

POTENCIALES EFECTIVOS EN GASES DILUIDOS
Y SUS MEZCLAS BINARIAS

Tesis que presenta

Jesús Eloy Ramos Lara

para la obtención del grado de
Maestro en Ingeniería Química

Septiembre de 1998

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**POTENCIALES EFECTIVOS
EN GASES DILUIDOS
Y SUS MEZCLAS BINARIAS**

Agradecimientos

El autor agradece al Dr. Fernando del Río por su valiosa dirección de esta tesis, al Dr. Andrés F. Estrada y al Dr. Ian A. McLure por su valiosa colaboración y apoyo en la realización de este trabajo, a *The Sheffield University* por la hospitalidad otorgada durante mi estancia y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el patrocinio de este trabajo.

Septiembre de 1998.

A mis padres:

Ana María Lara de Ramos

y

José Guadalupe Ramos Ibarra.

A mis hermanos y amigos.

A mi colega Fernando del Río,

inmejorable maestro y amigo.

Septiembre de 1998.

Índice

Introducción	5
Teoría	8
<i>Diámetros de colisión y volúmenes efectivos</i>	8
<i>Suavidad relativa de interacciones no-conformales</i>	9
<i>Potenciales efectivos</i>	13
<i>Referencias</i>	15
<i>Figuras</i>	16
Aplicaciones a sistemas modelo no-esféricos	20
<i>Potencial de Kihara esférico</i>	20
<i>Pozos cuadrados no-esféricos</i>	21
<i>Moléculas lineales</i>	22
<i>Lennard-Jones Multicentros</i>	24
<i>Cadenas de pozo cuadrado</i>	26
<i>Moléculas polares</i>	27
<i>Detalles de la inversión</i>	28
<i>Referencias</i>	29
<i>Figuras</i>	30
Aplicaciones a sistemas reales	31
<i>Gases nobles</i>	32
<i>Moléculas diatómicas</i>	34
<i>Moléculas poliatómicas</i>	34
<i>Referencias</i>	36
<i>Figuras</i>	40
Mezclas binarias de gases reales	47
<i>Referencias</i>	49
<i>Figuras</i>	50
Aplicaciones a velocidad del sonido	54
<i>Velocidad adiabática del sonido</i>	54
<i>Inversión de β_a</i>	55
<i>Referencias</i>	56
Conclusiones	58
Apéndices	59

Resumen

El conocimiento de las interacciones intermoleculares nos permite calcular propiedades de las sustancias; además nos permite interpretar resultados termodinámicos con base en información obtenida de primeros principios. En la teoría desarrollada en esta tesis proponemos una nueva interpretación de las fuerzas intermoleculares al proponer potenciales intermoleculares esféricos efectivos. Con estos potenciales podemos representar las propiedades de una sustancia, cuyo potencial no es esférico, utilizando un potencial esférico efectivo.

Los coeficientes viriales son cantidades de gran interés tanto teórico como en las aplicaciones; con coeficientes viriales podemos calcular muchas propiedades de los gases diluidos. Los coeficientes viriales han sido la propiedad clásica para inferir las características de las interacciones intermoleculares. En este trabajo proponemos una teoría exacta, sencilla y práctica para inferir los parámetros intermoleculares de los potenciales efectivos los cuales nos permiten hacer predicciones del coeficiente virial en temperaturas que aún no han sido medidas. Además la teoría permite inferir, dentro de una familia de sustancias, los parámetros intermoleculares para sustancias que aún no disponemos de información experimental. Establecemos las características que debe tener la información experimental para garantizar potenciales intermoleculares efectivos confiables.

Para comprender el significado de los potenciales efectivos aplicamos primero nuestra teoría a un amplio grupo de sustancias modelo (*moléculas esféricas de Kihara, moléculas rígidas con un cascarón atractivo, moléculas lineales de Kihara, Lennard-Jones multicentros, cadenas poliméricas de pozo cuadrado y moléculas polares de Stockmayer*); y después a un amplio grupo de sustancias reales (*Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, O₂, F₂, Cl₂, CO, HCl, CO₂, CH₄, CF₄, SF₆ y etileno*) las cuales son de interés en ingeniería.

Las mezclas son sistemas de interés en ingeniería química, por ello aplicamos nuestra teoría a las mezclas binarias de gases diluidos donde proponemos nuevas reglas de combinación que nos permiten predecir muy bien las propiedades termodinámicas de la mezcla.

Finalmente exploramos el uso de la velocidad adiabática del sonido para caracterizar potenciales intermoleculares efectivos. La velocidad del sonido se destaca por su alta precisión con que puede ser medida, por ello el error experimental de los coeficientes viriales acústicos es un orden de magnitud más pequeño que para los coeficientes viriales volumétricos. En este trabajo obtenemos potenciales intermoleculares efectivos que nos permiten representar la velocidad del sonido y el coeficiente virial dentro del error experimental para un grupo importante de sustancias reales (*Ar, N₂, CO₂, CF₄, metano, etano, propano, butano y pentano*).

Introducción

Las propiedades termodinámicas de una sustancia están determinadas por las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de esa sustancia. De la misma forma, las propiedades termodinámicas de una mezcla dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de la mezcla. El caso de las mezclas es necesariamente más complicado porque la interacción intermolecular no sólo es entre moléculas de la misma especie sino que también entre moléculas disímiles. Para interpretar y correlacionar propiedades de soluciones es necesario tener algún entendimiento de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares. Sin embargo, el entendimiento de estas fuerzas intermoleculares está lejos de ser completo y sólo se han obtenido resultados cuantitativos para modelos simples e idealizados de la materia. La teoría de las fuerzas intermoleculares nos da información cualitativa y frecuentemente semicuantitativa que es útil para entender y correlacionar resultados experimentales [Prausnitz 1969]. El conocimiento de las fuerzas intermoleculares nos permite calcular propiedades de equilibrio y de transporte para una sustancia pura mediante la mecánica estadística. La determinación de potenciales intermoleculares que es un problema clásico y de gran importancia en física con amplias aplicaciones en la ingeniería.

Existen diferentes métodos para determinar potenciales intermoleculares utilizando diferentes propiedades macroscópicas; existen también diferentes modelos para representar los potenciales intermoleculares de sustancias reales o modelo. Actualmente sabemos que las fuerzas intermoleculares tienen una región atractiva y otra región repulsiva. En la figura 1 se muestra la gráfica típica de un potencial intermolecular esférico $u(r)$ como función de la distancia que separa sus centros. Para distancias mas pequeñas que r_m , $u(r)$ se incrementa cuando la distancia disminuye, lo que corresponde a las fuerzas repulsivas entre átomos. Si disminuimos la distancia interatómica alrededor del punto donde la curva cruza el eje horizontal ($r = d$), el potencial se incrementa rápidamente llegando a valores extremadamente grandes, lo que corresponde a la llamada "impenetrabilidad" de las moléculas. Por esta razón, la distancia d es algunas veces llamada *diámetro atómico*. Para distancias mas grandes que r_m , $u(r)$ se incrementa lentamente y tiende asintóticamente a cero. El incremento de u con la distancia corresponde a la atracción mutua entre los átomos. El método clásico para determinar potenciales es utilizar información P, V, T con lo cual el problema de los potenciales intermoleculares está muy ligado al problema de la obtención de ecuaciones teóricas de estado. La ecuación de estado utilizada en la región del gas es la ecuación teórica de estado del virial; esta ecuación consiste en desarrollar el factor de compresibilidad en potencias de la densidad, esto es

$$Z = \frac{P}{\rho kT} = 1 + B(T) \cdot \rho + C(T) \cdot \rho^2 + D(T) \cdot \rho^3 + \dots \quad (I.1)$$

donde cada uno de los de los coeficientes de la serie se conocen como coeficientes viriales y dependen exclusivamente de la temperatura. La ecuación del virial describe Z de manera precisa hasta un medio de la densidad crítica [Tsonopoulos 1974]. Una de las grandes ventajas de esta ecuación es que puede ser aplicada a mezclas sin hacer suposiciones arbitrarias. El primer término de la serie corresponde a gas ideal y resulta de considerar que las moléculas no colisionan entre sí por lo que la presión es debida sólo al choque de las moléculas contra las paredes del recipiente. El coeficiente $B(T)$ del segundo término se obtiene al considerar que las moléculas colisionan sólo por pares; el tercer coeficiente $C(T)$ se obtiene al tomar en cuenta hasta colisiones ternarias, y así sucesivamente para los otros coeficientes. Cuando

estamos interesados sólo en interacciones binarias es suficiente con estudiar la región de gas diluido en donde la relación entre las propiedades macroscópicas y las microscópicas está dada por el segundo coeficiente virial $B(T)$; con esta aproximación podemos describir las propiedades termodinámicas hasta una densidad igual a un cuarto de la densidad crítica, más ó menos unas 15 atm [Tsonopoulos 1974], [Prausnitz 1969]. El segundo coeficiente virial $B(T)$ proporciona una fuente valiosa de información que se utiliza para el cálculo directo o estimado de muchas propiedades tanto en física como en la ingeniería. La mecánica estadística nos proporciona el puente entre las propiedades microscópicas u y las macroscópicas $B(T)$ por medio de la siguiente relación [Landau and Lifshitz 1958]

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-u/kT}) dV \quad (1.2)$$

donde u es el potencial intermolecular, T es la temperatura, k es la constante de Boltzman y dV es el diferencial del elemento de volumen para un determinado sistema de coordenadas espaciales. En la figura 2 se muestra la gráfica típica de un coeficiente virial como función de la temperatura, que para este caso es del neón. $B(T)$ tiende asintóticamente a menos infinito cuando la temperatura tiende a cero. El coeficiente virial tiene dos temperaturas características: la *temperatura de Boyle* T_B donde $B(T_B) = 0$; y la *temperatura de Joule* T_J donde $B(T)$ presenta un máximo y por lo tanto $B'(T_J) = 0$; el apóstrofo denota derivada con respecto a la temperatura.

Una reciente aproximación de la mecánica de fluidos basada en el cálculo de diámetros medios de colisión para interacciones tanto atractivas como repulsivas ha sido usada para obtener ecuaciones teóricas de estado para sistemas con interacciones repulsivas y con potenciales tipo Lennard-Jones $n/6$ (LJ) y exp-6 [Del Río 1992], [Gil-Villegas et al. 1996].

Recientemente, del Río et al desarrollaron un modelo para los diámetros de colisión en gases diluidos que permitió interesantes aplicaciones [Del Río et al 1994], [Del Río et al 1996]. En el límite de baja densidad donde los diámetros de colisión sólo dependen de la temperatura, la teoría proporciona expresiones simples para el cálculo del segundo coeficiente virial $B(T)$ para muchos sistemas de interés, tanto reales como modelo [Del Río et al 1996]. En este trabajo se mostró que los potenciales intermoleculares binarios efectivos se caracterizan muy bien con cuatro parámetros: las escalas de *distancia* r_m y *energía* ϵ ; más un par de parámetros de *suavidad* S_R y S_A que describen la forma del potencial de interés en sus partes repulsiva y atractiva respectivamente, con respecto a una referencia fija. También se mostró que las propiedades termodinámicas de dos gases *no-conformales* pueden ser expresadas unas en términos de las otras por medio de los parámetros de suavidad. La aproximación proporciona un método simple y general para el cálculo de $B(T)$. También permitió la obtención de parámetros de interacción binaria de muchas sustancias, los cuales reproducen los datos dentro del error experimental [Del Río et al 1996]. Todo esto fue posible gracias al descubrimiento de relaciones muy simples entre los diámetros de colisión de diferentes sistemas. Sin embargo, la razón de la existencia de estas relaciones tan simples permaneció desconocida; y por ello, la aplicación de la teoría no se extendió a sistemas más complejos.

En este trabajo se obtienen de primeros principios relaciones simples entre diámetros de colisión y entre coeficientes viriales para una amplia variedad de potenciales binarios no-conformales. Se exponen todos los detalles de la teoría y se le aplica a una amplia gama de moléculas complejas tanto modelo como reales. Se muestra el poder predictivo al aplicar el modelo a mezclas binarias de gases diluidos proponiendo nuevas reglas de combinación. A la luz de esta teoría se explican las regularidades encontradas previamente por del Río et al y se justifica la aplicación a sistemas más complejos. Más aún esta teoría nos provee de un método para obtener potenciales intermoleculares efectivos que nos permiten describir de manera simplificada las interacciones moleculares en gases diluidos.

En el capítulo 1 abordaremos los detalles teóricos y matemáticos de la derivación y justificación del modelo. En el capítulo 2 aplicaremos esta teoría a un amplio grupo de sustancias modelo que nos

permitirán establecer el significado y el cambio de los parámetros intermoleculares efectivos para cada tipo de molécula. En el capítulo 3 discutimos e ilustramos la aplicación del modelo a un grupo de 15 sustancias reales que van desde los gases nobles hasta las moléculas poliatómicas como el SF₆. En el capítulo 4 extenderemos la teoría a las mezclas binarias de gases diluidos donde ilustramos el uso de reglas de combinación para predecir las propiedades de la mezcla a partir de las propiedades de sus componentes puros. En el capítulo 5 discutimos los resultados y ventajas de utilizar la velocidad del sonido como propiedad para invertir potenciales intermoleculares efectivos.

Algunos resultados de este trabajo se han compilado en dos artículos científicos que han sido aceptados para su publicación en *The Journal of Physical Chemistry*. Los anexamos en los apéndices al final de esta tesis y nos referiremos a ellos como AI y AII. En AI (*Non-conformal potentials and second virial coefficients in molecular fluids. I. Theory*) se exponen los detalles teóricos y matemáticos del modelo. En AII (*Non-conformal potentials and second virial coefficients in molecular fluids. II. Applications to nonspherical molecules*) se exponen los detalles y resultados de la aplicación del modelo a una amplia variedad de sustancias modelo.

1 Teoría

Diámetros de colisión y volúmenes efectivos

Consideremos un sistema de partículas interactuando a través del potencial binario $u(r, \Omega)$, el cual a determinada orientación molecular relativa fija Ω , tiene un mínimo bien definido en $r_{\min}(\Omega)$ donde $u(r_{\min}, \Omega) = -\epsilon_m(\Omega)$. Para una Ω dada $r_{\min}(\Omega)$ separa el potencial intermolecular en una región repulsiva ($0 < r < r_{\min}$) y una región atractiva ($r > r_{\min}$). Suponemos que $u(r, \Omega) \rightarrow \infty$ cuando $r \rightarrow 0$ y que $u(r, \Omega) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$. En el gas diluido, los diámetros medios en colisiones binarias se obtienen tomando el límite de baja densidad de la frecuencia de colisión [Del Río et al 1996]; en ese caso los diámetros de colisión resultan ser

$$\sigma^3(T)e^{\beta\epsilon} = \int d\Omega \int_0^{r_{\min}} dr r^3 \frac{\partial e^{-\beta u(r, \Omega)}}{\partial r}; \quad (1.1)$$

$$R^3(T)(e^{\beta\epsilon} - 1) = - \int d\Omega \int_{r_{\min}}^{\infty} dr r^3 \frac{\partial e^{-\beta u(r, \Omega)}}{\partial r} \quad (1.2)$$

los ángulos Ω que describen la orientación intermolecular están normalizados, de modo que

$$\int d\Omega = 1, \quad \beta = 1/kT$$

k es la constante de Boltzmann. La posición del mínimo efectivo r_m se define como

$$r_m^3 = \int d\Omega r_{\min}^3(\Omega)$$

y la profundidad efectiva como

$$\epsilon = \int d\Omega \epsilon_m(\Omega)$$

las cantidades ϵ y r_m serán usadas como unidades de energía y distancia. Definimos ahora el volumen repulsivo adimensional como

$$b^* = \frac{b}{b_m} = \frac{\pi \sigma^3 / 6}{\pi r_m^3 / 6} = \frac{\sigma^3}{r_m^3} = \sigma^{*3}$$

y el atractivo como

$$\Lambda^* = \frac{\Lambda}{b_m} = \frac{R^3}{r_m^3} = R^*{}^3$$

integrando por partes (1.1) y (1.2) obtenemos

$$b^*(T^*)e^{\beta\varepsilon} = \int d\Omega z_m^3(\Omega) e^{\beta\varepsilon_m} - 3 \int d\Omega \int_0^{z_m} dz z^2 e^{-\beta u(z,\Omega)} \quad (1.3)$$

$$\Lambda^*(T^*)(e^{\beta\varepsilon} - 1) = \int d\Omega z_m^3(\Omega)(e^{\beta\varepsilon} - 1) + 3 \int d\Omega \int_{z_m}^{\infty} dz z^2 [e^{-\beta u(z,\Omega)} - 1] \quad (1.4)$$

donde $z = \frac{r}{r_m}$, $z_m(\Omega) = \frac{r_{\min}(\Omega)}{r_m}$, $T^* = \frac{kT}{\varepsilon} = \frac{1}{\beta\varepsilon}$

con esto el segundo coeficiente virial toma la forma siguiente

$$B^*(T^*) = \frac{B(T^*)}{4b_m} = b^*(T^*)e^{\beta\varepsilon} - \Lambda^*(T^*)(e^{\beta\varepsilon} - 1) \quad (1.5)$$

es mediante los volúmenes efectivos que relacionamos el segundo coeficiente virial $B(T)$ con el potencial intermolecular binario.

Suavidad relativa de interacciones no-conformales

Exploraremos la conexión entre la forma del potencial u y los volúmenes b^* y Λ^* . Por el momento trataremos con potenciales de profundidad constante, es decir, $\varepsilon_m = \text{cte.}$; aunque r_{\min} puede depender de la orientación Ω . Siguiendo el tratamiento propuesto por *Frisch and Helfand [1960]*; *Cox et al [1980]* introducimos el siguiente cambio de variable

$$\phi(z, \Omega) = \frac{u(z, \Omega)}{\varepsilon} + 1 \quad (1.6)$$

donde

$$\phi(z \rightarrow 0) \rightarrow \infty, \quad \phi(z_m) = 0, \quad \phi(z \rightarrow \infty) = 1,$$

y cambiamos el diferencial del elemento de volumen como sigue

$$3 dz z^2 = dz^3 = \left(\frac{\partial z^3}{\partial \phi} \right) d\phi \quad (1.7)$$

con estos cambios y sustituyendo (1.6) y (1.7) en (1.3) y (1.4) respectivamente el volumen repulsivo toma la forma

$$b^* = 1 + \int d\Omega \int_0^\infty d\phi \left[\frac{\partial z^3(\phi, \Omega)}{\partial \phi} \right]_R e^{-\beta \varepsilon \phi} \quad (1.8)$$

y el volumen atractivo toma la forma

$$\Lambda^* = 1 + \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1} \int d\Omega \int_0^1 d\phi \left[\frac{\partial z^3(\phi, \Omega)}{\partial \phi} \right]_A \left(e^{-\beta \varepsilon(\phi-1)} - 1 \right) \quad (1.9)$$

donde $z^3(\phi, \Omega)$ es la función inversa de $\phi(z^3, \Omega)$. R y A denotan las regiones repulsiva y atractiva de la fuerza respectivamente. Ahora introducimos el potencial esférico de referencia $u_0(z)$ con profundidad ε_0 , y la función $s(\phi, \Omega)$ que describe la diferencia en forma entre ϕ y ϕ_0 para una cierta Ω , con estas funciones definimos la siguiente transformación

$$\boxed{\left[\frac{\partial z^3(\phi, \Omega)}{\partial \phi} \right]_\phi = \left[s(\phi, \Omega) \frac{\partial z_0^3}{\partial \phi} \right]_\phi} \quad (1.10)$$

donde $z_0^3(\phi)$ es el inverso de $\phi_0(z^3) = u_0(z^3)/\varepsilon + 1$; si usamos (1.10) en (1.9) y (1.8) podemos escribir ahora los volúmenes efectivos reducidos como

$$b^* = 1 + \int d\Omega \int_0^\infty d\phi s_R(\phi, \Omega) \left[\frac{\partial z_0^3}{\partial \phi} \right]_R e^{-\beta \varepsilon \phi} \quad (1.11)$$

$$\Lambda^* = 1 + \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1} \int d\Omega \int_0^1 d\phi s_A(\phi, \Omega) \left[\frac{\partial z_0^3}{\partial \phi} \right]_A \left(e^{-\beta \varepsilon(\phi-1)} - 1 \right) \quad (1.12)$$

La función $s(\phi, \Omega)$ nos permite relacionar las propiedades termodinámicas del sistema de referencia y el de interés. Consideraremos diferentes tipos de *no-conformalidad* representados por la función $s(\phi, \Omega)$ en (1.10). El caso más simple es cuando s_R y s_A son independientes del valor de ϕ , entonces definimos

$$S_R = \int d\Omega s_R(\Omega), \quad S_A = \int d\Omega s_A(\Omega) \quad (1.13)$$

simplemente como los promedios angulares de s . En este caso el potencial de interés es independiente de la orientación, es decir, es esférico y $\phi(z, \Omega) = \phi(z)$ y $S = s$. Sustituyendo (1.13) en (1.12) y (1.11) obtenemos

$$b^*(T^*) = 1 - S_R + S_R b_0^*(T^*) \quad (1.14)$$

y

$$\Lambda^*(T^*) = 1 - S_A + S_A \Lambda_0^*(T^*) \quad (1.15)$$

donde $b_0^*(T^*)$ y $\Lambda_0^*(T^*)$ están dados por (1.8) y (1.9) usando el potencial de referencia $u_0(z)$.

Ahora mostraremos que las ecuaciones (1.14) y (1.15) se cumplen en forma aproximada cuando $s(\phi, \Omega)$ no varía fuertemente con el valor de ϕ . En este caso desarrollamos $s(\phi)$ como

$$s_R(\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} k_l \phi^l \quad (1.16)$$

de modo que (1.11) toma la forma

$$b^* = 1 - k_0 + k_0 b_0^* + \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l k_l \frac{\partial^l b_0^*}{\partial \beta^{*l}} \quad (1.17)$$

donde $\beta^* = \beta\epsilon$. Si despreciamos todos los términos con $l \geq 1$ obtenemos (1.14) con $S_R = k_0$. Un resultado similar se obtiene para Λ^* si introducimos un desarrollo en serie para $s_A(\phi)$. Truncar el desarrollo en serie puede no ser suficiente. Existen dos caminos para corregir esta deficiencia conservando (1.14) y (1.15) su forma. El primer camino consiste en explotar la forma de la dependencia de b_0^* con β^* cuando la referencia $u_0(z)$ es elegida, como veremos posteriormente, como un potencial tipo Kihara. De cálculos numéricos encontramos que se cumple la siguiente relación a muy buena aproximación

$$(-1)^l \frac{\partial^l b_0^*}{\partial \beta^{*l}} \simeq -\bar{v}_l + \bar{v}_l b_0^* \quad (1.18)$$

para $l \leq 4$, de modo que despreciando términos con $l > 4$ obtenemos nuevamente (1.14) con

$$S_R = k_0 + \sum_{l=1}^4 k_l \bar{v}_l. \quad (1.19)$$

Puede realizarse un análisis similar para S_A que nos permita llegar a (1.15).

La segunda aproximación es más directa y se obtiene de simplemente sustituir s_R y s_A por sus promedios S_R y S_A definidos como

$$S_R = \frac{1}{\phi_{\max}} \int d\Omega \int_0^{\phi_{\max}} d\phi s_R(\phi, \Omega) \quad (1.20)$$

$$S_A = \int d\Omega \int_0^1 d\phi s_A(\phi, \Omega) \quad (1.21)$$

dentro de esta aproximación y usando (1.20) y (1.21) en (1.11) y (1.12) respectivamente, obtenemos nuevamente las ecuaciones (1.14) y (1.15). El análisis presentado aclara el origen de las regularidades reportadas por *del Río et al [1996]* donde se mostró que muchos potenciales esféricos comunes (LJ $n/6$, Kihara y Exp-6) siguen relaciones lineales similares a (1.14) y (1.15). En la figura 1 de A1 mostramos el comportamiento de las suavidades repulsiva y atractiva como función de la energía para el potencial de LJ tomando como referencia el potencial de LJ-12/6. Las ecuaciones (1.14) y (1.15) proporcionan una expresión muy simple para $B^*(T^*)$, la cual se utilizó para determinar parámetros efectivos de interacción en gases reales [*Del Río et al 1996*]. A la luz de la presente teoría, el comportamiento lineal ocurre porque la razón de las derivadas s cambia lentamente con ϕ . La forma explícita para $B^*(T^*)$ se obtiene sustituyendo (1.14) y (1.15) en (1.5). Una simplificación adicional es considerar que ambas suavidades son iguales, es decir, $S_R \simeq S_A \simeq S$ con lo cual la expresión para $B^*(T^*)$ se simplifica notablemente y toma la forma

$$B^*(T^*) = 1 - S + S B_0^*(T^*)$$

(1.22)

de modo que la curva paramétrica de $B^*(T^*)$ como función de $B_0^*(T^*)$ es también una línea recta.

Ahora consideraremos el caso más general cuando ε_m depende de la orientación relativa de las moléculas Ω . De (1.3) y (1.4) podemos escribir el segundo coeficiente virial como

$$B^*(T^*) = 1 + I_R + I_A \quad (1.23)$$

donde

$$I_R = -3 \int d\Omega \int_0^{z_m} dz z^2 e^{-\beta u(z, \Omega)}$$

$$I_A = 3 \int d\Omega \int_{z_m}^{\infty} dz z^2 \left[e^{-\beta u(z, \Omega)} - 1 \right]$$

y

nuevamente realizamos los mismos cambios de variable que en (1.6) y (1.7) y usamos (1.10) y (1.13) para obtener

$$B^*(T^*) = 1 + \int d\Omega \bar{s}(\Omega) \left[B_0^*(T_\Omega^*) - 1 \right] \quad (1.24)$$

donde $B_0^*(T_\Omega^*)$ es el coeficiente virial de referencia calculado a la temperatura

$$T_\Omega^* = \frac{kT}{\varepsilon_m(\Omega)}$$

Desarrollamos $B_0^*(T_\Omega^*)$ en serie de Taylor alrededor de $T^* = kT/\varepsilon$ donde $\varepsilon = \langle \varepsilon_m \rangle_\Omega$ es el promedio angular de la profundidad, de modo que

$$B_0^*(T_\Omega^*) = B_0^*(T^*) + \delta \varepsilon(\Omega) \left[\frac{\partial B_0^*(T^*)}{\partial \varepsilon} \right] + \frac{1}{2} [\delta \varepsilon(\Omega)]^2 \left[\frac{\partial^2 B_0^*(T^*)}{\partial \varepsilon^2} \right] + \dots \quad (1.25)$$

donde $\delta \varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_m$; con este cambio la integral en (1.24) se puede realizar para obtener una expresión de $B^*(T^*)$ donde la dependencia angular de $\varepsilon_m(\Omega)$ es introducida hasta el tercer término de la serie en el factor $\langle (\varepsilon - \varepsilon_m)^2 \rangle_\Omega$, dado que el segundo término es cero. Se puede mostrar que (1.22) se cumple a muy buena aproximación. En este caso los valores de b_m y la suavidad S son afectados por la dependencia angular de ε_m , esto significa que aunque r_{\min} y S son constantes, la dependencia angular de ε_m hace que $r_m \neq r_{\min}$ y $S \neq s$ [véase AI]. Sustituyendo (1.25) en (1.24) obtenemos la expresión para $B^*(T^*)$

$$B^*(T^*) = 1 - \hat{S} + \hat{S} B_0^*(T^*) + \gamma(T^*) \quad (1.26)$$

donde

$$\gamma(T^*)/\hat{S} = \langle \delta \varepsilon \rangle_{\Omega} \left[\frac{\partial B_0^*(T^*)}{\partial \varepsilon} \right] + \langle \delta \varepsilon^2 \rangle \left[\frac{\partial^2 B_0^*(T^*)}{\partial \varepsilon^2} \right] + \dots \quad (1.27)$$

Potenciales efectivos

De (1.22) podemos escribir $B(T^*)$ del potencial de interés $u(z, \Omega)$ en términos del coeficiente virial de la referencia esférica $u_0(z)$ usando la suavidad S . Por simplicidad consideraremos el caso $S_R = S_A = S$, y procedemos a construir familias de potenciales con suavidad constante con respecto a la referencia. Estos potenciales serán útiles como interacciones efectivas para gases reales. Usaremos potenciales reducidos con ε , esto es $\omega(z) = u(z)/\varepsilon$; para el potencial de Kihara tenemos

$$\omega_K(z; n, a) = \frac{6}{n-6} \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^n - \frac{n}{n-6} \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^6 \quad (1.28)$$

éste es un potencial esférico con un cascarón duro de diámetro a , esto significa que la distancia que separa los centros de masa de las moléculas no podrá ser menor que una distancia a . El potencial ω_K se reduce al potencial de LJ cuando $a = 0$ y $n = 12$. Para el caso de la referencia el potencial reducido resulta ser

$$\omega_0(z) = u_0/\varepsilon_0 = \left[\frac{1-a_0}{z-a_0} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1-a_0}{z-a_0} \right]^6, \quad (1.29)$$

donde nuevamente a es el diámetro del nódulo duro medido en unidades de r_m . Para este trabajo hemos tomado $a_0 = 0.0957389$, de modo que $u_0(z)$ es una buena representación del potencial binario para el argón. Los volúmenes b_0^* y Λ_0^* que determinan $B_0^*(T^*)$ fueron calculados numéricamente y desarrollados en serie de modo que

$$b_0^* = \sum_{m=0}^4 c_m (\ln T^*)^m \quad (1.30)$$

$$y \quad \Lambda_0^* = b_0^* \sum_{m=0}^{10} l_m (\ln T^*)^m. \quad (1.31)$$

Los coeficientes de (1.29) y (1.30) se reportan en *tabla 2 de AI*.

