Contexto

Las propiedades macroscópicas de los fluidos son consecuencia directa del comportamiento a nivel atómico molecular.

¿Por qué $c_V = 3R/2$ para Ar, pero $c_V = 5R/2$ para N_2?

La Mecánica Cuántica nos proporciona información a nivel atómico molecular.

La Termodinámica clásica nos permite hacer predicciones sobre sistemas macroscópicos a partir de pocas variables.

La Mecánica Estadística es el puente que nos permite conectar ambos niveles.

La ecuación del virial

La ecuación del virial fue propuesta por Kammerlingh Onnes,

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 + ...$$

En muchas aplicaciones, puede ser útil

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

El segundo coeficiente del virial contiene información sobre las interacciones entre dos partículas y podemos calcularla a partir del conocimiento del potencial de interacción de pares, $\phi(r, \theta, \zeta)$.

Cálculo del segundo coeficiente

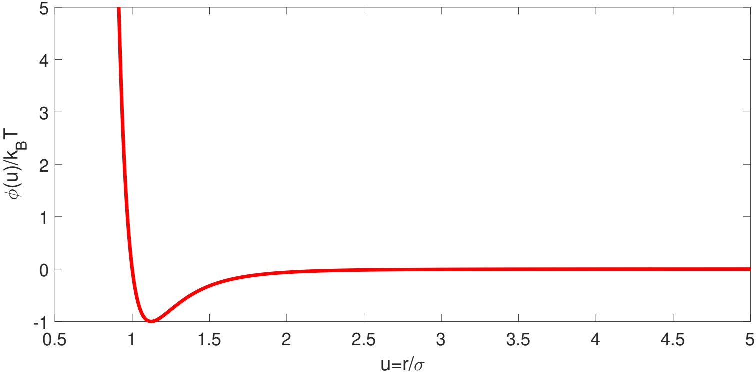
Se puede probar rigurosamente que

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^{\infty} \left(\exp\left(-\phi(r)/k_B T\right) - 1\right) r^2 dr$$

Ejemplos de potenciales de interacción:

- Esferas rígidas.
- Lennard-Jones.
- Buckingham.
- Van der Waals/Sutherland.
- Kihara

Potencial de Lennard-Jones

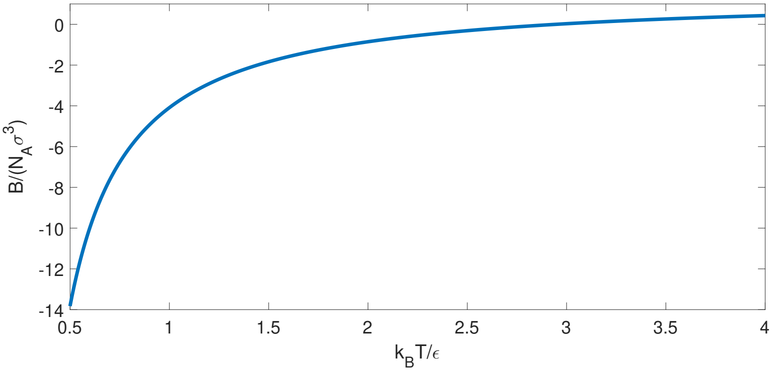


Potencial de Lennard-Jones

$$
\begin{aligned}
\phi(r) &= 4\varepsilon\left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right), \\
\phi^\star(u) &= \frac{\phi(r)}{\varepsilon} = 4\left(u^{12} - u^{6}\right), \\
\frac{B(T^\star)}{N_A\sigma^3} &= -2\pi\int_0^\infty \left(\exp(-\phi^\star(u)/T^\star) - 1\right) u^2 du, \\
Z &= 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \frac{B^\star P^s tar}{T^\star}, \\
T^\star &= \frac{k_B T}{\varepsilon}, \\
P^\star &= \frac{P N_A \sigma^3}{\varepsilon}.
\end{aligned}
$$

¿Qué está escondido acá?

Continuación



Otros potenciales

Esferas rígidas:

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \infty \qquad \text{si } r < \sigma, \\ &= 0 \qquad \text{si } r \geq \sigma, \end{aligned}$$

Pozo cuadrado:

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \infty \qquad \text{si } r < \sigma, \\ &= -\varepsilon \qquad \text{si } \sigma \leq r < \ell\sigma, \\ &= 0 \qquad \text{si } r \geq \ell\sigma, \end{aligned}$$

Van der Waals:

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \infty \qquad \text{si } r < \sigma, \\ &= -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \qquad \text{si } r \geq \sigma, \end{aligned}$$

Deducción de la Ec. de VdW

El segundo coeficiente con el potencial de Sutherland es,

$$B = -2\pi N_A \left(\int_0^\sigma -r^2 dr + \int_\sigma^\infty r^2 \left(\exp\left(\varepsilon\sigma^6 / r^6 k_B T \right) - 1 \right) dr \right).$$

Si $\varepsilon << k_B T$,

$$B = \frac{2}{3}\pi N_A \sigma^3 - 2\pi N_A \frac{\varepsilon}{k_B T}\sigma^3 \int_1^\infty u^{-4} du.$$

Así,

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

Como,

$$P = \rho RT + BRT\rho^2.$$

Suponiendo que $b\rho << 1$,

$$\left(P + a\rho^2 \right) \left(\rho^{-1} - b \right) = RT.$$

Otros potenciales

Buckingham o exp-6:

$$\phi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - 6/\gamma} \left(\frac{6}{\gamma} \exp\left(\gamma \left(1 - \frac{r}{\sigma} \right) \right) - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

