quad (2.4.15)$$

$$C_t^M(s) = \sum_l \sigma_l \gamma_{tl}(s) e^{s\lambda_{tl}} s \sigma_l \varphi_l(-s\sigma_l) - \frac{1 + s\sigma_t}{s} \quad (2.4.16)$$

$$\Psi_1(x) = [1 - x/2 - (1 + x/2)e^{-x}] / x^3 \quad (2.4.17)$$

y

$$\varphi_1(x) = (1 - x - e^{-x}) / x^2 \quad (2.4.18)$$

De la definición de β_j , A_j y $C_{ij}^{(n)}$ podemos ver que están determinadas por el conjunto $\{D_{ij}^{(n)}, \gamma_{ij}(z_n)\}$, el cual está definido por el conjunto de soluciones físicas de las siguientes ecuaciones algebraicas:

$$2\pi K_{ij}^{(n)} / z_n = \sum_l D_{il}^{(n)} [\delta_{ij} - \rho_l \tilde{Q}_{jl}(iz_n)] \quad (2.4.19)$$

$$\sum_l 2\pi \tilde{g}_{il}(z_n) [\delta_{ij} - \rho_l \tilde{Q}_{ij}(iz_n)] = [(1 + z_n \sigma_i / 2) A_j + z_n \beta_j] e^{-z_n \sigma_{ij}} / z_n^2 - \sum_m \frac{z_m}{z_n + z_m} e^{-(z_n + z_m) \sigma_{ij}} C_{ij}^{(m)} \quad (2.4.20)$$

Donde $\tilde{Q}_{ij}(iz_n)$ está definida por la ecuación (2.4.3) y sustituyendo las ecuaciones (2.4.4) y (2.4.5) en la ecuación (2.4.3) queda

$$e^{-s\lambda_{ij}} \tilde{Q}_{ij}(is) = \sigma_l^3 \Psi_1(s\sigma_l) A_j + \sigma_l^2 \varphi_1(s\sigma_l) \beta_j + \sum_n \left\{ C_{ij}^{(n)} \left(\frac{e^{z_n \sigma_l} - e^{-s\sigma_l}}{s + z_n} - \frac{1 - e^{-s\sigma_l}}{s} \right) e^{-z_n \sigma_{ij}} + D_{ij}^{(n)} \frac{e^{-z_n \lambda}}{s + z_n} \right\} \quad (2.4.21)$$

Podemos transformar la ecuación (2.4.19) y la ecuación (2.4.20) en alguna forma conveniente en la que todos los términos queden en orden de $D_{ij}^{(n)}$. Sustituyendo la ecuación (2.4.21) en la ecuación

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER

2.4. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ORNSTEIN-ZERNIKE PARA UNA MEZCLA DE ESFERAS DURAS MÁS UNA COLA DE YUKAWA

(2.4.20) y usando las ecuaciones (2.4.6)-(2.4.18), se obtiene, después de hacer álgebra [10] lo siguiente:

$$\Pi_{ij}(z_n) = \sum_m \sum_t D_{tj}^{(m)} e^{-z_m \sigma_j t} \left[\frac{1}{2} \sum_l \rho_l \Omega_{il}(z_n) \Omega_{tl}(z_m) + T_{it}(z_n, z_m) - T_{ti}(z_m, z_n) \right],$$

donde

$$\Pi_{ij}(s) = -\frac{2\pi}{\Delta} C_i^\mu(s) \rho_i \left(1 + \frac{s\sigma_j}{2}\right) + \gamma_{ji}(s) s e^{s\sigma_j} - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_j \sum_l \rho_l \sigma_l \Omega_{il}(s), \quad (2.4.22)$$

$$\Omega_{il}(s) = \frac{2\pi}{\Delta} C_i^\mu(s) \rho_i \sigma_l - \gamma_{li}(s) e^{s\sigma_l} s \sigma_l \varphi_0(s\sigma_l) - \delta_{li},$$

$$\begin{aligned} T_{it}(s, z) &= s \frac{2\pi}{\Delta} C_i^\mu(s) \rho_i C_t^\mu(z) \rho_t + \rho \frac{1}{2} \frac{z}{s+z} \rho_i \delta_{it} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_l \rho_l \gamma_{li}(s) e^{s\sigma_l} \left[\gamma_{lt}(z) e^{z\sigma_l} \frac{s}{s+z} (1 + e^{-s\sigma_l})(1 - e^{-z\sigma_l}) + \delta_{lt} \left(1 + \frac{s-z}{s+z} e^{-s\sigma_l}\right) \right] \end{aligned}$$

con

$$\varphi_0(x) = (1 - e^{-x})/x$$

Similarmente obtenemos de la ecuación (2.4.19)

$$\begin{aligned} &- \frac{2\pi}{z_n} K_{ij}^{(n)} e^{-z_n \sigma_j / 2} + \sum_l D_{il}^{(n)} e^{-z_n \sigma_l / 2} \left[\delta_{ij} - \frac{2\pi}{\Delta} \Psi_1(z_n \sigma_j) \rho_l \sigma_j^3 \left(1 + \frac{\pi \zeta_2}{2\Delta} \sigma_l\right) - \frac{\pi}{\Delta} \varphi_1(z_n \sigma_j) \rho_l \sigma_l \sigma_j^2 \right] \\ &- \sum_m \sum_t Z_{it}^{(n,m)} e^{-z_m \sigma_t / 2} \left[\frac{1}{2z_n} \delta_{jt} - \frac{1}{2} \varphi_0(z_n \sigma_j) \sigma_j \Omega_{tj}(z_n) \right] \\ &- \sum_m \sum_t Z_{it}^{(n,m)} e^{-z_m \sigma_t / 2} \left[\frac{\pi}{\Delta} \Psi_1(z_n \sigma_j) \sigma_j^3 \sum_l \rho_l \sigma_l \Omega_{tl}(z_m) + Y_{tj}(z_n, z_m) \right] = 0 \end{aligned} \quad (2.4.23)$$

donde

$$Z_{it}^{(n,m)} = \sum_l \rho_l D_{il}^{(n)} D_{tl}^{(m)} e^{-(z_n + z_m) \sigma_l / 2},$$

$$\begin{aligned} Y_{tj}(z_n, z_m) &= \frac{z_n - z_m}{2z_n} \left\{ \frac{e^{-z_n \sigma_j}}{z_n + z_m} \delta_{jt} + \frac{4\pi}{\Delta} \Psi_1(z_n \sigma_j) z_n \sigma_j^3 C_t^\mu(z_m) \rho_t \right\} \\ &+ \frac{z_n - z_m}{2z_n} \left\{ [\varphi_0((z_n + z_m) \sigma_j) - \varphi_0((z_n - z_m) \sigma_j) e^{-z_m \sigma_j}] \sigma_j \gamma_{jt}(z_m) e^{z_m \sigma_j} \right\} \end{aligned}$$

2.4.2. El caso de los coeficientes factorizables

Se considera el caso espacial de la ecuación (2.4.2). Multiplicando ambos lados de la ecuación (2.4.19) por $\sqrt{\rho_j}$, se obtiene $\hat{K}^{(m)} = \hat{D}^{(m)} \hat{Q}(iz_m)^T$, donde los elementos (i, j) de $\hat{K}^{(m)}$ y $\hat{D}^{(m)}$ son $2\pi K_{ij}^{(m)} \sqrt{\rho_j}/z_m$ y $D_{ij}^{(m)} \sqrt{\rho_j}$, respectivamente. Esta ecuación, la no singularidad de $\hat{Q}(iz_m)$ y la ecuación (2.4.1) nos permiten escribir $D_{ij}^{(m)}$ en la forma

$$D_{ij}^{(n)} = -d_i^{(n)} a_j^{(n)} e^{z_n \sigma_j / 2} \quad (2.4.24)$$

Esto hace el problema más simple, las ecuaciones (2.4.8) y (2.4.24) son ahora:

$$C_{ij}^{(n)} = (d_i^{(n)} - B_i^{(n)}/z_n) a_j^{(n)} e^{z_n \sigma_j / 2}, \quad (2.4.25)$$

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER
 2.4. SOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE ORNSTEIN-ZERNIKE PARA UNA MEZCLA DE
 ESFERAS DURAS MÁS UNA COLA DE YUKAWA

donde

$$B_l^{(n)} = \sum_l z_n \gamma_{il}(z_n) d_l^{(n)} \quad (2.4.26)$$

luego, usando las ecuaciones (2.4.24) y (2.4.26) obtenemos de las ecuaciones (2.4.6), (2.4.7), (2.4.12), (2.4.13), (2.4.15), (2.4.16)

$$\beta_j = \frac{\pi}{\Delta} \sigma_j + \sum_n \Delta^{(n)} a_j^{(n)}, \quad (2.4.27)$$

$$A_j = \frac{2\pi}{\Delta} \left(1 + \frac{\pi \zeta_2}{2\Delta} \sigma_j \right) + \frac{\pi}{\Delta} \sum_n P^{(n)} a_j^{(n)}, \quad (2.4.28)$$

donde

$$\begin{aligned} \Delta^{(n)} &\equiv -\frac{2\pi}{\Delta} \sum_t C_t^\mu(z_n) \rho_t d_t^{(n)} e^{-z_n \sigma_t / 2} \\ &= -\frac{2\pi}{\Delta} \sum_l \rho_l \sigma_l^2 \left[\Psi_1(z_n \sigma_l) \sigma_l B_l^{(n)} e^{z_n \sigma_l / 2} + \frac{1 + \sigma_l z_n / 2}{(\sigma_l z_n)^2} d_l^{(n)} e^{-z_n \sigma_l / 2} \right], \end{aligned} \quad (2.4.29)$$

$$\begin{aligned} P^{(n)} &\equiv -2 \sum_t \left[\frac{\pi \zeta_2}{\Delta} C_t^\mu(z_n) + C_t^M(z_n) \right] \rho_t d_t^{(n)} e^{-z_n \sigma_t / 2} \\ &= (\zeta_2 - \Delta z_n / \pi) \Delta^{(n)} + \sum_l \rho_l \sigma_l \left[\varphi_0(z_n \sigma_l) \sigma_l B_l^{(n)} e^{z_n \sigma_l / 2} + d_l^{(n)} e^{-z_n \sigma_l / 2} \right] \end{aligned} \quad (2.4.30)$$

Como se ve de las ecuaciones (2.4.24)-(2.4.30) el problema se reduce a determinar el conjunto $\{a_j^{(n)}, B_j^{(n)}\}$.

Este conjunto es determinado por las ecuaciones (2.4.22) y (2.4.23), las cuales se pueden simplificar con la ecuación (2.4.24). Multiplicando $-d_l^{(n)} \exp(-z_n \sigma_l / 2)$ a ambos lados de la ecuación (2.4.22) sumando sobre i y usando las ecuaciones (2.4.29) y (2.4.30) y

$$X_l^{(n)} \equiv -\sum_t \Omega_{ti}(z_n) d_t^{(n)} e^{-z_n \sigma_t / 2} \quad (2.4.31)$$

$$= d_i^{(n)} e^{-z_n \sigma_i / 2} + \sigma_i B_i^{(n)} e^{z_n \sigma_i / 2} \varphi_0(z_n \sigma_i) + \sigma_i \Delta^{(n)} \quad (2.4.32)$$

obtenemos

$$\sum_m \left[D^{(n,m)} + T^{(n,m)} - T^{(n,m)} \right] a_j^{(m)} = -2\Pi_j^{(n)} \quad (2.4.33)$$

donde

$$\Pi_j^{(n)} = B_j^{(n)} e^{z_n \sigma_j / 2} + (1 + z_n \sigma_j / 2) \Delta^{(n)} + \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_j \sum_l \rho_l \sigma_l X_l^{(n)},$$

$$D^{(n,m)} = \sum_l \rho_l X_l^{(n)} X_l^{(m)}, \quad (2.4.34)$$

y

$$\begin{aligned} T^{(n,m)} &= \frac{\Delta}{\pi} z_n \Delta^{(n)} \Delta^{(m)} + \frac{z_m}{z_n + z_m} \sum_l \rho_l d_l^{(n)} d_l^{(m)} e^{-(z_n + z_m) \sigma_j / 2} \\ &+ \sum_l \rho_l \frac{B_l^{(n)} e^{z_n \sigma_j / 2}}{z_n} \left\{ \frac{B_l^{(m)} e^{z_m \sigma_j / 2}}{z_m} \frac{z_n}{z_n + z_m} (1 + e^{-z_n \sigma_l}) (1 - e^{-z_m \sigma_l}) \right\} \\ &+ \sum_l \rho_l \frac{B_l^{(n)} e^{z_n \sigma_j / 2}}{z_n} \left\{ d_l^{(m)} e^{-z_m \sigma_l / 2} \left(1 + \frac{z_n - z_m}{z_n + z_m} e^{z_n \sigma_l} \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.4.35)$$

Similarmente, poniendo las ecuaciones (2.4.2) y (2.4.24) en (2.4.23) nos queda

$$\begin{aligned} \frac{2\pi K^{(n)}}{z_n} d_j^{(n)} e^{-z_n \sigma_j / 2} + \sum_l a_l^{(n)} \left[\delta_{ij} - \frac{2\pi}{\Delta} \Psi_1(z_n \sigma_j) \rho_l \sigma_j^3 \left(1 + \frac{\pi \zeta_2}{2\Delta} \sigma_l \right) \right] \\ + \sum_l a_l^{(n)} \left[-\frac{\pi}{\Delta} \varphi_1(z_n \sigma_j) \rho_l \sigma_l \sigma_j^2 \right] \\ + \sum_m \left[\frac{1}{2z_n} d_j^{(m)} e^{-z_m \sigma_j / 2} + \frac{1}{2} \varphi_0(z_n \sigma_j) \sigma_j X_j^{(m)} \right] \\ + \sum_m \left[-\frac{\pi}{\Delta} \Psi_1(z_n \sigma_j) \sigma_j^3 \sum_k \rho_k \sigma_k X_k^{(m)} + Y_j^{(n,m)} \right] \cdot \sum_l \rho_l a_l^{(n)} a_l^{(m)} = 0 \end{aligned} \quad (2.4.36)$$

donde

$$\begin{aligned} Y_j^{(n,m)} &= \frac{z_n - z_m}{2z_n} \left\{ \frac{e^{-z_n \sigma_j}}{z_n + z_m} \cdot d_j^{(m)} e^{-z_m \sigma_j / 2} - 2z_n \Psi_1(z_n \sigma_j) \sigma_j^3 \Delta^{(m)} \right\} \\ &+ \frac{z_n - z_m}{2z_n} \left\{ [\varphi_0((z_n + z_m) \sigma_j) - \varphi_0((z_n - z_m) \sigma_j) e^{-z_m \sigma_j}] \cdot \frac{\sigma_j B_j^{(m)} e^{z_m \sigma_j / 2}}{z_m} \right\}. \end{aligned}$$

El conjunto $\{a_i^{(n)}, B_l^{(n)}\}$ es determinado en base a las ecuaciones (2.4.33) y (2.4.36).