Si aplicamos la transformación (1.10) al potencial (1.29) obtenemos un nuevo potencial binario esférico que cumple la relación (1.22) en forma exacta, este nuevo potencial tiene la siguiente forma

$$\omega_{DRM}(z; n, a, S) = \frac{6}{n-6} \left[\frac{1-a}{\left(\frac{z^3-1}{S} + 1 \right)^{\frac{1}{3}} - a} \right]^n - \frac{n}{n-6} \left[\frac{1-a}{\left(\frac{z^3-1}{S} + 1 \right)^{\frac{1}{3}} - a} \right]^6 \quad (1.32)$$

aunque (1.32) es la forma general del potencial, para los propósitos de este trabajo tomaremos $n = 12$ y $a = a_0$. Este potencial tiene un nódulo duro cuyo diámetro depende del valor de la suavidad S y está dado por

$$z_0^3 = (a^3 - 1 + 1/S)S. \quad (1.33)$$

Este nuevo potencial tiene cierto parecido al potencial intermolecular propuesto por *Smith and Takkar [1972]*. Si en vez de tomar el potencial de Kihara como punto de partida tomamos el potencial de LJ para construir potenciales efectivos obtenemos el mismo resultado de tomar $a = 0$ en (1.32), con lo cual resulta

$$\omega_{MLJ}(z; S) = (z^3/S + 1 - 1/S)^{-4} - 2(z^3/S + 1 - 1/S)^{-2}. \quad (1.34)$$

El potencial (1.32) puede ser usado como potencial efectivo para sistemas que son adecuadamente descritos por una suavidad única, y para sistemas que requieran suavidades diferentes en sus regiones atractivas y repulsivas usaremos el siguiente potencial efectivo

$$\omega_{ef}(z; S_R, S_A) = \begin{cases} \omega_{DRM}(z, S_R), & z < 1, \\ \omega_{DRM}(z, S_A), & z > 1. \end{cases} \quad (1.35)$$

En la figura 3 se muestra (1.32) para dos potenciales efectivos; la línea continua representa el potencial de referencia con $S=1$ y la línea a trazos representa un potencial efectivo con $S=0.25$, por lo que la pendiente de la curva a trazos es cuatro veces mayor que pendiente del potencial de referencia para un mismo valor de la energía. En la figura 4 se resume esquemáticamente la idea general de los potenciales efectivos; la figura *a*) representa una molécula arbitraria cuyo potencial en general depende de la orientación molecular. La figura *b*) representa un mapeo de *a*) en un potencial esférico efectivo el cual tiene las mismas propiedades termodinámicas que el potencial de *a*). El siguiente paso es obtener los parámetros del potencial (1.32) el cual tiene las mismas propiedades termodinámicas que *b*) y por lo tanto que *a*). Retomaremos este tema cuando abordemos el problema de la inversión en las aplicaciones a sustancias modelo. En [AI] se exponen todos los detalles correspondientes a la teoría.

Referencias

Cox, H.E.; Crawford, F.W.; Smith, E.B.; Tindell, A.R. *Mol. Phys.* **1980**, *40*, 705.

del Río, F. *Mol. Phys.* **1992**, *76*, 21.

del Río, F. in *Lectures Thermodynamics and Statistical Mechanics*, de Haro, M., Varea, C., Eds; World Scientific Press: Singapore, **1992**.

del Río, F.; McLure, I.A.; Arrieta, A.M.; Ramos, J.E. in *AIP Conference Proceedings 342*; Zepeda, A. Ed.; American Institute of Physics: New York, **1994**, 695-701.

del Río, F.; Ramos, J. E.; Gil-Villegas A. and McLure I. A. *J. Phys. Chem.*, *100*, 9104, **1996**.

del Río, F.; Ramos, J.E.; McLure, I.A. "accurate effective potetials and virial coefficients in molecular fluids. I. Theory" *J. Phys. Chem.* (aceptado)

Frisch, H.L.; Helfand, E. *J. Phys. Chem.* **1960**, *32*, 269.

Gil-Villegas, A.; del Río, F.; Vega, C.; *Phys. rev. E* **1996**, *53*, 2326.

Landau L. D. and Lifshitz E. M. *Statistical Physics*, Pergamon Press LTD., (1958).

Prausnitz, J.M. *Molecular Themodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1969).

Ramos, J.E.; del Río, F.; McLure, I.A. "Accurate effective potentials and virial coefficients in molecular fluids. II. Applications to nonspherical molecules" *J. Phys. Chem.* (aceptado)

Smith, V.H.; Thakkar, A.J. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *17*, 274.

Tsonopoulos, C. *AIChE Journal*, **1974**, *20*, 2, pp. 263.

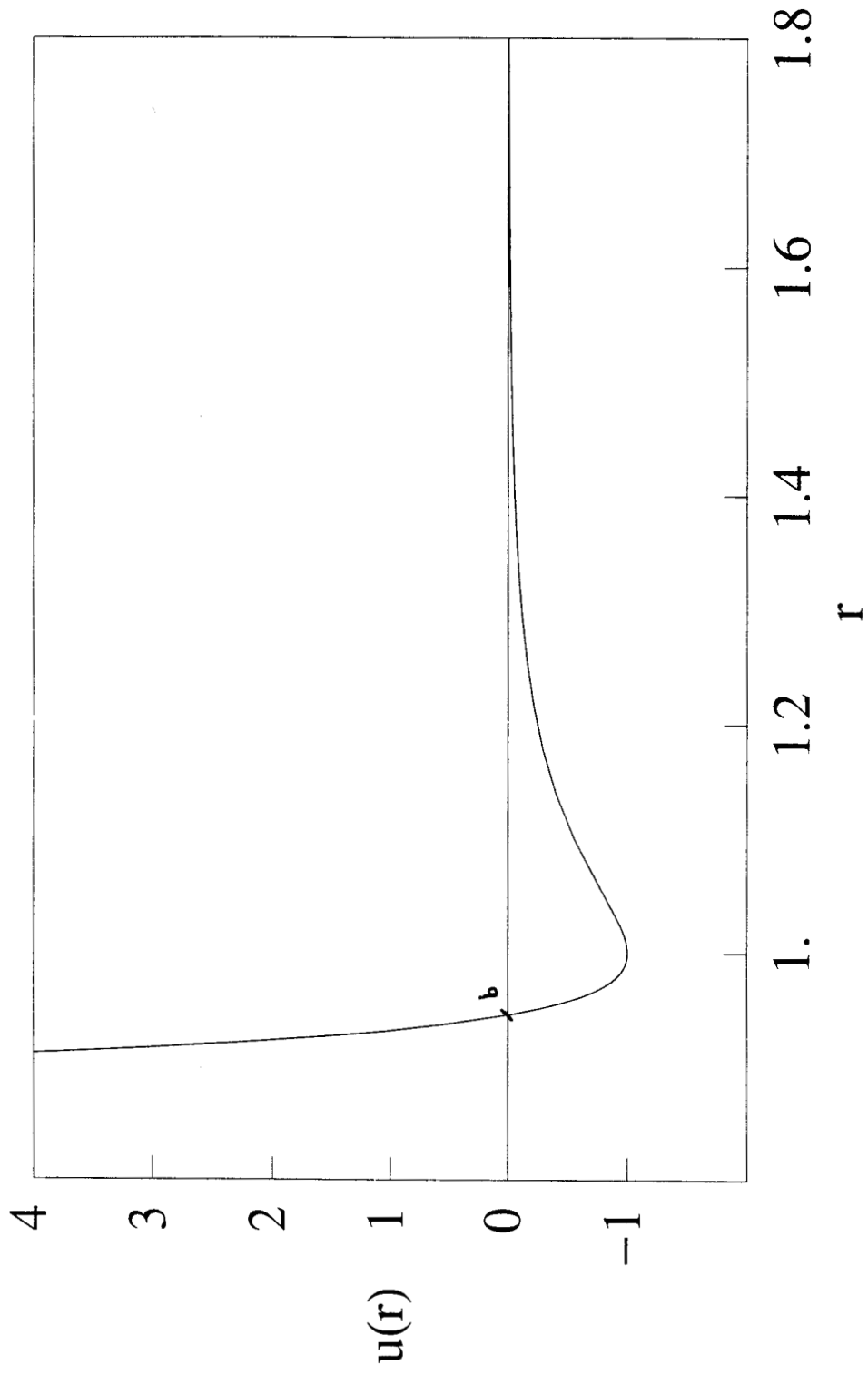


Figura 1.— Gráfica típica de un potencial de Kihara esférico. Para este caso $r_m = 1$ y $\epsilon = 1$. Como se puede apreciar en la figura el valor de r_m determina el punto donde el potencial tiene su valor mínimo y divide el potencial en sus regiones atractiva y repulsiva. Este potencial tiene un módulo duro en $r=0.5$.

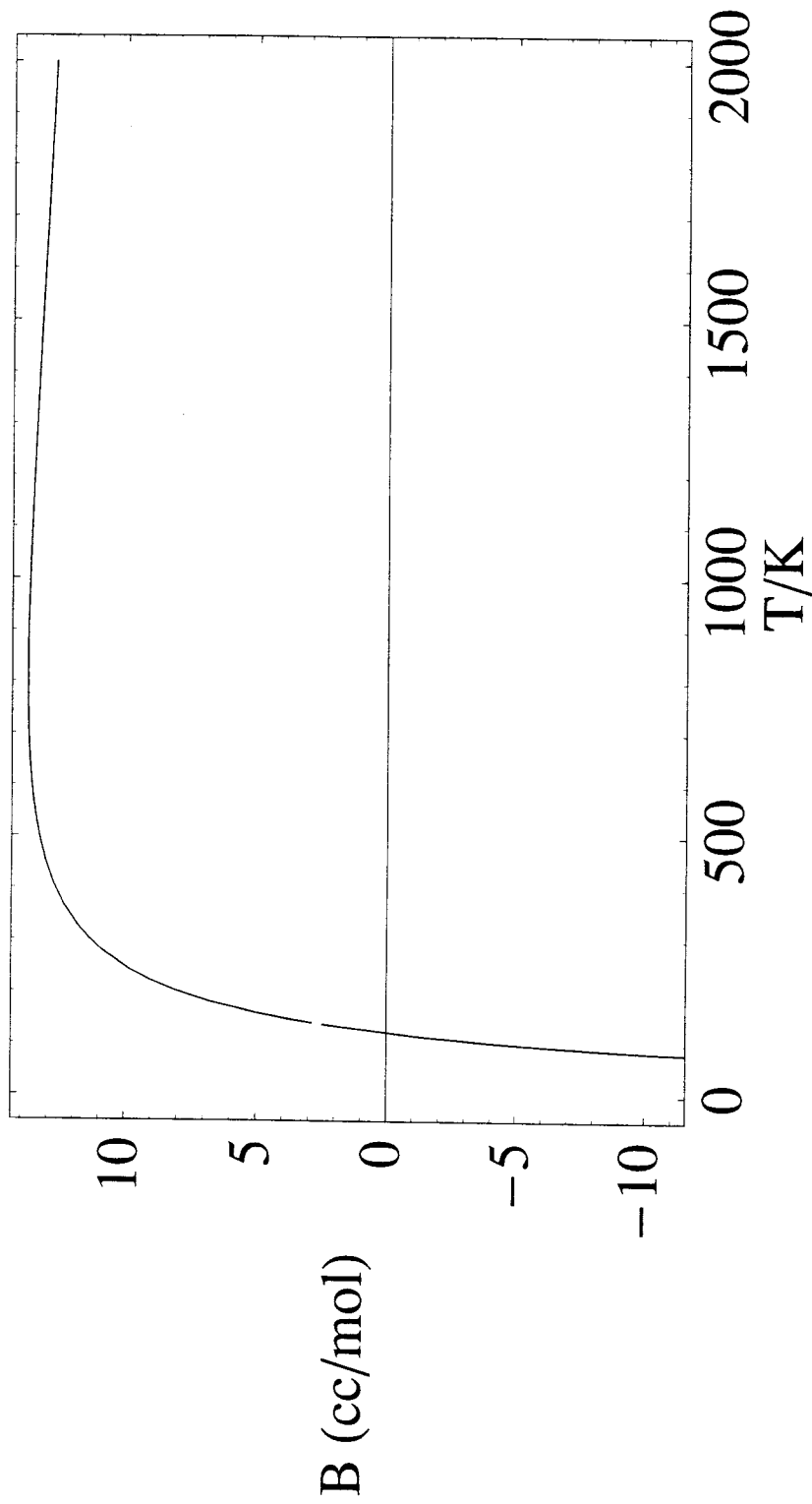


Figura 2. – Gráfica típica de $B(T)$. $B(T) \rightarrow -\infty$ cuando $T \rightarrow 0$ y $B(T) \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow \infty$. En este caso mostramos $B(T)$ para el neón. La temperatura de Boyle donde $B(T)=0$ es en este caso $T_B = 121.27 \text{ K}$ y la temperatura de Joule donde $B(T)$ es máximo es $T_J = 811.95 \text{ K}$.

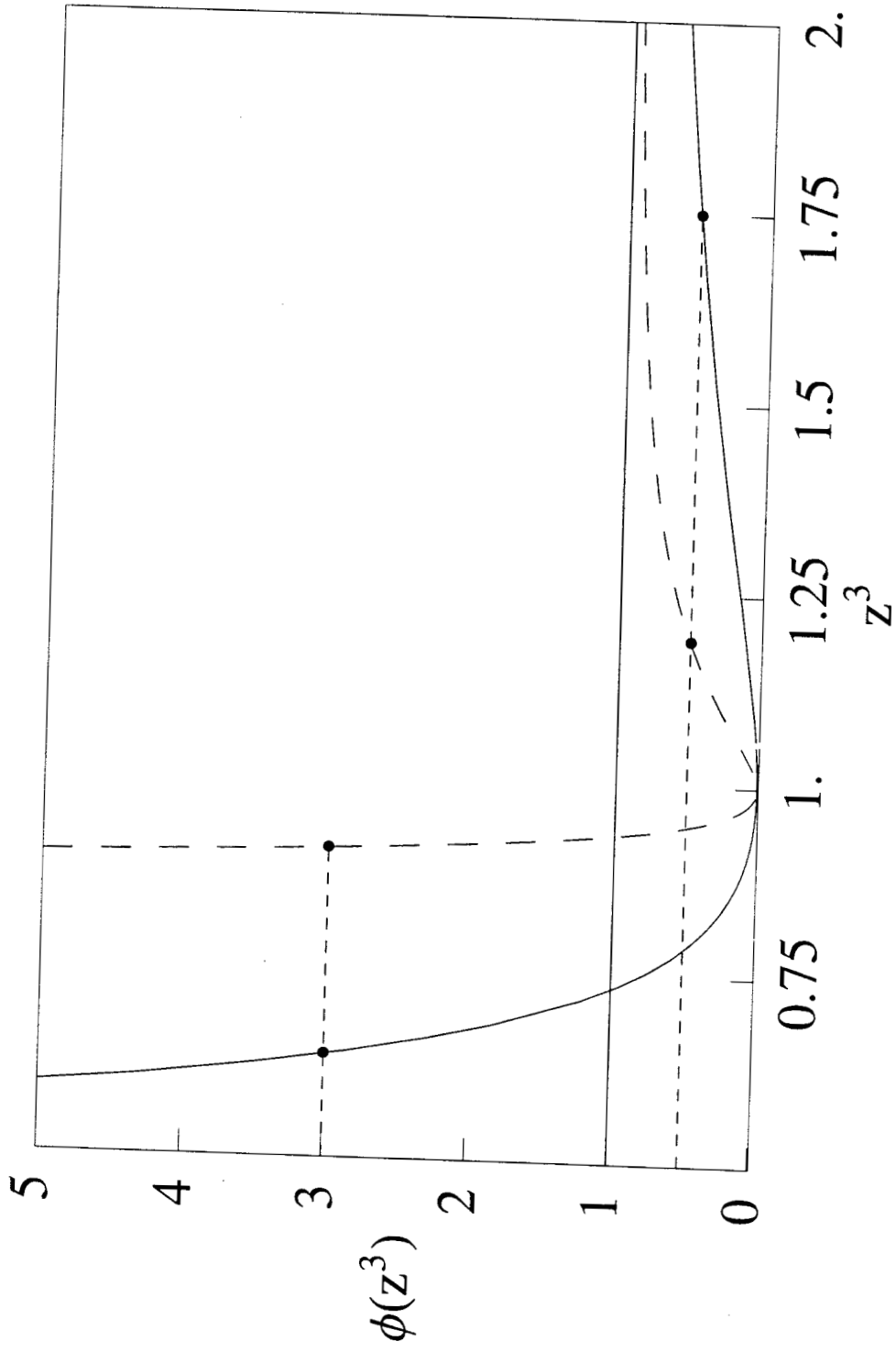
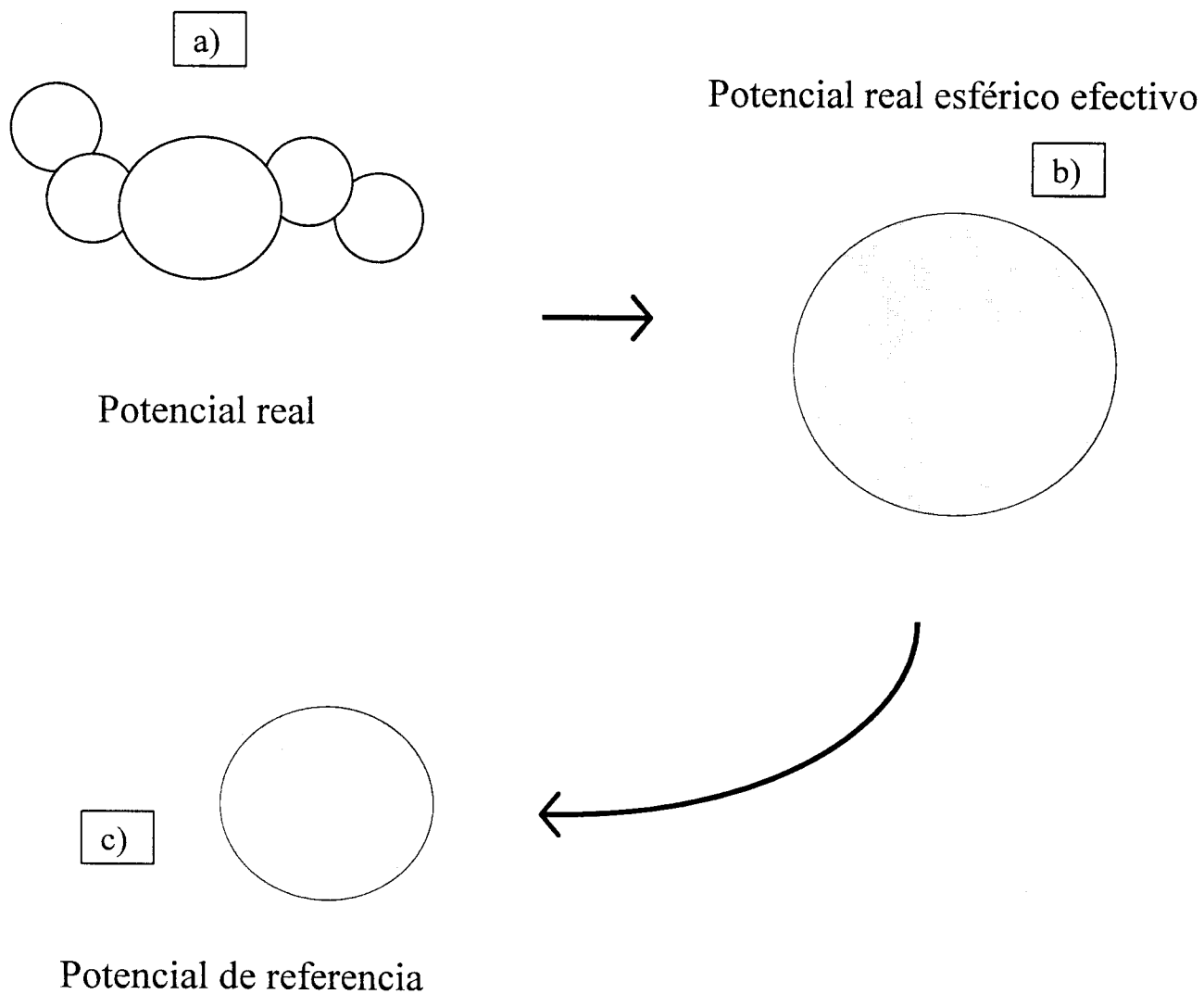


Figura 3.- Comparación entre el potencial de referencia (línea continúa) y un potencial con $S=0.25$ (línea a trazos). Para un mismo valor de la energía la pendiente de uno es cuatro veces la del otro.

Figura 4.- Representación esquemática de los potenciales efectivos. El potencial real a) depende en general de la forma molecular. El potencial real a) se mapea en un potencial esférico efectivo b). Mediante los parámetros intermoleculares relacionamos el potencial efectivo b) con la referencia esférica c).



2 Aplicaciones a sistemas modelo no-esféricos

La aplicación a una serie de sistemas modelo no-esféricos nos permite estudiar el cambio de los parámetros intermoleculares al variar la geometría y el tipo de interacción molecular en condiciones controladas. Discutiremos algunos sistemas modelo no-esféricos para ilustrar la aplicación de la teoría. Iniciaremos considerando cuerpos duros no-esféricos rodeados por un cascarón atractivo de pozo cuadrado y después abordaremos el caso de los potenciales continuos. En este capítulo nos concretamos a presentar los resultados de la aplicación del modelo haciendo sólo una breve introducción de la teoría; todos los detalles de la aplicación del modelo se exponen en el segundo artículo (*Non-conformal potentials and second virial coefficients in molecular fluids. II. Applications to nonspherical molecules*); al cual nos referiremos como AII.

Mostraremos como aplicar la teoría para determinar una función potencial mediante la inversión de datos de $B(T)$. Primero mostraremos que los parámetros ε, r_m, S_R y S_A pueden ser confiables si tenemos valores numéricos de $B(T)$; y segundo, mostraremos cómo construir un potencial efectivo práctico con estos parámetros. Este ejercicio será de gran importancia para las aplicaciones en los gases reales ya que en ese caso, en general, no conocemos de antemano el potencial intermolecular.

Nuestra teoría requiere de cuatro parámetros para determinar completamente la interacción intermolecular; sin embargo, también existe la posibilidad de utilizar la forma simplificada donde sólo utilizamos una única suavidad. En este capítulo exploraremos ambos caminos para determinar los casos específicos en que podremos utilizar uno u otro caso, o bien ambos, con la finalidad de utilizar el número mínimo y necesario de parámetros para representar $B(T)$ con la precisión adecuada. Es importante recalcar que con esta teoría hacemos dos cosas al mismo tiempo: representamos $B(T)$ con un modelo general y sencillo, y determinamos los parámetros del potencial intermolecular efectivo; por ello deberemos tomar cuenta de cómo representamos $B(T)$ y de cómo son sus parámetros para determinar si estos tienen significado físico.

Potencial de Kihara esférico

Ilustraremos la aplicación de la teoría abordando el potencial de Kihara esférico $u_K(z; a)$ cuyo $B(T)$ fue calculado mediante integración numérica. Los parámetros originales que utilizamos como parámetros de entrada son en este caso $\varepsilon = 1$ y $r_m = 1$ y el valor del diámetro del nódulo duro a se varía sistemáticamente entre 0.1 y 0.9 como se muestra en la *tabla 1 de AI*. Los nuevos valores de ε, r_m, S_R y S_A fueron obtenidos invirtiendo los valores numéricos de $B(T)$ utilizando un algoritmo con el que minimizamos las diferencias entre el coeficiente virial numérico $B_{num}^*(T)$ y el coeficiente virial B_{teo}^* calculado con las ecuaciones (1.5), (1.14) y (1.15), mediante la función

$$Q^2 = \frac{1}{np} \sum_{i=1}^{np} [B_{num}^*(T_i^*) - B_{teo}^*(T_i^*)]^2 \quad (2.1)$$

donde np es el número de temperaturas. Los parámetros obtenidos de la inversión se muestran también en la *tabla 1 de AI* junto con su correspondiente valor de la desviación cuadrática media Q . El pequeño número de parámetros y la simplicidad del modelo hacen de la inversión un procedimiento robusto que alcanza la convergencia rápidamente. Segundo, notamos que la Q , que aparece en la última columna de la *tabla 1 de AI*, es muy pequeña para todos los casos considerados mostrando la confiabilidad del modelo para representar coeficientes viriales. En la *figura 5 de AI* se muestran las desviaciones $B_{num}^*(T) - B_{teo}^*(T)$ para el caso de $a = 0.5$ donde la Q es máxima. Los valores ε y r_m de la inversión son muy cercanos a los valores originales de entrada, con un error máximo del 2% para ε en $a = 0.9$ y para r_m en $a = 0.5$. En la *figura 4 de AI* se muestran los valores de S_R y S_A como función de a .

En el caso de realizar la inversión utilizando sólo una suavidad obtenemos los parámetros reportados en la *tabla I*. En este caso observamos que los errores en ε son mayores que cuando utilizamos dos suavidades, llegando a ser hasta del 10% en ε para $a = 0.9$ y del 2% en r_m para $a = 0.5$. En la *figura 5* se muestra que la suavidad decrece en forma cuadrática como función de a .

Tabla I.- Parámetros obtenidos de la inversión del potencial de Kihara esférico usando una sola suavidad.

a	ε	r_m	S	$10^2 Q$
0.09574	1	0.99984	1.0001	0.021
0.1	1.001	0.99942	0.9942	0.032
0.2	1.014	0.99100	0.8555	0.417
0.3	1.026	0.98496	0.7199	0.701
0.4	1.039	0.98122	0.5896	0.883
0.5	1.052	0.97968	0.4666	0.965
0.6	1.065	0.98020	0.3525	0.950
0.7	1.077	0.98266	0.2485	0.842
0.8	1.089	0.98688	0.1550	0.645
0.9	1.101	0.99272	0.0723	0.363

Pozos cuadrados no-esféricos

En esta sección se exponen los resultados obtenidos al aplicar el modelo a cuatro sistemas de gran interés teórico: los esferocilindros de pozo cuadrado tanto oblatos como prolato y los elipsoides de revolución de pozo cuadrado tanto oblatos como prolato. El potencial de pozo cuadrado está compuesto por un cascarón repulsivo y otro cascarón atractivo ambos de forma arbitraria, de modo que el potencial está constituido por dos escalones uno infinito para el cascarón repulsivo y otro finito para el cascarón atractivo; en general la distancia donde actúan estas fuerzas depende de la orientación relativa de las moléculas. Es importante hacer notar que el tratamiento que aplicaremos aquí puede ser fácilmente aplicado a todos los cuerpos con nódulo duro si conocemos su segundo coeficiente virial; por ejemplo, los cuerpos convexos duros y las mancuernas duras [Kihara 1978], [Boublik and Nezbeda 1986]. Los detalles de la aplicación del modelo se muestran en AII.