Potencial de Kihara:

$$\begin{aligned} \phi(r) &= \infty \qquad \text{si } r < 2a, \\ &= 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right) \qquad \text{si } r \geq 2a, \end{aligned}$$

Ajuste de parámetros:

$$\min_{\omega \in \Omega} \sum_{k=1}^{N} \left(B^{exp}(T_k) - B^{cal}(T_k, \omega) \right)^2 .$$

Se pueden obtener tanto de mediciones de coeficientes como también de viscosidad (ver Bird)

Cálculo

1. Solución analítica (pozo cuadrado, esferas duras)

$$B_{ED} = \frac{2}{3}\pi N_A \sigma^3,$$
$$B_{PC} = \frac{2}{3}\pi N_A \sigma^3 \left(1 - \left(\ell^3 - 1\right)\left(\exp\left(\varepsilon/k_B T\right) - 1\right)\right).$$

2. Integración numérica (la mayoría)

$$\int_a^b f(x)dx \approx \sum_{k=1}^{N} \omega_k f(x_k).$$

Algunos métodos:

- Trapecios.
- Simpson.
- Cuadratura de Gauss.

Propiedades residuales

Previamente vimos que

$$\frac{g^R}{RT} = \int_0^P (Z-1)\,\frac{dP}{P}$$

Usando la ecuación del virial,

$$\frac{g^R}{RT} = \frac{BP}{RT} = f(T,P)$$

Luego,

$$\frac{h^R}{RT} = -T\left(\frac{dB}{dT}\frac{P}{RT} - \frac{BP}{RT^2}\right)$$

$$\frac{s^R}{R} = \frac{h^R}{RT} - \frac{g^R}{RT} = -\frac{dB}{dT}\frac{P}{R}$$

Propiedades residuales

$$\frac{u^R}{RT} = \frac{h^R}{RT} - \frac{Pv^R}{RT} = -\frac{dB}{dT}\frac{P}{R},$$

$$c_P^R = \left(\frac{\partial h^R}{\partial T}\right)_P$$

Las propiedades del fluido real se pueden calcular como,

$$h = h^{ig} + h^R,$$
$$s = s^{ig} + s^R,$$
$$g = g^{ig} + g^R,$$
$$c_P = c_P^{ig} + c_P^R.$$

Derivada numérica

Para el potencial de pozo cuadrado, la derivada se puede calcular analíticamente,

$$\frac{dB}{dT} = \frac{2}{3}\pi N_A \sigma^3 \left(\ell^3 - 1\right) \frac{\varepsilon}{k_B T^2} \exp\left(\varepsilon / k_B T\right).$$

Cuando no disponemos de eso, podemos usar diferenciación numérica,

$$\frac{df}{dx}(x_0) \approx \frac{f(x_0+h) - f(x_0)}{h},$$
$$\frac{df}{dx}(x_0) \approx \frac{f(x_0) - f(x_0-h)}{h},$$
$$\frac{df}{dx}(x_0) \approx \frac{f(x_0+h) - f(x_0-h)}{2h},$$
$$\frac{df}{dx}(x_0) \approx \frac{-f(x_0+2h) + 8f(x+h) - 8f(x-h) + f(x_0-2h)}{12h},$$
$$\frac{d^2 f}{dx^2}(x_0) \approx \frac{f(x_0+h) - 2f(x_0) + f(x_0-h)}{h^2},$$

Propiedades del gas ideal

Normalmente, se dispone de información, $c_P^{ig} = f(T)$. Recordar que $c_P^{ig} - c_V^{ig} = R$.

Entalpía:

$$\left(\frac{\partial h^{ig}}{\partial T}\right)_P = c_P^{ig},$$

$$h^{ig}(T) = h^{ig}(T^r) + \int_{T_r}^{T} c_P^{ig} dT.$$

Entropía:

$$ds^{ig} = \frac{c_P^{ig}}{T} dT - \frac{R}{P} dP,$$

$$s^{ig}(T,P) = s^{ig}(T_r,P_r) + \int_{T_r}^{T} \frac{c_P^{ig}}{T} dT - R \ln\left(\frac{P}{P_r}\right).$$

Energía libre de Gibbs:

$$g = h - Ts$$

Generalización a mezclas

Coeficientes viriales:

$$B = \sum_{k=1} \sum_{j=1} y_k y_j B_{kj}.$$

Propiedades de gas ideal:

$$c_P^{ig} = \sum_{k=1} y_k c_{p,k}^{ig},$$

$$h^{ig} = \sum_{k=1} y_k h_k^{ig},$$

$$s^{ig} = \sum_{k=1} y_k \left(s_k^{ig} - R \ln \left(y_k \right) \right).$$

Parámetros de mezcla para potencial

En el caso del potencial de Lennard-Jones,

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}(1 - k_{ij}),$$
$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}.$$

Luego,

$$\phi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}\left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right),$$
$$B_{ij}(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty \left(\exp\left(-\phi_{ij}(r)/k_B T\right) - 1\right) r^2 dr$$

Problemas de la serie

- Ejercicios 1 a 4: Requiere ME (más adelante)
- Cálculo de coeficiente con modelos (sustancias puras): 5,7.
- Obtención de parámetros (un componente): 8 y 9.
- Cálculo de coeficiente con modelos (mezclas): 6.
- Integración: 10 y 11 (más adelante).