2.5. El caso de un término de Yukawa

Se tomará el caso especial de las ecuaciones de cerradura (2.4.1) y (2.4.2) que son el caso de un sólo término de Yukawa. Se deben quitar todos los subíndices y superíndices que especifican cada término en el lado derecho de la ecuación (2.4.1). Blum [10] encontró que para el modelo primitivo usado para representar las soluciones electrolíticas las propiedades termodinámicas quedan en términos de la carga y el tamaño de iones, por medio de una función racional que implica un solo parámetro. Esto se basa en que si aplicamos la relación de simetría $Q_{ij}(\lambda_{ij}) = Q_{ji}(\lambda_{ji})$ [10]. De las ecuaciones (2.4.4), (2.4.5), (2.4.24), (2.4.25), (2.4.27) y (2.4.31) se puede ver que la relación de simetría significa que X_i/a_i es independiente del tipo de componente. A continuación se define el parámetro Γ como

$$\Pi_i = -\Gamma X_i \quad (2.5.1)$$

Ahora se consideran las ecuaciones (2.4.29), (2.4.31), (2.5.1) con la ecuación (2.4.34) como un sistema de ecuaciones lineales acopladas para $\{X_j\}$, $\{B_j\}$ y $\Delta_N (\equiv \Delta^{(1)})$ aunque el sistema incluye el parámetro desconocido Γ . Eliminando B_i de las ecuaciones (2.4.31) y (2.5.1) usando (2.4.34) nos queda

$$X_i + \xi_i \sum_l \rho_l \sigma_l X_l + \eta_i \Delta_N = \lambda_i \quad (2.5.2)$$

donde

$$\begin{aligned} \xi_i &= \frac{(\pi/2\Delta) \sigma_i^2 \varphi_0(z \sigma_i)}{1 + \varphi_0(z \sigma_i) \sigma_i \Gamma}, \\ \eta_i &= \frac{(z \sigma_i)^2 \Psi_1(z \sigma_i) \sigma_i}{1 + \varphi_0(z \sigma_i) \sigma_i \Gamma} \end{aligned}$$

y

$$\lambda_i = \frac{d_i e^{-z \sigma_i / 2}}{1 + \varphi_0(z \sigma_i) \sigma_i \Gamma}.$$

La ecuación (2.5.2) queda

$$X_i = Z_i - \Delta_N Y_i, \quad (2.5.3)$$

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER
2.5. EL CASO DE UN TÉRMINO DE YUKAWA

donde

$$Y_i = \eta_i - \xi_i \frac{\sum_l \rho_l \sigma_l \eta_l}{1 + \sum_l \rho_l \sigma_l \xi_l}$$

y

$$Z_i = \lambda_i - \xi_i \frac{\sum_l \rho_l \sigma_l \lambda_l}{1 + \sum_l \rho_l \sigma_l \xi_l}.$$

Por otro lado, al eliminar $\{B_i\}$ de las ecuaciones (2.4.29) y (2.4.31) y usando (2.5.3) queda

$$\Delta_N = \frac{-\frac{2\pi}{\Delta} \sum_l \rho_l \sigma_l^2 \left[(Z_l - d_l e^{-z\sigma_l/2}) \frac{\Psi_1(z\sigma_l)}{\varphi_0(z\sigma_l)} + d_l e^{-z\sigma_l/2} \frac{1+z\sigma_l/2}{(z\sigma_l)^2} \right]}{1 - \frac{2\pi}{\Delta} \sum_l \rho_l \sigma_l^2 \frac{\Psi_1(z\sigma_l)}{\varphi_0(z\sigma_l)} (Y_l + \sigma_l)} \quad (2.5.4)$$

Nótese que el lado derecho de las ecuaciones (2.5.3) y (2.5.4) son funciones racionales de Γ cuando usamos la ecuación (2.5.4) para Δ_N en la ecuación (2.5.3).

De la ecuación (2.4.31) y de las ecuaciones (2.4.33) y (2.5.1), se obtiene

$$a_i = 2\Gamma X_i/D, \quad D = \sum_l \rho_l X_l^2 \quad (2.5.5)$$

y

$$\sigma_i B_i = (X_i - d_i e^{-z\sigma_i/2} - \sigma_i \Delta_N) e^{-z\sigma_i/2} / \varphi_0(z\sigma_i) \quad (2.5.6)$$

Con el uso del lado derecho de las ecuaciones (2.5.3) y (2.5.4), vemos que el lado derecho de las ecuaciones (2.5.5) y (2.5.6) son funciones racionales de Γ . Como la solución de Blum y Hoye está dada por el conjunto $\{a_i, B_i\}$, también está dada por funciones racionales de Γ .

Finalmente, Γ está determinado por la ecuación (2.4.36) la cual debe escribirse de forma conveniente usando la ecuación (2.5.5) y queda de la siguiente manera

$$\frac{\Gamma^2}{D} + \pi K + \frac{z\Gamma e^{z\sigma_j/2}}{Dd_j} \{ [1 + \varphi_0(Z\sigma_j)\sigma_j\Gamma] X_j \} + \frac{z\Gamma e^{z\sigma_j/2}}{Dd_j} \left\{ -\frac{2\pi}{\Delta} \left[\sigma_j^3 \Psi_1(z\sigma_j) \sum_l \rho_l X_l + \sigma_j^3 \Psi_1(z\sigma_j) \left(\Gamma + \frac{\pi\zeta_2}{2\Delta} + \frac{z}{2} \right) \sum_l \rho_l \sigma_l X_l - \frac{1}{4} \sigma_j^2 \varphi_0(z\sigma_j) \sum_l \rho_l \sigma_l X_l \right] \right\} = 0 \quad (2.5.7)$$

Multiplicando la ecuación (2.5.7) por $\rho_j \sigma_j \lambda_j$ y sumando en j , se tiene

$$\frac{\Gamma^2}{D} + \pi K + \frac{z\Gamma}{DZ_0} \left\{ Y_0 \sum_l \rho_l X_l + \left[1 + Y_0 \left(\Gamma + \frac{\pi\zeta_2}{2\Delta} + \frac{z}{2} \right) \right] \sum_l \rho_l \sigma_l X_l \right\} = 0 \quad (2.5.8)$$

donde

$$Z_0 = \sum_j \rho_j \sigma_j \lambda_j / \left[1 + \sum_l \rho_l \sigma_l \xi_l \right]$$

$$Y_0 = -(2\pi/\Delta z^2) \sum_j \rho_j \sigma_j \eta_j / \left[1 + \sum_l \rho_l \sigma_l \xi_l \right]$$

En el caso de los coeficientes factorizables definidos por la ecuación (2.4.2), la solución queda dada por el conjunto $\{a_i^{(n)}, B_i^{(n)}\}$ en lugar del conjunto $\{D_{ij}^{(n)}, \gamma_{ij}(z_n)\}$. El conjunto está determinado por las ecuaciones (2.4.33) y (2.4.36). Como la ecuación (2.4.33) es el sistema de ecuaciones lineales para el conjunto $\{a_i^{(n)}\}$, se puede resolver y el resultado es [10]:

$$a_i^{(n)} = -2\Xi_i^{(n)}/\Xi \quad (2.5.9)$$

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER
2.5. EL CASO DE UN TÉRMINO DE YUKAWA

donde Ξ es el determinante de la matriz $\hat{\Xi}$ donde los elementos (n, m) están dados por $D^{(n,m)} + T^{(n,m)} - D^{(m,n)}$, mientras que $\Xi_i^{(n)}$ es el determinante de la matriz $\hat{\Xi}_i^{(n)}$ la cual se obtiene al reemplazar el vector columna n de $\hat{\Xi}$ con el vector columna cuyo elemento l es $\hat{\Pi}_i^{(l)}$. Ahora, el problema final es determinar el conjunto $\{B_i^{(n)}\}$ en base a las ecuaciones (2.4.36) y (2.5.9). Esto se puede hacer por computadora, entonces la condición de coeficientes separables da una solución simple [10].

En el caso de un sólo término de Yukawa existe un método de simplificación adicional para el problema y la solución queda en términos del parámetro Γ el cual se puede determinar al resolver la ecuación (2.5.7).

Se puede aplicar este resultado a la solución de la OZ para la aproximación MSA, para un sistema de esferas cargadas, pero neutro en su totalidad, en el cual las partículas interactúan unas con otras por interacciones tipo Coulomb apantalladas [10]. Para el sistema, $K = -(\beta/\epsilon_0)$ y $d_i = z_i$, donde β , ϵ_0 y z_i son el inverso de la temperatura, la constante dieléctrica y la carga del electrón de la partícula i -ésima, respectivamente. Este resultado se reduce [10] en el límite de $z \rightarrow 0$ con $\sum \rho_i z_i = 0$. En este sentido el resultado es una generalización de la solución de Blum para un primer modelo de una solución electrolítica, esto se verá en el siguiente capítulo [9].

2.5.1. Una ecuación simple para Γ

El parámetro Γ puede ser determinado por la ecuación [10] :

$$\begin{aligned} & \frac{\Gamma^2}{D} + \pi K + \frac{z\Gamma e^{z\sigma_j/2}}{Dd_j} \{[1 + \varphi_0(z\sigma_j)\sigma_j\Gamma] X_j\} \\ & + \frac{z\Gamma e^{z\sigma_j/2}}{Dd_j} \left\{ \frac{\pi}{2\Delta} \varphi_0(z\sigma_j)\sigma_j^2 \sum_l \rho_l \sigma_l X_l - \frac{2\pi}{\Delta} \Psi_1(z\sigma_j)\sigma_j^3 \times \sum_l \rho_l \left[1 + \sigma_l\Gamma + \frac{\sigma_z}{2} + \frac{\pi\zeta_2\sigma_l}{2\Delta} \right] X_l \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.5.10)$$

El tercer término de la ecuación (2.5.10) tiene un subíndice j que especifica el tipo de componente. Por consistencia de la teoría, se requiere que el valor de Γ determinado por la ecuación (2.5.10) sea independiente de cada componente.

A continuación se presenta la demostración del hecho que Γ es independiente de cada componente. La ecuación que define a Γ es:

$$B_j e^{z\sigma_j/2} + (1 + \sigma_j z/2)\Delta_N + \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_j \sum_l \rho_l \sigma_l X_l = -\Gamma X_j \quad (2.5.11)$$

donde

$$X_j = d_j e^{-z\sigma_j/2} + \sigma_j B_j e^{z\sigma_j/2} \varphi_0(z\sigma_j) + \sigma_j \Delta_N \quad (2.5.12)$$

y

$$\begin{aligned} \Delta_N &= -\frac{2\pi}{\Delta z^2} \sum_l \rho_l \left[(\sigma_l z)^2 \Psi_1(z\sigma_l)\sigma_l B_l e^{z\sigma_l/2} \right] \\ &\quad - \frac{2\pi}{\Delta z^2} \sum_l \rho_l \left[(1 + z\sigma_l/2) e^{-z\sigma_l/2} \right] \end{aligned} \quad (2.5.13)$$

Primero nótese la identidad [10]

$$x^2 \Psi_1(x) = -1 + (1 + x/2)\varphi_0(x) \quad (2.5.14)$$

CAPÍTULO 2. MÉTODO DE FACTORIZACIÓN DE BAXTER
2.5. EL CASO DE UN TÉRMINO DE YUKAWA

Usando las ecuaciones (2.5.14), (2.5.12) y (2.5.11) se puede obtener

$$\begin{aligned}
 (\sigma_l z)^2 \Psi_1(z\sigma_l) \sigma_l B_l e^{z\sigma_l/2} &= \sigma_l \Gamma X_l + \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_l^2 \sum_j \rho_j \sigma_j X_j \\
 +(1 + z\sigma_l/2)(X_l - d_l e^{-z\sigma_l/2}) &
 \end{aligned} \tag{2.5.15}$$

Al sustituir en la ecuación (2.5.13) queda

$$\Delta_N = -\frac{2\pi}{\Delta z^2} \sum_l \rho_l \left[1 + \frac{z\sigma_l}{2} + \sigma_l \Gamma + \frac{\pi \zeta_2 \sigma_l}{2\Delta} \right] X_l \tag{2.5.16}$$

Se puede observar que al usar las ecuaciones (2.5.11) y (2.5.16) para el segundo y tercer término de los términos que están dentro de las llaves de la ecuación (2.5.10) respectivamente y al usar las ecuaciones (2.5.14) y (2.5.12) para el resultado, se demuestra que el factor dentro de las llaves de la ecuación (2.5.10) es igual a $d_j e^{-z\sigma_j/2}$. Entonces la ecuación (2.5.10) se convierte en

$$\Gamma^2 + \pi K D + z\Gamma = 0 \tag{2.5.17}$$

Como D es una función de Γ de la forma

$$D = \sum_i x_i X_i^2(\Gamma) \tag{2.5.18}$$

es una función monótona decreciente en la región de los valores positivos de Γ , la ecuación (2.5.17) únicamente determina una solución física. Ahora que se tienen las ecuaciones (2.5.17) y (2.5.18) tenemos que la única incógnita es Γ , por lo tanto, es importante conocerla, para tener determinadas todas las ecuaciones. Se debe resolver la ecuación (2.5.17) y encontrar el valor físico de Γ , éste es el objetivo principal de esta tesis.

Capítulo 3

Comparación de métodos para hallar el parámetro Γ

La importancia de encontrar el parámetro Γ radica en que se pueden expresar las propiedades termodinámicas de fluidos tipo Yukawa en la aproximación MSA, en términos de este parámetro. Para encontrarlo se tiene que resolver la ecuación (2.5.17) que es una ecuación de cuarto grado. Se han realizado distintos procedimientos para resolver esta ecuación y encontrar el parámetro Γ . El objetivo de esta tesis es resolver la ecuación de cuarto grado de forma directa y después encontrar la raíz física correcta, como preámbulo se mostrarán métodos realizados anteriormente para hallar el parámetro Γ y también se mostrarán las propiedades termodinámicas para los fluidos tipo Yukawa, una vez que se tiene cual es la raíz física.