Consideraremos moléculas cuya forma puede ser representada en términos de un cuerpo no-esférico. El tamaño de este cuerpo puede ser descrito por una longitud básica h y su geometría por un grupo de parámetros adimensionales ξ , como podría ser la elongación en el caso de una molécula lineal. Tomaremos $l(h, \xi, \Omega)$ como la distancia l entre los centros de un par de estos cuerpos cuando están en

contacto con orientación relativa Ω . Cuando estos cuerpos se tocan su interacción en esa configuración tiene un valor fijo ε_h , es decir, cuando

$$r = l(h, \xi, \Omega). \quad (2.2)$$

Entre las interacciones que pueden ser construidas usando la distancia (2.2) está la interacción de cuerpo duro, que denotaremos como (HB) por sus siglas in inglés *hard body*, cuyo potencial es

$$u_{HB}(r, \Omega, \xi, h) = \left\{ \begin{array}{ll} \infty, & r < l_c(\Omega,) \\ 0, & l(h, \xi, \Omega) > r \end{array} \right\}. \quad (2.3)$$

El caso general es cuando construimos potenciales compuestos de una colección de cascarones, todos con la misma forma geométrica pero diferente espesor h , de tal manera que el cambio del potencial entre un escalón y el siguiente es ε_h . Entre estos sistemas uno muy importante es el sistema de pozo cuadrado no-esférico, denotado como (NSW) por sus siglas en inglés, el cual consiste de sólo dos cascarones uno repulsivo, el nódulo duro, rodeado por otro atractivo, es decir,

$$u_{NSW}(r, \Omega) = \left\{ \begin{array}{ll} \infty, & r < l_c(\Omega), \\ -\varepsilon & l_c(\Omega) < r < l_u(\Omega), \\ 0 & l_u(\Omega) < r \end{array} \right\} \quad (2.4)$$

donde $l_c = l(h_c, \xi_c, \Omega)$ es el nódulo duro no-esférico y $l_u = l(h_u, \xi_u, \Omega)$ es la superficie del cascarón donde actúa la fuerza atractiva. Los parámetros (h_c, ξ_c) y (h_u, ξ_u) definen la geometría del nódulo duro y del cascarón atractivo respectivamente. El cascarón atractivo tiene profundidad constante ε y espesor $l_u(\Omega) - l_c(\Omega)$. Los esferocilindros y los elipsoides de revolución son sistemas importantes porque su forma es muy semejante a la de muchas moléculas que encontramos en la naturaleza; por ejemplo, los alcanos y los perfluoro-alcanos se pueden modelar como esferocilindros. El resultado más importante de estos sistemas se muestra en la *figura 1 de AII* donde ha sido graficada la temperatura \propto Boyle (T_B^*) reducida con ε/k como función de la excentricidad para los esferocilindros y los elipsoides de revolución, ambos oblatos y prolato. Para ver en detalle como se define la excentricidad en cada caso véase AII pag. 6 y siguientes. En todos los casos cuando la excentricidad toma el valor $\xi_c = 1$ el sistema es esférico, por lo que podemos concluir que cuando la forma molecular es diferente de la esfera T_B^* decrece.

Moléculas lineales

Consideraremos ahora partículas interactuando a través de potenciales más realistas que los pozos cuadrados; partículas que para una determinada orientación molecular relativa Ω y una distancia r entre los centros de las moléculas de tamaño dado por $h_r = h(r, \Omega, \xi)$, tendrán una interacción dada por $u(r, \Omega)$ que será función de h_r :

$$u(r, \Omega) = \varepsilon(h_r). \quad (2.5)$$

Las moléculas lineales, es decir, partículas con forma esferocilíndrica (SC), tienen una interacción descrita por potenciales suaves y continuos formados de una parte repulsiva y otra atractiva. Analizaremos la

relación existente entre la elongación de la molécula y la suavidad de cada parte. Para estos sistemas el coeficiente virial reducido (ver AII) se puede escribir como

$$B^* = b_{sc}^*(T^*, L^*)e^{\beta\varepsilon} - \Lambda_{sc}^*(T^*, L^*)(e^{\beta\varepsilon} - 1) \quad (2.6)$$

donde

$$b_{sc}^* = \frac{1}{b_{hsc}^*(L^*)} \left[b_0^*(T^*) + \frac{3}{2}L^*b_1^*(T^*) + \frac{3}{8}L^{*2}b_2^*(T^*) \right] \quad (2.7)$$

y

$$\Lambda_{sc}^* = \frac{1}{b_{hsc}^*(L^*)} \left[\Lambda_0^*(T^*) + \frac{3}{2}L^*\Lambda_1^*(T^*) + \frac{3}{8}L^{*2}\Lambda_2^*(T^*) \right]. \quad (2.8)$$

Las ecuaciones (2.7) y (2.8) se pueden escribir en muy buena aproximación (ver AII) como

$$b_{sc}^*(T^*, L^*) \simeq \frac{1+\theta_0(b_{hsc}^*-1)}{b_{hsc}^*} - S_R(L^*) + S_R(L^*)b_0^*(T^*) \quad (2.9)$$

$$\Lambda_{sc}^*(T^*, L^*) \simeq \frac{1+3\theta_1L^*/2+3\theta_2L^{*2}/8}{b_{hsc}^*} - S_A(L^*) + S_A(L^*)\Lambda_0^*(T^*). \quad (2.10)$$

donde

$$b_{hsc}^* = 1 + \frac{3}{2}L_c^* + \frac{3}{8}L_c^{*2} \quad (2.11)$$

es el volumen repulsivo del nódulo duro esferocilindrico, y L_c es la elongación del nódulo duro. b_0^* y Λ_0^* son los volúmenes repulsivo y atractivo respectivamente para la referencia esférica y los calculamos con (1.29) y (1.30). θ_i son constantes fijas cuyos valores se reportan en AII. Las ecuaciones (2.9) y (2.10) nos permiten escribir los volúmenes efectivos tanto repulsivo como atractivo del sistema de interés como una línea recta paramétrica en función de los volúmenes de la referencia esférica; es decir, el cambio de la forma molecular sólo afecta el valor de las suavidades y no la dependencia con la temperatura; de esta forma la dependencia con la temperatura es una función universal, la de la referencia $B_0^*(T^*)$. En las figuras 3a y 3b de AII se muestran las gráficas de b_{sc}^* y Λ_{sc}^* calculados numéricamente contra valores de b_0^* y Λ_0^* calculados numéricamente donde apreciamos que las relaciones (2.9) y (2.10) son buenas aproximaciones. En (2.9) y (2.10) los parámetros de suavidad están dados por

$$S_R(L^*) = (1 + 3a_1L^*/2 + 3a_2L^{*2}/8)/b_{hsc}^* \quad (2.12)$$

$$S_A(L^*) = (1 + 3\gamma_1L^*/2 + 3\gamma_2L^{*2}/8)/b_{hsc}^* \quad (2.13)$$

donde a_i y γ_i son constantes que se reportan en AII. En la figura 4 de AII mostramos S_R y S_A calculados directamente de las pendientes de las líneas de las figuras 3a y 3b de AII; también mostramos las gráficas de (2.12) y (2.13) donde vemos que estas ecuaciones proporcionan una excelente aproximación. Para este caso de las moléculas lineales de Kihara, el potencial efectivo a una orientación Ω es un Kihara esférico cuyo diámetro a depende de L^* y Ω . La configuración con la suavidad mínima $S = S_{\min}$ es cuando las moléculas colisionan formando una sola línea recta. Para esta configuración el diámetro del nódulo duro sólo depende de la elongación y lo podemos calcular con

$$a(L^*) = \frac{(1+L^*)a_0}{1+L^*a_0} \quad (2.14)$$

esta ecuación tiene como límites $a = a_0$ para $L^* = 0$ y $a \rightarrow 1$ para $L^* \rightarrow \infty$. Realizaremos ahora la inversión de $B^*(T^*)$ numérico para diferentes valores de L^* . Utilizaremos las ecuaciones (2.6), (2.9), (2.10), (2.11), (2.12) y (2.13) para calcular B_{ieo}^* . De este ejercicio concluimos que con nuestro método obtenemos parámetros confiables pues, como se aprecia en la tabla II, los parámetros de forma ε y r_m difieren en milésimas de los valores originales; y la elongación L_{out}^* difiere muy poco de la elongación original L_{in}^* . Del valor de la Q podemos ver que las desviaciones de $B(T)$ son del orden de las milésimas.

Tabla II.- Parámetros obtenidos de la inversión para esferocilindros usando tres parámetros ajustables. Como se aprecia los parámetros de entrada difieren de los obtenidos en a lo más un 2% de error máximo.

L_{in}^*	r_m	ε	L_{out}^*	$10^3 Q$	S_R	S_A
0	0.99992	1	0	0.1	1	1
1	1.00046	1.001	1.0003	1	0.79442	0.60789
5	1.00065	1.003	5.0015	1	0.59264	0.33494
10	1.00064	1.004	10.0196	2	0.52550	0.26334
50	1.00059	1.005	50.9112	2	0.44753	0.18842

Lennard-Jones Multicentros

Abordaremos ahora otro modelo no-esférico en el cual el mínimo del potencial, ε_m , depende de la orientación intermolecular relativa Ω . El sistema de Lennard-Jones con n -centros (nCLJ) está constituido por moléculas lineales donde cada par de átomos en diferentes moléculas, con n átomos cada una, interactúa con potenciales tipo LJ-12/6. El coeficiente virial del sistema diatómico fue calculado por Maitland et al [1981] y por Boublík [1994] y para los sistemas triatómico y tetraatómico por Boublík [1994], para diferentes distancias entre los átomos de una molécula; es decir, para diferentes elongaciones. En la figura 5 de AII se muestra B_{2CLJ}^* como función de B_0^* para diferentes elongaciones, aquí podemos observar que la relación entre B_{2CLJ}^* y la referencia B_0^* es casi lineal.

Para estos sistemas definimos una elongación molecular efectiva $L_{ef}^* = (n-1)l_n^*$, donde l_n^* es la elongación efectiva sitio-sitio entre los átomos de una molécula, y está definida en términos de la elongación sitio-sitio del sistema 2cLJ, l_2^* , como $l_n^* = k_n l_2^*$, n es el número de átomos en la molécula y k_n son constantes fijas que se reportan en la tabla 2 de AII (véase AII). Con esta definición podemos establecer cuando estos sistemas son equivalentes. Por ejemplo, si observamos tres sistemas con una $L_{ef}^* = 0.5$ todos tendrán más o menos los mismos parámetros intermoleculares pero diferentes elongaciones intramoleculares sitio-sitio l^* dependiendo del sistema y del parámetro en cuestión. El sistema diatómico (2cLJ) tendrá una elongación sitio-sitio $l_2^* = 0.5$ para todos sus parámetros, pero los sistemas triatómico (3cLJ) y tetraatómico (4cLJ) tendrán cuatro valores de l_3^* y l_4^* respectivamente, uno para cada parámetro intermolecular; esto es para r_m $l_3^* = 0.2644$ y $l_4^* = 0.1846$, para ε $l_3^* = 0.35$ y $l_4^* = 0.205$, para S_R $l_3^* = 0.24$ y $l_4^* = 0.125$ y para S_A $l_3^* = 0.285$ y $l_4^* = 0.205$. De la tabla 1 de AII se puede ver que, para las elongaciones dadas, los parámetros intermoleculares efectivos son aproximadamente equivalentes.

La profundidad ε^* decrece suavemente con L^* confirmando que $\varepsilon = \langle \varepsilon_\Omega \rangle_\Omega$. Esto se ilustra en la figura 6a de AII donde se muestra el cambio de la profundidad residual $\Delta\varepsilon$ dada por

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty^*(n) + (1 - \varepsilon_\infty^*)\Delta\varepsilon^* \quad (2.15)$$

donde $\varepsilon^* = \varepsilon/n^2\varepsilon_{LJ}$ y ε_{LJ} es la profundidad para el potencial de LJ-12/6. $\varepsilon_\infty^*(n)$ es el valor de la profundidad cuando la separación interatómica tiende a infinito (véase AII tabla 2). En la figura 6b de AII se muestra como $r_m^* = r_m/\sigma_{LJ}$ se incrementa linealmente con l^* . Finalmente, las suavidades S_R y S_A cambian con la elongación de manera similar al caso de los esferocilindros suaves de Kihara; este cambio se ilustra en las figuras 7a y 7b de AII. Los parámetros intermoleculares efectivos obtenidos de la

Tabla III.- Parámetros obtenidos de la inversión del potencial de LJ multicentros utilizando una sola suavidad.

n	l^*	r_m	ε	S	$10^3 Q$
2	0	1.01343	0.982	1.1359	3.87
	0.1	1.02527	0.940	1.1232	3.78
	0.2	1.05155	0.856	1.0884	3.12
	0.3	1.08160	0.776	1.0408	1.32
	0.4	1.11152	0.711	0.9898	1.73
	0.5	1.14000	0.661	0.9396	4.67
	0.6	1.16742	0.6222	0.8935	8.18
	0.7	1.19547	0.598	0.8379	1.11
	0.8	1.21792	0.580	0.7931	1.79
	0.9	1.23862	0.570	0.7520	2.29
	1.0	1.25641	0.568	0.7057	3.02
3	0.1	1.04124	0.883	1.1073	0.469
	0.2	1.09614	0.741	1.0223	0.154
	0.3	1.14896	0.647	0.9137	0.307
	0.4	1.19422	0.598	0.8002	1.58
	0.5	1.23209	0.584	0.6801	2.88
	0.6	1.26580	0.593	0.5619	4.69
	0.7	1.29783	0.622	0.4525	6.26
	0.8	1.32877	0.671	0.3533	8.20
	0.9	1.36075	0.731	0.2770	10.1
	1.0	1.38973	0.808	0.2119	12.2
4	0.1	1.06136	0.824	1.0822	0.554
	0.2	1.13735	0.667	0.9330	0.326
	0.3	1.19863	0.605	0.7520	2.00
	0.4	1.25304	0.603	0.5677	4.40
	0.5	1.29880	0.655	0.3985	6.29
	0.6	1.34820	0.748	0.2636	9.66
	0.7	1.40245	0.854	0.1725	12.60
	0.8	1.46055	1.004	0.1065	15.6
	0.9	1.51526	1.197	0.0626	19.5
	1.0	1.56704	1.339	0.0428	22.5

inversión de B_{nCL}^* utilizando dos suavidades se reportan en la *tabla 1 de AII*. Podemos extrapolar nuestros resultados para estimar los parámetros intermoleculares de sistemas con un número de átomos mayor a cuatro dentro del intervalo $0 \leq L_{ef}^* \leq 3$ utilizando las siguientes correlaciones:

$$r_m = 0.966395 + 0.367093 L_{ef}^* \quad (2.16)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + (1 - \varepsilon_\infty)(1.03129 - 1.29305 L_{ef}^* + 0.712596 L_{ef}^{*2} - 0.161275 L_{ef}^{*3}) \quad (2.17)$$

$$S_R = 1.06992 - 0.166147 L_{ef}^* + 0.0550155 L_{ef}^{*2} - 0.00589944 L_{ef}^{*3} \quad (2.18)$$

$$S_A = 1.21492 - 0.361171 L_{ef}^* - 0.753683 L_{ef}^{*2} + 0.77479 L_{ef}^{*3} - 0.198099 L_{ef}^{*4}. \quad (2.19)$$

Los resultados de aplicar el modelo simplificado con una única suavidad se reportan en la *tabla III*.

Cadenas de pozo cuadrado

Las cadenas de pozo cuadrado son un buen ejemplo de cadenas largas y flexibles, cuyo coeficiente virial ha sido calculado recientemente por *Wichert y Hall (1994)*. En este caso las interacciones repulsivas se toman en cuenta considerando una esfera dura efectiva cuyo volumen es obtenido mediante el volumen excluido promedio de una cadena de esferas duras tangentes de diámetro r_0 . De modo que en nuestra notación $4b_m = B_{hc}(n)$, donde n es el número de monómeros en la cadena, es independiente de la temperatura. La σ_0 efectiva es entonces dada por

$$\sigma_0/r_0 = B_{hc}^*(n)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.20)$$

De los resultados de *Yethiraj et al (1992)*, debido a la flexibilidad de las cadenas, r_m crece con n más lentamente que el diámetro efectivo de las cadenas rígidas. Dado que la parte repulsiva del potencial esférico efectivo es infinitamente dura, entonces tenemos que $S_R = 0$. El potencial efectivo exacto entre dos cadenas de pozo cuadrado es entonces

$$u(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \infty & r < \sigma_0 \\ -(k-j)\varepsilon_0 & \sigma_j < r < \sigma_{j+1} \\ 0 & \sigma_k < r \end{array} \right\} \quad (2.21)$$

donde $j = 0, 1, 2, \dots, k$ y k denota el número máximo de interacciones sitio-sitio donde cada monómero de pozo cuadrado tiene profundidad ε_0 . El diámetro medio σ_{j+1} se obtiene de tomar el promedio de las distancias donde $k-j$ pozos cuadrados se traslapan. Dado que el potencial atractivo efectivo tiene varios escalones, véase *figura 8 de AII*, su contribución al coeficiente virial puede ser aproximado por un potencial continuo del tipo $\omega_{DRM}(z, n, S_A, a)$ el cual tiene una suavidad atractiva bien definida con respecto a la parte atractiva del potencial de referencia $u_0(z)$. La suavidad S_A y la profundidad efectiva ε^* fueron obtenidas directamente de la inversión de la contribución de la parte atractiva del coeficiente virial. Los valores de $\varepsilon^*(n)$ y $S_A(n)$ para cadenas de pozo cuadrado con rango $\lambda_0 = 1.5$, obtenidas de datos de $B(T)$ calculados por *Wichert y Hall*, se muestran en las *figuras 9a y 9b de AII* y sus valores se reportan en la *tabla 3 de AII* (véase AII). En este caso podemos observar que S_A tiene el mismo comportamiento

cualitativo como función de la longitud de la cadena que para el caso de los LJ multicentros discutidos en la sección anterior.

Moléculas polares

La aplicación de esta teoría a un modelo sencillo de moléculas polares, moléculas de Stockmayer, nos permitió estudiar el cambio de los parámetros intermoleculares efectivos al variar la polaridad molecular. El famoso potencial de Stockmayer $u_{ST}(r, \Omega)$ incorpora un término de interacción dipolar al potencial de LJ-12/6. Dado que el perfil de $u_{ST}(r, \Omega)$ contra r puede presentar dos mínimos para ciertas orientaciones relativas, la teoría aquí desarrollada sólo se aplica como aproximación y sólo en los casos donde δ_{\max} dado por

$$\delta_{\max} = \frac{\mu^2}{2 \varepsilon_{LJ} (\sigma_{LJ}^3 4\pi\varepsilon_0)} \quad (2.22)$$

no sea muy grande. En (2.22) μ es el momento dipolar eléctrico, ε_0 es la constante de permitividad en el vacío, ε_{LJ} es la profundidad del potencial de LJ-12/6 y σ_{LJ} es la distancia donde se hace cero el potencial de LJ-12/6. El coeficiente virial para este modelo fue tabulado por Maitland *et al.* (1981) como función de la temperatura reducida, $T_{LJ}^* = kT/\varepsilon_{LJ}$, con la profundidad del potencial de LJ. Nuevamente la obtención de los parámetros intermoleculares efectivos mediante la inversión de $B^*(T^*, S_R, S_A)$ obtenido de los datos tabulados por Maitland $B_{ST}^*(T_{LJ}^*)$, mostró que esta teoría funciona como muy buena aproximación desde muy bajas temperaturas hasta la temperatura de Joule donde $B_{ST}^*(T_{LJ}^*)$ tiene su máximo. Los valores para los parámetros efectivos ε, r_m, S_R y S_A se reportan en la tabla 4 de AII (véase AII), así como los correspondientes valores de la desviación cuadrática media Q y el intervalo de temperatura ΔT_{LJ}^* para cada valor de δ_{\max} considerado. El comportamiento de los parámetros efectivos para las moléculas de Stockmayer se muestran en las figuras de AII 12a para ε y r_m y 12b para S_R y S_A . La profundidad efectiva ε se incrementa casi proporcionalmente con δ_{\max} y el predominante número de configuraciones atractivas hace decrecer ligeramente el tamaño efectivo r_m . En general, ambas partes del potencial efectivo tienden a parecer mas duras cuando δ_{\max} se incrementa y con ello los potenciales de Stockmayer se desvían cada vez más de la esfericidad; sin embargo, la suavidad repulsiva S_R tiene un pequeño máximo alrededor de $\delta_{\max} \approx 0.25$.

Los resultados de la inversión considerando una sola suavidad se reportan en la tabla IV. Es importante resaltar que en el caso de la inversión con una sola suavidad no aparece máximo alguno en la suavidad; es decir, la suavidad decrece de manera regular como en el caso de S_A .

Tabla IV.- Parámetros obtenidos de la inversión del potencial de Stockmayer usando una sola suavidad.

δ_{\max}	r_m	ε	S	$10^2 Q$	ΔT^*
0.00	1.01343	0.98200	1.13590	0.387	0.4-20
0.25	0.96090	1.20322	1.02452	2.42	0.3-25
0.50	0.91340	1.63062	0.85882	2.52	0.4-25
1.00	0.87180	2.70110	0.62988	2.51	0.6-20
2.00	0.84853	5.20326	0.44091	3.42	1.0-25

Detalles de la inversión

De las tablas I-IV podemos observar que cuando realizamos la inversión usando una sola suavidad el valor de Q es del orden de 10^{-2} en tanto que cuando utilizamos dos suavidades el valor de la Q es del orden de 10^{-4} (véase AII). Por lo tanto, si tenemos información experimental con una dispersión de 10^{-2} no tiene ningún sentido utilizar el modelo de dos suavidades ya que el valor mínimo de Q será de 10^{-2} independientemente de si utilizamos una o dos suavidades. En el caso de las sustancias reales el valor de $Q = 10^{-2}$ se transforma en aproximadamente $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y el de $Q = 10^{-4}$ se transforma en $0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$, de modo que si la información experimental tiene una dispersión de $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ entonces no existe razón alguna para utilizar el modelo de dos suavidades; pero si la información tiene una dispersión de $0.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, como es el caso de la velocidad del sonido para el argón, entonces al utilizar el modelo de dos suavidades obtenemos mejor representación de la información experimental. En conclusión, la dispersión de la información experimental determina el modelo que debe aplicarse.

Exploraremos ahora el efecto que tiene la extensión del intervalo de temperatura en los parámetros intermoleculares efectivos. Aplicaremos nuestro modelo para invertir $B^*(T^*)$ para un sistema tipo esferocilindro de Kihara con $L^* = 3$ variando el intervalo de temperatura. La temperatura de Boyle reducida de este sistema es $T^* \sim 1.0$. En la tabla V mostramos los resultados obtenidos utilizando el modelo de dos suavidades. En la tabla VI mostramos los resultados de aplicar el modelo con una suavidad.

Tabla V. - Parámetros obtenidos aplicando el modelo con dos suavidades.

ΔT^*	# puntos	r_m	ϵ	S_R	S_A
0.5 - 10	94	1.00017	0.999	0.5890	0.3742
1.0 - 10	91	1.00096	0.994	0.5922	0.3762
5.0 - 10	51	0.96097	2.310	0.4736	0.0977
0.5 - 5	46	0.99952	1.001	0.5854	0.3747
1.0 - 5	41	1.00070	0.996	0.5911	0.3757
0.5 - 1	6	1.03375	0.955	0.8163	0.3182
0.5 - 0.75	6	1.05127	0.934	0.9199	0.2925

Tabla VI. - Parámetros obtenidos aplicando el modelo con una suavidad.

ΔT^*	# puntos	r_m	ϵ	S
0.5 - 10	94	0.96352	1.090	0.3902
1.0 - 10	91	0.94253	1.387	0.2928
5.0 - 10	51	1.00623	0.699	0.5830
0.5 - 5	46	0.96871	1.065	0.4015
1.0 - 5	41	0.95609	1.209	0.3409
0.5 - 1	6	0.97680	1.036	0.4143
0.5 - 0.75	6	0.98177	1.025	0.4180

Podemos observar de las tablas V y VI que incorporamos errores sistemáticos en los parámetros cuando realizamos inversiones utilizando intervalos cortos de temperatura. El intervalo más largo, $0.5 \leq T^* \leq 10$, es el más adecuado por tener la mayor información de la propiedad que queremos representar. De las tablas V y VI podemos ver que cuando el intervalo ΔT^* está completamente por arriba de la temperatura de Boyle

obtenemos parámetros muy diferentes de los del caso con intervalo más largo; esto hace que, para ambos modelos con una y dos suavidades, éste intervalo sea el menos conveniente para realizar inversiones aunque el intervalo sea amplio. Como regla general tenemos que los intervalos que incluyen la temperatura de Boyle son los más convenientes. Observamos también que para intervalos muy cortos y por debajo de la temperatura de Boyle es más conveniente utilizar el modelo simplificado con una única suavidad, ya que en el caso del modelo con dos suavidades obtenemos variaciones del 64% en la suavidad repulsiva y del 22% en la suavidad atractiva, en contraste con el modelo simplificado que presenta una variación del 7% en la suavidad. El número pequeño de temperaturas también podría ser un factor que contribuya a la conveniencia de utilizar el modelo simplificado. Notamos también que la suavidad es el parámetro más sensible al cambio en la extensión del intervalo de temperatura.

Podemos concluir entonces que el intervalo más conveniente para realizar inversiones es aquel que tiene como mínimo diez valores de la temperatura uniformemente espaciados dentro de un intervalo amplio de temperatura que contiene valores por debajo de la temperatura de Boyle y, en el mejor de los casos, la temperatura de Boyle o por arriba de ésta.

Referencias

Boublik, T.; Nezbeda, I. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1986**, *51*, 2301.

Boublik, T.; *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1994**, *59*, 756.

Kihara, T. *Intermolecular forces*; John Wiley: New York, **1978**.

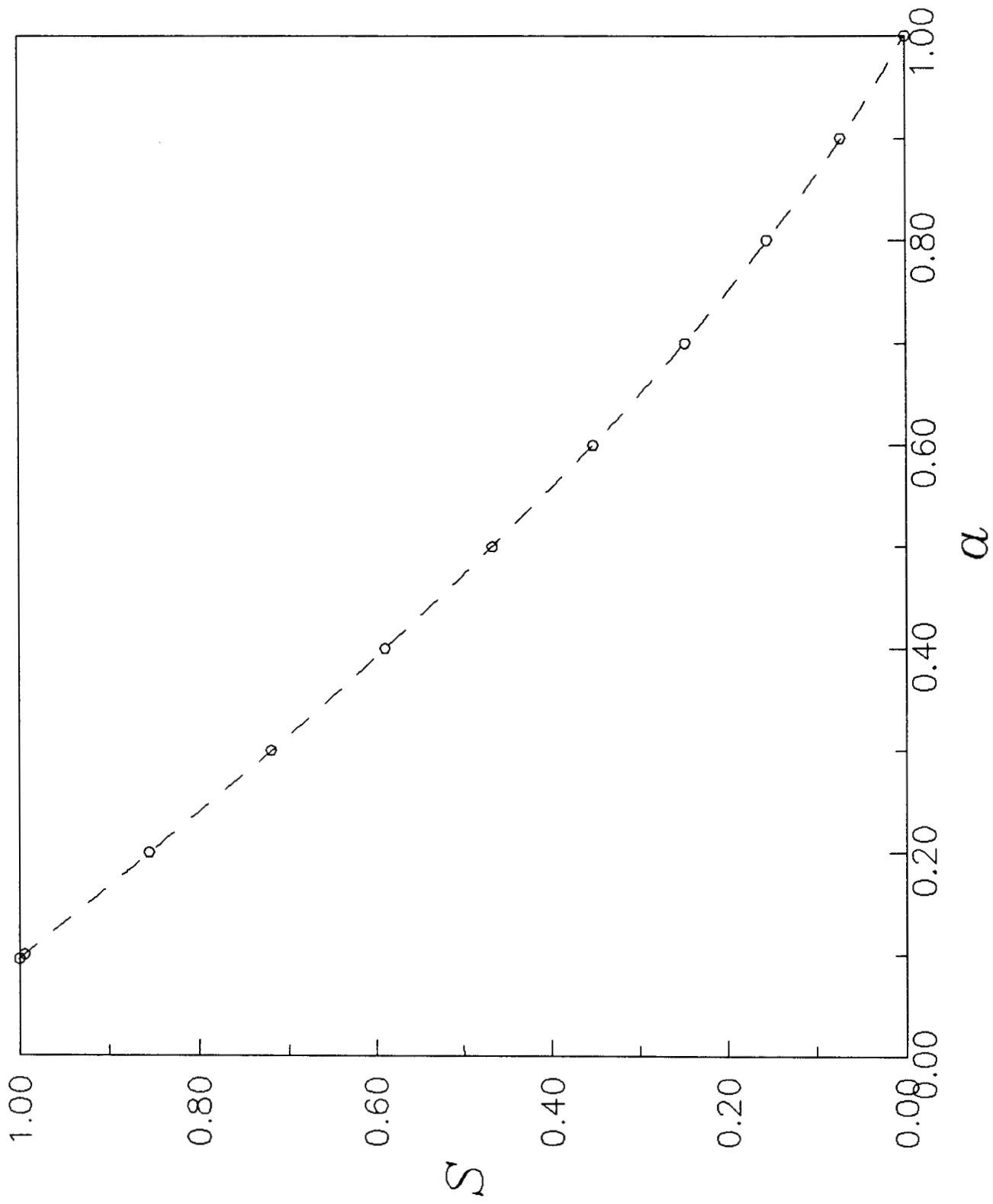
Maitland, G.C.; Rigby, M.; Smith, E.B.; Wakeham, W.A. *Intermolecular Forces*; Oxford: New York, **1981**.

Ramos, J. E.; del Río, F. and McLure, I. A. "Accurate effective potentials and virial coefficients in molecular fluids. II. Applications to nonspherical molecules" *J. Phys. Chem.* (aceptado)

Ramos, J. E.; del Río, F. and McLure, I. A. "Accurate effective potentials and virial coefficients in molecular fluids. I. Theory" *J. Phys. Chem.* (aceptado)

Wichert, J. M.; Hall, C. K. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2744.

Figura 5.— Suavidad para Kihara como función del diámetro del nódulo duro.



