

ANÁLISIS DE UNA TEORÍA DE PERTURBACIONES PARA EL CO₂ FLUIDO CON POTENCIAL DE MIE

J. Ramón Solana^a

^a*Departamento de Física Aplicada, Universidad de Cantabria, Avda. de los Castros s/n
39005 Santander*

E-mail: solanajr@unican.es

Palabras clave: Simulación por Monte Carlo, potencial de Mie m - n , teoría de perturbaciones.

Entre las teorías más utilizadas para obtener las propiedades termodinámicas de fluidos se encuentran las teorías de perturbaciones. En el denominado *desarrollo de altas temperaturas*, HTE por sus siglas en inglés, la energía libre se expresa como un desarrollo en serie de potencias del inverso de la temperatura, en la forma:

$$\frac{F^E}{Nk_B T} = \frac{F_0^E}{Nk_B T} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{F_n}{Nk_B T^{*n}}$$

donde $T^* = k_B T / \varepsilon$ y F^E es la energía libre de exceso sobre la del gas ideal. El término de orden cero de dicho desarrollo es la energía libre del fluido de referencia, generalmente un fluido de esferas duras, y F_n es el término perturbativo de orden n . Los primeros términos F_n con $n \geq 1$ pueden obtenerse de forma aproximada mediante teoría o mediante simulación en el fluido de referencia. A partir de la energía libre pueden obtenerse otras propiedades termodinámicas mediante relaciones conocidas.

El potencial de Mie m - n tiene la forma:

$$u(r) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m}\right)^{\frac{m}{n-m}} \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right]$$

es de núcleo blando, de manera que es necesario definir un diámetro efectivo. Para el CO₂ se ha propuesto [1] un potencial de Mie con $m = 6.66$, $n = 23$, 3.741 \AA y $\varepsilon/k_B = 361.69$.

Hemos calculado mediante simulación por Monte Carlo la energía de exceso U^E y el factor de compresibilidad $Z = PV/Nk_B T$ para diversas temperaturas reducidas a densidades reducidas $\rho^* = \rho\sigma^3$, donde $\rho = N/V$ es la densidad numérica, en el rango 0.10-0.90. Además, tomando como sistema de referencia un fluido de esferas duras con diámetro efectivo d obtenido mediante la definición de Barker-Henderson [2], hemos calculado mediante simulación por Monte Carlo los términos perturbativos $F_1 - F_3$, mientras que el término de F_0 lo hemos obtenido mediante integración de la ecuación de Carnahan-Starling [3] para un fluido de esferas duras de diámetro d . Con esto, hemos construido una teoría de perturbaciones de tercer orden (MCPT). Los resultados obtenidos mediante esta teoría para la energía de exceso y el factor de compresibilidad se comparan en la Figura 1 con los datos de simulación. Puede observarse que la concordancia entre teoría y simulación es excelente para ambas propiedades.

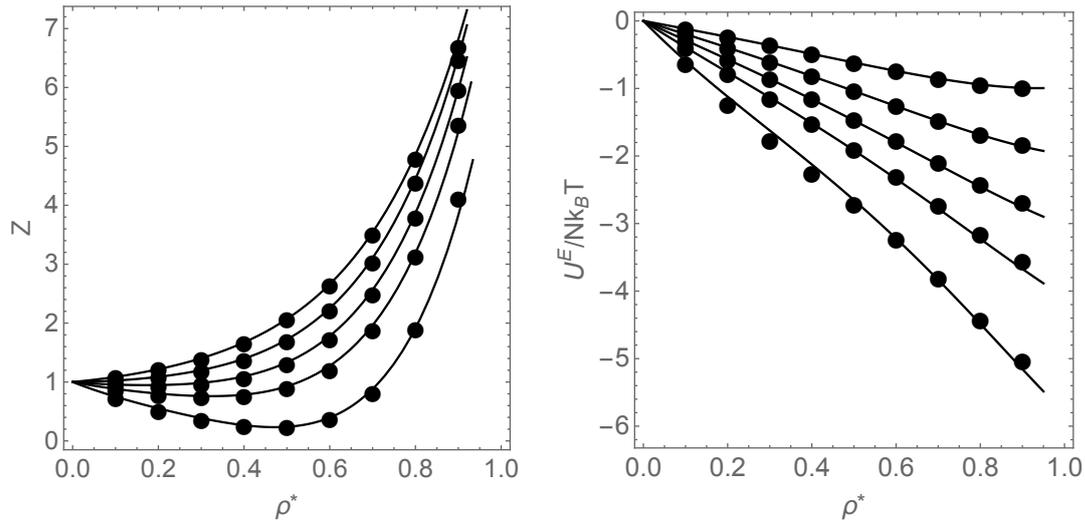


Figura 1. Factor de compresibilidad (izquierda) y energía de exceso (derecha) para un fluido con potencial de Mie $m-n$, con $m = 6.66$, $n = 23$, 3.741 \AA y $\epsilon/k_B = 361.69$, correspondientes al CO_2 con temperaturas $T^* = 0.90, 1.20, 1.50, 2.00$ y 3.00 , respectivamente, de abajo hacia arriba. Los puntos son los datos de simulación del presente trabajo y las curvas son los resultados de la teoría de perturbaciones MCPT.

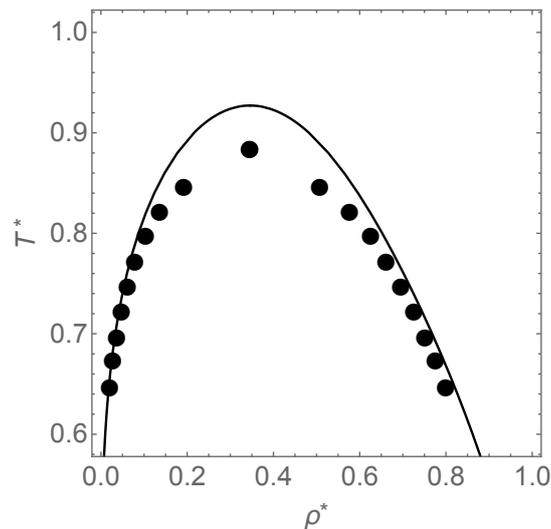


Figura 2. Coexistencia líquido-vapor para el modelo Mie $m-n$ para el CO_2 . Los puntos son los datos de simulación de la ref. [4] y las curvas son los resultados de la teoría MCPT.

En la Figura 2 se comparan las predicciones teóricas para las densidades de coexistencia líquido-vapor con los datos de simulación de la ref. [4]. Puede observarse que la concordancia entre teoría y simulación es buena a bajas temperaturas, pero la teoría sobreestima las temperaturas de coexistencia en las proximidades del punto crítico. Hay que tener en cuenta que, en general, las teorías no proporcionan resultados satisfactorios en las proximidades del punto crítico, a menos que se incluyan los efectos críticos mediante la teoría del grupo de renormalización.

Referencias

- [1] C. Avendaño, T. Lafitte, C. S. Adjiman, A. Galindo, E. A. Müller, G. Jackson. *J. Phys. Chem. B* **117**, 2717-2733 (2013).
- [2] J. A. Barker, D. Henderson. *J. Chem. Phys.* **47**, 4714-4721 (1967).
- [3] N. F. Carnahan, K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635-636 (1969).
- [4] N. S. Ramrattan, C. Avendaño, E. A. Müller, A. Galindo. *Mol. Phys.* **113**, 932-947 (2015).