A continuación se citará la solución de Ginoza [11] para la aproximación MSA para la solución de la OZ usando el método de Baxter. Para este caso consideraremos esferas duras del mismo tamaño interactuando unas con otras por medio del potencial tipo Yukawa. Las propiedades termodinámicas de esta mezcla son determinadas usando la ecuación de OZ, que podemos escribir en la forma

$$h_{ij}(r) = c_{ij}(r) + \rho \sum_l c_l \int d\vec{r}_1 c_{il}(|\vec{r}_1 - \vec{r}|) h_{lj}(r_1) \quad (3.0.1)$$

donde ρ es la densidad de número y c_l es la concentración de esferas de especie l . En la sección anterior vimos que para factorizar esta ecuación Baxter introdujo una matriz [11] $\hat{Q}(k)$ cuyos elementos son de la forma $\delta_{ij} - \rho(c_i c_j)^{1/2} \tilde{Q}_{ij}(k)$ donde \tilde{Q}_{ij} tiene la forma

$$\tilde{Q}_{ij}(k) = \int_0^\infty dr Q_{ij}(r) e^{ikr} \quad (3.0.2)$$

y satisface

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{ij}(k) &\equiv \int d\vec{r} c_{ij}(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ &= \tilde{Q}_{ij}(k) + \tilde{Q}_{ji}(-k) - \rho \sum_l c_l \tilde{Q}_{il}(k) \tilde{Q}_{jl}(-k) \end{aligned} \quad (3.0.3)$$

Podemos expresar la ecuación OZ en el formalismo de Baxter como

$$2\pi r c_{ij}(r) = -\frac{d}{dr} Q_{ij}(r) + \rho \sum_l c_l \int_0^\infty dt \frac{d}{dr} Q_{il}(t+r) Q_{jl}(t) \quad (3.0.4a)$$

$$2\pi r h_{ij}(r) = -\frac{d}{dr} Q_{ij}(r) + 2\pi \rho \sum_l c_l \int_0^\infty dt h_{il}(|t-r|)(r-t) Q_{lj}(t) \quad (3.0.4b)$$

**CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL
PARÁMETRO Γ**

la ecuación (3.0.4a) es la representación en el espacio real de (3.0.3) mientras que la ecuación (3.0.4b) se obtiene de (3.0.1) y de (3.0.3) usando que la matriz de Baxter $\hat{Q}(k)$ es no singular [11]. La MSA para el caso de n componentes y un solo término de Yukawa, como ya habíamos mencionado se define por las siguientes relaciones de cerradura:

$$h_{ij} = -1 \quad (r < \sigma) \quad (3.0.5a)$$

$$c_{ij} = \frac{K_{ij}}{r} e^{-zr/\sigma} \quad (r > \sigma) \quad (3.0.5b)$$

donde σ es el diámetro de la esfera dura. Se puede definir el caso factorizable en la forma

$$K_{ij} = K e^z Z_i Z_j \quad (3.0.5c)$$

y sin pérdida de generalidad, se asume que $\sum_l c_l Z_l^2 = 1$.

Como ya habíamos mencionado Blum y Hoye resolvieron las ecuaciones (3.0.4a) y (3.0.4b) con las relaciones de cerradura (3.0.5a), donde las soluciones son [11]

$$Q_{ij}(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} A_j r(r - \sigma) + \beta_j(r - \sigma) + C_{ij}(e^{-zr/\sigma} - e^{-z}) \\ + D_{ij} e^{-zr/\sigma} \quad (r < \sigma), \\ D_{ij} e^{-zr/\sigma} \quad (r > \sigma). \end{cases} \quad (3.0.6)$$

Los coeficientes están definidos por un número de ecuaciones relacionadas a las soluciones aceptables del sistema de ecuaciones no lineales y no se citan porque son muy largos.

Ginoza mostró que en el caso factorizable, como (3.0.5c) el sistema de ecuaciones no lineales se puede escribir como una ecuación no lineal de un parámetro Γ y las expresiones para los coeficientes de las ecuaciones (3.0.6) adquieren una forma más simple. Después de unos cálculos y de hacer adimensional la ecuación usando σ , se obtienen los siguientes resultados de [10].

$$A_j = \frac{2\pi}{\Delta} \left(1 + \frac{3\eta}{\Delta} \right) + \frac{\pi}{\eta} P_N a_j \quad (3.0.7a)$$

$$\beta_j = \sigma \frac{\pi}{\Delta} + \sigma \Delta_N a_j \quad (3.0.7b)$$

$$D_{ij} = -\sigma^2 Z_i a_j e^z \quad (3.0.7c)$$

$$C_{ij} = \sigma^2 \left(Z_i - \frac{B_i e^{-z/2}}{z} \right) a_j e^z \quad (3.0.7d)$$

donde

$$P_N = \frac{12\eta}{\pi z} \left(1 + z + \Gamma + \frac{3\eta}{\Delta} \right) D_1 \quad (3.0.8a)$$

$$\Delta_N = -\frac{12\eta}{\Delta z^2} \left(1 + \frac{1}{2}z + \Gamma + \frac{3\eta}{\Delta} \right) D_1 \quad (3.0.8b)$$

$$B_i e^{z/2} \equiv \frac{1}{2\rho} \sum_j c_j Z_j \int d\vec{r} [h_{ij}(r) + 1] \frac{\sigma}{r} e^{-z(r/\sigma-1)} \quad (3.0.8c)$$

$$= -\Gamma X_i + (\alpha_0 + \alpha_1 \Gamma) D_1$$

$$a_i = \frac{\pi \Gamma X_i}{3\eta D_2} \quad (3.0.8d)$$

$$X_i = \frac{Z_i - \bar{Z}}{\phi_0(z)\Gamma + 1} + \frac{\bar{Z}}{\Phi_1 \Gamma + \Phi_0} \quad (3.0.8e)$$

**CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL
PARÁMETRO Γ**
3.1. MÉTODO REALIZADO POR GINOZA (MÉTODO GRÁFICO)

$$D_n = \sum_j c_j X_j^n \quad (3.0.8f)$$

con

$$\bar{z} = \sum_j c_j Z_j$$

$$\eta = \frac{1}{6}\pi\rho\sigma^3$$

$$\Delta = 1 - \eta$$

$$\phi_0(z) = \frac{1 - e^{-z}}{z}$$

$$\psi_1(z) = \frac{1 - \frac{1}{2}z - \left(1 + \frac{1}{2}z\right) e^{-z}}{z^3}$$

$$\Phi_0 = 1 + \frac{3\eta}{\Delta}\phi_0(z) - \frac{12\eta}{\Delta}\psi_1(z) \left(1 + \frac{z}{2} + \frac{3\eta}{\Delta}\right)$$

$$\Phi_1 = \phi_0(z) - \frac{12\eta}{\Delta}\psi_1(z)$$

$$\alpha_1 = \frac{12\eta}{\Delta z^2} \left(1 + \frac{1}{2}z\right)$$

$$\alpha_0 = \alpha_1 \left(1 + \frac{1}{2}z + \frac{3\eta}{\Delta}\right) \frac{3\eta}{\Delta}$$

Como podemos ver todos los coeficientes de (3.0.7a-3.0.7d) y (3.0.8a-3.0.8f) están en términos de Γ , que como se había mencionado satisfacen la ecuación

$$\Gamma^2 + z\Gamma = -\frac{6K\eta}{\sigma}D_2(\Gamma) \quad (3.0.9)$$

donde

$$D_2(\Gamma) = \sum_i x_i X_i^2$$

Como $\tilde{c}_{ij}(k)$ se obtiene de (3.0.2) y de (3.0.3) y (3.0.6) también es una función racional de Γ . El problema se reduce a resolver la ecuación (3.0.9), esta ecuación tiene varias soluciones y se debe saber cual es la solución aceptable.

A continuación se muestran tres distintas formas de encontrar el parámetro Γ , la primera es el método realizado por Ginoza y publicada en 1990, la segunda forma es la realizada por Henderson, Blum y Noworyta publicada en 1995, la más reciente, es la realizada por Herrera *et al.* en 1996.

3.1. Método realizado por Ginoza (Método gráfico)

Las diferentes soluciones para Γ y la elección de la solución correcta

La ecuación (3.0.9) puede escribirse explícitamente usando las ecuaciones (3.0.8e) y (3.0.8f) como sigue:

$$f(x; z, \eta, \delta) = -\theta \quad \text{con } x = \Gamma/z \quad (3.1.1a)$$

donde

$$f(x; z, \eta, \delta) = \frac{x^2 + x}{\left[\frac{(6/z^2)(1-\delta)}{(\phi_0 z x + 1)^2} + \frac{(6/z^2)\delta}{(\Phi_1 z x + \Phi_0)^2} \right]} \quad (3.1.1b)$$

$$\theta = \frac{k\eta}{\sigma}, \quad \phi_0 = \phi_0(z) \quad (3.1.2)$$

CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL PARÁMETRO Γ

3.1. MÉTODO REALIZADO POR GINOZA (MÉTODO GRÁFICO)

$$\delta = \bar{z}^2$$

Para demostrar las diferentes soluciones de (3.1.1a), $f(x; z, \eta, \delta)$ se muestra en la figura (3.1) como función de x con $z = 1$, $\eta = 0,125$ y $\delta = 0,5$. En ésta figura, las soluciones de (3.1.1a) corresponden a las intersecciones de la curva y la línea horizontal dada por el valor de $-\theta$. Se puede ver de la figura que hay seis diferentes soluciones para x : AB, BC, CD, DE, EF y FG.

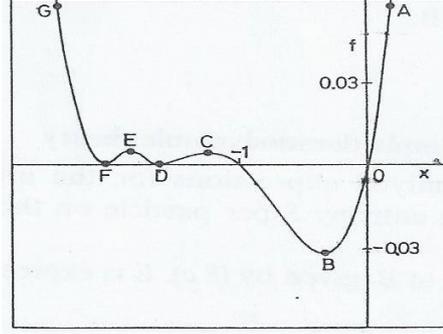


Figura 3.1: Gráfica de $f(x; z, \eta, \delta)$ como función de x , donde $z = 1$, $\eta = 0,125$, $\delta = 0,5$

Esta es la característica general de (3.1.1a) con $0 < \delta < 1$. En los casos especiales de $\delta = 0$ y 1 , sólo hay cuatro soluciones.

Las soluciones asintóticas de (3.1.1a) de estas seis soluciones en $|\theta| \ll 1$ se pueden obtener facilmente y son las siguientes:

$$x_{AB} = -\frac{6}{z^2} \left(1 - \delta + \frac{\delta}{\Phi_0^2} \right) \theta,$$

$$x_{BC} = -1 + \frac{6}{z^2} \left[\frac{1 - \delta}{(\phi_0 z - 1)^2} + \frac{\delta}{(\Phi_1 z - \Phi_0)^2} \right] \theta,$$

$$x_{CD} = -\frac{1}{\phi_0 z} + \left[\frac{(6/z^2)(1 - \delta)|\theta|}{1 - \phi_0 z} \right]^{1/2},$$

$$x_{DE} = -\frac{2}{\phi_0 z} - x_{CD},$$

$$x_{EF} = -\frac{\Phi_0}{\Phi_1 z} + \left[\frac{(6/z^2) \delta |\theta|}{\Phi_0(\Phi_0 - \Phi_1 z)} \right]^{1/2},$$

$$x_{FG} = -\frac{2\Phi_0}{\Phi_1 z} - x_{EF}$$

Ahora se discutirá la elección de la solución aceptable. Para investigar la relación entre las soluciones de (3.1.1a) y la no singularidad de $\hat{Q}(k)$, es conveniente iniciar con la forma original de (3.1.1a) que es la ecuación (3.0.9). En este caso, esta última ecuación puede escribirse usando (3.0.5c) (3.0.7c) y (3.1.2) como

$$\vec{B} = \hat{Q}(iz/\sigma)\vec{A},$$

donde los l -componentes de los vectores \vec{A} y \vec{B} son $a_l c_l^{1/2}$ y $-2\pi\theta Z_l c_l^{1/2}/z\eta$ respectivamente. Esta ecuación y la no singularidad de $\hat{Q}(k)$ dejan lo siguiente:

$$a_i = -\frac{2\pi\theta}{z\eta} \sum_j \left[\hat{Q}_{HS}^{-1}(iz/\sigma) \right]_{ij} Z_j \left(\frac{c_j}{c_i} \right)^{1/2}, \quad |\theta| \ll 1 \quad (3.1.3)$$

**CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL
PARÁMETRO Γ**
3.1. MÉTODO REALIZADO POR GINOZA (MÉTODO GRÁFICO)

donde $\hat{Q}_{HS}(iz/\sigma)$ es la matriz de Baxter correspondiente al sistema de esferas duras ($\theta = 0$). La ecuación (3.1.3) es una consecuencia directa de la no singularidad de $\hat{Q}(k)$ en la mitad superior del plano complejo k y todas las soluciones de (3.1.1a) que no satisfacen (3.1.3) deben ser eliminadas. Ahora, calculando el comportamiento asintótico de a_i en $|\theta| \ll 1$ con el uso de las ecuaciones (3.0.8d-3.0.8f), se puede mostrar fácilmente, entre las soluciones obtenidas, solo x_{AB} es compatible con (3.1.3). Por lo tanto la única solución aceptable es x_{AB} . Además, como la discusión de la solución se basa en la no singularidad de la matriz de Baxter, para completar la elección de la solución aceptable, es necesario investigar la no singularidad de $\hat{Q}(k)$ para las soluciones en AB . Pastore [11] investigó el problema en detalle para un sistema más general de HSY, estas mismas soluciones pueden usarse también. De acuerdo a esta relación, los resultados de Pastore [11], $\hat{Q}(k)$ es no singular en la parte superior del plano complejo y en el eje real para las soluciones en AB excepto en la vecindad del punto B. Para confirmar que la vecindad del punto B no es solución, se puede tomar el caso de $\delta = 1$, por ejemplo, $\det [\hat{Q}(k)] = 0$ en $Re(k\sigma) = 0$ y $Im(k\sigma) = 0,0375$ para la solución en el punto B, donde $x = -0,360$ y $\theta = 0,0537$ (o $K^* = \theta/\eta = 0,430$). Entonces se puede concluir que las soluciones aceptables de (3.1.1a) están en el tramo AB excepto en la vecindad del punto B.

Potenciales termodinámicos para un fluido de esferas duras tipo Yukawa (E, F y S)

A continuación se derivarán expresiones analíticas simples para la energía interna E , la energía libre de Helmholtz F y la entropía S por partícula basándose en los resultados obtenidos en la sección anterior.

Con el uso de la definición de B_i dada por (3.0.8c), E se expresa como

$$\beta E = \frac{3}{2} - \frac{K}{\sigma} B \quad (3.1.4)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$, con k_B que es la constante de Boltzmann y T la temperatura y

$$B = \sum_j c_j Z_j B_j e^{z/2}$$

La cual puede escribirse usando (3.0.8c), (3.0.8e) y (3.0.8f) como

$$B = -\frac{(1-\delta)\Gamma}{\phi_0\Gamma+1} - \frac{\delta[(1-\alpha_1)\Gamma-\alpha_0]}{\Phi_1\Gamma+\Phi_0} \quad (3.1.5)$$

Sustituyendo la ecuación (3.1.5) en (3.1.4) da la expresión deseada para E en términos de Γ .