3 Aplicaciones a sistemas reales

La aplicación a sistemas reales tiene gran interés tanto teórico como práctico ya que si conocemos los parámetros intermoleculares efectivos de alguna sustancia real podemos calcular o estimar, además de $B(T)$ en amplios intervalos de temperatura, otras propiedades mediante la mecánica estadística. El sólo conocimiento de $B(T^*)$ nos permite estimar propiedades mediante relaciones de origen teórico ó empírico. En el caso de las sustancias reales la determinación de los parámetros intermoleculares efectivos se vuelve más complicada que en el caso de las sustancias modelo porque la información experimental de $B(T)$ es limitada; es decir, los intervalos de temperatura sobre los cuales podemos medir $B(T)$ dependen de cada sustancia. Sólo para algunas sustancias disponemos de información experimental en intervalos adecuados de temperatura. En general para obtener parámetros intermoleculares confiables necesitaremos información de $B(T)$ en amplios intervalos de temperatura; es decir, un número adecuado de valores de $B(T)$ que estén regularmente espaciados por debajo y por arriba de la temperatura de Boyle. La consistencia entre diferentes mediciones experimentales es un problema que no existe para las sustancias modelo. En el caso de las sustancias reales deberemos buscar información experimental consistente ya que de lo contrario el error en los parámetros se incrementa notablemente. En general casi todos los datos de las sustancias puras que reportamos en este capítulo cumplen con estas condiciones.

Como explicamos en el capítulo anterior, en el caso de las sustancias reales utilizaremos el modelo con una suavidad única ya que la incertidumbre experimental es del orden de $1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, y la dispersión entre puntos es del orden o mayor.

El proceso de inversión se llevó a cabo de la misma forma que en el caso de las sustancias modelo del capítulo anterior minimizando las diferencias entre $B_{\text{exp}}^*(T_{\text{exp}}^*)$ y $B_{\text{teo}}^*(T_{\text{exp}}^*)$ mediante la función Q definida como

$$Q^2 = \frac{1}{np} \sum [B_{\text{exp}}^*(T_{\text{exp}}^*) - B_{\text{teo}}^*(T_{\text{exp}}^*)]^2 \quad (3.1)$$

donde np es el número de temperaturas experimentales y $B_{\text{exp}}^*(T_{\text{exp}}^*)$ y $B_{\text{teo}}^*(T_{\text{exp}}^*)$ es el coeficiente virial experimental y teórico respectivamente evaluados a las diferentes temperaturas experimentales. Se han dividido las sustancias en cuatro grupos principales: gases nobles (neón, argón, kriptón y xenón), moléculas diatómicas (N_2 , O_2 , Cl_2 , CO y HCl) y moléculas poliatómicas (CO_2 , CH_4 , CF_4 , $\text{CH}_2:\text{CH}_2$ y SF_6). Para los gases reales es más conveniente aplicar el modelo con una sola suavidad, ya que la información experimental no nos permite obtener mejores resultados cuando utilizamos el modelo de dos suavidades; la única excepción es el caso del argón cuando utilizamos información proveniente de la velocidad del sonido, pero ese caso lo discutiremos en un capítulo posterior. En cada tabla se reporta la *temperatura de Boyle* T_B , donde $B(T_B) = 0$, para cada sustancia. En nuestro modelo esta temperatura puede ser fácilmente calculada como función de la *suavidad* S con la siguiente relación

$$T_B = \varepsilon (0.189754 + 2.09123 S - 1.40432 S^2 + 3.87119 S^3 - 3.225 S^4 + 1.27345 S^5) \quad (3.2)$$

también se reporta la *temperatura de Joule* T_J definida como

$$\frac{dB(T_J)}{dT} = 0 \quad (3.3)$$

la cual resulta ser independiente de la suavidad, y que podemos calcular fácilmente con la siguiente relación

$$T_J = \varepsilon (24.145677). \quad (3.4)$$

La temperatura de Joule es una temperatura muy grande y por lo mismo rara vez se mide.

Gases nobles

Por ser neutros y geoméricamente esféricos, los gases nobles son las sustancias más sencillas de modelar a nivel intermolecular; por ello, se han desarrollado muchos modelos para representar y predecir su $B(T)$. Los coeficientes viriales para los gases nobles han sido medidos en amplios intervalos de temperatura y las diferentes mediciones de $B(T)$ experimental son muy consistentes entre sí. Nuestros parámetros intermoleculares para los gases nobles se reportan en la tabla VII, donde comparamos nuestra predicción de $B(T)$ con otros trabajos tanto teóricos como empíricos. Con estos parámetros reproducimos $B(T)$ dentro del error experimental en todos los casos.

En el caso del neón, comparamos nuestros resultados con los obtenidos por *del Rio et al* [1996] así como con los reportados para el potencial de LJ. También comparamos nuestros resultados con los de *Tsonopoulos* [1974] quien utiliza una versión corregida de la correlación de *Pitzer - Curl* en donde se usa el famoso factor acéntrico ω para calcular $B(T)$. En general nuestros parámetros difieren en 0.5% de los reportados por otros autores.

El argón es sin duda una de las sustancias que han sido más y mejor medidas, por lo que suele utilizarse como referencia para calibrar instrumentos de medición. En el caso del argón comparamos nuestros resultados con los de cuatro trabajos previos. El potencial de *Barker-Fisher-Watts (BFW)* es un potencial exclusivo para el argón y ha sido obtenido tomando en cuenta no sólo $B(T)$ sino también otras propiedades del argón. Como se puede apreciar nuestros parámetros son muy similares a los reportados por *BFW*. El potencial de *Aziz* es considerado como el mejor potencial para describir las propiedades del argón y por ello tal vez el más cercano al potencial real del mismo; nuestra ε y r_m difieren en un 2% de las reportadas por *Aziz* y las suavidades son prácticamente iguales.

En el caso del kriptón nuestra ε difiere en 3% de las reportadas por otros autores, en tanto que la r_m difiere sólo 1.2%.

Para el xenón hemos incluido las recientes mediciones de *Hohm and Trümper* [1995] para $B(T)$ en alta temperatura. Estos valores de $B(T)$ son más pequeños en valor absoluto que los reportados anteriormente por otros autores. Nuestra ε y r_m obtenidas de este conjunto de datos difieren en aproximadamente un 2% de los reportados por otros autores.

En la tabla VIII se presentan los resultados de aplicar el *principio de estados correspondientes* a los gases nobles. En esta teoría el principio de estados correspondientes equivale a tomar un sólo valor de la suavidad para los gases argón, kriptón y xenón. Podemos apreciar en la tabla VIII, donde utilizamos un valor promedio para la suavidad $S = 0.982689$, que al asumir estados correspondientes obtenemos prácticamente la misma Q que para el caso de la tabla VII. En la figuras 6, 7 y 8 se muestra el cambio de los parámetros como función del número atómico, de aquí podemos ver que los parámetros del neón no muestran un comportamiento regular en comparación con los otros gases nobles más pesados.

Tabla VII.- Parámetros intermoleculares efectivos para los gases nobles.

substancia	modelo	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	Q (cm ³ /mol)	ΔT (K) TB (K) TJ (K)
Ne [46]	Este trabajo	38.807	3.08583	1.0847	0.6	55.64 - 973
	Kihara ¹	38.542	3.071	1.0887	0.6	124.00
	$\alpha^*=0.0325$					937.02
	LJ/12-72-6 ¹	38.116	3.072	1.0685	0.6	
	LJ/12-6 ²	35.800	3.090	1.1315	0.7	
	Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	1.6	
Kestin et al ¹¹	---	---	---	1.7		
Ar [70]	Este trabajo	145.919	3.68486	0.9993	0.4	84.74 - 1024
	BFW ³	142.095	3.7612	1.0075	2.1	407.78
	Aziz ⁴	143.224	3.7565	0.9934	0.8	3523.31
	Kihara ¹	146.520	3.6794	0.9858	0.4	
	$\alpha^*=0.121$					
	LJ/12-6 ⁵	118.13	3.9270	1.1315	1.9	
Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	1.5		
Kestin et al ¹¹	---	---	---	2.7		
Kr [103]	Este trabajo	217.456	3.88669	0.9613	1.1	128 - 873
	Barker ³	201.900	4.0067	0.9810	3.3	572.68
	Aziz ⁴	201.200	4.0080	0.9947	2.8	5250.62
	Kihara ¹	213.730	3.9112	0.9612	1.3	
	$\alpha^*=0.144$					
	LJ/12-6 ⁵	162.740	4.3170	1.1315	5.6	
Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	3.9		
Kestin et al ¹¹	---	---	---	2.0		
Xe [90]	Este trabajo	306.262	4.19013	0.9559	2.7	160.22 - 1079
	Kihara ¹	298.15	4.2851	0.9315	3.0	799.78
	$\alpha^*=0.173$					7394.90
	Barker ³	281.00	4.3623	0.9767	3.0	
	LJ/12-6 ⁵	222.32	4.6021	1.1315	7.8	
	Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	4.4	
Kestin et al ¹¹	---	---	---	3.8		

¹ del Rio et al. (1996), *J. PHYS. CHEM.*, Vol. 100, No. 21, pp. 9104-9115.² Kihara, T. *Intermolecular Forces*; John Wiley: New York 1978. pag. 62, table 6.1.³ Barker, Rare gas solids eq (10) p. 20, table IV p. 52⁴ Aziz R.A., Slaman M. J., *Molecular Physics*, 1986, Vol. 58, No. 4, 679-697.⁵ Prausnitz, J.M. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1969), table 5-3 p. 113.⁶ Elias E., Hoang N., Sommer J. and Schramm B., *Berg. Bunsenges. Phys. Chem.* 90, (1986), 342-351.⁷ Hirschfelder J. O., Curtis Ch. O., Bird R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*, (1964), Wiley, New York, 1110-1112.⁸ Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. *Transport Phenomena*, Wiley, New York (1960) Table B-I.⁹ Dymond J. H., Cholinski J. A., Szafranski A. and Wyrzykowska-Stankiewicz D.; *Fluid Phase Equilibria*, 27 (1986), 1-13.¹⁰ Tsonopoulos C., *AIChE Journal*, (Vol. 20, No. 2) 1974, pag. 263.¹¹ Kestin J., Knierim K., Mason E. A., Najafi B., Ro S. T. and Waldman M.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 13, No. 1, (1984), 229-303.

Tabla VIII.- Estados correspondientes para gases nobles, $S=0.982689$.

substancia	ϵ/k (K)	r_m (Å)	Q (cm ³ /mol)
Ar	149.737	3.65482	0.5
Kr	209.129	3.94171	1.2
Xe	291.336	4.26756	2.9

Moléculas diatómicas

Los resultados para los gases diatómicos se presentan en la tabla IX. Nuevamente comparamos nuestros resultados con los obtenidos previamente para otros potenciales y con los resultados de *Tsonopoulos [1974]*. En este grupo de sustancias tenemos básicamente dos tipos de moléculas, las homodiatómicas (N_2 , O_2 , F_2 y Cl_2) y las polares (CO y HCl). Para la única sustancia que aparentemente no han sido reportados parámetros intermoleculares es el HCl , esto podría deberse a que es una molécula altamente polar y por ello complicada. A partir de este grupo de sustancias el potencial de LJ deja de ser un potencial satisfactorio, tanto por el valor de la desviación cuadrática media Q como por el hecho de que sus parámetros intermoleculares tienen diferencias sistemáticas con respecto a los otros potenciales; es decir, ϵ tiende a ser más pequeña y r_m más grande.

Utilizando los resultados que obtuvimos para el sistema de 2cLJ, se calcularon los diámetros atómicos d_a , las suavidades atómicas S_a , las profundidades atómicas ϵ_a y las elongaciones efectivas sitio-sitio l^* entre los átomos de moléculas homodiatómicas utilizando la distancia intramolecular sitio-sitio d_i que se determina por espectroscopía. Los resultados se muestran en la tabla X. Podemos observar que el nitrógeno es más pequeño que el oxígeno y éste a su vez es más pequeño que el flúor. El cloro es ligeramente más grande que el nitrógeno. De la misma forma el nitrógeno es más duro que el oxígeno y este a su vez más duro que el flúor. El cloro es el más duro del grupo. En las figuras 9, 10 y 11 se muestran estos parámetros como función del número atómico; en estas gráficas se incluyen los parámetros del neón para mostrar que son muy regulares incluyendo al neón.

Moléculas poliatómicas

Los resultados para las moléculas poliatómicas (CO_2 , CH_4 , CF_4 , $CH_2:CH_2$ y SF_6) se presentan en la tabla XI. Los parámetros obtenidos en este caso muestran consistencia; de la tabla podemos ver que el etileno es más grande y más atractivo que el metano; de la misma forma el CF_4 es también más atractivo y más grande que el metano, y lo mismo sucede con el SF_6 ; de la misma forma el etileno es más grande y más atractivo que el CF_4 y este a su vez más chico y menos atractivo que el hexafluoruro de azufre SF_6 . Como se puede observar de la tabla XI, nuestros parámetros son consistentes con los reportados para el potencial de Kihara. Para estas sustancias la Q de nuestro modelo es por mucho más pequeña. Para el caso del CH_4 comparamos nuestra predicción para $B(T)$ con una reciente correlación empírica propuesta por *Dymond [Dymond et al 1986]*.

Como afirmamos anteriormente la temperatura de Boyle reducida con ϵ es sólo función de la suavidad y se puede calcular con la ec. (3.2). En la figura 12 se muestra T_B^* como función de la suavidad.

Tabla IX.- Parámetros intermoleculares efectivos para los gases diatómicos.

substancia [# puntos]	modelo	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	$Q(\text{cm}^3/\text{mol})$	ΔT (K) TB (K)
N₂ [145]	Este trabajo	132.755	3.88874	0.9172	1.0	75 - 748
	Kihara ⁵ $\alpha^*=0.25$	139.20	3.871	0.8588	1.4	326.32
	LJ/12-6 ⁷	96.26	4.146	1.1315	4.1	
	Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	4.0	
O₂ [76]	Este trabajo	158.621	3.64220	0.9447	4.2	77 - 476
	Kihara ⁵ $\alpha^*=0.308$	194.30	3.400	0.8094	6.8	407.04
	LJ/12-6 ⁷	120.00	4.119	1.1315	5.7	
	Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	4.6	
F₂ [76]	Este trabajo	150.426	3.57345	0.9108	0.2	80 - 300
	Kihara ¹ $\alpha^*=0.2085$	148.65	3.599	0.8969	0.2	366.06
	LJ/12-6 ⁸	112.00	4.100	1.1315	20.1	
Cl₂ [49]	Este trabajo	561.709	4.21131	0.7474	3.9	290 - 1080
	LJ/12-6 ⁸	357.00	4.619	1.1315	15.4	1052.66
	Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	5.3	
CO [49]	Este trabajo	164.504	3.77543	0.8171	1.3	77 - 573
	LJ/12-6 ⁷	100.2	4.224	1.1315	9.5	345.16
	Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	4.4	
HCl [14]	Este trabajo	657.751	3.05826	0.6725	1.2	190 - 480 1087.36

Tabla X.- Parámetros atómicos efectivos para átomos de moléculas homodiatómicas.

substancia	$d_s/\text{Å}$	l^*	$d_a/\text{Å}$	S_a	ϵ_a
N	1.0975	0.3415	3.607	1.0195	43.61
O	1.208	0.3673	3.354	1.0638	53.35
F	1.417	0.5012	3.173	1.1020	56.12
Cl	1.988	0.6815	3.639	0.9627	228.73

Tabla XI.- Parámetros intermoleculares efectivos para moléculas poliatómicas.

substancia [# puntos]	modelo	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	Q (cm ³ /mol)	ΔT (K) TB (K)
CO ₂ [103]	Este trabajo	467.605	3.85869	0.6251	2.0	220 - 873
	LJ/12-6 ⁵	192.25	4.957	1.1315	9.0	711.995
	Kihara ⁵ $\alpha^*=0.615$	424.16	4.045	0.6099	4.2	
CH ₄ [105]	Este trabajo	210.469	3.94650	0.9073	0.7	110 - 511
	Kihara ⁵ $\alpha^*=0.283$	227.13	3.905	0.8301	3.8	509.373
	LJ/12-6 ⁵	142.87	4.501	1.1315	4.5	
	Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	2.8	
Dymond ⁹	---	---	---	1.2		
CF ₄ [68]	Este trabajo	325.411	4.49629	0.6558	1.5	220 - 773
	Kihara ⁵ $\alpha^*=0.5$	289.7	4.672	0.6743	2.2	522.74
	LJ/12-6 ⁵	152	5.579	1.1315	9.7	
C ₂ H ₄ [82]	Este trabajo	334.812	4.42034	0.8177	0.7	205 - 448
	LJ/12-6 ⁵	199.20	5.077	1.1315	3.1	703.167
	Tsonopoulos ¹⁰	---	---	---	4.1	
SF ₆ [62]	Este trabajo	497.141	4.91559	0.6030	3.6	200 - 550
	LJ/12-6 ⁵	200.90	6.185	1.1315	30.6	727.82

Referencias

del Río, F.; Ramos, J. E.; Gil-Villegas, A. and McLure I. A. *J. Phys. Chem.*, 100, 9104, (1996).

Dymond J. H., Cholinski J. A., Szafranski A. and Wyrzykowska-Stankiewicz D.; *Fluid Phase Equilibria*, 27 (1986), 1-13.

Dymond J. H. and Smith E. B.; *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, (Clarendon Press, Oxford, 1980).

Tsonopoulos, C. *AIChE Journal*, 1974, 20, 2.

Los valores experimentales de $B(T)$ fueron tomados en su mayoría de la extensiva recopilación realizada por *Dymond and Smith (1980)*. A continuación reportamos para cada sustancia las fuentes donde se obtuvo la información experimental. Los números representan las referencias citadas en el libro de *Dymond and Smith*. Los números con asterisco representan referencias donde no fueron utilizados todos los datos; se removieron aquellos datos que se consideraron fuera de la tendencia general o bien que mostraban un claro error sistemático.

Neón: 1, 2*, 3, 4, 5 y 6.

Argón: 2*, 3*, 4*, 5*, 11*, 15*, 23*, 25*, 29* y 30*.

- Gilgen R., Kleinrahm R. and Wagner W.
J. Chem. Thermodynamics, 26, 383 - 398, (1994)

Kriptón: 2, 3, 5, 7* y 8.

Xenón: 1, 2, 4, 6, 7, 8 y 9.

- Uwe Hohm and Ulf Trümper.
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91(8), 1277 - 1279, (1995)

Nitrógeno: 1, 2, 3, 6, 7, 10, 12*, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 23 y 25.

- Nowak P., Kleinrahm R. and Wagner W.
J. Chem. Thermodynamics, 29, (1997).

- Duschek W., Kleinrahm R. and Wagner W.
J. Chem. Thermodynamics, 20, 1069 - 1077, (1988).

- Ewing M. B. and Trusler J.P.M.
Physica A, 184 415-436, (1992).

Oxígeno: 1, 2*, 3, 4, 6, 7* y 9*.

- Wagner W., Ewers J. and Schmidt R.
Cryogenics, vol 24, No. 1, 37- 43, (1984).

- Elias E., Hoang N., Sommer J. and Schramm B.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 342 - 352, (1986).

- Fostiropoulos K., Natour G., Sommer J. and Schramm B.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 92, 925 - 930, (1988).

Flúor: 2.

Cloro:

- Uwe Hohm and Ulf Truemper.
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91(8), 1277 - 1279, (1995)

- Final Report on IUPAC chlorine Tentative Tables part 1. Table 1.
October 1981.

CH₄: 3, 4, 5, 6, 12, 18, 24 y 26.

- Händel G., Kleinrahm R. and Wagner G.
J. Chem. Thermodynamics, 24, 685 - 695, (1992).

- Kleinrahm R., Duschek W., Wagner W. and Jaeschke
J. Chem. Thermodynamics, 20, 621 - 631, (1988).

- C. M. Bignell and P. J. Dunlop
J. Chem. Eng. Data, 38, 139-140, (1993).

- Trusler J.P.M., Wakeham W.A. and Zarari M. P.
International Journal of Thermodynamics, Vol. 17, No. 1, (1996).

CF₄: 2*, 3*, 4, 5, 6, 8, y 9*.

- Bignell C.M. and Dunlop P.J.
J. Chem. Eng. Data, 38, 139-140, (1993).

- Elias E., Hoang N., Sommer J. and Schramm B.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 342 - 352, (1986).

- M. B. Ewing and J. P. M. Trusler
J. Chem. Phys., 90(2), 1106, (1989)

CH₂:CH₂: 6, 10*, 18, 19 y 20.

- Nowak P., Kleinrahm R. and Wagner W.
J. Chem. Thermodynamics, 28, 1423 - 1439, (1996).

SF₆: 2*, 3*, 4*, 5*, 6*, 9, 10*, 11, y 13*.

- Gilgen R., Kleinrahm R. and Wagner W.
J. Chem. Thermodynamics, 24, 953 - 964, (1992)

CO: 1, 3, 4, 5, 6, 7, 9 y 10.

- Elias E. Hoang N., Sommer J. und Schramm B.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90, 342-351, (1986)

- Vatter K., Schmidt H. J., Elias E. and Schramm B.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 100, 73-79, No. 1, (1996)

CO₂: 3, 4, 5*, 8*, 13, 15*, 16, 18, 19* y 20.

- Duschek W., Kleinrahm R. and Wagner W.
J. Chem. Thermodynamics, 22, 827 - 840, (1990).

- Estrada-Alexanders A. F. and Trusler J. P. M.
submitted to *J. Chem. Thermodynamics*, (1998).

HCl: 2 y 4.

Figura 6.— ϵ/k para los gases nobles.

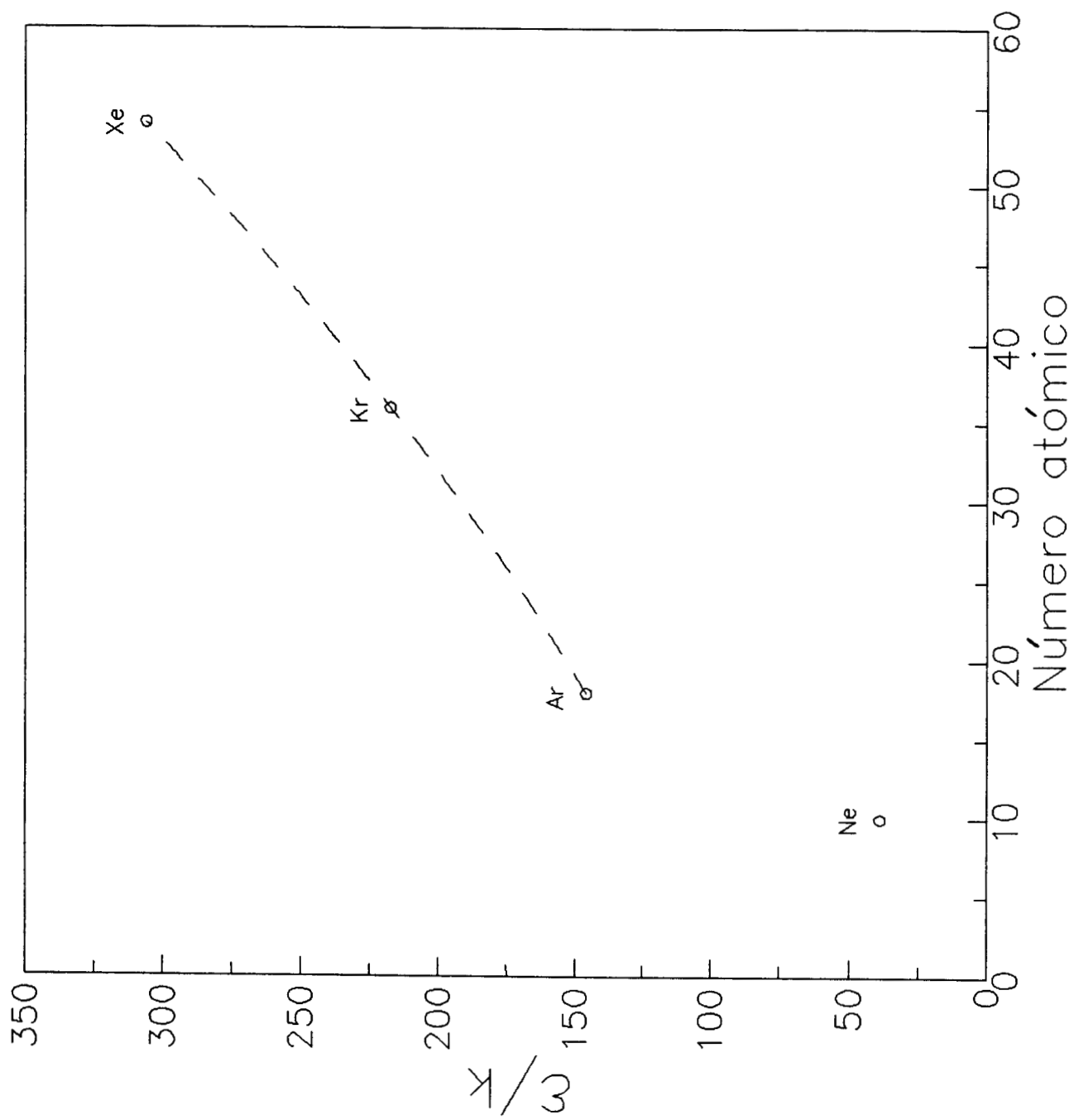


Figura 7.- r_m para gases nobles.

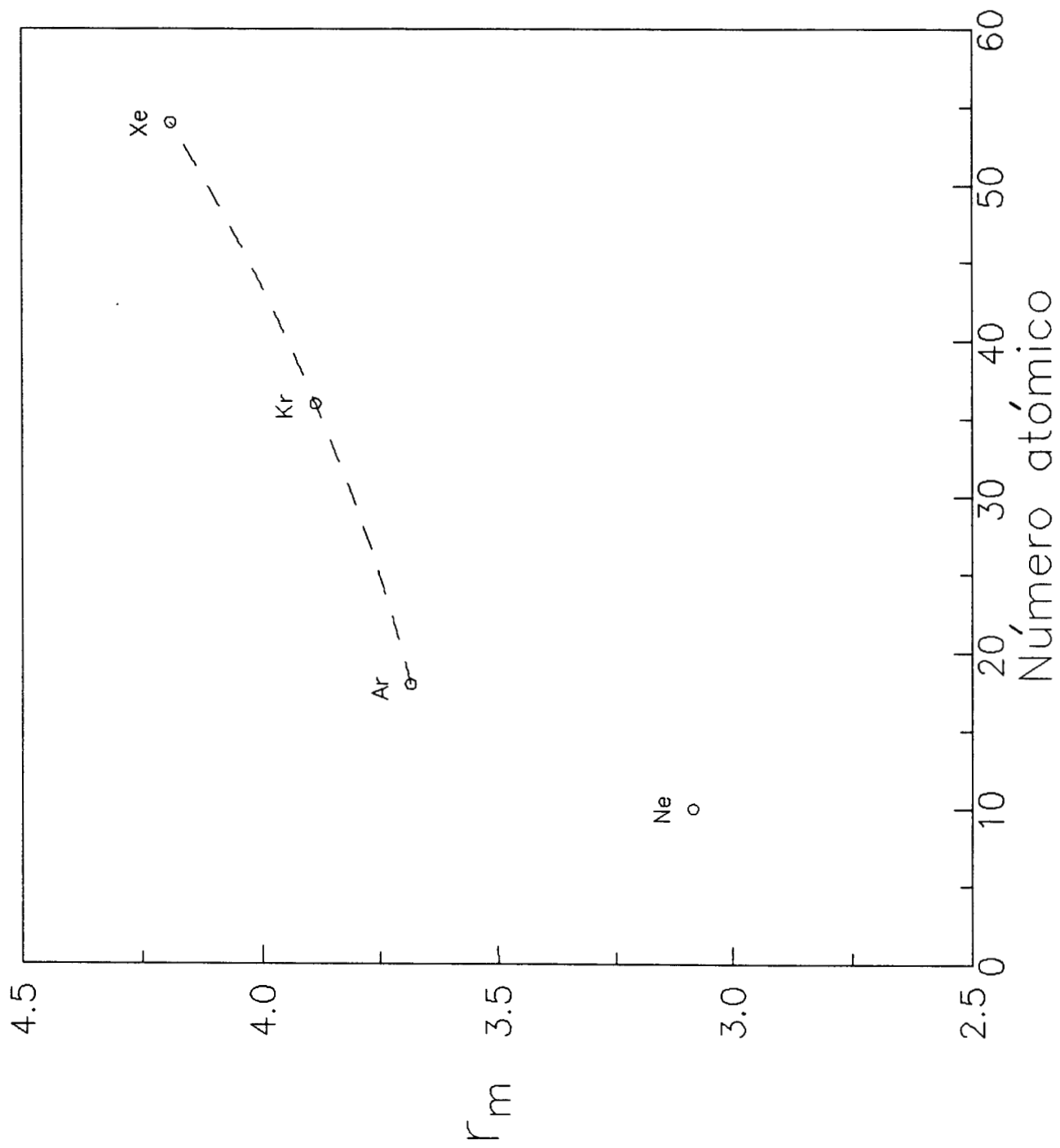


Figura 8.- Suavidad para gases nobles.