Con el objetivo de obtener una expresión para la energía libre de Helmholtz F debemos considerar K en (3.0.5c) y (3.0.9) como un parámetro de acoplamiento. Para el sistema que estamos considerando, el teorema de Fenyman dice que [11]

$$\beta F = \frac{3}{2} - S_{HS} - \int_0^K \frac{dK'}{\sigma} B(\Gamma'), \quad (3.1.6a)$$

donde Γ' es la solución aceptable de (3.0.9) con K' en lugar de K y

$$S_{HS} = \frac{5}{2} + \sum_{j=1}^n \left\{ c_j \log \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{m_j}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \right] - c_j \log c_j \right\} - \frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2}, \quad (3.1.6b)$$

m_j y \hbar son la masa de la i -ésima especie de esfera y la constante de Plack dividida entre 2π respectivamente. Por otro lado, podemos obtener de las ecuaciones (3.0.9) y (3.1.5)

$$-\frac{K}{\sigma} = \frac{\Gamma^2 + z\Gamma}{6\eta D_2(\Gamma)}, \quad \frac{d}{d\Gamma} B(\Gamma) = -D_2(\Gamma)$$

CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL PARÁMETRO Γ

3.1. MÉTODO REALIZADO POR GINOZA (MÉTODO GRÁFICO)

respectivamente. Transformando la variable de integración de K' a Γ' en (3.1.6a) y usando las ecuaciones de arriba, se puede realizar la integral de (3.1.6a), la cual puede hacerse en el tramo AB que es aceptable, como se discutió en la sección anterior. El resultado queda como sigue:

$$\beta F = \frac{3}{2} - S_{HS} - \frac{K}{\sigma} B(\Gamma) + \frac{1}{6\eta} \left(\frac{1}{3}\Gamma^3 + \frac{1}{2}z\Gamma^2 \right) \quad (3.1.7)$$

Sustituyendo (3.1.4) y (3.1.7) en $S = \beta(E - F)$ queda

$$S = S_{HS} - \frac{1}{6\eta} \left(\frac{1}{3}\Gamma^3 + \frac{1}{2}z\Gamma^2 \right) \quad (3.1.8)$$

Podemos ver de (3.1.4), (3.1.7) y (3.1.8) que las cantidades termodinámicas están dadas en términos de funciones racionales simples de Γ . Cuando la condición de carga neutra se impone ($Z = 0$) o ($\delta = 0$), estas expresiones se reducen a expresiones correspondientes de Hafner *et al.* Para ver más sobre esto se puede consultar la referencia [12] de nuestra referencia [11].

Como una aplicación de nuestra teoría termodinámica, se investiga el efecto de la carga que no es neutra, que es la condición $\delta \neq 0$ en las siguientes cantidades

$$\Delta E = \beta(E - E_{HS}) = \frac{\theta}{\eta} \left\{ \frac{(1 - \delta)\Gamma}{\phi_0\Gamma + 1} + \frac{\delta[(1 - \alpha_1)\Gamma - \alpha_0]}{\Phi_1\Gamma + \Phi_0} \right\}$$

$$\Delta S = S - S_{HS} = -\frac{1}{6\eta} \left(\frac{1}{3}\Gamma^3 + \frac{1}{2}z\Gamma^2 \right)$$

Donde E_{HS} y S_{HS} son E y S para una mezcla de esferas duras ($K = 0$) y tenemos, usando (3.1.4) (3.1.5) y (3.1.8).

Este efecto puede ser incorporado a la dependencia de las cantidades en δ . Este parámetro está en el rango $0 \leq \delta \leq 1$ y $\delta = 0$ significa una carga neutra. Las figuras (3.2) y (3.3) son los resultados para ΔE y ΔS respectivamente. En cada figura, se muestran los casos $\theta = -0,3, -0,2, -0,1, 0,1, 0,15$ y $0,2$. Se puede observar una discontinuidad en la curva $\theta = 0,2$ esto se debe a que no hay solución de (3.1.2) para $\theta = 0,2$, lo cual ha sido interpretado por Waisman (Waisman 1973) como una separación de fase del sistema [11]. Estos resultados muestran obviamente el efecto de la carga no neutra, una condición que en las funciones termodinámicas es significativa.

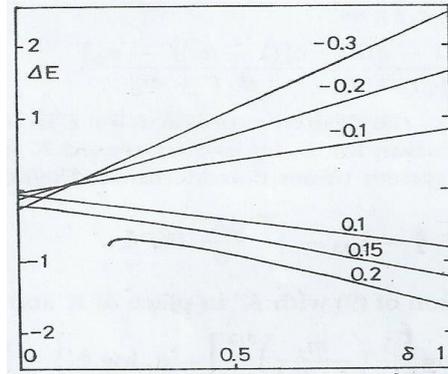


Figura 3.2: ΔE como función de δ , donde $z = 3$ y $\eta = 0,4$. Los números de las seis curvas dan los valores de θ . La ecuación (3.1.1a) no tiene solución para δ pequeños para $\theta = 0,2$

A continuación se presentará otra forma de resolver la ecuación no lineal.

CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL PARÁMETRO Γ

3.2. MÉTODO REALIZADO POR HENDERSON, BLUM Y NOWORYTA

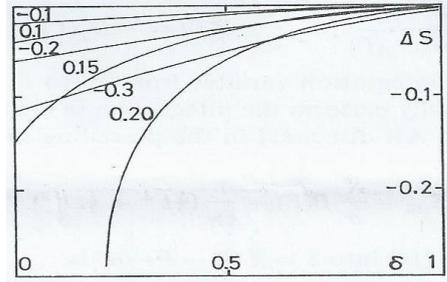


Figura 3.3: ΔS como función de δ , donde $z = 3$ y $\eta = 0,4$. Los números de las seis curvas dan los valores de θ . La ecuación (3.1.1a) no tiene solución para δ pequeños para $\theta = 0,2$

3.2. Método realizado por Henderson, Blum y Noworyta

Expansión inversa de la temperatura de algunos parámetros derivados de la solución de la aproximación esférica media de la ecuación integral para un fluido tipo Yukawa

Waisman obtuvo una solución analítica para las funciones de correlación y las funciones termodinámicas para un fluido cuyo potencial par es dado por un potencial tipo esfera dura más una cola tipo Yukawa (1.3.7). La solución de Waisman se obtuvo usando la MSA, tomando las ecuaciones (1.9.5) junto con la ecuación OZ. Aunque analíticas, su solución incluye seis ecuaciones algebraicas no lineales con seis incógnitas. Usando las fórmulas de Waisman, Henderson *et al.* obtuvieron los coeficientes de más bajo orden en la densidad y expansiones inversas en temperatura de estos seis parámetros desconocidos. Los coeficientes de la expansión en la densidad se obtuvieron analíticamente. Sin embargo, los coeficientes de la expansión inversa de la temperatura se obtuvieron numéricamente.

Subsecuentemente, varios autores [12] han simplificado mucho los resultados de Waisman. En vista de estos desarrollos vale la pena regresar a la expansión inversa de la temperatura y obtener expresiones analíticas para los coeficientes de más bajos ordenes. Estas expresiones son de interés no solo para los fluidos tipo Yukawa, también para otros fluidos.

En este caso se usan las expresiones obtenidas por Ginoza para un fluido simétrico en diámetro y también en la amplitud de la interacción ϵ . [12]. Todo queda expresado en términos del parámetro Γ el cual es determinado por

$$\Gamma(\Gamma + z)(1 + \psi\Gamma)^2 + xw = 0 \quad (3.2.1)$$

donde $x = \epsilon/k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura)

$$w = \frac{6\eta}{\Phi_0^2} \quad (3.2.2)$$

$$\Phi_0 = \frac{e^{-z}L(z) + S(z)}{z^3(1 - \eta)^2} \quad (3.2.3)$$

y

$$\psi = z^2(1 - \eta)^2 \frac{1 - e^{-z}}{e^{-z}L(z) + S(z)} - 12\eta \frac{1 - z/2 - (1 + z/2)e^{-z}}{e^{-z}L(z) + S(z)} \quad (3.2.4)$$

Por simplicidad y sin pérdida de generalidad, se asume que el diámetro intermolecular es unitario, es decir $\sigma = 1$. Además, la fracción de empaquetamiento es:

$$\eta = \frac{\pi\rho\sigma^3}{6} \quad (3.2.5)$$

CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL PARÁMETRO Γ

3.2. MÉTODO REALIZADO POR HENDERSON, BLUM Y NOWORYTA

donde $\rho = N/V$ es el número de moléculas dividido entre el volumen. Los polinomios $L(z)$ y $S(z)$ están dados por

$$L(z) = 12\eta[(1 + \eta/2)z + 1 + 2\eta] \quad (3.2.6)$$

$$S(z) = (1 - \eta)^2 z^3 + 6\eta(1 - \eta)z^2 + 18\eta^2 z - 12\eta(1 + 2\eta) \quad (3.2.7)$$

Si Γ se expande en potencias de x

$$\Gamma = \sum x^n \Gamma_n \quad (3.2.8)$$

la ecuación 4.1.1 nos lleva a que los coeficientes son

$$\Gamma_0 = 0 \quad (3.2.9)$$

$$\Gamma_1 = -\frac{w}{z} \quad (3.2.10)$$

$$\Gamma_2 = -\frac{w^2}{z^3}(1 + 2z\psi) \quad (3.2.11)$$

$$\Gamma_3 = -\frac{w^3}{z^5}(2 + 6z\psi + 7z^2\psi^2) \quad (3.2.12)$$

y

$$\Gamma_4 = -\frac{w^4}{z^7}(5 + 20z\psi + 36z^2\psi^2 + 30z^3\psi^3) \quad (3.2.13)$$

Usando estos resultados se puede obtener el parámetro v de Waisman [12]

$$v = -2U = \frac{2[\alpha_0 + (\alpha_1 - 1)]\Gamma}{\Phi_0(1 + \Gamma\psi)} \quad (3.2.14)$$

donde U es la parte de la energía termodinámica derivada de la energía potencial, donde

$$\alpha_0 = \frac{L(z)}{z^2(1 - \eta)^2} \quad (3.2.15)$$

$$\alpha_1 = \frac{12\eta(1 + z/2)}{z^2(1 - \eta)} \quad (3.2.16)$$

Expandiendo v en potencias de x deja series similares a la ecuación (3.2.7) con

$$v_0 = 0 \quad (3.2.17)$$

$$v_1 = \frac{2\alpha_0}{\Phi_0} = \frac{2zL(z)}{e^{-z}L(z) + S(z)} \quad (3.2.18)$$

$$v_2 = -\frac{2w(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)}{z\Phi_0} \quad (3.2.19)$$

$$v_3 = -\frac{2w^2(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)(1 + 3z\psi)}{z^3\Phi_0} \quad (3.2.20)$$

$$v_4 = -\frac{4w^3(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)(1 + 4z\psi + 6z^2\psi^2)}{z^5\Phi_0} \quad (3.2.21)$$

$$v_5 = -\frac{10w^4(\alpha_1 - 1 - \alpha_0\psi)(1 + 5z\psi + 11z^2\psi^2 + 11z^3\psi^3)}{z^7\Phi_0} \quad (3.2.22)$$

En adición a U , la energía libre A y la presión pueden obtenerse de

$$\frac{(A - A_0)}{Nk_B T} = \frac{1}{2} \sum_n \frac{x^n}{n} v_n \quad (3.2.23)$$

CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL PARÁMETRO Γ

3.2. MÉTODO REALIZADO POR HENDERSON, BLUM Y NOWORYTA

$$\frac{(p - p_0)}{Nk_B T} = \frac{1}{2} \sum_n \frac{x^n}{n} \left(\eta \frac{\partial v_n}{\partial \eta} \right) \quad (3.2.24)$$

donde A_0 y p_0 son las expresiones conocidas de la energía libre y de la presión de un fluido de esferas duras. Por ejemplo, en la aproximación de Carnahan y Starling [12]

$$\frac{A_0}{Nk_B T} = 3 \ln \lambda - 1 + \ln \rho + \eta \frac{4 - 3\eta}{(1 - \eta)^2} \quad (3.2.25)$$

y

$$\frac{p_0 V}{Nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (3.2.26)$$

Las derivadas $\frac{\partial v_n}{\partial \eta}$ pueden obtenerse de las ecuaciones (3.2.8)- (3.2.22).

A partir de estos coeficientes se tiene que el desarrollo en teoría de perturbaciones para el caso completo de la energía interna en la MSA, de acuerdo con Ginoza [11], se puede escribir de la siguiente manera

$$\frac{E - E_0}{Nk_B T} = -\frac{\lambda x}{\phi_0 \Gamma + 1} + \delta x \left[\frac{\alpha_1 \Gamma + \alpha_0}{\Phi_1 \Gamma + \Phi_0} + \frac{\Gamma}{\phi_0 \Gamma + 1} \right] - \delta \lambda x \frac{\Gamma}{\Phi_1 \Gamma + \Phi_0} \quad (3.2.27)$$

La expresión para la presión de exceso $\Delta P^E = P - P_0$ donde P_0 es la presión para un sistema de esferas duras, fue hallada por Herrera *et al.*, se puede expresar como [14]:

$$\left(\frac{\Delta P^E}{\rho k_B T} \right) \eta = -\frac{1}{6} \left(\frac{1}{3} \Gamma^3 + \frac{z}{2} \Gamma^2 \right) - \left(\frac{\pi x P_N}{(1 - \eta)^2} \right) \times \left[\left(\frac{\pi P_N}{12} \right) - \eta X_1 \right] \quad (3.2.28)$$

donde

$$P_N = \frac{12\eta}{\pi z} \left[\frac{(1 + 2\eta)}{\pi z} + z + \Gamma \right] X_1 \quad (3.2.29)$$

y

$$X_1 = \frac{1}{\Phi_0(z)(1 + \Gamma\psi(z))} \quad (3.2.30)$$

$$\psi(z) = \frac{z^3(1 - \eta)^3}{\varphi(z)} \left[\phi_0(z) - \frac{12\eta\psi_1(z)}{1 - \eta} \right] \quad (3.2.31)$$

$$\psi_1(z) = \frac{1}{z^3} \left(1 - \frac{1}{z} - \left(1 + \frac{z}{2} \right) e^{-z} \right) \quad (3.2.32)$$

$$\varphi(z) = e^{-z} L(z) + S(z) \quad (3.2.33)$$

con

$$S(z) = (1 - \eta)^2 z^3 + 6\eta(1 - \eta)z^2 + 18\eta^2 z - 12\eta(1 + 2\eta) \quad (3.2.34)$$

$$L(z) = 12\eta \left(\left(1 + \frac{\eta}{2} \right) z + 1 + 2\eta \right) \quad (3.2.35)$$

Finalmente, se puede obtener una expresión para la función de correlación par y

$$y - y_0 = \frac{x}{\Phi_0^2(1 + \psi\Gamma)^2} \quad (3.2.36)$$

donde, en la aproximación Carnahan-Starling

$$y_0 = \frac{(1 + \eta/2)}{(1 - \eta)^2} \quad (3.2.37)$$

**CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL
PARÁMETRO Γ**

3.3. MÉTODO PROPUESTO POR HERRERA *ET AL.*

Al expandir en series similar a la ecuación (3.2.7) queda

$$y_1 = \frac{1}{\Phi_0^2}, \quad (3.2.38)$$

$$y_2 = \frac{2w\psi}{z\Phi_0^2}, \quad (3.2.39)$$

$$y_3 = \frac{w^2\psi}{z^3\Phi_0^2}(2 + 7z\psi), \quad (3.2.40)$$

$$y_4 = \frac{2w^3\psi}{z^5\Phi_0^2}(2 + 9z\psi + 15z^2\psi^2), \quad (3.2.41)$$

$$y_5 = \frac{w^4\psi}{z^7\Phi_0^2}(10 + 55z\psi + 132z^2\psi^2 + 143z^3\psi^3), \quad (3.2.42)$$

En este procedimiento se reportan resultados analíticos para los coeficientes en la expansión de temperatura inversa para la energía y para función de correlación par. Algo interesante es la precisión de la expansión en series. Las series se aproximan mejor en las z pequeñas porque las temperaturas relevantes son mayores y por tanto x es pequeña. En la tabla (3.1) se dan los valores de temperatura crítica, densidad y temperatura para z grandes. La concordancia de resultados obtenidos de formulas exactas y de expansión en series muestra que la expansión también es útil incluso para z grandes.