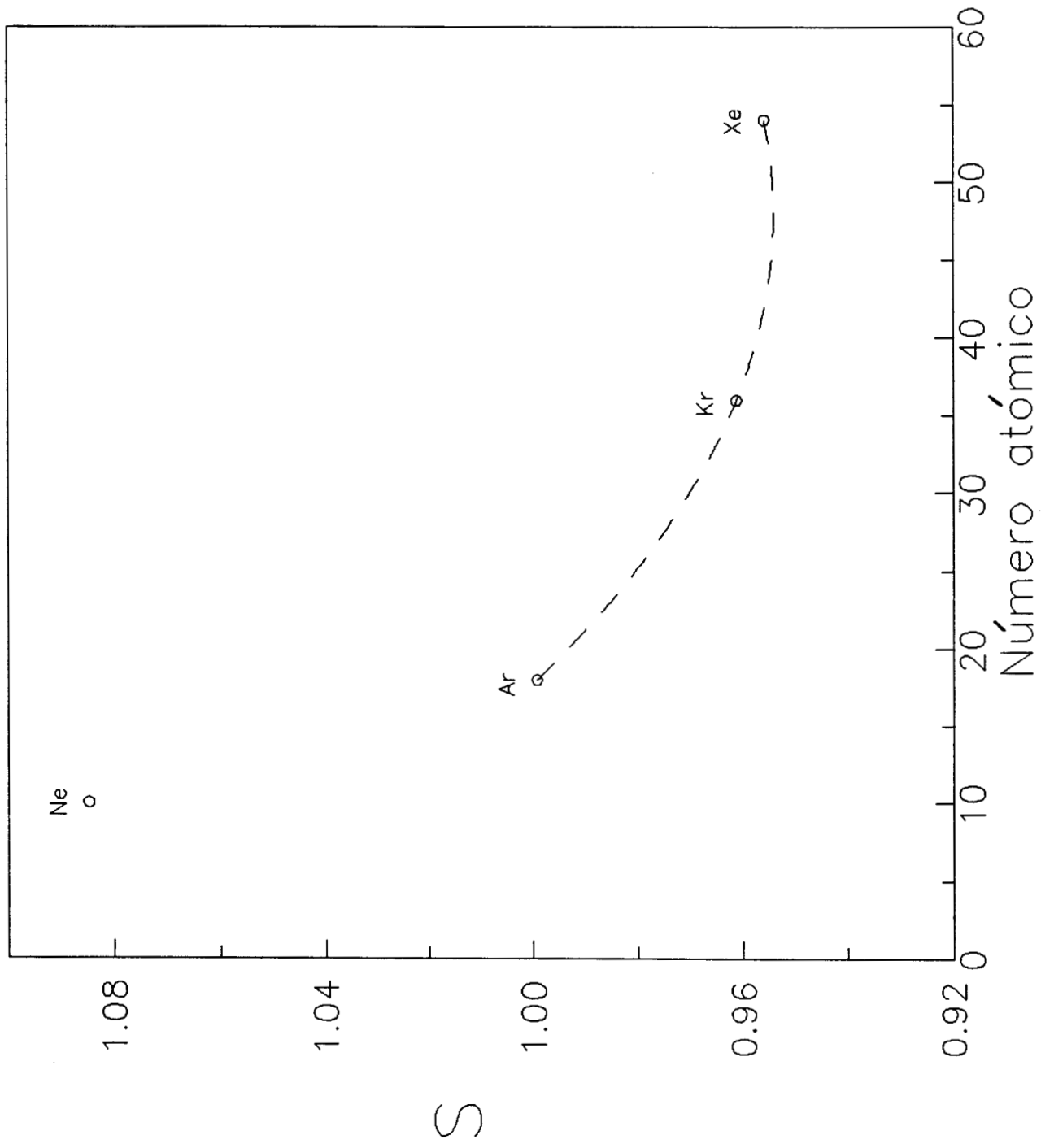


Figura 9.— Diámetros atómicos.

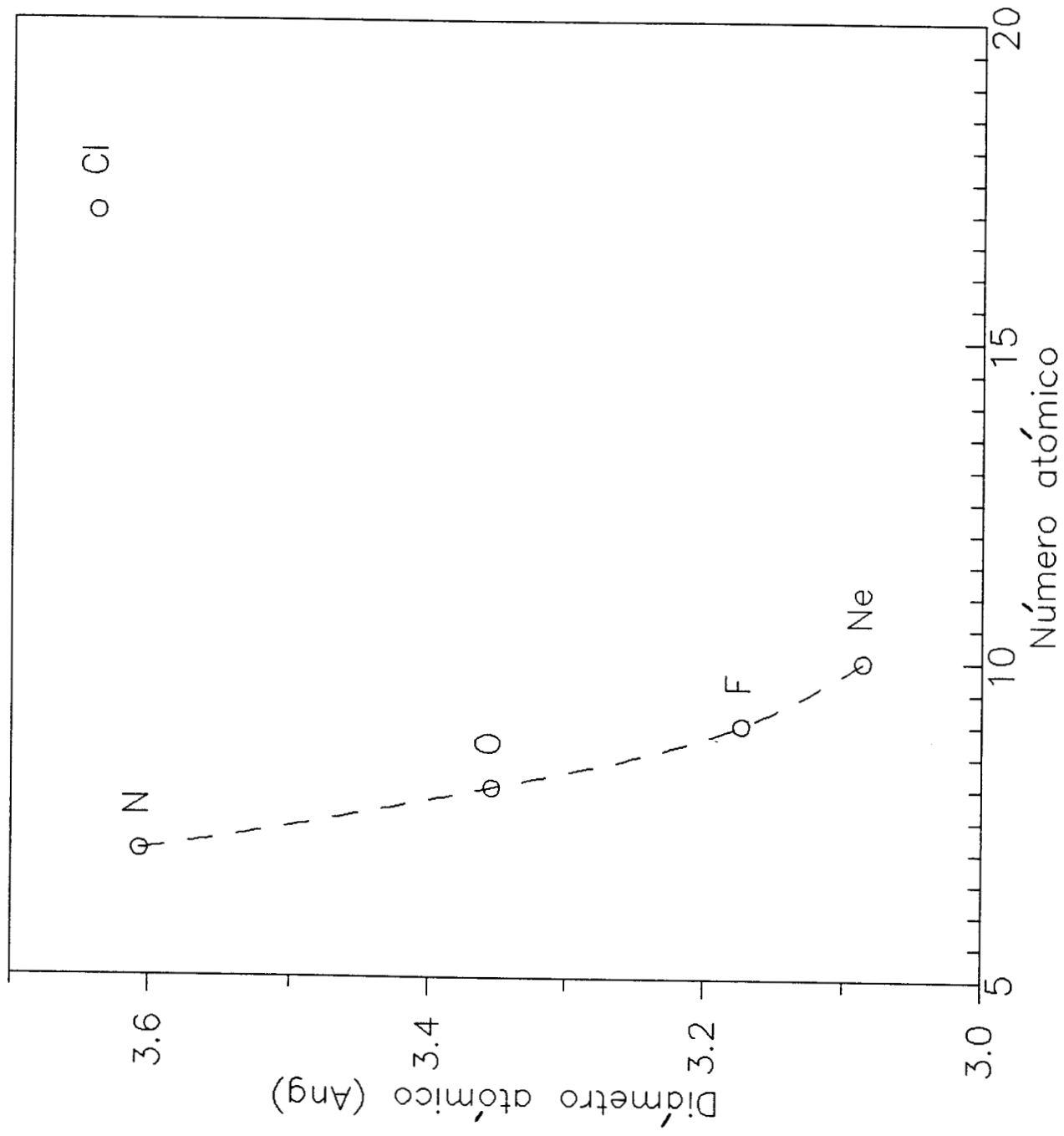


Figura 10.— Suavidad atómica para moléculas homodiatómicas.

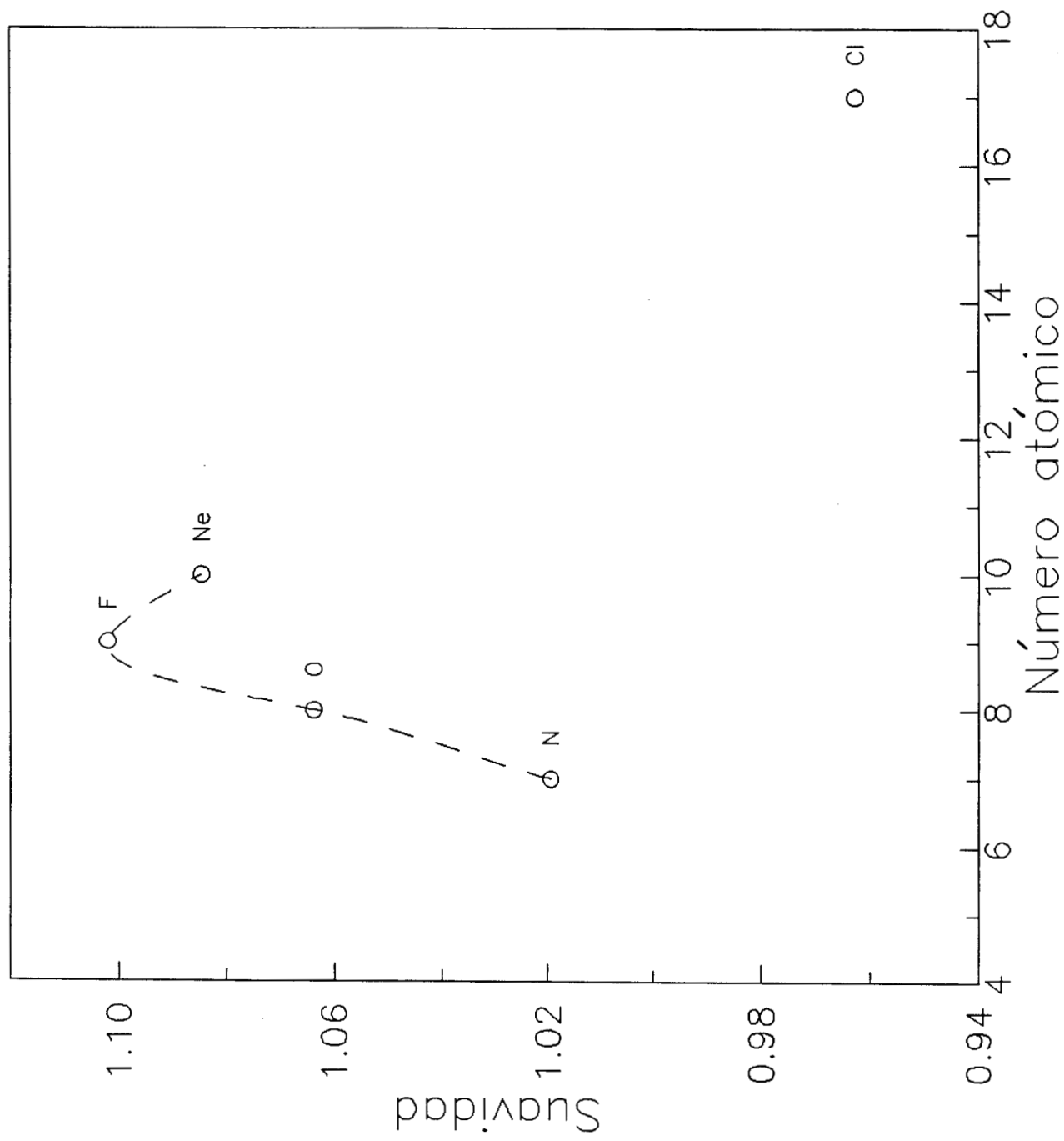


Figura 11.- ϵ atómica para moléculas homodiatómicas.

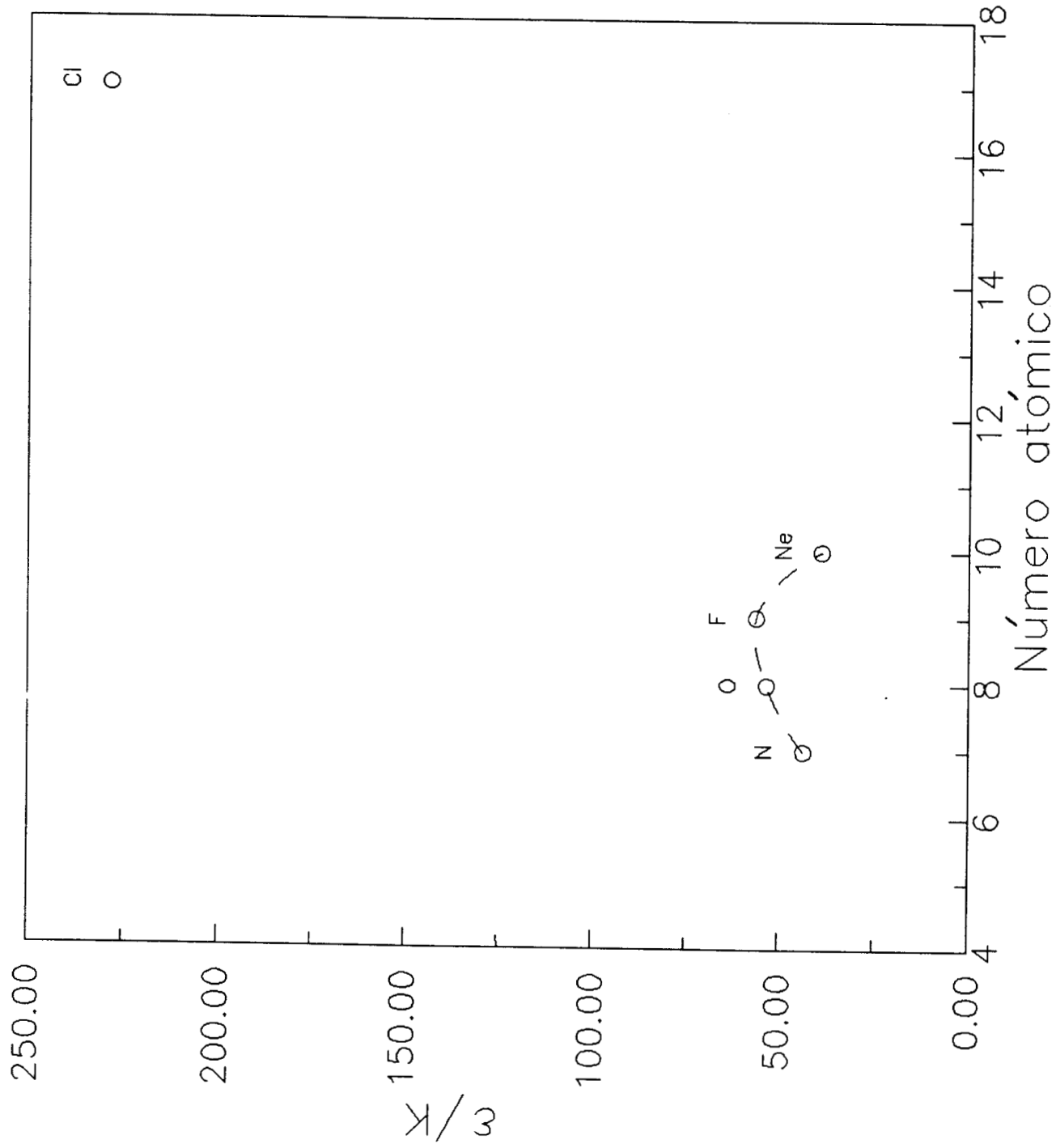
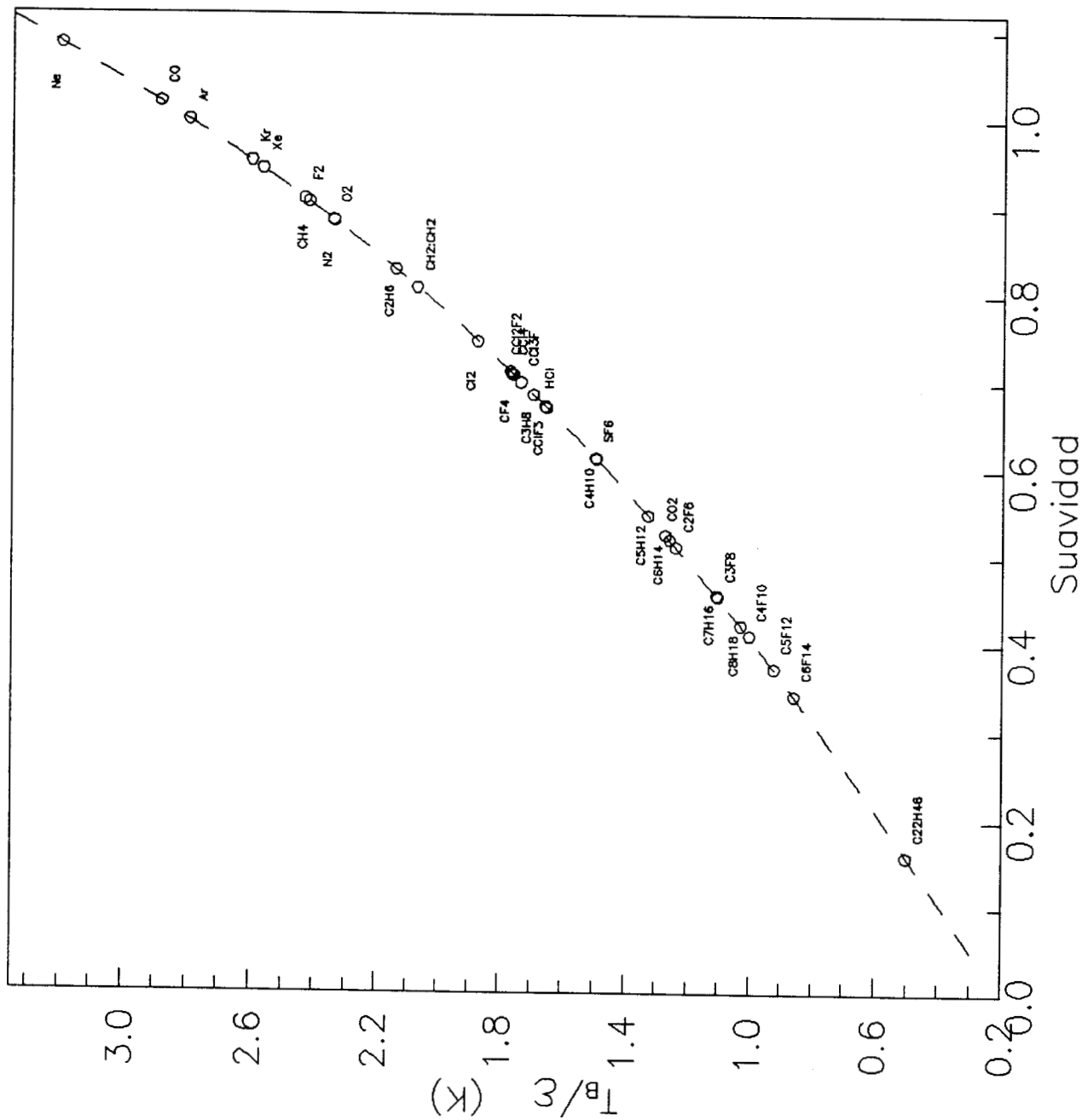


Figura 12.- Temperatura reducida de Boyle.



4 Mezclas binarias de gases reales

Desde los tiempos de van der Waals se ha buscado expresar las propiedades de las mezclas binarias de gases a partir de las propiedades de sus componentes puros utilizando reglas empíricas de mezclado para las ecuaciones de estado. Con el desarrollo de la Mecánica Estadística estas reglas de mezclado se transformaron en reglas de combinación aplicadas a los potenciales intermoleculares; es decir, a los parámetros intermoleculares que definen el potencial.

En este capítulo proponemos, a la luz de nuestra teoría, un nuevo conjunto de reglas de combinación que nos permiten predecir las propiedades termodinámicas de las mezclas binarias de gases nobles en su región de gas diluido.

La ecuación de estado para las mezclas de gases es exactamente la misma que para los gases puros, ec. (I.1); sólo que los coeficientes viriales de la serie son ahora los coeficientes viriales de la mezcla. Para una mezcla multicomponente el segundo coeficiente virial de la mezcla $B_{mix}(T)$ se escribe como

$$B_{mix}(T) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m x_i x_j B_{ij} \quad (4.1)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i y B_{ij} es el coeficiente virial debido a la interacción entre las moléculas de las especies i - j . Para el caso de las mezclas binarias de gases diluidos podemos nuevamente cortar la serie hasta el segundo término. Ahora el segundo coeficiente virial volumétrico de la mezcla se escribe como la contribución de los componentes puros más la contribución por interacción cruzada [Prausnitz 1969], esto es

$$B_{mix}(T, x_1, x_2) = x_1^2 B_1(T) + x_2^2 B_2(T) + 2 x_1 x_2 B_{12}(T). \quad (4.2)$$

Las expresión para calcular la contribución por interacción cruzada $B_{12}(T)$ es exactamente igual que para los componentes puros, ec. (I.2), la única diferencia es el potencial intermolecular que se utiliza. El potencial que debe utilizarse ahora es el que describe la interacción intermolecular entre la especie 1 y la especie 2 (u_{12}). Podemos determinar este potencial realizando, como antes se hizo para las sustancias puras, una inversión del coeficiente virial; sin embargo, en el caso de las mezclas la información experimental existe en menor cantidad y en menor calidad que en el caso de las sustancias puras por lo que sólo en muy pocos casos podemos obtener de la inversión parámetros intermoleculares confiables. Por esta razón es muy conveniente y útil desarrollar reglas de combinación que nos permitan predecir las propiedades de la mezcla a partir de las propiedades de sus componentes puros. Además, con las reglas de mezclado podemos predecir las propiedades de la mezcla aún sin conocer $B_{12}(T)$.

Se han propuesto muchas reglas de combinación empíricas para predecir las propiedades de la mezcla, de las más utilizadas son las famosas reglas de combinación de *Lorentz-Berthelot* aplicables sólo a potenciales tipo LJ con dos parámetros de escala ajustables, tales reglas proponen

$$r_{12} = \frac{r_{m1} + r_{m2}}{2}, \quad (4.3)$$

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}. \quad (4.4)$$

Para potenciales tipo Kihara con tres parámetros ajustables, dos de escala y uno de forma, se agrega una expresión más para el diámetro del nódulo duro, esto es

$$a_{12} = \frac{a_1 + a_2}{2}. \quad (4.5)$$

La ecuación (4.4) tiende a predecir valores de ϵ_{12} más grandes de los que se obtienen por otros métodos; por lo que *Fender y Hasley [1962]* propusieron una regla alternativa que ha resultado ser más satisfactoria

$$\epsilon_{12} = \frac{2\epsilon_1\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (4.6)$$

En el caso de nuestra teoría proponemos reglas de combinación empíricas inspiradas en las anteriores. Por el momento sólo aplicaremos tales reglas de combinación a las mezclas binarias de gases nobles. En nuestro caso utilizamos dos parámetros de escala, r_m y ϵ , y un parámetro de forma, S . Después de algunos ensayos, proponemos para los dos parámetros de escala

$$r_{12} = \frac{r_1 + r_2}{2}, \quad \epsilon_{12} = \frac{2\epsilon_1\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}; \quad (4.7)$$

y para el parámetro de forma tomaremos un camino diferente; en vez de proponer una expresión que nos permita calcular S_{12} directamente, proponemos una regla de combinación para la temperatura de Boyle (T_B) y después usamos ϵ_{12} y la ec. (3.2) para calcular la suavidad de la mezcla. De este modo la temperatura de Boyle de la mezcla toma la forma

$$T_{B12} = \frac{2T_{B1}T_{B2}}{T_{B1} + T_{B2}} \quad (4.8)$$

Claramente se aprecia que la regla que aplica para las energías se aplica también en las temperaturas de Boyle. Si observamos en una misma gráfica $B(T)$ para los componentes puros y para su mezcla binaria, notaremos que la temperatura de Boyle de la mezcla siempre está entre las temperaturas de Boyle de sus componentes puros; esto lo podemos apreciar en la figura 13 donde hemos graficado $B(T)$ para la mezcla argón-neón.

Tabla XII.- Parámetros intermoleculares efectivos para las mezclas binarias de gases nobles.

mezcla [# puntos]	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	Q (cm ³ /mol)	ΔT (K) $T_{B\text{ mix}}$ (K)
Ar - Ne [22]	54.658	3.43763	1.1276	3.0	84 - 323 186.941
Ar - Kr [42]	174.646	3.78578	0.9840	2.68	108 - 695 476.363
Ar - Xe [21]	197.662	3.93750	0.9853	3.34	203 - 695 540.154
Kr - Ne [19]	58.247	3.5385	1.1305	1.85	100 - 475 200.152
Kr - Xe [29]	254.309	4.03841	0.9593	3.6	160 - 700 667.389
Xe - Ne [12]	60.600	3.69027	1.1375	2.33	213 - 475 210.602

Con estas reglas de combinación caracterizamos todas las mezclas binarias entre gases nobles. Los resultados se reportan en la tabla XII. En la figura 14 mostramos nuestra predicción para la mezcla argón-kriptón. En la figura 15 mostramos nuestra predicción para la mezcla argón-xenón. En la figura 16 mostramos nuestra predicción para la mezcla kriptón-xenón.

Referencias

Fender, B. E. F. and Halsey Jr., G. D.; *J. Chem. Phys.*, 36, 1881, (1962).

Prausnitz, J.M. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1969).

De la misma forma que en el capítulo anterior reportamos las referencias de donde se obtuvo la información experimental para las mezclas. Igual que antes, los números representan las referencias que aparecen en el libro de *Dymond and Smith (1980)*. Números con asterisco significa que no fueron usados todos los datos y se nuevamente se aplicó el mismo criterio de selección.

Ar-Ne: 1, 2 y 3.

- Shamma O. and Rigby M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 2, 78, 689-694, (1982)

Ar-Kr: 1, 2*, 3 y 4.

Ar-Xe: 1 y 2.

Kr-Ne: 2, 3 y 4.

Kr-Xe: 1, 2 y 3.

Xe-Ne: 1 y 2.

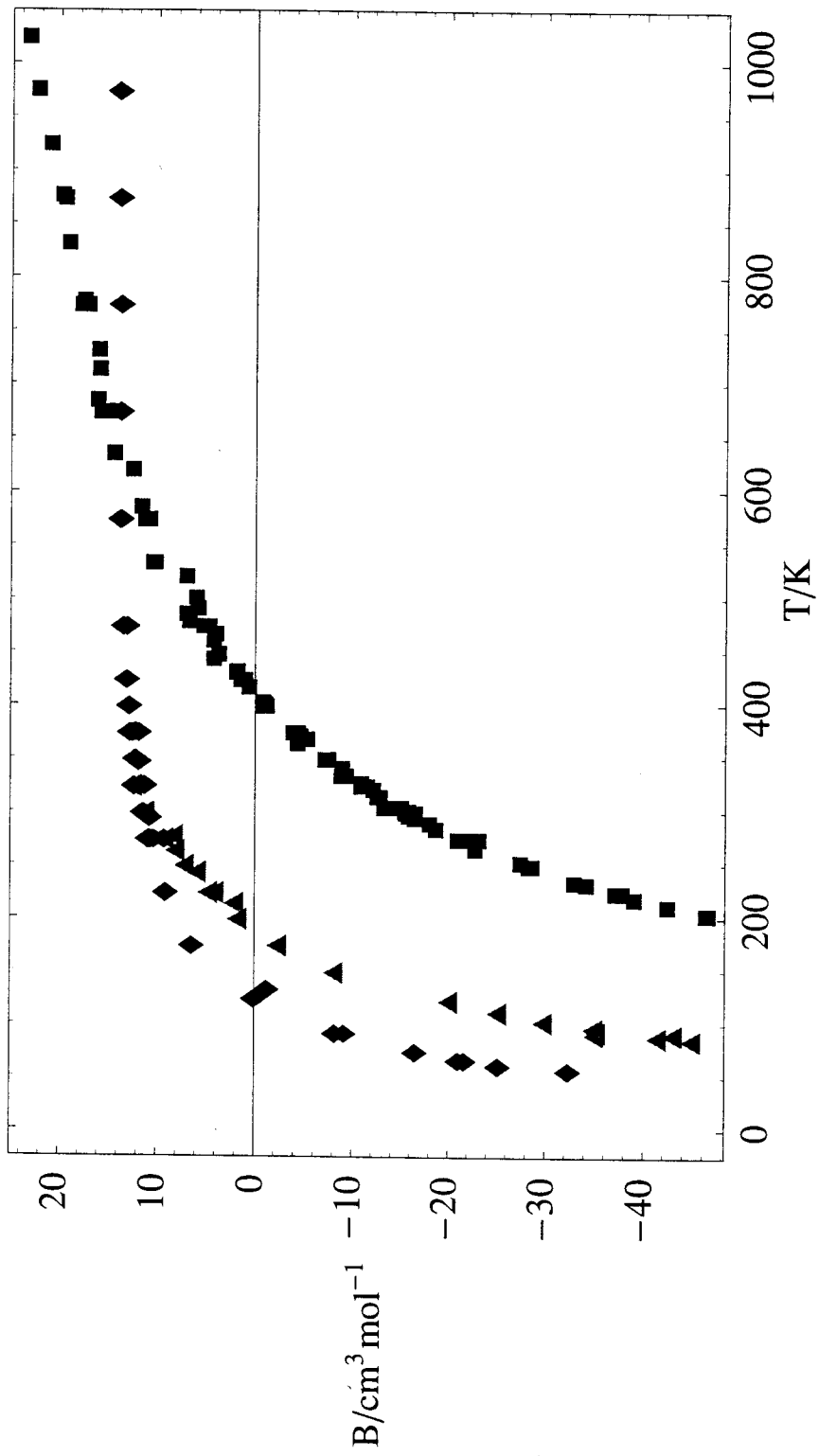


Figura 13.- Segundo coeficiente virial para argón (cuadros), neón (rombos) y para la mezcla argón-neón (triángulos).