	T_c^*	ρ_c^*	p_c^*/T_c^*
	$z=10$		
<i>valorexacto(MSA)</i>	0.362	0.653	0.335
<i>valorseries(MSA)^a</i>	0.370	0.639	0.358
	$z=5$		
<i>valorexacto(MSA)</i>	0.530	0.473	0.187
<i>valorseries(MSA)^a</i>	0.541	0.472	0.207

Tabla 3.1: Propiedades de fluidos tipo Yukawa en puntos críticos. Con $T^* = k_B T/\epsilon$, $\rho^* = \rho\sigma^3$, $p^* = p\sigma^3/\epsilon$, ^a hasta el quinto orden.

3.3. Método propuesto por Herrera *et al.*

Método iterativo

Éste es otro método para calcular el parámetro Γ , fue propuesto por Herrera *et al.* [14]. Consiste en escribir la ecuación

$$\Gamma^2 + \pi K D + z\Gamma = 0$$

Con D de la forma

$$D = \sum_i \rho_i X_i^2(\Gamma)$$

de la siguiente manera

$$\Gamma_{n+1} = -\frac{\pi K}{(\Gamma_n + z)} \sum_l \rho_l X_l^2(\Gamma_n) \quad (3.3.1)$$

**CAPÍTULO 3. COMPARACIÓN DE MÉTODOS PARA HALLAR EL
PARÁMETRO Γ**

3.3. MÉTODO PROPUESTO POR HERRERA *ET AL.*

La primera iteración debe satisfacer que en el límite de la densidad cero se tiene un sistema de esferas duras, entonces cuando $n = 0$, $\Gamma_0 = 0$, la primera iteración es:

$$\Gamma_1 = -\frac{\pi K}{z} \sum_l \rho_l X_l^2(0) \quad (3.3.2)$$

Haciendo las iteraciones es posible calcular el parámetro de escalamiento para obtener las propiedades termodinámicas del sistema. Las iteraciones subsiguientes serían:

$$\begin{aligned} \Gamma_2 &= -\frac{\pi K}{\Gamma_1 + z} \sum_l \rho_l X_l^2(\Gamma_1) \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned}$$

$$\Gamma_{n+1} = -\frac{\pi K}{\Gamma_n + z} \sum_l \rho_l X_l^2(\Gamma_n)$$

donde $n \geq 2$, dependiendo del número de iteraciones que se desee realizar, aunque con 8 iteraciones se tiene una convergencia suficientemente buena, la cual es capaz de producir resultados que se comparan bien con los obtenidos por otros métodos.

Capítulo 4

Método exacto y soluciones electrolíticas

En esta sección incluimos la contribución principal de esta tesis, ya que resolvemos de forma exacta la ecuación para el parámetro Γ y hacemos el cálculo de las propiedades termodinámicas sin necesidad de hacer aproximaciones o ajustes a funciones conocidas.

4.1. Método exacto

Los métodos anteriores fueron usados sin tratar de resolver el problema de manera exacta. Se usó un método perturbativo para hacer teoría de perturbaciones con el que se obtuvo el parámetro de escalamiento. En esta tesis se resuelve el problema de forma exacta utilizando el método de Cardano. Una vez resuelto, se requiere encontrar la raíz física que nos sirva para determinar la termodinámica, para elegir la raíz física se deben establecer criterios de elección, justamente es lo que hacemos en este trabajo y constituye una de las aportaciones de esta tesis.

Para realizar por el método directo se tomará la ecuación (4.1.1) obtenida por Ginoza [12]. Se parte de esta ecuación que es una ecuación de cuarto grado y se resuelve por el método de Cardano. Tenemos la ecuación

$$\Gamma(\Gamma + z)(1 + \psi\Gamma)^2 + xw = 0 \quad (4.1.1)$$

con $x = \epsilon/k_B T$, en esta ecuación todos los términos están determinados como se puede ver en la sección (3.2). Podemos escribir la ecuación (4.1.1) de la forma

$$\Gamma^4 + \frac{2 + \psi z}{\psi} \Gamma^3 + \frac{1 + 2\psi z}{\psi^2} \Gamma^2 + \frac{z}{\psi^2} \Gamma + \frac{xw}{\psi^2} = 0 \quad (4.1.2)$$

Ahora se tiene una ecuación de cuarto grado, que tiene cuatro raíces como solución. A continuación se resolverá la ecuación cuártica que es de la forma

$$\Gamma^4 + a\Gamma^3 + b\Gamma^2 + c\Gamma + d = 0$$

y después se procederá a ver cual de las cuatro es la raíz física correcta. En la ecuación (4.1.2)

$$a = \frac{2 + \psi z}{\psi}$$

$$b = \frac{1 + 2\psi z}{\psi^2}$$

$$c = \frac{z}{\psi^2}$$

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.1. MÉTODO EXACTO

$$d = \frac{xw}{\psi^2}$$

Seguindo la fórmula de Ferrari-Cardano, las cuatro raíces $\Gamma_{1,2,3,4}$ están dadas por [15]

$$\Gamma_{1,2} = \frac{Q \pm \sqrt{Q^2 - 4(P - R)}}{2} - \frac{a}{4} \quad (4.1.3)$$

y

$$\Gamma_{3,4} = \frac{-Q \pm \sqrt{Q^2 - 4(P + R)}}{2} - \frac{a}{4} \quad (4.1.4)$$

Donde P se determina al resolver la ecuación cúbica

$$P^3 - \frac{p}{2}P^2 - rP + \frac{4pr - q^2}{8} = 0 \quad (4.1.5)$$

donde

$$p = \frac{8b - 3a^2}{8}$$

$$q = \frac{8c - 4ab + a^3}{8}$$

$$r = \frac{256d - 64ac + 16a^2b - 3a^4}{256}$$

Q y R se determinan por las ecuaciones

$$p = 2P - Q^2$$

$$q = -2QR$$

$$r = P^2 - R^2$$

Se requiere resolver la ecuación cúbica (4.1.5), donde la raíz cúbica está dada por

$$P_1 = \sqrt[3]{-S/2 + \sqrt{\Delta}} + \sqrt[3]{-S/2 - \sqrt{\Delta}} - A/3 \quad (4.1.6)$$

con

$$A = -\frac{p}{2}$$

$$B = -r$$

$$C = \frac{4pr - q^2}{8}$$

donde

$$\Delta = \left(\frac{S}{2}\right)^2 + \left(\frac{t}{3}\right)^3$$

con

$$t = \frac{3B - A^2}{3}$$

y

$$S = \frac{2A^3 - 9AB + 27C}{27}$$

Esta primera raíz (4.1.6) es una raíz real, nuestra ecuación cúbica tiene un raíz real y dos raíces imaginarias, la raíz que nosotros requerimos es la real, pues es con la que se resuelve la ecuación cuártica, las otras dos raíces las podemos obtener con

$$P_{2,3} = -\frac{u+v}{2} - \frac{a}{3} \pm \frac{\sqrt{3}}{2}(u-v)i \quad (4.1.7)$$

con

$$u = \sqrt[3]{-q/2 + \sqrt{\Delta}}$$

y

$$v = \sqrt[3]{-q/2 - \sqrt{\Delta}}$$

Ahora que tenemos la raíz real P_1 de la ecuación cúbica podemos obtener las cuatro raíces Γ de la ecuación cuártica, simplemente haciendo $P = P_1$, tenemos todos los términos de las ecuaciones (4.1.3) y (4.1.4) determinados y entonces podemos resolver.

Ahora que se tienen las cuatro raíces de la ecuación (4.1.2) es importante determinar cual de las cuatro es la raíz física. Para determinar cual es la raíz física, se graficaron las cuatro Γ en función de la fracción de empaquetamiento η , para poder aplicar los criterios de elección de la raíz correcta. A continuación se presenta un ejemplo donde se puede apreciar el gráfico de las cuatro raíces, se grafica η de 0 a 0.6, que son los valores que puede tomar la fracción de empaquetamiento. Como

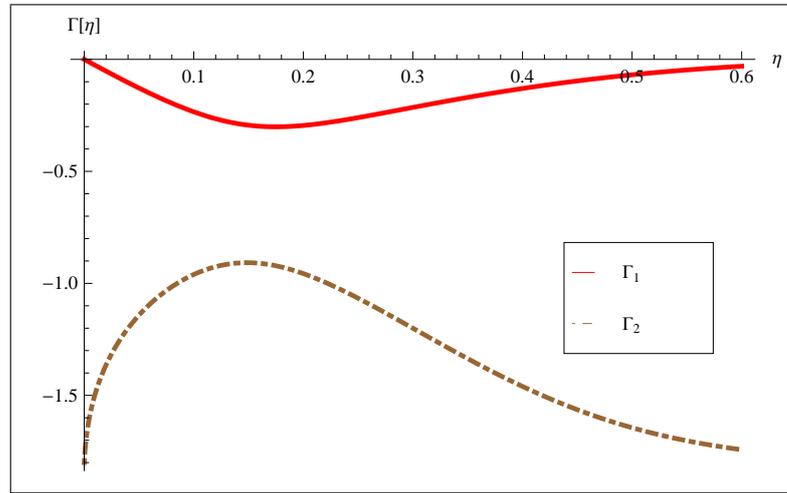


Figura 4.1: Gráfica de Γ en función de η , para $\epsilon/k_B T = 120(K)$ (Argón líquido), $T = 150K$ y $z = 1,8$

se puede observar en la figura 4.1, la gráfica muestra que sólo tenemos dos raíces reales para η entre 0 y 0,6. Uno de los criterios que se debe aplicar para la elección de la raíz física correcta es que se debe tomar la raíz más cercana a cero para garantizar la condición de estabilidad, por lo tanto, para la elección de la raíz física correcta sólo podemos elegir entre una de estas dos raíces Γ_1 y Γ_2 . Todo los puntos que estén por debajo de la línea donde el discriminante de la ecuación cuártica sea cero, no son raíces físicas de la ecuación, en este caso Γ_2 . También debemos considerar las curvas que estén por encima de la curva que nos indique una transición de fase, que son los puntos en donde la compresibilidad se hace infinita, por lo tanto se puede decidir que la raíz física correcta es la raíz Γ_1 .

Los parámetros usados corresponden con los que caracterizan un gas de Ar, ver referencia [1]. Estos parámetros fueron obtenidos por Henderson *et al.* [19]

A continuación se presenta una comparación de los distintos métodos analizados en esta tesis para hallar el parámetro de escalamiento Γ , con el fin de demostrar que los distintos métodos son útiles debido a que los tres presentan resultados similares y que el método exacto brinda muy buenos resultados al elegir la raíz física correcta. Sin embargo, debe mencionarse que la coincidencia queda limitada a cierto rango de temperaturas, ya que a temperaturas muy bajas

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.1. MÉTODO EXACTO

las raíces difieren de forma notable y por tanto se predice un comportamiento físico diferente dependiendo del método utilizado.

En la figura 4.2 se muestra el parámetro de escalamiento Γ hallado mediante los métodos perturbativo, iterativo y por el método exacto o directo para Argón líquido ($\epsilon/k_B = 120/K$)

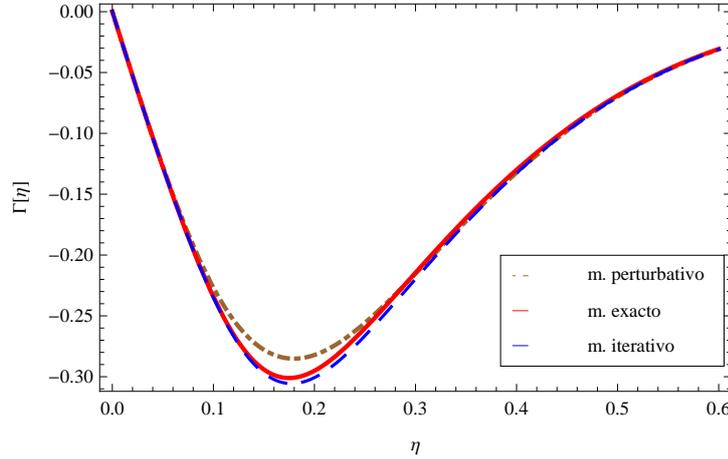


Figura 4.2: Parámetro Γ como función de la fracción de empaquetamiento η , para $T = 150K$, $z = 1,8$

Ahora que se conoce el parámetro Γ se puede determinar la termodinámica para un fluido simétrico en diámetro y en la interacción, porque está completamente determinada por Γ . En las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran gráficas de la energía interna de exceso en función de x . Los gráficos de la energía de exceso fueron obtenidos mediante la ecuación (3.2.27), se usaron los valores para Γ obtenidos por los métodos perturbativo (ec. (3.2.8)), iterativo (ec. (3.3.1)) y exacto (ec. (4.1.3))

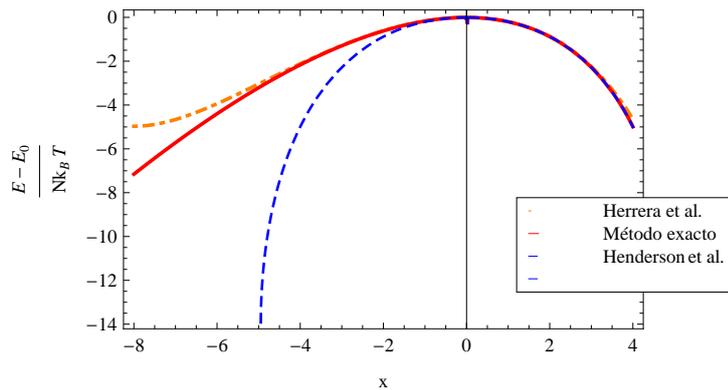


Figura 4.3: Energía de exceso en función de x , para $\eta = 0,25$ $\lambda = 1$ y $\delta = 0,3$

En las figuras 4.6 y 4.7 se muestran las gráficas de la ecuación de estado obtenida por Herrera *et al.* para la presión, ec. (3.2.28), se grafica la ecuación con los resultados obtenidos para encontrar Γ con los tres métodos.

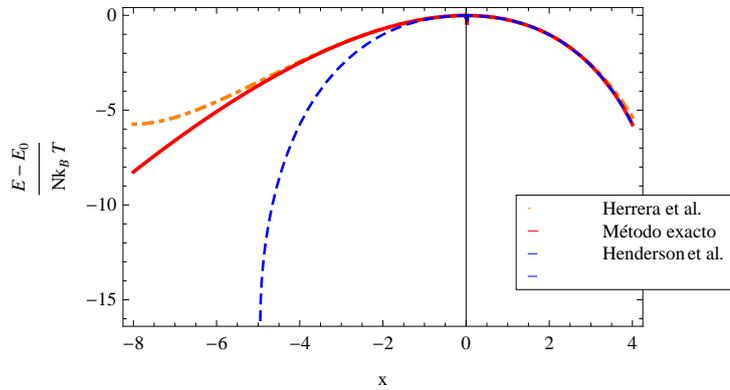


Figura 4.4: Energía interna de exceso en función de x , para $\eta = 0,25$, $\lambda = 1$ y $\delta = 0,5$

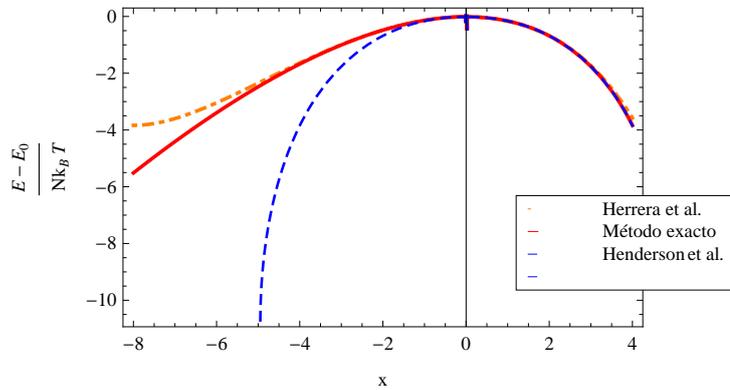


Figura 4.5: Energía de exceso en función de x , para $\eta = 0,25$, $\lambda = 0,5$ y $\delta = 0,5$

4.2. Soluciones electrolíticas

Una solución es una mezcla homogénea de especies químicas dispersa en una escala molecular y que constituye una sola fase termodinámica [21]. La parte más abundante se llama solvente y soluto a la que está presente en la solución en menor cantidad. Las sustancias llamadas electrolitos son sustancias que al disolverse en ciertos solventes se disocian en iones, parcial o totalmente. A aquellos que se disocian en una gran proporción se les conoce como electrolitos fuertes. A una solución en la que se ha disuelto un electrolito se le llama solución iónica.

Nuestro sistema de interés es el de soluciones de electrolitos fuertes. En las soluciones iónicas debe considerarse la interacción de partículas cargadas, esta interacción se da mediante un potencial tipo Coulomb. Por simplicidad, se representan los iones como esferas duras de diámetro σ con la carga del ión localizada en el centro de la esfera. Para fines prácticos el solvente puede considerarse un medio continuo de constante dieléctrica uniforme ϵ , también se asume que los iones son de un material con la misma constante dieléctrica que el solvente. Este es un modelo común usado para representar soluciones de electrolitos fuertes y es conocido como el *modelo primitivo* de soluciones electrolíticas. Este modelo primitivo sugiere tratar la solución como un gas mezcla de esferas duras con carga negativa y positiva contenidas en un volumen V y cierta temperatura T , en el que la primera desviación de un caso ideal sería considerar el segundo coeficiente del virial, que como

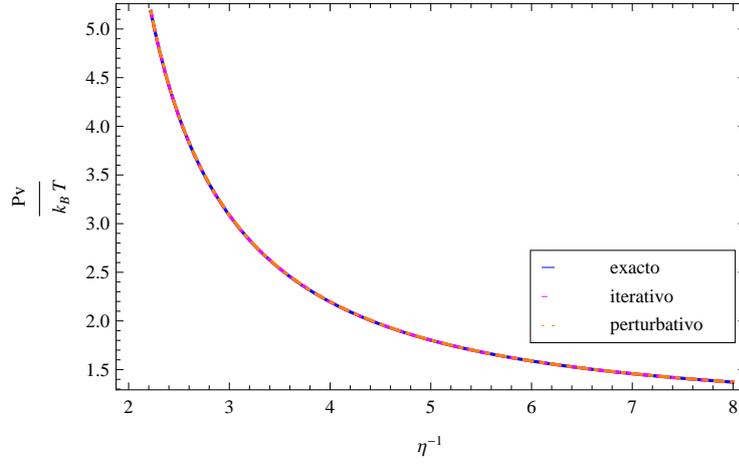


Figura 4.6: Presión en función de η^{-1} para $z = 10$ y $T = 42K$

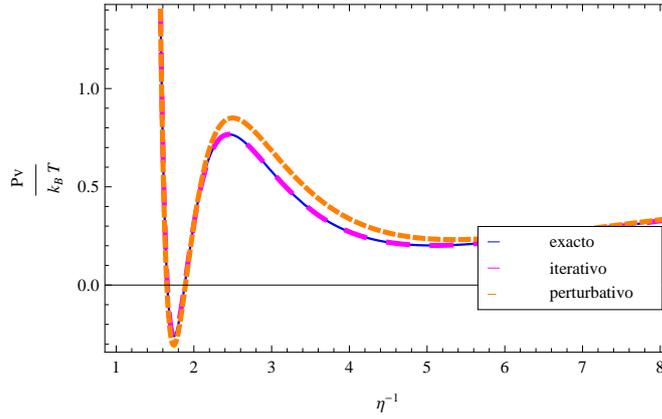


Figura 4.7: Presión en función de η^{-1} para $z = 10$ y $T = 20K$

habíamos visto para sistemas de dos componentes es

$$\frac{p}{k_B T} = \rho_1 + \rho_2 + B_{11}(T)\rho_{12} + B_{12}(T)\rho_1\rho_2 + B_{22}(T)\rho_2^2 + \dots \quad (4.2.1)$$

donde en el límite termodinámico (N y $V \rightarrow \infty$, con N/V fijo)

$$B_{12}(T) = -4\pi \int_0^\infty \left[e^{-\beta u_{12}(r)} - 1 \right] r^2 dr \quad (4.2.2)$$

para el modelo primitivo de una solución iónica $u_{12}(r)$ es

$$u_{12}(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \frac{(\sigma_+ + \sigma_-)}{2} \\ \frac{q_+ q_-}{\epsilon r} & \text{si } r > \frac{(\sigma_+ + \sigma_-)}{2} \end{cases} \quad (4.2.3)$$

donde q_+ y q_- son las cargas de los iones positivos y negativos, respectivamente. Si sustituimos esto en la ecuación (4.2.2) se encuentra que la integral diverge, físicamente esta divergencia es debido al hecho que el potencial de Coulomb es de largo alcance y la interacción de dos partículas contenida en el segundo coeficiente del virial nos da una contribución infinita. Por lo tanto, el largo alcance

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.2. SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

del potencial de Coulomb requiere un trato especial.

Se considera primero la energía libre electrostática de Helmholtz del modelo primitivo de N_1 aniones y N_2 cationes con $N_1 = N_2$

$$A^{el} = A - A^0 \quad (4.2.4)$$

y por definición se tiene que

$$A = -k_B T \ln Q \quad (4.2.5)$$

con Q la función de partición del sistema total

$$Q = \frac{1}{N_1! N_2! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H} dr_1 \dots dr_N dP_r \dots dP_N \quad (4.2.6)$$

A^0 es la energía libre del sistema de esferas duras. El Hamiltoniano del sistema es:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{q_i q_j}{\epsilon |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u^{ed}(r_{ij}) \quad i \neq j \quad (4.2.7)$$

donde u^{ed} es el potencial de esfera dura. La parte electrostática de la energía puede ser escrita como

$$U_N^{el} = \frac{1}{2} \sum_j q_j \psi_j(\vec{r}_j) \quad (4.2.8)$$

Interesa sobre todo saber el promedio estadístico del potencial $\psi_j(r_j)$, es decir

$$\langle \psi(r_j) \rangle = \frac{\int \dots \int \psi_j(r_j) e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta U_N} dr_1 \dots dr_N} \quad (4.2.9)$$

de (4.2.4) se puede ver que el valor medio del potencial puede escribirse en la siguiente forma

$$\langle \psi_j \rangle = \left(\frac{\partial A}{\partial q_j} \right)_{V,T} \quad \text{con } j = 1, 2, \dots, N \quad (4.2.10)$$

la diferencial total de A , a V y T constantes es

$$dA = \sum_{j=1}^N \langle \psi_j \rangle dq_j \quad (4.2.11)$$

Se acostumbra introducir el parámetro de acoplamiento de carga λ de la siguiente manera $q_j = (z_j e) \lambda$ con $0 \leq \lambda \leq 1$. Así, usando esto en la ecuación (4.2.11) e integrando se obtiene

$$A - A^0 = \sum_j (z_j e) \int_0^1 \langle \psi_j(\lambda) \rangle d\lambda \quad (4.2.12)$$

Puede verse entonces que uno de los problemas centrales es obtener $\langle \psi_j(\lambda) \rangle$ que es el potencial promedio que actúa sobre el ión j cuando todos los demás iones tienen una carga $q_i = (z_i e) \lambda$. Esto es porque si conocemos $\langle \psi_j(\lambda) \rangle$ conocemos entonces de la ecuación (4.2.4) la termodinámica del sistema.

4.2.1. La teoría de Debye-Huckel (DH)

La teoría de Debye-Huckel proporciona un método muy elegante para calcular $\langle \psi_j(\lambda) \rangle$. Primero se calcula el promedio del potencial electrostático tomando fija a la partícula 1 en \vec{r}_1 y utilizando la ecuación de Poisson, se relaciona con una densidad de carga

$$\nabla^2(\langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle \quad (4.2.13)$$

donde $\langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle$ es la densidad de carga en el punto \vec{r} dado que el ión 1 está en \vec{r}_1 y todos los demás iones han sido promediados canónicamente en todo el volumen. Para calcular el potencial promedio notemos que la cantidad

$$\langle \psi_1(r) \rangle = \langle \psi(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle - \frac{q_1}{\epsilon|\vec{r} - \vec{r}_1|} \quad (4.2.14)$$

es el potencial electrostático promedio en \vec{r} debido a todas las partículas excepto a la partícula 1 que está fija en \vec{r}_1 . Entonces, si evaluamos esto en \vec{r}_1 tendremos el potencial promedio que buscamos. Éste puede ser determinado resolviendo la ecuación (4.2.13) si la densidad de carga es conocida. La densidad de carga puede ser escrita de manera exacta en la siguiente forma

$$\langle \rho(\vec{r}, \vec{r}_1) \rangle = \sum_{s=1}^2 C_s q_s g_{1s}(\vec{r}, \vec{r}_1) + q_1 \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \quad (4.2.15)$$

donde C_s es la concentración y g_{js} representa la probabilidad de que tengamos un ión del tipo s en \vec{r} dado que un ión del tipo j está en el origen. A esta función la llamaremos función de distribución radial interiónica, ya que se puede ver que coincide con la función de distribución radial definida en la teoría de líquidos.

La primera aproximación en la teoría de D. H. consiste en dar una expresión para la probabilidad $g_{ij}(r)$ suponiéndola simplemente como un factor de Boltzmann de la forma

$$g_{js}(r) = \begin{cases} e^{-\beta q_s \langle \psi_j(r) \rangle} & \text{si } r > R \\ 0 & \text{si } r < R \end{cases} \quad (4.2.16)$$

Resultando así la ecuación de Poisson-Boltzmann

$$\nabla^2 \phi_1(r) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \sum_{s=1}^2 C_s q_s e^{-\beta q_s \phi_1(r)} \quad r > R \quad (4.2.17)$$

donde $\phi_1 = \langle \psi(r) \rangle$.

La segunda aproximación de D. H. se hace para linealizar la ecuación de Poisson-Boltzmann (PB) expandiendo la exponencial y quedándose con el término de primer orden. El término de orden cero es nulo debido a que el sistema es eléctricamente neutro. Así la ecuación PB (4.2.17) queda

$$\nabla^2 \phi_1(r) = K^2 \phi_1(r) \quad r > R \quad (4.2.18)$$

con

$$K^2 = \frac{4\pi}{\epsilon} \beta \sum_s C_s q_s^2 \quad (4.2.19)$$

que es una ecuación lineal fácil de resolver. Suponiendo las condiciones de frontera: $\phi_1(r)$ se anula en el infinito y que la función y sus derivadas son continuas en $r = R$, se encuentra que la solución es

$$\phi_1(r) = \begin{cases} \frac{q_1}{r} - \frac{q_1 K}{\epsilon(1+KR)} & \text{si } 0 < r < R \\ \frac{q_1 e^{-K(r-R)}}{\epsilon(1+KR)r} & \text{si } r > R \end{cases} \quad (4.2.20)$$

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.3. ECUACIÓN ANALÍTICA DE ESTADO PARA UN GAS DE ESFERAS DURAS TIPO
YUKAWA; MEZCLA ELECTRONEUTRA

Usando la ecuación (4.2.13) se obtiene finalmente

$$\langle \psi_j \rangle = -\frac{q_j K}{\varepsilon(1 + KR)} \quad (4.2.21)$$

Este es el potencial promedio que actúa sobre el j -ésimo ión fijo en el origen y es debido a todos los demás iones de la solución. Usando la ecuación (4.2.21) se puede escribir las propiedades termodinámicas en términos de K , se puede consultar nuestra referencia [1] para mayor detalle. Sin embargo, la propuesta de DH está limitada a muy bajas concentraciones y se deben usar otros métodos más avanzados para tener una mejor aproximación teórica que reproduzca los resultados experimentales.