Figura 14.- Predicción para mezcla argón-kriptón.

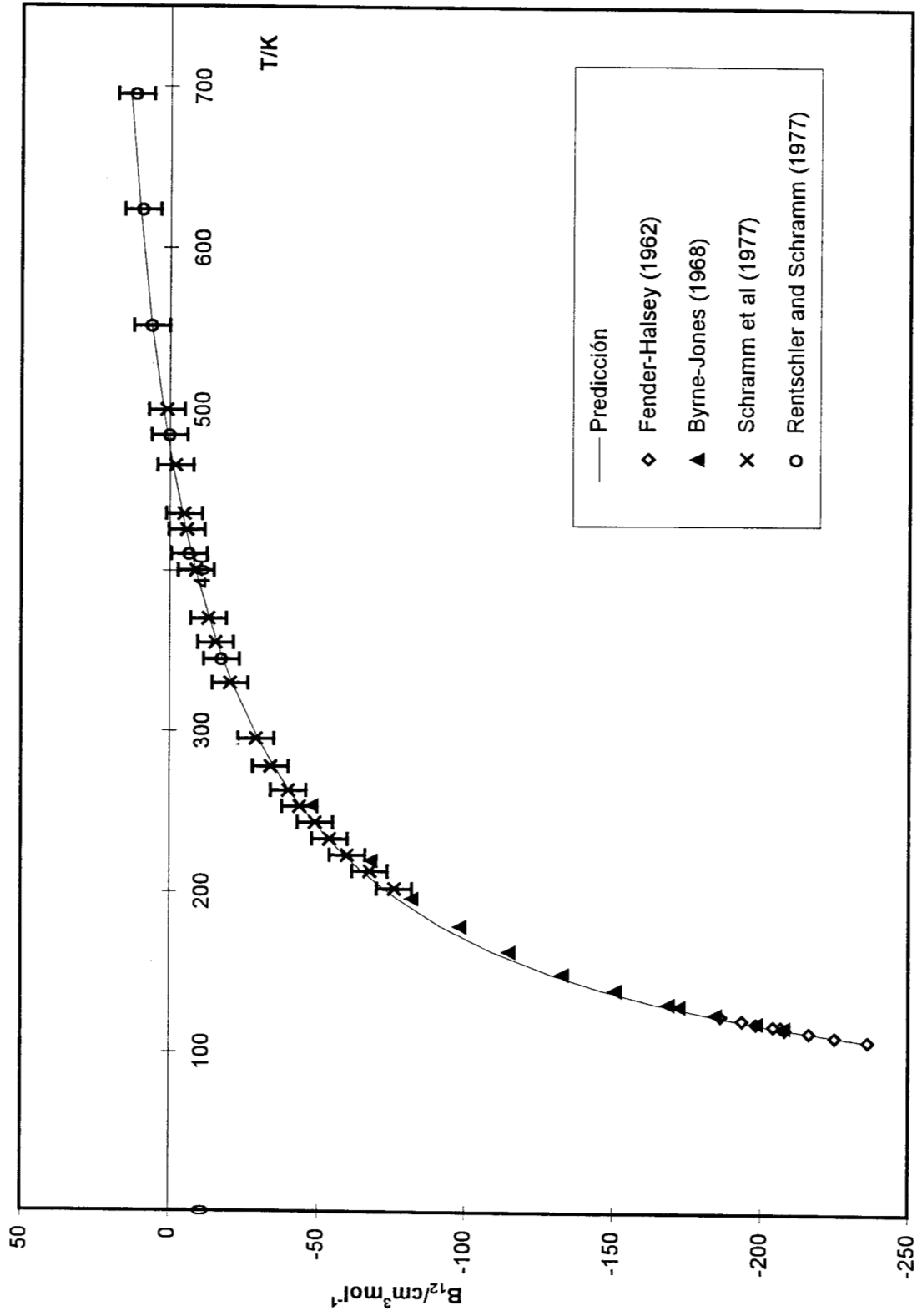


Figura 15.- Predicción para la mezcla argón-xenón

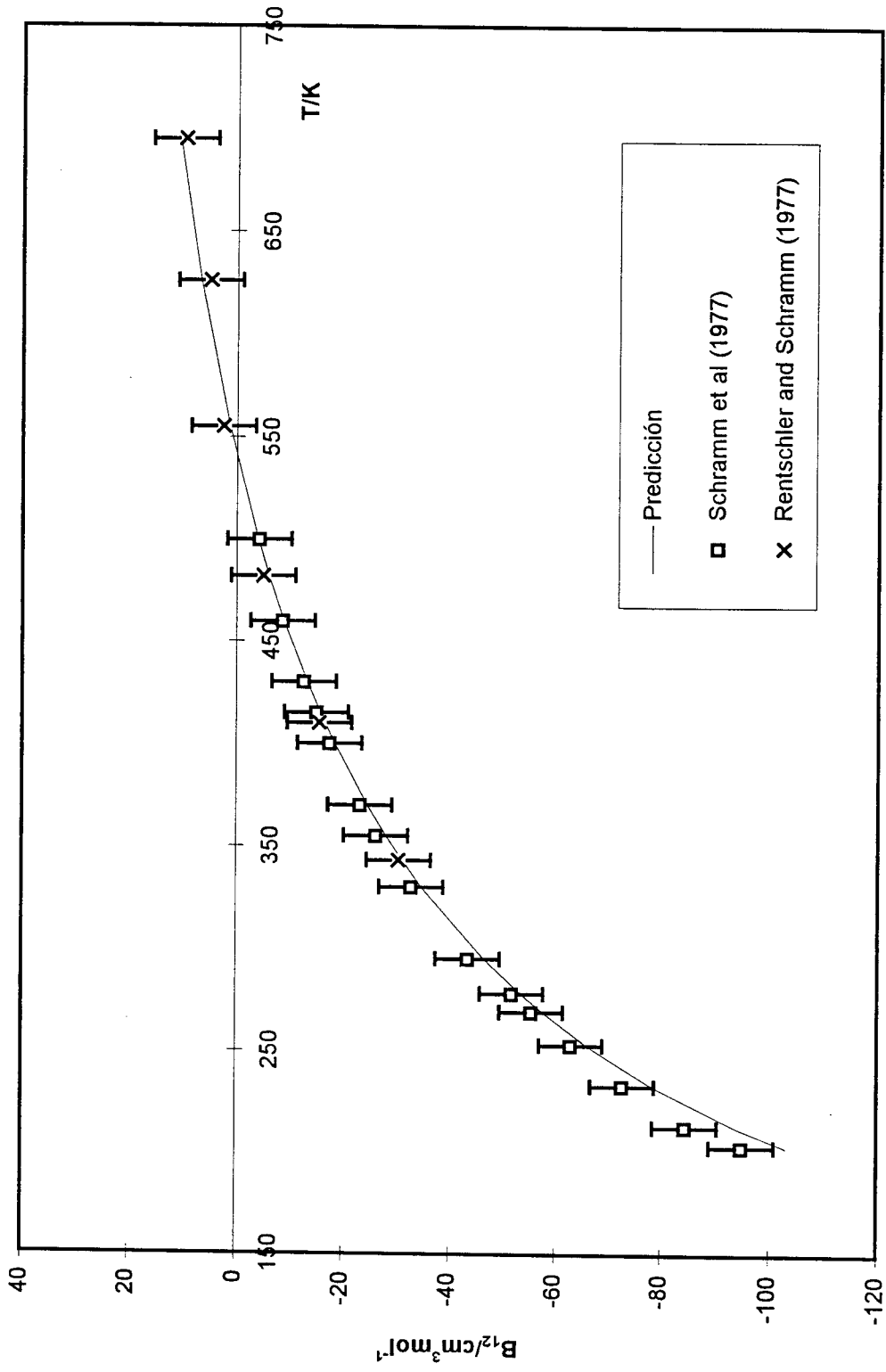
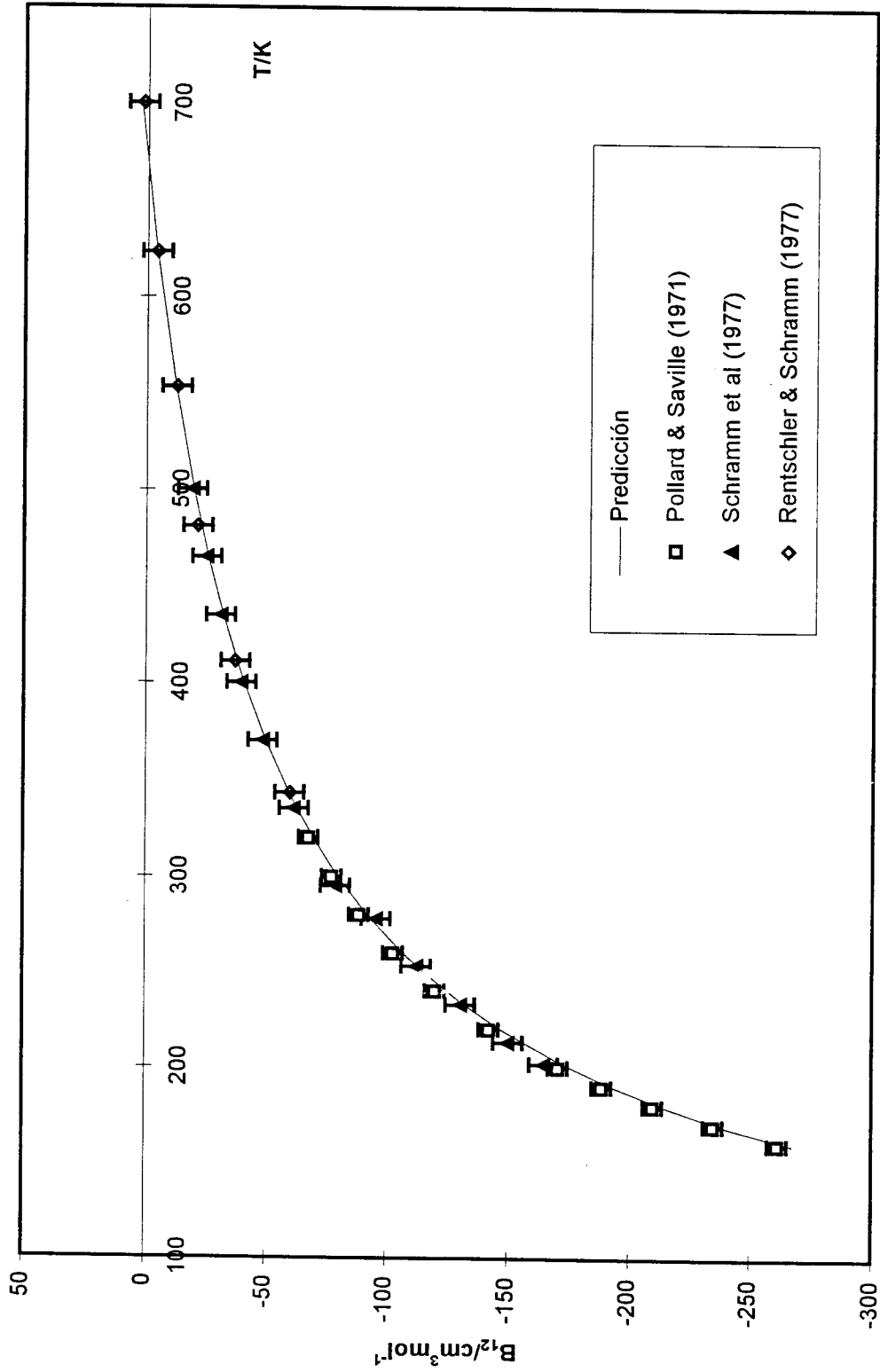


Figura 16.- Predicción para la mezcla kriptón-xenón



5 Aplicaciones a velocidad del sonido

Mediciones de la velocidad del sonido en un gas nos proporciona un método indirecto para obtener información acerca de los coeficientes viriales, y por lo tanto, de la interacción intermolecular. Las mediciones de la velocidad del sonido se distinguen por su alta precisión con que pueden ser realizadas; esto permite obtener valores de B dentro de un intervalo de incertidumbre de casi $0.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para gases simples, y de alrededor de $2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para vapores de hidrocarburos a baja presión, es decir, a presiones menores de 20 kPa. En el pasado se ha utilizado con éxito β_a para determinar potenciales intermoleculares [Ramos et al. 1997]. En este capítulo abordaremos un grupo de sustancias compuesto principalmente de moléculas poliatómicas (Ar, N₂, CO₂, CF₄, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ y C₅H₁₂) para las cuales existe información experimental de la velocidad del sonido.

Aunque la velocidad del sonido es una propiedad que se mide con mucha precisión, es suficiente con utilizar el modelo simplificado donde usamos una única suavidad. Sólo en el caso del argón obtenemos mejoría notable cuando utilizamos el modelo general de dos suavidades.

Velocidad adiabática del sonido

La velocidad adiabática del sonido w está relacionada con la ecuación de estado por

$$w^2 = \frac{1}{M} \left[\frac{\partial P}{\partial \rho} \right]_S \quad (5.1)$$

donde M es la masa molar, P es la presión termodinámica, ρ es la densidad molar y el subíndice S indica que los cambios en la derivada parcial ocurren adiabáticamente. Al combinar (5.1) con la ecuación teórica de estado del virial (I.1) obtenemos

$$w^2 = \frac{RT\gamma^{gi}}{M} \{ 1 + \beta_a(T) \rho + \gamma_a(T) \rho^2 + \delta_a(T) \rho^3 + \dots \} \quad (5.2)$$

donde $\gamma^{gi} = \frac{C_p^{gi}}{C_v^{gi}}$ es la razón de las capacidades caloríficas para gas ideal, y β_a , γ_a , δ_a , ... son denominados coeficientes viriales acústicos. Los coeficientes viriales acústicos y sus correspondientes volumétricos están relacionados por ecuaciones diferenciales, en particular para el segundo coeficiente virial acústico β_a tenemos

$$\beta_a = 2 B(T) + 2(\gamma^{gi} - 1) T \left(\frac{dB}{dT} \right) + \frac{(\gamma^{gi} - 1)^2}{\gamma^{gi}} T^2 \left(\frac{d^2B}{dT^2} \right) \quad (5.3)$$

de modo que con β_a obtenemos información de $B(T)$ y sus dos primeras derivadas. Las derivadas de $B(T)$ en (5.3) las realizaremos analíticamente.

Inversión de β_a

La inversión se llevó a cabo minimizando las diferencias entre los valores experimentales del segundo coeficiente virial acústico $\beta_{a \text{ exp}}$ y su correspondiente teórico $\beta_{a \text{ teo}}$ calculado con (5.3). Igual que hicimos en los capítulos anteriores minimizamos la función Q definida como

$$Q^2 = \frac{1}{np} \sum_{i=1}^{np} [\beta_{a \text{ exp}} - \beta_{a \text{ teo}}]^2 \quad (5.4)$$

Los resultados de la inversión se reportan en la tabla XIII. De este grupo de sustancias sobresale el caso del argón, ya que es la sustancia con más y mejor información experimental. Sólo para esta sustancia obtenemos mejoría cuando aplicamos el modelo general con dos suavidades. Cuando utilizamos el modelo simplificado con una suavidad obtenemos una $Q = 0.12 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en tanto que cuando aplicamos el modelo general con dos suavidades obtenemos una $Q = 0.06 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Los parámetros obtenidos en el caso de dos suavidades son: $r_m = 3.83074 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 140.334 \text{ K}$, $S_R = 1.1679$ y $S_A = 0.9050$. Estos parámetros difieren poco de los reportados en la tabla XI. Sólo la suavidad repulsiva difiere de manera notable. Con estos dos parámetros de escala y las dos suavidades podemos reproducir β_a con la misma precisión que el potencial de Aziz. De la tabla XIII podemos ver que resulta sospechoso el caso del butano donde obtenemos una r_m más pequeña que la del propano, de la misma forma resulta sospechoso el valor de la suavidad ya que es más grande que la del propano. En general para una familia de sustancias se espera

Tabla XIII.- Parámetros intermoleculares efectivos obtenidos de la inversión de β_a .

Substancia	# puntos	ϵ/k (K)	r_m (Å)	S	Q (cm ³ /mol)	ΔT (K)
Ar	21	148.67	3.64350	0.98990	0.12	110 - 450
N ₂	9	132.480	3.88341	0.91934	0.27	80 - 373
CO ₂	6	467.605	3.85869	0.62514	0.20	250 - 450
CF ₄	6	331.434	4.46153	0.64816	0.12	174 - 301
CH ₄	11	197.862	4.00254	0.94610	0.12	125 - 375
C ₂ H ₆	17	384.923	4.52943	0.77589	0.22	220 - 450
C ₃ H ₈	7	520.820	4.95147	0.70059	0.41	225 - 375
C ₄ H ₁₀	8	751.639	4.22850	0.87218	0.50	250 - 320
C ₅ H ₁₂	7	825.192	5.18317	0.65747	1.60	270 - 330

Tabla XIV.- Predicciones de $B(T)$ usando los parámetros efectivos obtenidos de la inversión de β_a .

substancia	# puntos	Q (cm ³ /mol)	ΔT (K)
Ar	103	0.68	120 - 1020
N ₂	56	0.40	133 - 748
CO ₂	53	1.48	220 - 774
CF ₄	38	1.20	203 - 673
CH ₄	58	0.72	155 - 511
C ₂ H ₆	68	1.68	238 - 623
C ₃ H ₈	22	2.6	230 - 474
C ₄ H ₁₀	25	13.2	296 - 498
C ₅ H ₁₂	23	11.6	298 - 473

que los parámetros muestren cambios regulares al pasar de una sustancia a otra, en este caso de los alcanos los parámetros del butano resultan muy sospechosos; aunque β_a se reproduce muy bien. El caso del butano sugiere que la información experimental podría tener cierto error sistemático que se refleja en los valores de los parámetros.

Los parámetros intermoleculares efectivos que obtenemos al aplicar el modelo a valores experimentales de β_a no sólo nos permiten reproducir β_a dentro del error experimental sino que también reproducen $B(T)$ dentro del error experimental reportado. En el caso contrario, con los parámetros obtenidos utilizando $B(T)$ no podemos reproducir β_a dentro del error experimental. Al utilizar velocidad del sonido obtenemos los parámetros de un potencial efectivo que describe correctamente dos propiedades termodinámicas que se miden independientemente. En la tabla XIV reportamos los valores de Q cuando predecimos $B(T)$ con los parámetros de la tabla XIII. Los datos de $B(T)$ que se usaron para la tabla XIV se tomaron del libro de *Dymond and Smith [1980]*. Es importante notar que los intervalos de temperatura en el caso de β_a son más cortos que en el caso de $B(T)$, mostrando que la buena calidad de la información de la velocidad del sonido nos permite obtener parámetros que son muy confiables para extrapolar.

Referencias

Dymond J. H. and Smith E. B.; *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, (Clarendon Press, Oxford, 1980).

Ramos J. E., del Río F. y Estrada-Alexanders A.F. *Determinación de los parámetros intermoleculares para un modelo de potencial usando coeficientes viriales acústicos*. Memorias del XII coloquio anual de termodinámica; 1997.

De la misma forma que en el capítulo anterior reportamos las referencias de donde se obtuvo la información experimental de β_a .

Ar:

- Estrada-Alexanders A.F., Trusler J. P.M.; *J. Chem. Thermodynamics*, 27, 1075-1089, (1995)

- Ewing M. B., Trusler J. P. M.; *Physica A*, 184, 415-436, (1992)

N₂:

- Ewing M. B., Trusler J. P. M.; *Physica A*, 184, 415-436, (1992)

CO₂:

- Estrada-Alexanders A. F. and Trusler J. P. M.; *remitido al J. Chem. Thermodynamics*.

CF₄:

- Ewing M. B., Trusler J. P. M.; *J. Chem. Phys.*, 29,991-1015, (1989).

CH₄:

- Trusler J. P. M., Zarari M.; *J. Chem. thermodynamics*, 24, 973-991, (1992).

C₂H₆:

- Estrada-Alexanders A. F., Trusler J. P. M.; *J. Chem. Thermodynamics*, 90, 1075-1089, (1997).

C₃H₈:

- Trusler J. P. M., Zarari M.; *J. Chem. Thermodynamics*, 28, 329-335, (1996).

C₄H₁₀:

- Ewing M. B., Goodwin A. R. H., McGlashan M. L., Trusler J. P. M.; *J. Chem. Thermodynamics*, 20, 243-256, (1988).

C₅H₁₂:

- Ewing M. B., Goodwin A. R. H., Trusler J. P. M.; *J. Chem. Thermodynamics*, 21, 867-877, (1989).

Conclusiones

En el presente trabajo se ha expuesto una nueva teoría que nos permite describir las interacciones intermoleculares en forma simplificada al proponer potenciales y parámetros intermoleculares efectivos. Esta teoría de potenciales efectivos basada en parámetros de suavidad nos ha permitido representar adecuadamente el segundo coeficiente virial de una variedad de potenciales modelo no-esféricos, así como también el de una amplia variedad de sustancias reales. Con los parámetros de escala y de forma encontrados en este trabajo se puede calcular no solamente el coeficiente virial de manera sencilla y precisa sino que también se puede construir su correspondiente potencial esférico efectivo en la fase gaseosa. De esta manera, esta teoría toma en cuenta las desviaciones de la no-conformalidad debida a diferencias en la forma del perfil del potencial y/o de la forma molecular. Con estos parámetros podemos extrapolar y obtener valores altamente confiables del coeficiente virial en intervalos de temperatura donde aún no se ha medido. Al estudiar familias de sustancias, los alcanos por ejemplo, preveemos que la teoría permitirá hacer extrapolaciones para calcular el coeficiente virial de sustancias que no han sido medidas. También preveemos que la teoría permitirá predecir un número considerable de mezclas binarias utilizando las reglas de mezclado propuestas. Esta teoría nos permite distinguir la calidad de la información experimental, lo cual es muy útil para teóricos y experimentales. Hemos establecido las características que deben cumplir las mediciones experimentales para ser una fuente confiable de información experimental. En el caso de las sustancias reales aportamos información que contribuirá al mejor entendimiento de sus interacciones intermoleculares y por lo tanto de sus propiedades termodinámicas. Aportamos valiosa información acerca de los potenciales de interacción entre moléculas de diferentes especies en una mezcla binaria, lo cual contribuirá al mejor entendimiento de estos potenciales y por lo tanto de las propiedades termodinámicas de la mezcla.

Es necesario estudiar la extensión de esta teoría a la región del líquido, así como a un grupo más amplio de gases reales y sus correspondientes mezclas binarias.

Septiembre de 1998.

June 15, 1998

Non-conformal potentials and second virial coefficients in molecular fluids. I. Theory.

Fernando del Río and J Eloy Ramos

*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana
Iztapalapa, Apdo 55 534, México DF, 09340, México*

and

Ian A McLure

*Department of Chemistry, University of Sheffield,
Sheffield, S3 7HF, UK*

Abstract

The influence of the form of the interaction potential on the thermodynamic properties of fluids is investigated. Differences in the potential profile of non-conformal interactions are taken into account by the steepness of the potential functions and used to define a relative softness between interactions. In the dilute gaseous phase, the system of interest is characterized by a relative softness relating its virial coefficient $B(T)$ with respect to that of a reference system $B_0(T)$. For constant softness S , $B(T)$ is obtained directly from $B_0(T)$ by linear relations involving only S . The conditions on which S is exactly or approximately constant are analyzed and shown to hold in a wide range of cases. Furthermore, it is shown how to invert $B(T)$ to construct potentials whose form and parameters reproduce accurately the thermodynamic properties of the gas.

I. Introduction

The principal interest in second virial coefficients, $B(T)$, has been to correct ideal-gas behavior to represent the properties of real dilute gases and to estimate from sufficiently precise empirical $B(T)$ data the form and parameters of intermolecular pair potential energy functions. On one hand, the practical use of experimental and theoretical $B(T)$ data is widespread in the treatment of fluid-phase and chemical reaction equilibria.^{1,2} The needs of engineering have led to the development of explicit formulas to express B as a function of temperature T ; these formulas are used to estimate the values of B beyond the measured range of T and for substances for which $B(T)$ has not been measured. The most successful of these formulas are those based on the principle of corresponding states and its empirical generalizations.³⁻⁶ Also, expressions for $B(T)$ theoretically derived from assumed pair interactions have been developed for real molecules, spherical, quasispherical and diatomics, notably by Kestin and co-workers.⁷

On the other hand, experimental $B(T)$ data have been one of the main sources of information about intermolecular pair potentials of real substances. The intermolecular potentials obtained by inversion of $B(T)$ are of value not only in studies of dilute fluids, but also in studies of various properties of dense fluids by statistical mechanical theories, simulations and theoretical equations of state.⁸ Nevertheless, in almost every case the inversion processes are hampered by the restriction of the procedure to potential functions of pre-selected mathematical form. An exceptional case is that of E. B. Smith and co-workers who developed an inversion technique which provides numerical values of the intermolecular potential $u(r)$ independent of any assumed potential function. This procedure has been applied to argon⁹⁻¹¹ and, using the second acoustic virial coefficient, to methane.¹² The main questions arising in the inversion of $B(T)$ have been reviewed by Knobler, with special mention of the problems introduced by errors in $B(T)$ at low temperatures, mainly due to gas adsorption, and by the limited range of the $B(T)$ data.¹³

It is worth remarking that on the experimental front reports continue to emerge both of new measurements of increasing precision and over ever-wider ranges of temperature, e. g. those of Gilgen *et al.* on argon,¹⁴ and of simulations of experimentally-inaccessible systems, e. g. the square-well chain molecules described by Wichert and Hall.¹⁵ These developments illustrate

the new challenges to the theory of virial coefficients and intermolecular potentials. Therefore, for both theoretical and practical reasons, there is a need for procedures for inverting $B(T)$ data able to provide reliable information about the form and parameters of intermolecular potentials and applicable to a wide class of substances. In this paper we address this need by developing a reliable inversion method for $B(T)$ which provides explicitly and accurately the form of $u(r)$ and which also gives very compact expressions for $B(T)$ of model and real substances.

A recent approach to the statistical thermodynamics of fluids is based on the mean collision diameters for repulsive and attractive interactions.¹⁶⁻¹⁸ These diameters, together with the average depth of the intermolecular potential, determine state-dependent core diameters $\sigma(T, \rho)$, ranges $\lambda(T, \rho)$ and a constant depth ϵ of a square well (SW) system which has the same pressure as the fluid of interest at temperature T and density ρ . The state dependence of σ and λ specify the particular system of interest: they are identical for fluids with potentials of the same form, i.e. conformal systems that follow corresponding states, but differ for non-conformal potentials. This approach has led to theoretical equations of state for systems with repulsive interactions and with Lennard-Jones $n/6$ and exp-6 potentials.^{16,18}

More recently, the analysis of collision diameters in dilute gases has led to interesting applications and insights.^{19,20} In the low density limit, where σ and λ are function of T only, the approach provides very simple expressions for the virial coefficients $B(T)$ of many gases of interest, both model and real. In a previous publication, we have shown that σ^3 and λ^3 of two non-conformal gases can be linearly related to each other by means of two shape parameters S_R and S_A connected to the form of the potentials in their repulsive and attractive regions, respectively. These relations provide a simple expression for $B(T)$ of one gas in terms of $B_0(T)$ for the system taken as reference. Furthermore, they constitute a model for inverting $B(T)$ data to determine pair interaction parameters: a scale distance r_m , the energy ϵ and the shape parameters S_R and S_A . For simple and not too complex real gases, these parameters and the model for $B(T)$ reproduce the available data within estimated experimental errors.²⁰ Nevertheless, in spite of their usefulness, the shape parameters were defined at the phenomenological level and thus their exact connection to the intermolecular potential was not known. Hence, the underlying reasons for the existence of simple regularities remained obscure

so preventing the extension of the approach to more complex systems.