4.3. Ecuación analítica de estado para un gas de esferas duras tipo Yukawa; mezcla electroneutra

Se le ha dado especial interés a modelos de esferas duras que interactúan mediante colas tipo Yukawa, sean atractivas o repulsivas. Para una mezcla de esferas duras de igual diámetro σ , la interacción entre partículas de especies i y j se puede expresar como

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon_{ij} \frac{e^{-z(r-\sigma)/\sigma}}{r/\sigma} & \text{si } r \geq \sigma \end{cases} \quad (4.3.1)$$

En este caso se analiza una mezcla electroneutra, que es el modelo que representa satisfactoriamente a los electrolitos, satisface la relación

$$\sum_j c_j z_j = 0 \quad (4.3.2)$$

donde c_j representa la fracción molar de los componentes y z_j sus valencias. Para una mezcla electroneutra de partículas que interactúan con un potencial tipo Yukawa, la ecuación (4.1.1) de Ginoza se puede escribir [20]

$$\Gamma(\Gamma + z)(\phi_0 \Gamma + 1)^2 = -xw \quad (4.3.3)$$

donde el parámetro x se relaciona con la temperatura y las valencias mediante

$$x = \frac{\beta \varepsilon_{ij}}{z_i z_j} \quad (4.3.4)$$

Donde $\beta = 1/k_B T$. Los factores ϕ_0 y w en la ecuación (4.3.3) están definidos por

$$\phi_0 = \frac{1 - e^{-z}}{z}, \quad (4.3.5)$$

y

$$w = 6\eta\lambda, \quad (4.3.6)$$

donde

$$\lambda = \sum_j^n c_j z_j^2, \quad (4.3.7)$$

y η es la fracción de empaquetamiento.

Siguiendo el análisis de Henderson *et al.* el parámetro Γ puede expandirse en potencias de x de la siguiente manera

$$\Gamma = \sum_n \Gamma_n x^n \quad (4.3.8)$$

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.3. ECUACIÓN ANALÍTICA DE ESTADO PARA UN GAS DE ESFERAS DURAS TIPO
YUKAWA; MEZCLA ELECTRONEUTRA

Sustituyendo estas series en la ecuación (4.3.3) los coeficientes Γ_j se encuentran de la misma manera que para la ecuación de Ginoza de un fluido tipo Yukawa de un solo componente. Para los coeficientes Γ_0 hasta Γ_5 se obtiene lo siguiente

$$\Gamma_0 = 0; \quad (4.3.9)$$

$$\Gamma_1 = -\frac{w}{z} \quad (4.3.10)$$

$$\Gamma_2 = -\frac{w^2}{z^3}(1 + 2z\phi_0) \quad (4.3.11)$$

$$\Gamma_3 = -\frac{w^3}{z^5}(2 + 6z\phi_0 + 7z^2\phi_0^2) \quad (4.3.12)$$

$$\Gamma_4 = -\frac{w^4}{z^7}(5 + 20z\phi_0 + 36z^2\phi_0^2 + 30z^3\phi_0^3) \quad (4.3.13)$$

y

$$\Gamma_5 = -\frac{w^5}{z^9}(14 + 70z\phi_0 + 165z^2\phi_0^2 + 220\phi_0^3z^3 + 143\phi_0^4z^4) \quad (4.3.14)$$

La energía interna de exceso se puede expresar en términos de Γ como

$$\frac{E - E_0}{Nk_B T} = \frac{\Gamma}{1 + \phi_0 \Gamma} \lambda x \quad (4.3.15)$$

donde E_0 denota la energía interna del sistema de esferas duras. Similarmente, expandiendo la energía interna de exceso en potencias de x se obtiene

$$\frac{(E - E_0)}{Nk_B T} = \lambda x \sum_j e_j x^j \quad (4.3.16)$$

los coeficientes e_j pueden obtenerse [20] y son los siguientes

$$e_0 = 0 \quad (4.3.17)$$

$$e_1 = -\frac{w}{z} \quad (4.3.18)$$

$$e_2 = -\frac{w^2}{z^3}(1 + 3z\phi_0) \quad (4.3.19)$$

$$e_3 = -\frac{2w^3}{z^5}(1 + 4z\phi_0 + 6z^2\phi_0^2) \quad (4.3.20)$$

$$e_4 = -\frac{5w^4}{z^7}(1 + 5z\phi_0 + 11z^2\phi_0^2 + 11z^3\phi_0^3) \quad (4.3.21)$$

$$e_5 = -\frac{w^5}{z^9}(14 + 84z\phi_0 + 234z^2\phi_0^2 + 364z^3\phi_0^3 + 273z^4\phi_0^4) \quad (4.3.22)$$

Conociendo estos coeficientes se puede obtener la energía libre de Helmholtz de exceso y la presión, de la siguiente manera [20]

$$\frac{A - A_0}{Nk_B T} = \lambda x \sum_j e_j \frac{x^j}{j+1} \quad (4.3.23)$$

y

$$\frac{p - p_0}{\rho k_B T} = \lambda x \sum_j \rho \frac{\partial e_j}{\partial \rho} \frac{x^j}{j+1} \quad (4.3.24)$$

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.3. ECUACIÓN ANALÍTICA DE ESTADO PARA UN GAS DE ESFERAS DURAS TIPO
YUKAWA; MEZCLA ELECTRONEUTRA

Ecuación de estado analítica EOS

Siguiendo el procedimiento usado por Duh y Mier y Terán [20] para el caso de un componente de Yukawa, se puede obtener una aproximación analítica explícita para el caso de una mezcla electroneutra. La energía libre de Helmholtz puede expresarse de la siguiente forma simple:

$$\frac{A - A_0}{Nk_B T} = -\frac{z^3}{6\eta} \left[F(\chi) - F(Y) - (\chi - Y) \frac{dF(Y)}{dY} \right] \quad (4.3.25)$$

en donde

$$\chi = \frac{(1 + z\phi_0)w}{z^2} x \quad (4.3.26)$$

y

$$Y = \frac{\phi_0 w}{z} x \quad (4.3.27)$$

Por conveniencia se define la función $F(u)$ de una variable arbitraria u como

$$F(u) = -\frac{1}{4} \ln(1 - 2u) - 2 \ln(1 - u) - \frac{3}{2}u - \frac{1}{1 - u} + 1 \quad (4.3.28)$$

La energía interna de exceso, el potencial químico y la presión pueden quedar en términos de $F(u)$ y sus derivadas

$$\frac{E - E_0}{Nk_B T} = -\frac{z^3}{6\eta} \left[\chi \left(\frac{dF(\chi)}{d\chi} - \frac{dF(Y)}{dY} \right) - \frac{Y^2}{z\phi_0} \frac{d^2 F(Y)}{dY^2} \right] \quad (4.3.29)$$

$$\frac{\mu_i - \mu_{0i}}{k_B T} = -\frac{z_i^2 z^3}{6\eta\lambda} \left[\chi \left(\frac{dF(\chi)}{d\chi} - \frac{dF(Y)}{dY} \right) - Y(\chi - Y) \frac{d^2 F(Y)}{dY^2} \right] \quad (4.3.30)$$

y

$$\frac{p - p_0}{\rho k_B T} = \frac{z^3}{6\eta} \left[F(\chi) - F(Y) - (\chi - Y) \frac{dF(Y)}{dY} \right] - \frac{z^3}{6} \left\{ \frac{\partial \chi}{\partial \eta} \left[\frac{dF(\chi)}{d\chi} - \frac{dF(Y)}{dY} \right] - \frac{\partial Y}{\partial \eta} (\chi - Y) \frac{d^2 F(Y)}{dY^2} \right\} \quad (4.3.31)$$

Las propiedades de un sistema de esferas duras pueden calcularse usando la fórmula de Carnahan y Starling (CS) [20]. La CS energía libre de Helmholtz y la presión pueden escribirse como

$$\frac{A_0}{Nk_B T} = 3 \ln \Lambda - 1 + \ln \rho + \eta \frac{4 - 3\eta}{(1 - \eta)^2} \quad (4.3.32)$$

y

$$\frac{p_0}{\rho k_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (4.3.33)$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de de Broglie.

La figura 4.8 es una gráfica de la energía interna de exceso contra x para el caso binario simétrico 1 : 1 ($z_1 = 1, z_2 = -1$), con $z = 6$ y una densidad total $\eta = 0,25$. Este es un sistema equimolar ($c_1 = c_2 = 0,5$) donde $\eta_1 = \eta_2 = \eta/2$. La figura 4.8 muestra resultados de la MSA, las líneas punteadas son resultados de las series de la ecuación (4.3.16), truncadas hasta la segunda, cuarta y sexta potencia de x , respectivamente; la línea discontinua es el resultado de la EOS que es la ecuación (4.3.29), la línea continua delgada es la ecuación (4.3.15) resulta con el método de iteraciones propuesto por Herrera *et al.*, finalmente la línea continua gruesa es la ecuación (4.3.15) resulta mediante el método exacto. Como puede verse, los valores de convergencia de las series de la MSA no son uniformes dentro del intervalo mostrado en la gráfica. Las series convergen monótonamente a la energía MSA para $x \geq 0$. Sin embargo para $x < 0$ la convergencia de las series es oscilatoria y muy lenta. Se necesitarían mas términos de las series para tener una mejor representación de la energía interna para $x < 0$ y $z = 6$. Se obtiene un comportamiento similar para otros valores de z . En la misma figura se muestran resultados obtenidos mediante la

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.4. COMPARACIÓN CON RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACIÓN
USANDO MÉTODO MONTE CARLO

aproximación dada por la ecuación (4.3.29) etiquetada con EOS. La aproximación dada por esta fórmula es cercana a la MSA. Las series truncadas hasta el sexto orden, TS_6 , es casi tan buena como EOS para $x \geq 0$.

La interacciones entre partículas de Yukawa en una mezcla pueden ser atractivas o repulsivas dependiendo del signo del parámetro x .

De acuerdo con la ecuación (4.3.1), para $x < 0$ las colas de Yukawa son repulsivas entre partículas de la misma especie, mientras que son atractivas entre partículas de diferente especie ($\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = -\varepsilon_{12} < 0$). Resultados para el factor de compresibilidad $Z = p/\rho k_B T$ como función de la fracción de empaquetamiento η se muestran en las figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13, donde se presentan varias isothermas de un sistema binario 1 : 1 con $z = 8$. En la figuras las curvas continuas son las encontradas al resolver el factor de compresibilidad por el método exacto usando la aproximación MSA y la ecuación (3.2.28), las curvas discontinuas son resultados de la EOS que es la ecuación (4.3.31). La curva $x = 0$ corresponde al sistema de esferas duras, las otras curvas son para $x = -2, -4, -6, -8$ respectivamente.

4.4. Comparación con resultados obtenidos mediante simulación usando método Monte Carlo

A continuación se presentan los resultados que obtuvimos para el factor de compresibilidad Z , usando la MSA resuelta por el método exacto, comparados con resultados ya existentes que se obtuvieron mediante simulaciones de Monte Carlo [22], figuras (4.14) y (4.15).

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.4. COMPARACIÓN CON RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACIÓN
USANDO MÉTODO MONTE CARLO

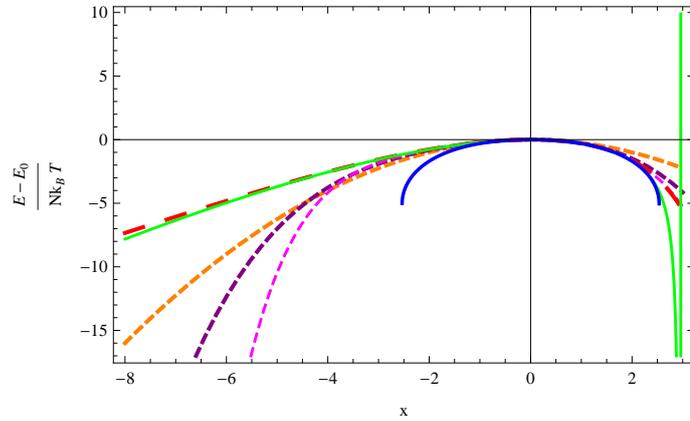


Figura 4.8: Energía interna de exceso como función de x con $\eta = 0,25$, para un sistema simétrico 1 : 1 con $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = -\varepsilon_{12}$, $c_1 = c_2 = 0,5$ y $z = 6$. Se muestra con líneas punteadas la energía de exceso obtenida mediante el método de perturbaciones con 2, 4 y 6 términos, con una línea sólida delgada la obtenida por el método propuesto por Herrera *et al.*, con una línea discontinua la obtenida mediante la EOS y con una línea sólida gruesa la obtenida con el método exacto, para sistemas electroneutros

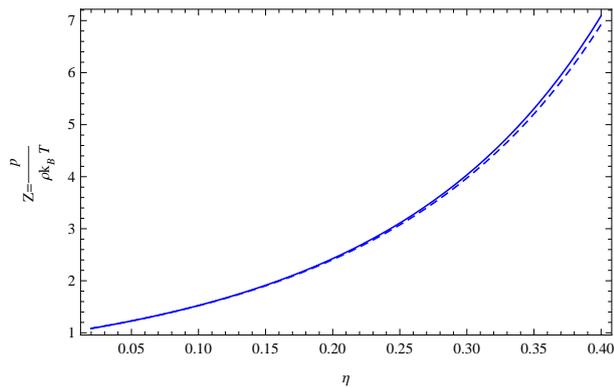


Figura 4.9: Factor de compresibilidad $Z = p/\rho k_B T$ en función de η para una mezcla electroneutra simétrica con $z = 8$ y $x = -2$. Se grafica la MSA resuelta con el método exacto y la EOS. La MSA se presenta con una línea continua y la EOS con una línea punteada

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.4. COMPARACIÓN CON RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACIÓN
USANDO MÉTODO MONTE CARLO