Spurred by the phenomenological regularities that we recently demonstrated, in this paper we derive from first principles simple relationships between collision diameters and virial coefficients for a wide class of pairs of non-conformal potentials. This derivation not only explains the regularities found previously, but also defines the limits of their application. Furthermore, the theory offers a route to determine the form of the appropriate potential functions for molecular interactions for given substances in the gas phase. The theory is illustrated here by its application to spherically symmetric potentials. Application of the theory to nonspherical model and real molecules is the subject of forthcoming papers.

In section II we review briefly the principal concepts about collision diameters and their relation to $B(T)$. The main aspects of the new theory are developed in sections III and IV. We first investigate the effect of non-conformality between two potential functions $u(r)$ and $u_0(r)$ on the collision diameters and find a type of non-conformal transformation between $u(r)$ and $u_0(r)$ involving a well-defined parameter S which determines the profile of one potential with respect to the other. This parameter defines the ratio between the slopes of $u(r)$ and $u_0(r)$ against r^3 . It is shown that such a transformation leads to an exact relation between the virial coefficients of both systems involving only the constant parameter S . In section IV we analyze the conditions under which the constant- S transformation is a good approximation for the non-conformality between $u(r)$ and $u_0(r)$. It is shown that there are many gases of interest, including those studied previously,²⁰ where the constant- S transformation provides an excellent approximation to the exact relation. In order to do so, many cases require separate values of S for the repulsive and attractive parts of the potential. Finally, we show that S is a measure of the difference in softness between the potentials and generalize the treatment to angle-dependent potentials. In section V we show that the theory provides a pathway to the inversion of $B(T)$ to obtain the potential parameters including the shape parameter S and then go on to generate potential functions having a constant slope ratio S with respect to a reference $u_0(r)$. These functions constitute accurate operationally-effective potentials for systems satisfying the constant slope transformation. The class of potential functions used in this work is akin to the familiar Kihara potential with a spherical core, and involves three parameters: an energy depth ϵ ,

a distance taken here as the position of the potential minimum r_m , and the softness S . Lastly, in section VI the principal conclusions of this work are summarized.

II. Collision diameters and effective volumes

In order to simplify the presentation we will introduce the theory for spherical potentials and defer to section IV its generalization to angle-dependent potentials. Consider a system of particles interacting through the pair potential $u(r)$ with a well-defined minimum of depth $u(r_m) = -\epsilon$ at the point r_m separating the potential into a repulsive ($0 \leq r < r_m$) and an attractive ($r_m < r$) region. We also assume that $u(r) \rightarrow \infty$ when $r \rightarrow 0$ and $u(r) \rightarrow 0$ when $r \rightarrow \infty$. In the dilute gas the mean diameters in binary collisions are obtained from the low density limit of the collision frequency.²⁰ Thus the mean collision diameter $\sigma(T)$ is given by

$$\sigma^3(T) e^{\beta\epsilon} = \int_0^{r_m} dr r^3 \frac{\partial e^{-\beta u(r)}}{\partial r} \quad (1)$$

and the mean collision range $R(T)$ by

$$R^3(T) (e^{\beta\epsilon} - 1) = - \int_{r_m}^{\infty} dr r^3 \frac{\partial e^{-\beta u(r)}}{\partial r}. \quad (2)$$

The quantities ϵ , r_m and $b_m = \pi r_m^3/6$ will be used as units of energy, distance and volume. We denote the core and attractive volumes by $b = \pi\sigma^3/6$ and $\Lambda = \pi R^3/6$ respectively. In reduced units, $\sigma^* = \sigma/r_m$, $R^* = R/r_m$, $b^* = b/b_m = \sigma^{*3}$ and $\Lambda^* = \Lambda/b_m = R^{*3}$. Integrating by parts (1) and (2) we find

$$b^*(T^*) = 1 - 3e^{-\beta\epsilon} \int_0^1 dz z^2 e^{-\beta u(z)} \quad (3)$$

and

$$\Lambda^*(T^*) = 1 + \frac{3}{e^{\beta\epsilon} - 1} \int_1^{\infty} dz z^2 [e^{-\beta u(z)} - 1], \quad (4)$$

where $z = r/r_m$ and $T^* = kT/\epsilon = 1/\beta\epsilon$. The reduced second virial coefficient is then

$$B^*(T^*) = \frac{B(T^*)}{4b_m} = b^*(T^*) e^{\beta\epsilon} - \Lambda^*(T^*) (e^{\beta\epsilon} - 1) \quad (5)$$

which equals $B_{\text{sw}}^*(T^*)$ of a spherical square well (SW) with diameter $\sigma(T^*)$, depth ϵ and effective range λ_{ef} given by

$$\lambda_{ef}^3 = \frac{\Lambda^*(T^*)}{b^*(T^*)}. \quad (6)$$

From (5), the thermodynamics of the gas is determined by the scale constants ϵ and r_m and by the functions $b^*(T^*)$ and $\Lambda^*(T^*)$; the temperature dependence of $b^*(T^*)$ and $\Lambda^*(T^*)$ reflects the form of the potential profile, i.e. the variation of $u(z)$ with z .

It has been reported, although without proof, that b^* and Λ^* of various model and real gases obey very simple relations in terms of the volumes b_0^* and Λ_0^* of a reference fluid.²⁰ In the next section we derive these relations from first principles and prove that they follow from particular types of non-conformal relations between the system of interest and the reference.

III. Relative softness of non-conformal interactions

We will explore the connection between the form of $u(r)$ and $b^*(T^*)$ and $\Lambda^*(T^*)$. We follow Frisch and Helfand²¹ and Smith and co-workers⁹⁻¹¹ by introducing $\phi(z) = u(z)/\epsilon + 1$ and change the independent variable from z to ϕ . This transformation was an important step of Smith's procedure for the inversion of the virial coefficient of argon.⁹ Then, since $\phi(z \rightarrow 0) \rightarrow \infty$, $\phi(1) = 0$, $\phi(z \rightarrow \infty) = 1$ and $3dz z^2 = dz^3 = (\partial z^3/\partial\phi) d\phi$ we obtain from (3) and (4) the expressions

$$b^* = 1 + \int_0^\infty d\phi \left[\frac{\partial z^3(\phi)}{\partial\phi} \right]_{\text{R}} e^{-\beta\epsilon\phi}, \quad (7)$$

and

$$\Lambda^* = 1 + \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \int_0^1 d\phi \left[\frac{\partial z^3(\phi)}{\partial\phi} \right]_{\text{A}} (e^{-\beta\epsilon(\phi-1)} - 1), \quad (8)$$

where $z(\phi)$ is the inverse of $\phi(z)$ in the repulsive and attractive regions of $\phi(z)$ denoted here by the indexes R and A, respectively.

We take now a spherical reference potential $u_0(z)$ with depth $\epsilon_0 = \epsilon$ and introduce a function $s(\phi)$ to describe the difference in form between ϕ and ϕ_0 by

$$\left[\partial z^3(\phi) / \partial\phi \right]_{\phi} = s(\phi) \left[\partial z_0^3(\phi) / \partial\phi \right]_{\phi}, \quad (9)$$

where $z_0(\phi)$ is the inverse of $\phi_0(z) = u_0(z)/\epsilon_0 + 1$ and both derivatives are calculated at the same value of ϕ . Hence $s(\phi)$ describes the non-conformality between $u(z)$ and $u_0(z)$. In general, within the potential well $\phi \in (0, 1)$, $s(\phi)$ has different values, denoted here by s_R and s_A , on the repulsive and attractive regions of $\phi(z)$, respectively. As an example, Figure 1 shows $s(\phi)$ for several pairs of Lennard-Jones (LJ) $n/6$ potentials with respect to the LJ 12/6 potential, this is one case for which regularities in B^* , b^* and Λ^* have been reported.²⁰ The smooth behavior of $s(\phi)$ shown in these figures is typical of most model potentials commonly used in fluid theories.

The introduction of $s(\phi)$ allows us to relate the thermodynamic properties of both systems. Substituting (9) in (7) and (8), we obtain

$$b^* = 1 + \int_0^\infty d\phi s_R(\phi) \left[\partial z_0^3 / \partial \phi \right]_R e^{-\beta \epsilon \phi}, \quad (10)$$

and

$$\Lambda^* = 1 + \frac{1}{e^{\beta \epsilon} - 1} \int_0^1 d\phi s_A(\phi) \left[\partial z_0^3 / \partial \phi \right]_A \left(e^{-\beta \epsilon (\phi - 1)} - 1 \right). \quad (11)$$

We also introduce the averages

$$S_R = \frac{1}{\phi_{\max}} \int_0^{\phi_{\max}} d\phi s_R(\phi), \quad (12)$$

with $\phi_{\max} \simeq 10$, and

$$S_A = \int_0^1 d\phi s_A(\phi). \quad (13)$$

The simplest case is when both s_R and s_A are independent of ϕ so that $S_R = s_R$ and $S_A = s_A$. As an illustration, Figure 2 shows a reference potential $\phi_0(z)$ plotted against z^3 together with a potential $\phi(z)$ having $S_R = S_A = 0.25$, i.e. at equal values of ϕ the slope of $\phi(z)$ against z^3 is four times that of $\phi_0(z)$. In this case we obtain directly from (10) and (11) that

$$b^*(T^*) = 1 - S_R + S_R b_0^*(T^*), \quad (14)$$

and

$$\Lambda^*(T^*) = 1 - S_A + S_A \Lambda_0^*(T^*). \quad (15)$$

The volumes b_0^* and Λ_0^* are determined by (7) and (8) applied to $u_0(z)$ and give $B_0^*(T^*)$ through (5). Hence, when the slope ratio $s(\phi)$ between the non-conformal pair $\phi(z)$ and $\phi_0(z)$ is independent of ϕ and given by the constants

S_R and S_A then the thermodynamic properties of the gas of interest are determined exactly by these two constants and the reference volumes $b_0^*(T^*)$ and $\Lambda_0^*(T)$.

Equations (14) and (15) mean that the parametric plots of $b^*(T^*)$ against $b_0^*(T^*)$ and of $\Lambda^*(T)$ against $\Lambda_0^*(T^*)$ are straight lines with slopes S_R and S_A and common intercept at $1 - S_R$ and $1 - S_A$, respectively. Furthermore, the virial coefficient is obtained by substitution of (14) and (15) in (5). The final expression for $B^*(T^*)$ is particularly simple when $S_R = S_A = S$, then

$$B^*(T^*) = 1 - S + S B_0^*(T^*), \quad (16)$$

so that the parametric plot of $B^*(T^*)$ against $B_0^*(T^*)$ is also a straight line.

The fact that the properties of non-conformal systems can be *exactly* related by the introduction of one or two shape constants represents a clear improvement to the principle of corresponding states in gases. Nevertheless, the conditions on which this improvement is exactly applicable - i.e. spherically symmetric $u(z)$ and constant slope ratio $s(\phi)$ - seem too restrictive for the theory to have wide application. However, since linear parametric plots have been found in cases such as diatomics where these conditions are not strictly met,²⁰ these relations should be more widely valid as approximations. We consider now the basis for these approximations.

IV. Illustration and generalizations

We show first that (14) and (15) hold approximately when $s(\phi)$ varies smoothly with ϕ . In this case we can expand $s_R(\phi)$ as

$$s_R(\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \kappa_l \phi^l \quad (17)$$

so that the Laplace transform in (10) leads to

$$b^* = 1 - \kappa_0 + \kappa_0 b_0^* + \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \kappa_l \frac{\partial^l b_0^*}{\partial \beta^{*l}}$$

where $\beta^* = \beta\epsilon$. Neglecting all terms with $l \geq 1$ we recover (14) with $S_R = \kappa_0$. A similar result is obtained for Λ^* by introducing a series expansion for $s_A(\phi)$.

Nevertheless, truncation after the $l = 0$ terms gives only a fair result for the desired virial coefficient and higher order terms must be taken into account. This can be accomplished in two ways while maintaining the validity of (14) and (15). The first way is to exploit the smooth behavior of b_0^* with β^* when the reference $u_0(z)$ is chosen as the Kihara potential specified below. Indeed, from the numerical evaluation of b_0^* and its derivatives it was found that to a good approximation

$$(-1)^l \frac{\partial^l b_0^*}{\partial \beta^{*l}} \simeq -\bar{v}_l + \bar{v}_l b_0^*$$

for $l \leq 4$ so that neglecting terms with $l \geq 5$ we arrive to (14) with

$$S_R = \kappa_0 + \sum_{l=1}^4 \kappa_l \bar{v}_l \quad (18)$$

A similar analysis can be made for S_Λ which leads again to (15).

The second and more direct approximation is obtained simply by substituting $s_{R,\Lambda}(\phi)$ by their averages $S_{R,\Lambda}$ given by (12) and (13) so that we arrive again at the desired relations (14) and (15). We illustrate this approximation for the LJ $n/6$ potentials for which $s(\phi)$ varies with ϕ and whose mean values S_R and S_Λ are shown by dashed lines in Figures 1a and 1b. S_R was calculated with $\phi_{\max} = 8.0$; the particular value of ϕ_{\max} does not introduce a large error in (10) because when $\phi \gg 1$ the integrand is very small. Figures 3a and 3b show the parametric plots of b^* and Λ^* , calculated directly from (7) and (8), against b_0^* and Λ_0^* for the same LJ potential pairs. Figures 3a and 3b show also the straight lines with mean slopes S_R and S_Λ in (14) and (15) which are indeed very close to the parametric plots. This analysis provides the underlying justification for (14) and (15) to hold for LJ $n/6$, Kihara and exp-6 potentials as reported previously.²⁰ A high order approximation based on a truncated Taylor expansion as in (18) gives similar results.

Let us turn now to the interpretation of $s(\phi)$ and the parameter S . Introducing the reduced potential $\omega = u/\epsilon$ the basic definition (9) becomes

$$s(\phi) = \frac{[\partial \omega_0(z) / \partial z^3]_{z_0(\phi)}}{[\partial \omega(z) / \partial z^3]_{z(\phi)}} \quad (19)$$

The derivative $\partial \omega / \partial z^3$ is the slope of ω when plotted against z^3 and hence (19) means that the potential ω is $1/s(\phi)$ times steeper than ω_0 at the

given value of ϕ . Consequently, S is the average inverse steepness. When $s = 1$, $\omega(z^3)$ has exactly the same slope as $\omega_0(z^3)$ and the two potentials are conformal. Now, since a very steep potential means a very "hard" molecule, S measures the softness or inverse "hardness" of $\omega(r)$ with respect to $\omega_0(r)$. When $S < 1$, ω is on the average harder or steeper than ω_0 as in the example shown in Figure 2; but when $S > 1$, ω is softer. In particular, when the repulsive part of $\omega(z)$ is a hard core, then $S_R = 0$ and we find from (14) that $b^* = 1$ independently of T . On the other hand, $S_A = 0$ means an infinitely steep attractive potential of the square-well type and $\Lambda^* = 1$.

Based on this interpretation, in all cases for which (14), (15) or (16) hold, S will be called the softness of the potential. Any two systems with softnesses S_1 and S_2 with respect to the reference will follow corresponding states with each other whenever $S_1 = S_2$, so that $S_1 - S_2$ is a measure of the deviation from conformality between the potentials. Equations (14) and (15) mean that, once $b_0^*(T^*)$ and $\Lambda_0^*(T^*)$ are known, $B(T)$ for the gas of interest is determined by the four characteristic parameters ϵ , r_m , S_R and S_A . In the simpler case when $S_R = S_A = S$ we have three parameters only and Equation (16) holds.

As a useful illustration the softnesses S_R and S_A have been determined from the slopes of linear fits as in Figure 3 for the spherical Kihara functions

$$u_K(z; a)/\epsilon = \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^6, \quad (20)$$

where a is the hard-core diameter in units of r_m . Here we take $u_0(z) = u_K(z; a_0)$ with $a_0 = 0.0957389$ which makes $u_0(z)$ a good representation of the pair potential of argon.²⁰ The corresponding values of $b_0^*(T^*)$ and $\Lambda_0^*(T^*)$ are fitted by polynomials in $\ln(T^*)$ as detailed in appendix A. Values of S_R and S_A for $a_0 \leq a \leq 1$ were approximated by straight-line fits to plots of $b^*(T^*)$ and $\Lambda^*(T^*)$ against $b_0^*(T^*)$ and $\Lambda_0^*(T^*)$ and are shown in Figure 4. As a grows, the potential becomes steeper in both its repulsive and attractive regions and thus S_R and S_A decrease as shown in Figure 4. Of course, for $a = a_0$ we find $S_R = S_A = 1$ whereas for $a = 1$ we obtain $S_R = S_A = 0$ so that the potential reduces to that for hard spheres.

The model $B_{\text{theo}}^*(T^*)$ is obtained from (14), (15) and (5) with the values of S_R and S_A . As a test of this model B_{theo}^* was compared with $B_{\text{num}}^*(T^*)$ calculated numerically for $u_K(z; a)$ with $\epsilon = 1$, $r_m = 1$ and $a_0 \leq a \leq 1$. For

each a and the corresponding values of S_R and S_A shown in Figure 4 the r.m.s. deviation Q was calculated from

$$Q^2 = \frac{1}{n_p} \sum_{i=1}^{n_p} [B_{\text{theo}}^*(T_i^*) - B_{\text{num}}^*(T_i^*)]^2.$$

over a set of n_p temperatures in the range $0.4 \leq T^* \leq 6.5$. The mean deviations were found to be of a few parts in 10^2 and are greater for $a \simeq 0.5$. For all a individual deviations $\delta B^* = B_{\text{theo}}^*(T_i^*) - B_{\text{num}}^*(T_i^*)$ are larger at the lowest T_i^* . The mean relative deviations $\delta B^*/B^*$ are smaller than 1% over most of the range and reach a few percent at $T^* \simeq 0.4$ (except, of course, very close to the Boyle temperature where B^* goes through zero). Hence the model provides an explicit and compact expression for $B_{\text{num}}^*(T^*)$ which is accurate at all but the lowest temperatures.

The generalization of the theory to angle-dependent potentials is straightforward although somewhat involved. The procedure is detailed in appendix B and here we describe only the leading results. In this case $u(z, \Omega)$ is also a function of the angles Ω needed to specify the orientation between a pair of molecules and is assumed to have a well-defined minimum of depth ϵ_Ω at distance r_Ω for fixed orientation Ω . For $u(z, \Omega)$ the softness $s(\phi, \Omega)$ with respect to $u_0(z)$ depends on the angles and the mean softnesses are now given by the double averages

$$S_R = \frac{1}{\phi_{\text{max}}} \int d\Omega \int_0^{\phi_{\text{max}}} d\phi s_R(\phi, \Omega) \quad (21)$$

$$S_A = \int d\Omega \int_0^1 d\phi s_A(\phi, \Omega), \quad (22)$$

where the angles are normalized so that $\int d\Omega = 1$. The distance and energy parameters are now the angle averages

$$r_m^3 = \int d\Omega r_\Omega^3 \quad (23)$$

and

$$\epsilon = \int d\Omega \epsilon_\Omega. \quad (24)$$

The main steps in the generalization are as follows. The desired virial coefficient $B^*(T^*)$ is expressed first as an angle average of $B_\Omega^*(T_\Omega^*)$ where

$T_{\Omega}^* = kT/\epsilon_{\Omega}$. $B_0^*(T_{\Omega}^*)$ is then expanded in a Taylor series about $\epsilon = \langle \epsilon_{\Omega} \rangle_{\Omega}$. We then find that equation (16) is again a valid approximation but with the final values of b_m and S affected by $\langle s \epsilon_{\Omega} \rangle_{\Omega}$ and $\langle s \epsilon_{\Omega}^2 \rangle_{\Omega}$. Details are found in appendix B.

We have shown in this section that the second virial coefficient $B^*(T)$ of a wide class of potentials can be simply and accurately written in terms of a spherical reference potential $u_0(z)$. The differences in form and molecular geometry are accounted for by the relative softnesses S_R and S_A of the given potential with respect to the reference.

V. Effective potentials and inversion of $B(T)$

Finally, in this section we show the adequacy of the theory to invert $B(T)$ to determine the potential function. First we show that the parameters ϵ , r_m , S_R and S_A can be obtained reliably if numerical data of $B(T)$ are available. Secondly, we will show how to construct an operationally effective potential with these parameters. This will be of importance in applications to real gases where the intermolecular potential is not known beforehand.

We illustrate the first of these points in reference to the spherical Kihara potentials $u_K(z; a)$ for which the virial coefficient $B(T)$ is obtained by simple integration. The input test values are $\epsilon = 1$ and $r_m = 1$ and the Kihara diameter a has the values shown in Table 1. Then new values of ϵ , r_m , S_R and S_A were obtained from $B(T)$ by assuming that the model holds; i.e., by a least-square fit of equations (5), (14) and (15) to the numerical $B(T)$ data; the results are shown in Table 1. We first point out that the small number of parameters and the simplicity of the model make the inversion procedure very robust and convergence is achieved easily. Second, we notice that the r.m.s. deviations of the fit to $B(T)$ in the last column of the table are very small for all cases considered, thus demonstrating the strength of the model to represent the virial coefficient. These deviations are two orders of magnitude smaller than those obtained when S_R and S_A are determined from the parametric plots of b^* and Λ^* . Figure 5 shows the deviations δB^* for $u_K(z; a)$ with $a = 0.5$ where $Q \simeq 4 \times 10^{-4}$ is maximum. The comparison is similar for other spherical potentials such as LJ $n/6$ and exp-6. From this figure we see that δB^* is uniformly small except at the lower temperatures.

Nevertheless, the real test is whether the potential parameters obtained

form the inversion are close to the correct values. The values of ϵ and r_m obtained from the inversion are shown also in Table 1. They are very close to the assumed input values, with maximum errors of 2% for ϵ at $a = 1.0$ and for r_m at $a = 0.5$. The values of S_R and S_A obtained from the inversion are also shown in Figure 4 and follow the same tendency as the values determined from the slopes of the parametric plots. It is seen that the inversion reduces most of the deviations in the parametric approximations by a slight increase in S_R and a decrease in S_A .

Therefore, the inversion of $B^*(T^*)$ with this model is very reliable and gives accurate values of the potential parameters. If the potential of interest is spherically symmetric a spherical potential constructed with the given parameters should be very close to the true pair potential. However, if the potential of interest $u(z, \Omega)$ has an angular dependence, the inversion gives only a spherical *effective* potential $u_{ef}(z, S_R, S_A)$ [whose softnesses are the angular averages $S_R = \langle S_R(\Omega) \rangle$ and $S_A = \langle S_A(\Omega) \rangle$, see (21) and (22), whose depth $\epsilon = \langle \epsilon_\Omega \rangle$ and where $r_m^3 = \langle r_\Omega^3 \rangle$. Indeed, different potentials $u(z, \Omega)$ differing in their angular dependence but having the same values of ϵ , r_m , S_R and S_A will have exactly the same second virial coefficients.]

We now proceed to the final stage and construct potentials having a given softness S with respect to the reference. These potentials will prove to be useful as effective interactions for real gases. We will use reduced potentials $\omega_{ef} = u_{ef}/\epsilon$ and $\omega_0 = u_0/\epsilon_0$. We start from the potential $\omega_0(z)$ and construct $\omega_{ef}(z)$ such that (19) will hold with $s(\phi) = S = \text{constant}$. The case with $S_R \neq S_A$ can be obtained easily from this. From (19) and setting $y = z^3$ the desired relation is

$$S \left. \frac{\partial \omega_{ef}(y, S)}{\partial y} \right|_{y(\phi)} = \left. \frac{\partial \omega_0(y)}{\partial y} \right|_{y_0(\phi)} \quad (25)$$

This equation requires both derivatives to be taken at the same value ϕ , i.e.

$$\omega_{ef}(y) = \omega_0(y_0) = \phi - 1.$$

In order to determine ω_{ef} we absorb the constant S into the left-hand side of (25) by changing variable from y to $\bar{y} = y/S + K$, where K is an arbitrary constant. Hence $d\bar{y} = dy/S$ and we can write

$$\left. \frac{\partial \omega_{ef}}{\partial \bar{y}} \right|_{\bar{y}(\phi)} = \left. \frac{\partial \omega_0}{\partial y} \right|_{y_0(\phi)},$$

Thus the desired new potential ω_{ef} is obtained from ω_0 by substituting in the latter

$$z^3 \longrightarrow z^3/S + K. \quad (26)$$

This transformation can be applied to any continuous potential used as reference. A case of particular interest is the spherical $n/6$ Kihara potential with hard core diameter a in units of r_m given by

$$\omega_K(z; n, a) = C_n \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^n - (1 + C_n) \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^6, \quad (27)$$

where $C_n = 6/(n-6)$ and $z = r/r_m$. For $a = 0$, $\omega_K(z; n, a)$ reduces to the LJ $n/6$; for $n = 12$ and $a = a_0$, ω_K gives the reference (20). Using (26) in (27) we obtain a new potential ω_M which depends on S and K . This constant shifts the position of the potential minimum from $z_m = -1$, to $z_m^3 = (1-K)S$. In order to keep $z_m = 1$ we choose $K = 1 - 1/S$ and thus find the modified potential

$$\begin{aligned} \omega_M(z; n, a, S) = & C_n \left[\frac{1-a}{(z^3/S + 1 - 1/S)^{1/3} - a} \right]^n \\ & - (1 + C_n) \left[\frac{1-a}{(z^3/S + 1 - 1/S)^{1/3} - a} \right]^6. \end{aligned} \quad (28)$$

This potential has a hard-core diameter

$$z_0^3 = (a^3 - 1 + 1/S) S.$$

and resembles the Smith-Thakkar potential.²² It is straightforward to show that any pair of potentials (28) with the same values of n and a but with different softnesses S_1 and S_2 satisfy (19) with $S = S_1/S_2$. The transformation (26) forms a group, so that any potential (28) with specified values of a and n can be used as reference. This procedure can be applied easily to other reference potentials.

The potential $\omega_M(z; 12, a, S)$ can be used as the effective potential for systems adequately described by a single softness S . Systems which require different softnesses S_R and S_A have as effective potential

$$\omega_{ef}(z; S_R, S_A) = \begin{cases} \omega_M(z; S_R), & z < 1, \\ \omega_M(z; S_A), & z > 1. \end{cases} \quad (29)$$

which is continuous and has a continuous first derivative at $z = 1$.

In order to illustrate the adequacy of the effective potential obtained by this inversion procedure Figure 6 compares the potential $u_K(r; 12, a = 0.5)$ with the corresponding effective potential (29) with parameters taken from the inversion procedure and shown in Table 1. The black circles in the figure show u_{ef} and are indeed very close to the solid line showing u_K . The only notable deviations between u_K and u_{ef} are those at the very bottom of the well.

VI. Conclusions

We have extended the principle of corresponding states in gases to account for the non-conformality between two potentials; deviations from conformality are accounted for by the introduction of the slope ratio s between the two potential functions. Then $B(T)$ of one system is simply expressed in terms of $B_0(T)$ of the second (reference) system by introducing softness constants S_R and S_A . The theory is exact for constant softness and gives a good approximation when $s(\phi)$ varies smoothly with ϕ and also when the potential depth is angle dependent.

The theory can be applied to determine the explicit form of the pair potential by inversion of known $B(T)$ data including the interaction parameters.

The application of the theory here developed to more complex molecules, both model and real with especial consideration of linear and chain molecules, will be covered in forthcoming papers

Acknowledgments

I. A. McLure and F. del Río wish to acknowledge support from the European Commission through Contract No CII*CT94-0132 and from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt, México) through grant No. 400200-5-1400PE. Both also wish to thank the University of Sheffield and the Universidad Autónoma Metropolitana for their hospitality during mutual visits. J. E. Ramos enjoyed a Conacyt scholarship.

VII. Appendices

A. A. Reference system

The effective volumes of the reference potential (20) with $a = 0.0957389$ were calculated numerically and fitted to obtain

$$b_0^* = \sum_{m=0}^4 c_m (\ln T^*)^m \quad (30)$$

and

$$\Lambda_0^* = b_0^* \sum_{m=0}^{10} l_m (\ln T^*)^m; \quad (31)$$

the coefficients c_m and l_m are given in Table 2. The number of significant figures in a , c_m and l_m , as well as the order of the polynomials in (30) and (31), were chosen such as to insure a reproducibility of the calculated $B(T)$ at least an order of magnitude better than the best available experimental results for argon.