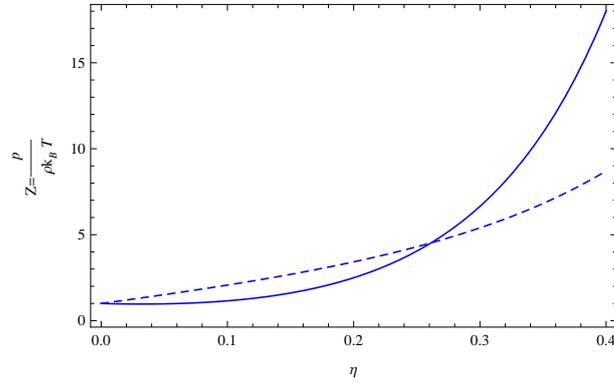


Figura 4.10: Factor de compresibilidad $Z = p/\rho k_B T$ en función de η para una mezcla electroneutra simétrica con $z = 8$ y $x = -4$. Se grafica la MSA resuelta con el método exacto y la EOS. La MSA se presenta con una línea continua y la EOS con una línea punteada

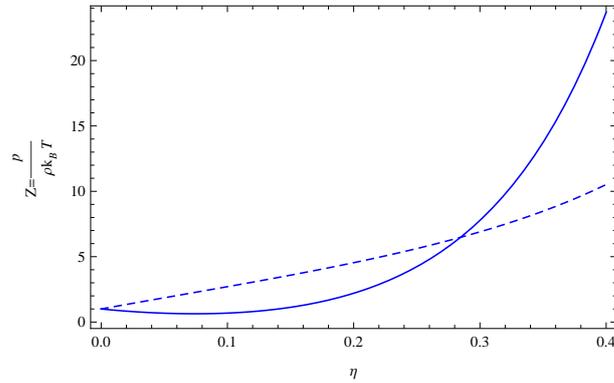


Figura 4.11: Factor de compresibilidad $Z = p/\rho k_B T$ en función de η para una mezcla electroneutra simétrica con $z = 8$ y $x = -6$. Se grafica la MSA resuelta con el método exacto y la EOS. La MSA se presenta con una línea continua y la EOS con una línea punteada

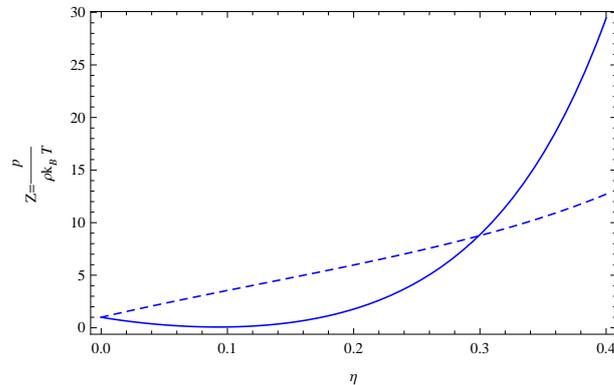


Figura 4.12: Factor de compresibilidad $Z = p/\rho k_B T$ en función de η para una mezcla electroneutra simétrica con $z = 8$ y $x = -8$. Se grafica la MSA resuelta con el método exacto y la EOS. La MSA se presenta con una línea continua y la EOS con una línea punteada

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.4. COMPARACIÓN CON RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACIÓN
USANDO MÉTODO MONTE CARLO

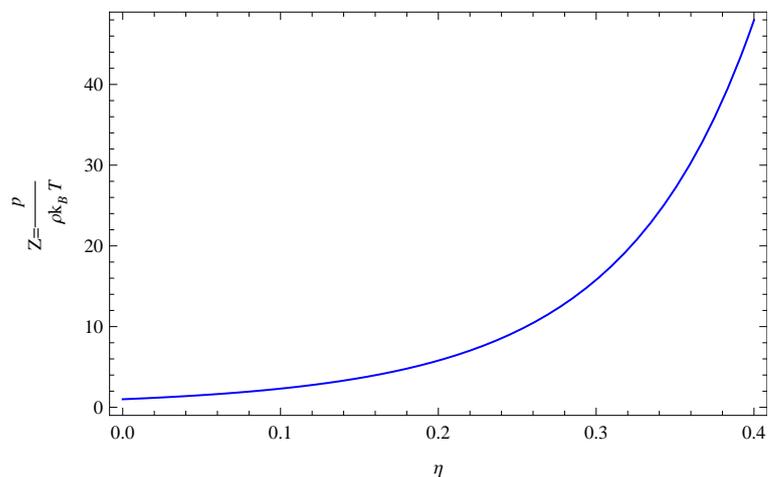


Figura 4.13: Factor de compresibilidad $Z = p/\rho k_B T$ en función de η para una mezcla electroneutra simétrica con $z = 8$ y $x = 0$. Esta gráfica representa el sistema de esferas duras al cual los dos métodos convergen cuando se trata de $x = 0$

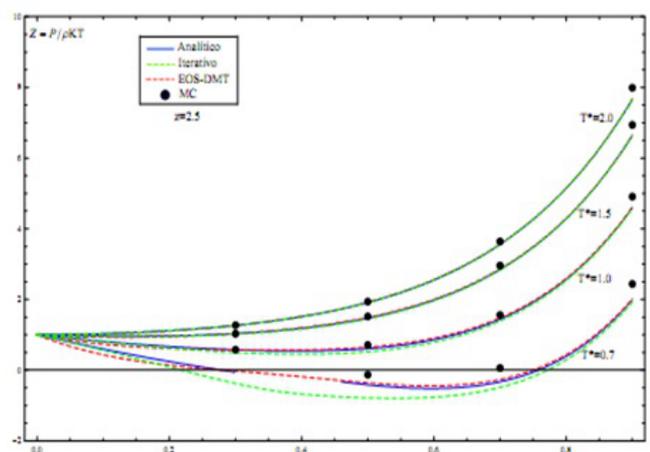


Figura 4.14: Factor de compresibilidad $Z = p/\rho k_B T$ en función de ρ^* con $z = 2,5$. Los puntos son resultado de las simulaciones de Monte Carlo [22]

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.4. COMPARACIÓN CON RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACIÓN
USANDO MÉTODO MONTE CARLO

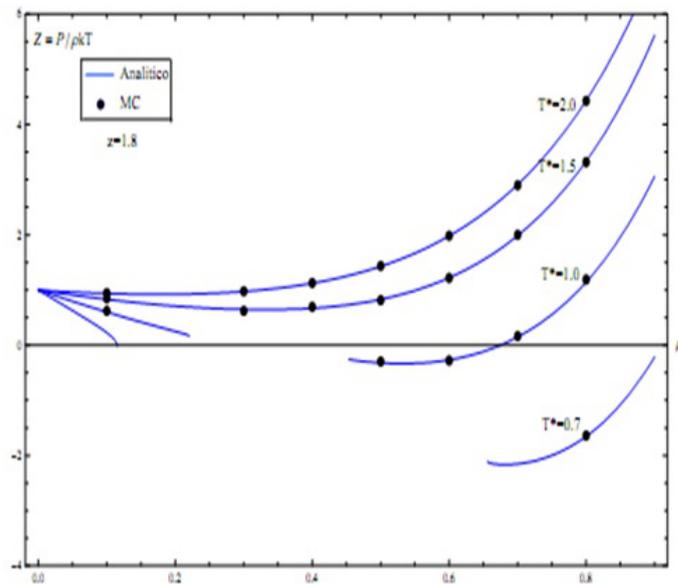


Figura 4.15: Factor de compresibilidad $Z = p/\rho k_B T$ en función de ρ^* con $z = 1,8$. Los puntos son resultado de las simulaciones de Monte Carlo [22] y las líneas el resultado obtenido de manera exacta

Conclusiones

Con la mecánica estadística se describió el comportamiento de gases no ideales. Se encontró que las propiedades termodinámicas de estos sistemas quedan en términos del parámetro de acoplamiento Γ , que es un resultado obtenido por Ginoza al resolver la ecuación de OZ.

Se resolvió la ecuación cuártica para Γ por el método exacto, y se compararon los resultados obtenidos con los resultados ya existentes.

Resolver la ecuación de Ginoza para Γ mediante un método exacto proporciona resultados más reales porque se resuelve directamente la ecuación que se plantea usando la aproximación MSA, como se pudo ver. Si se resuelve la ecuación por otros métodos como el método de perturbaciones o el método en el que se encuentra Γ haciendo iteraciones, hay un valor para el que el resultado empieza a diverger y ya no se puede tomar este resultado como el resultado correcto, el método exacto proporciona resultados más directos pues no se hace aproximaciones de aproximaciones, solo se utiliza la aproximación esférica media, de esta manera podemos ver que el método exacto brinda buenos resultados.

Comparando los valores para Γ graficados en función de la fracción de empaquetamiento η , figura 4.2, y obtenidos por los tres métodos presentados, se puede ver que se obtienen valores muy similares, pero hay un intervalo desde 0,1 hasta 0,3 para η donde los valores para Γ si son distintos dependiendo del método usado, donde el método exacto y el iterativo son más cercanos, no así el perturbativo.

Al comparar la termodinámica obtenida se puede ver que para los distintos valores de δ y para valores positivos de x los tres métodos dan buenos resultados, se puede ver en las figuras 4.3, 4.4 y 4.5, pero para valores negativos las series divergen a partir de $x = -2$. Para la presión en función de η^{-1} , figura 4.6, se obtienen buenos resultados para $z = 10$ y para temperaturas arriba de $40K$ a medida que la temperatura desciende por debajo de $40K$ las gráficas para la presión empiezan a diverger, figura 4.7 el método exacto e iterativo dan resultados muy similares, el método perturbativo se aleja un poco de los otros dos.

Una aplicación de las ecuaciones de estado para gases de esferas duras mas un término de Yukawa es el caso de soluciones electrolíticas, donde se considera un fluido con cargas positivas y negativas, pero neutro en su totalidad. Se estudió la ecuación analítica de estado y se encontró la termodinámica usando esta ecuación y después se comparó con la termodinámica para electrólitos obtenida con el método exacto usando la MSA. Como puede verse, la EOS da una buena representación de la ecuación de estado para ese valor de z . La concordancia entre la EOS y la MSA mejora gradualmente cuando el rango de interacción se disminuye, figura 4.8, es decir, cuando z aumenta. Para $z > 8$, EOS da una excelente aproximación a las propiedades termodinámicas de la MSA. Se presenta una comparación para el factor de compresibilidad obtenido con la EOS y el método exacto usando la MSA para distintos valores de x en las figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12.

Ecuaciones analíticas explícitas para las propiedades termodinámicas de una mezcla electroneutra de esferas duras tipo Yukawa fueron presentadas. Usando una expansión inversa de la temperatura, el método de iteraciones y el método exacto, se obtuvo una aproximación para la energía interna. Para $x < 0$ la expansión en serie hasta el sexto orden es insatisfactoria porque presenta una convergencia muy lenta y oscilatoria. Los valores negativos de x corresponden a un sistema físico interesante donde partículas de igual tamaño de una misma especie se repelen unas a otras

CAPÍTULO 4. MÉTODO EXACTO Y SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS
4.4. COMPARACIÓN CON RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE SIMULACIÓN
USANDO MÉTODO MONTE CARLO

mediante colas de Yukawa, mientras que partículas de diferente tipo se atraen unas a otras con la misma dependencia matemática.

El trabajo realizado en esta tesis permitió analizar y estudiar como se construyen las ecuaciones de estado para gases no ideales, además la manera en que se incluyen con expresiones matemáticas las interacciones entre las partículas para describir el comportamiento de un gas, partiendo del concepto teórico de funciones de distribución. Se analizaron las soluciones a estas ecuaciones de estado y se pudo ver como se puede encontrar la termodinámica de estos sistemas y escribirla en función de parámetros que describen al sistema. Al estudiar las distintas soluciones existentes, se puede ver la dificultad y las limitantes de los diferentes métodos, así como las ventajas de usar un método que dé un resultado exacto. Se pudo observar como los resultados obtenidos sólo son válidos para ciertos rangos dependiendo del método usado y que para los tres métodos estudiados hay valores donde convergen y dan el mismo resultado, pero para ciertos valores los resultados ya no son similares y debe considerarse entonces cual es el más óptimo para usarse.

Bibliografía

- [1] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York (1976)
- [2] J. P. Hansen and I. R. McDonald *The Theory of Simple Liquids*, Edit. Academic pres, London (1986)
- [3] W. Kauzmann *Teoría cinética de los gases (Propiedades térmicas de la materia, vol. I)*, Editorial Reverté, España, (1970)
- [4] Jacob Israelachvili *Intermolecular and surface forces*, Edit. Academic press, (1991)
- [5] J. A. Barker and Henderson, *Rev. Mod. Phys.***48**, 587 (1976)
- [6] P. T. Cummings, Thesis Ph Melbourne, Australia (1979); R. J. Baxter, *Aust. J. Phys.* **21**, 563 (1968) R. J. Baxter, *J. Chem. Phys.* **52**, 4559 (1970)
- [7] *Methods based on the Wiener-Hopf Technique for the solutions of partial differential equations*, Pergamon Press, (1958)
- [8] George Arfken *Mathematical methods for physicists*, Edit. Academic press, 3º edición (1985)
- [9] L. Blum, J. S. Hoye, *J. Stat. Phys.* **19**, 317 (1978)
- [10] M. Ginoza, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 95 (1986)
- [11] M. Ginoza, *Mol. Phys.* **71**, 145 (1990)
- [12] D. Henderson, L. Blum, J. P. Noworyta, *J. Chem. Phys.* **102** 4973-4975 (1995)
- [13] D. M. Duh, L. Mier y Teran, *Mol. Phys.* **90**, 373 (1997)
- [14] J. N. Herrera, L. Blum, E. García Llanos, *J. Chem. Phys.* **105**, 9288 (1996)
- [15] I. N. Bronshtein, K. A. Semendyayev *Manual de Matemáticas para ingenieros y estudiantes*, Editorial MIR, Moscú (1973)
- [16] J. O. Vázquez, J. N. Herrera, L. Blum, *Physica A* **325**, 319 (2003)
- [17] S. Baleon-Tochimani, J. N. Herrera, L. Blum, *Iterative method for study of thermodynamic behavior of hard sphere Yukawa Fluids*, *Physica A* **354**, 355-370, (2005)
- [18] J. Montes-Pérez A. Cruz-Vera, J. N. Herrera, *Interdiscip Sci Comput Life* **3**, 285 (2011)
- [19] D. Henderson, E. Waisman, J. L. Lebowitz, L. Blum, (1978), Equation of state on hard-core fluid at Yukawa tail, *Mol. Phys.* **35**, 241-255.
- [20] L. Mier y Terán, S. Quiñones-Cisneros, I. Núñez-Riboni y E. Lemus-Fuentes, *Mol. Phys.* **95**, 179 (1997)

- [21] Castelan, G. W. *Physical Chemistry*, Addison-Wesley, 1^o ed. (1963)
- [22] E. Garnett , L. Mier y Terán, F. Del Río *On the hard core Yukawa fluid of variable range: Monte Carlo simulations and test of the MSA equation of state*, (1999) *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 97:4, 597-601