B. B. Angle dependent potentials

We consider here the more general case when $u(z, \Omega)$ is angle dependent so that both the position of the minimum r_Ω and the depth ϵ_Ω depend on the intermolecular orientation. The effective ϵ and r_m are now given by (24) and (23). It is simpler to work with the full virial coefficient

$$B^*(T^*) = \sigma^{*3} e^{\beta\epsilon} - R^{*3} (e^{\beta\epsilon} - 1)$$

which can be written as

$$B^*(T^*) = 1 + I_R + I_A$$

where

$$I_R = -3 \int d\Omega \int_0^{z_\Omega} dz z^2 e^{-\beta u(z, \Omega)} \quad (32)$$

and

$$I_A = 3 \int d\Omega \int_{z_\Omega}^{\infty} dz z^2 [e^{-\beta u(z, \Omega)} - 1]. \quad (33)$$

We define now $\phi(z, \Omega) = u(z, \Omega) / \epsilon_\Omega + 1$ and change again independent variable in (32) and (33) from z to ϕ . We then introduce $s(\phi, \Omega)$, $S_R(\Omega)$ and $S_\Lambda(\Omega)$ by generalizing (9), (12) and (13) for a given Ω . Assuming for simplicity that $S_R = S_\Lambda = S(\Omega)$, we find after some manipulation that

$$B^*(T^*) = 1 + \int d\Omega S(\Omega) [B_0^*(T_\Omega^*) - 1], \quad (34)$$

where $B_0^*(T_\Omega^*)$ is the virial coefficient of the reference calculated at the temperature

$$T_\Omega^* = \frac{kT}{\epsilon_\Omega}.$$

Using the fact that the effective depth ϵ is the average of ϵ_Ω , (24), we now write $\delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_\Omega$ and expand $B_0^*(T_\Omega^*)$ in a Taylor series about ϵ to get

$$B_0^*(T_\Omega^*) = B_0^*(T^*) + \delta\epsilon(\Omega) \left[\frac{\partial B_0^*(T^*)}{\partial \epsilon} \right] + \frac{1}{2} [\delta\epsilon(\Omega)]^2 \left[\frac{\partial^2 B_0^*(T^*)}{\partial \epsilon^2} \right] + \dots$$

Substituting this in (34), we find

$$B^*(T^*) = 1 - \hat{S} + \hat{S} B_0^*(T^*) + \gamma(T^*) \quad (35)$$

with \hat{S} given by

$$\hat{S} = \int d\Omega S(\Omega)$$

and

$$\gamma = \langle S\delta\epsilon \rangle_\Omega \left[\frac{\partial B_0^*(T^*)}{\partial \epsilon} \right] + \langle S\delta\epsilon^2 \rangle_\Omega \left[\frac{\partial^2 B_0^*(T^*)}{\partial \epsilon^2} \right] + \dots \quad (36)$$

In a first-order approximation γ is neglected to recover (16) with $\hat{S} = S$. However, numerical calculations with a realistic $u(z, \Omega)$ shows that this approximation gives only a fair prediction of $B^*(T^*)$. To second order $\langle S\delta\epsilon \rangle_\Omega$ is small and when $B_0^*(T^*)$ is taken as (20), the second-order term in (36) is approximately proportional to $B_0^*(T^*)$, so that to a good approximation,

$$\gamma \simeq c_1 + c_2 B_0^*(T^*), \quad (37)$$

where c_1 and c_2 are constants approximately proportional to $\langle S\delta\epsilon \rangle_\Omega$ and $\langle S\delta\epsilon^2 \rangle_\Omega$ respectively. In particular, when S is independent of Ω then $\langle S\delta\epsilon \rangle_\Omega =$

0 and c_1 vanishes. Using this result in (35) we find again equation (16) by making

$$S = \frac{c_2 + \hat{S}}{1 + c_1 + c_2},$$

and

$$b_m = \pi(1 + c_1 + c_2)r_m^3/6.$$

so that the effective softness and size are both affected by $\langle S\delta\epsilon \rangle_\Omega$ and $\langle S\delta\epsilon^2 \rangle_\Omega$.

So equation (16) holds again to a very good approximation, but the values of b_m and S are affected by the angular dependence of the potential through $\langle S\delta\epsilon \rangle_\Omega$ and $\langle S\delta\epsilon^2 \rangle_\Omega$. This means that even if r_Ω and s were constant, the angle dependency of ϵ_Ω would make $r_m \neq r_\Omega$ and $S \neq s$.

References

- ¹Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; de Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibrium*, 2nd Ed., Prentice Hall, New Jersey, 1986.
- ²Bett, K. E.; Rowlinson, J. S.; Saville, G. *Thermodynamics for Chemical Engineers*, Atglone Press, London, and MIT Press, Cambridge, 1975.
- ³Hirshfelder, J. O.; Curtis, C. F.; Bird, R. B. *Molecular theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, New York, 1954.
- ⁴McGlashan, M. L.; Potter, D. J. B. *Proc. Roy. Soc. (London)* **1962**, *A267*, 478.
- ⁵Pitzer, K. S.; Curl, R. F. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2369.
- ⁶Tsonopoulos, C. *AIChE J.* **1974**, *20*, 263; **1975**, *21*, 827; **1978**, *24*, 1112.
- ⁷Bousheri, A.; Mason, E. A.; Kestin, J. *Int. J. Thermophysics*, **1986**, *7*, 1115.
- ⁸Song, Y.; Mason, E. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7840.
- ⁹Cox, H. E.; Crawford, F. W.; Smith, E. B.; Tindell, A. R. *Mol. Phys.* **1980**, *40*, 705.
- ¹⁰Smith, E. B.; Tindell, A. R.; Wells, B. H.; Tildesley, D. J. *Mol. Phys.* **1980**, *40*, 997.
- ¹¹Smith, E. B.; Tindell, A. R.; Wells, B. H.; Crawford, F. W. *Mol. Phys.* **1981**, *42*, 937.
- ¹²Ewing, M. B.; McGlashan, M. L.; Trusler, J. P. M. *Mol. Phys.* **1987**, *60*, 681.
- ¹³Knobler, C. M. *Pure and App. Chem.* **1983**, *55*, 455.
- ¹⁴Gilgen, R.; Kleinrahm, R.; Wagner, W. J. *Chem. Thermodynamics* **1994**, *26*, 383.

- ¹⁵Wichert, J. M.; Hall, C. K.; *Macromolecules* **1994**, *27*, 2744.
- ¹⁶Del Río, F. *Mol. Phys.* **1992**, *76*, 21.
- ¹⁷Del Río, F. in *Lectures in Thermodynamics and Statistical Mechanics*; de Haro M., Varea, C., Eds.; World Scientific Press: Singapore, 1992.
- ¹⁸Gil-Villegas, A.; del Río, F.; Vega, C.; *Phys. Rev. E* **1996**, *53*, 2326.
- ¹⁹Del Río, F.; McLure, I. A.; Arrieta, A. M.; Ramos, J. E. in *AIP Conference Proceedings 342*; Zepeda, A., Ed.; American Institute of Physics: New York, 1994, 695-701.
- ²⁰Del Río, F.; Ramos, J. E.; Gil-Villegas, A.; McLure, I. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9104.
- ²¹Frisch, H. L.; Helfand, E. *J. Phys. Chem.* **1960**, *32*, 269.
- ²²Smith, V. H.; Thakkar, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *17*, 274.

Tables

Table 1. Effective potential parameters for spherical Kihara interactions. The parameters reported are the result of inverting the numerical values of $B_K^*(T^*)$. The last column shows the r.m.s. deviation of the resulting model from the input data..

a	ϵ	r_m	S_R	S_A	$Q \cdot 10^4$
0.1	1.000	1.00078	0.9997	0.9900	0.32
0.2	1.004	1.00806	0.9385	0.8054	1.86
0.3	1.007	1.01317	0.8666	0.6485	3.19
0.4	1.011	1.01626	0.7837	0.5139	3.90
0.5	1.013	1.01766	0.6899	0.3975	4.14
0.6	1.016	1.01724	0.5830	0.2963	3.97
0.7	1.018	1.01515	0.4621	0.2078	3.38
0.8	1.020	1.01153	0.3258	0.1300	2.49
0.9	1.021	1.00649	0.1727	0.0612	1.44

Table 2. Parameters in the fit of the reference effective volumes.

m	c_m	l_m	m	l_m
0	7.6632305 10^{-1}	2.67978656	6	1.68285586 10^{-3}
1	-7.24700168 10^{-2}	6.84387782 10^{-1}	7	5.88415973 10^{-4}
2	-5.65665911 10^{-3}	-7.14448740 10^{-2}	8	-4.42643888 10^{-4}
3	6.16110854 10^{-4}	7.78858173 10^{-3}	9	8.63316056 10^{-5}
4	7.57786385 10^{-5}	1.64421169 10^{-2}	10	-4.76134407 10^{-6}
5		-8.73631267 10^{-3}		

Figure captions

Figure 1. Ratio of slopes, $s(\phi)$ defined in equation (9), for Lennard-Jones $n/6$ potentials with $n = 15, 18$ and 24 with respect to the $n = 12$ interaction as the reference. The slope ratio varies slowly for a wide range of values of $\phi = u(z)/\epsilon + 1$. Repulsive (a) and attractive (b) regions. The continuous lines show $s(\phi)$ for the values of n as labelled. The dashed lines show the average values S_R and S_A in equations (12) and (13).

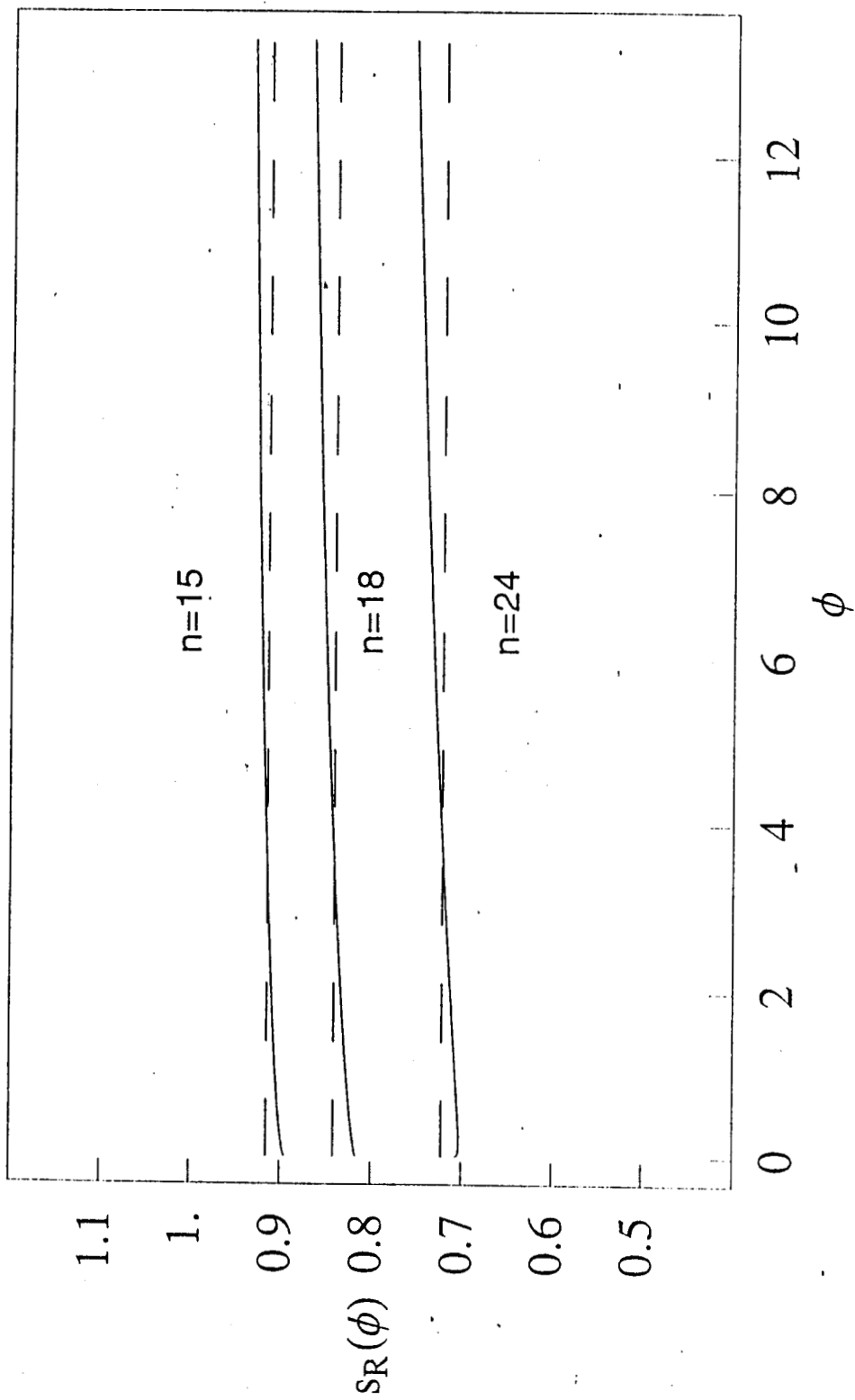
Figure 2. Potential function $\phi(z)$ -long dashed line- having a constant softness $S = 0.25$ with respect to the reference $\phi_0(z)$ -continuous line- plotted against z^3 . The potential $u(z)$ has a slope 4 times larger than $u_0(z)$ at points of the same value of $\phi = u_0(z) + 1 = u(z) + 1$ as indicated by the two pairs of black circles.

Figure 3. Parametric plots of the effective volumes b^* and Λ^* of Lennard-Jones $n/6$ potentials with respect to b_0^* and Λ_0^* of the $n = 12$ interaction for values of n as labelled. The crosses are the values obtained numerically from equations (7) and (8). The solid lines are plots of equations (14) and (15) with the average slopes S_R and S_A shown in figure 1.

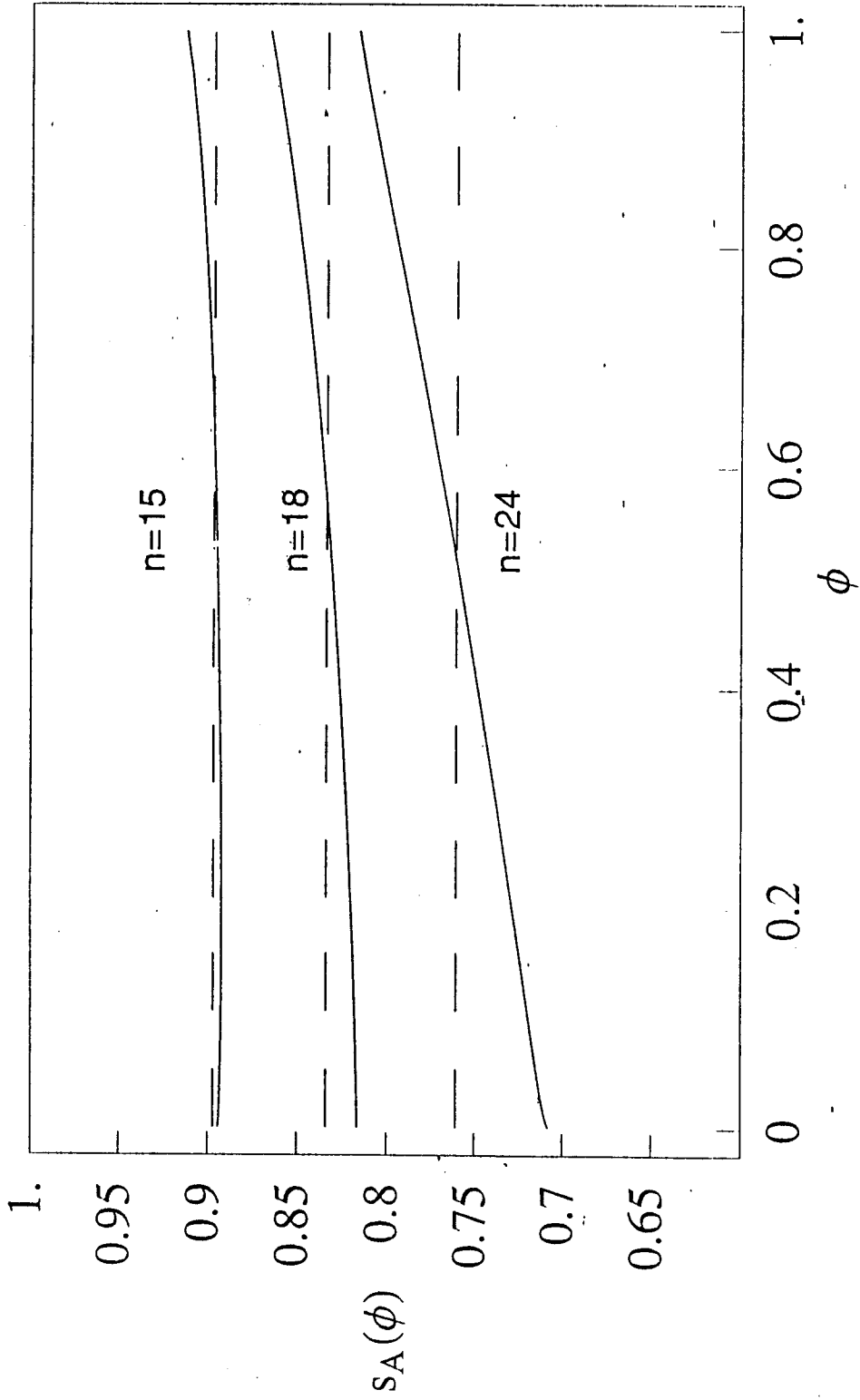
Figure 4. Softness parameters S_R and S_A of spherical Kihara molecules as a function of core diameter a . The circles represent the values obtained from the inversion of $B_K^*(T^*)$ in Table 1. The crosses stand for the values of S_R (\times) and S_A ($+$) obtained from parametric plots of b^* and Λ^* .

Figure 5. Plot of the deviations $\delta B^* = B_{num}^* - B_{theo}^*$ for the virial coefficient of a Kihara gas with spherical core of diameter $a = 0.5$. The parameters S_R and S_A used were those obtained from the inversion of $B_K^*(T^*)$.

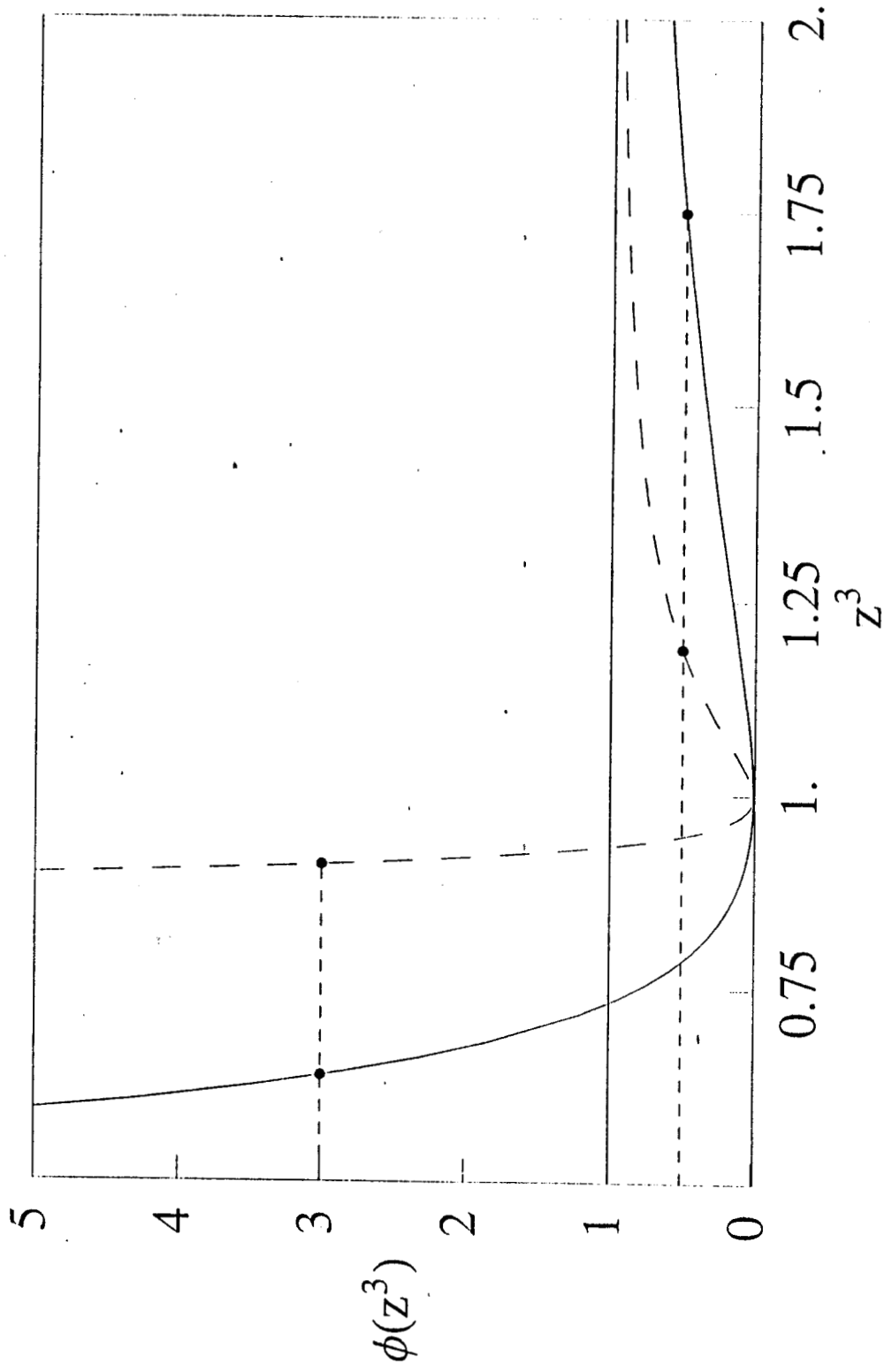
Figure 6. Kihara potential $u_K(z)$ with core diameter $a = 0.5$ (solid line) compared with the corresponding potential $u_{ef}(z)$ (black circles) which has $\epsilon = 1.013$, $r_m = 1.01766$, $S_R = 0.6899$ and $S_A = 0.3975$ obtained from the inversion of $B_K^*(T^*)$. The reference potential $u_0(z)$ with $S = 1$ is shown by the dashed line.



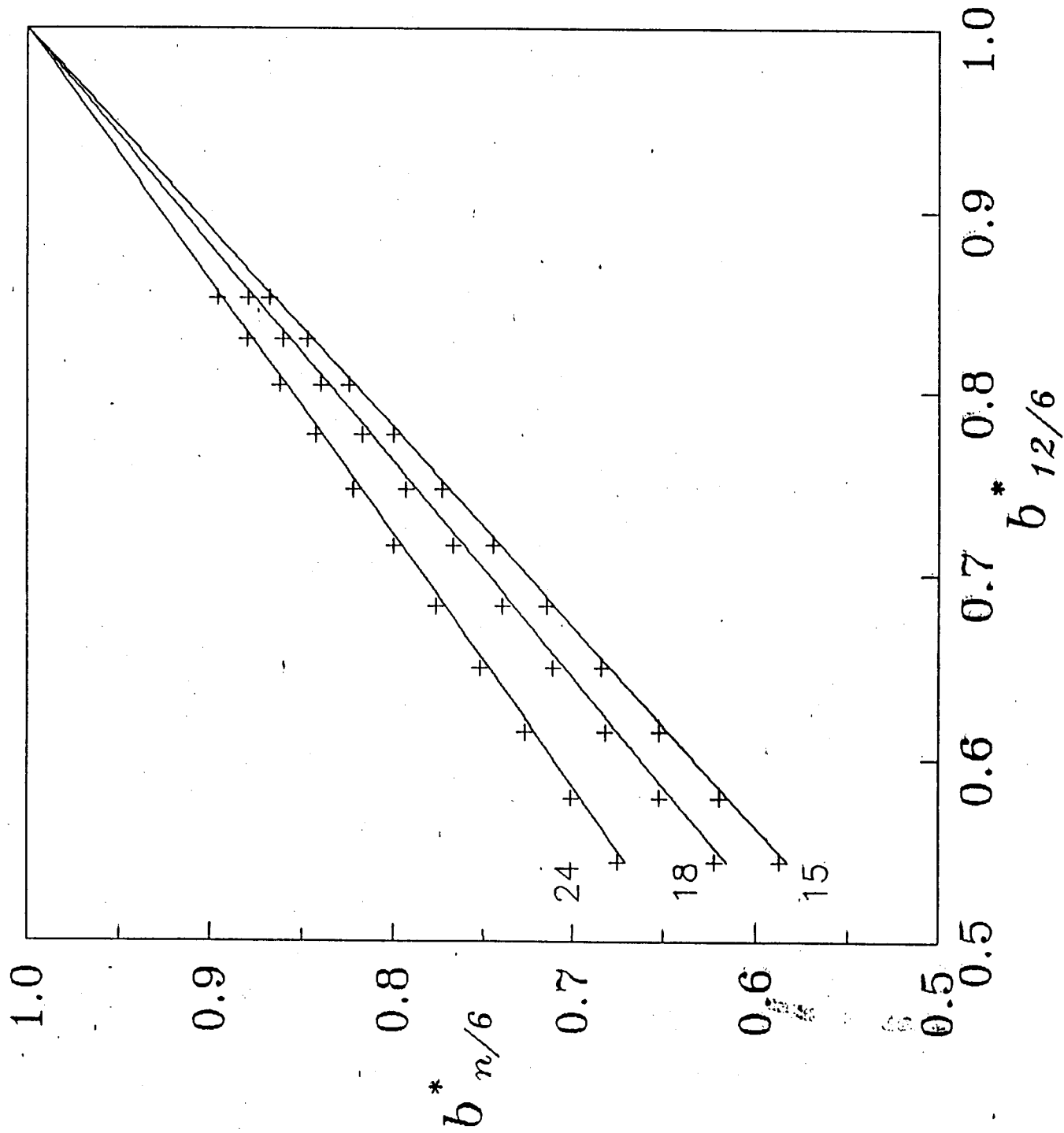
Del Rio et al. Figure 1a



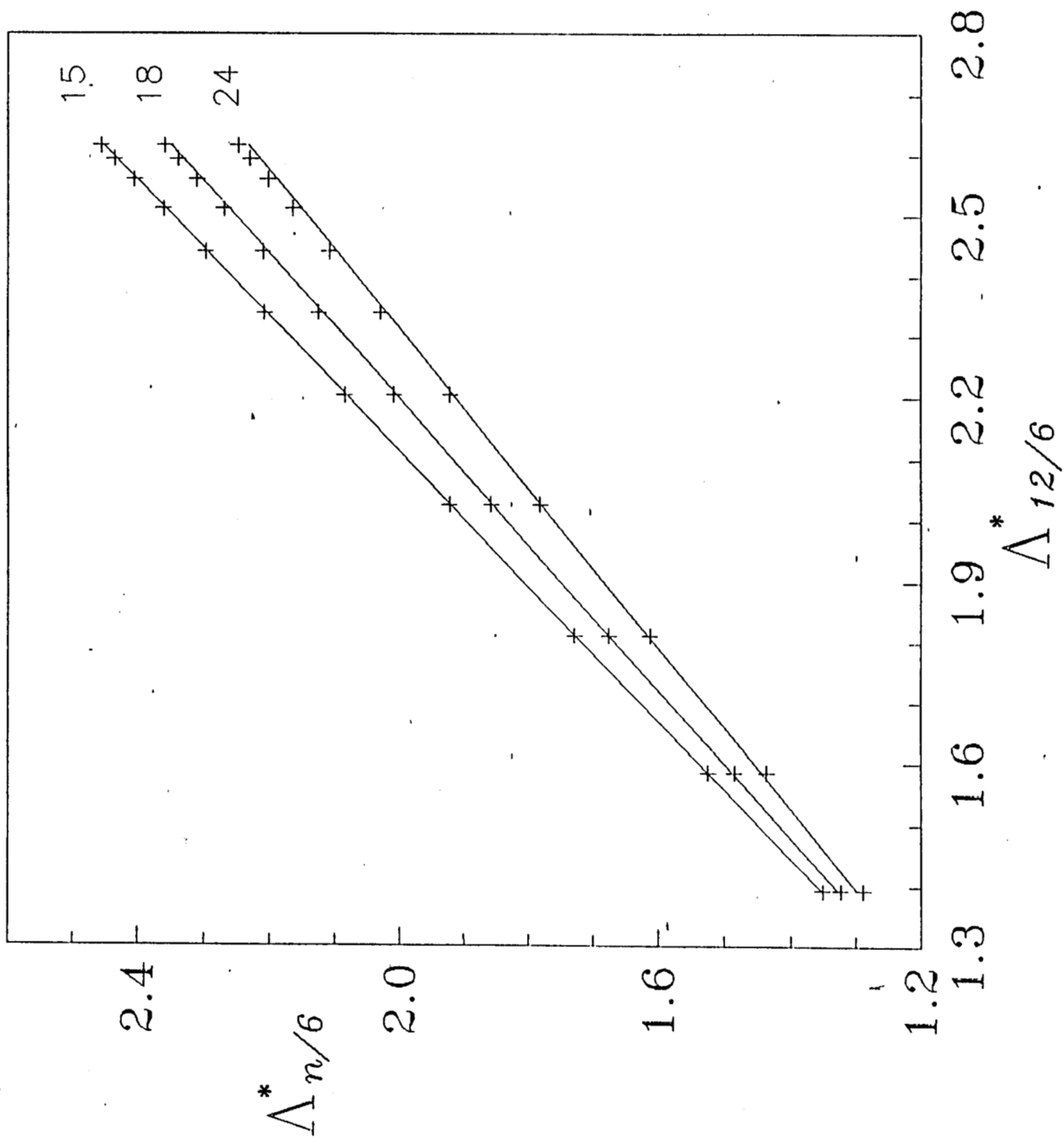
Del Rio et al. Figure 1b



Del Rio et al. Figure 2

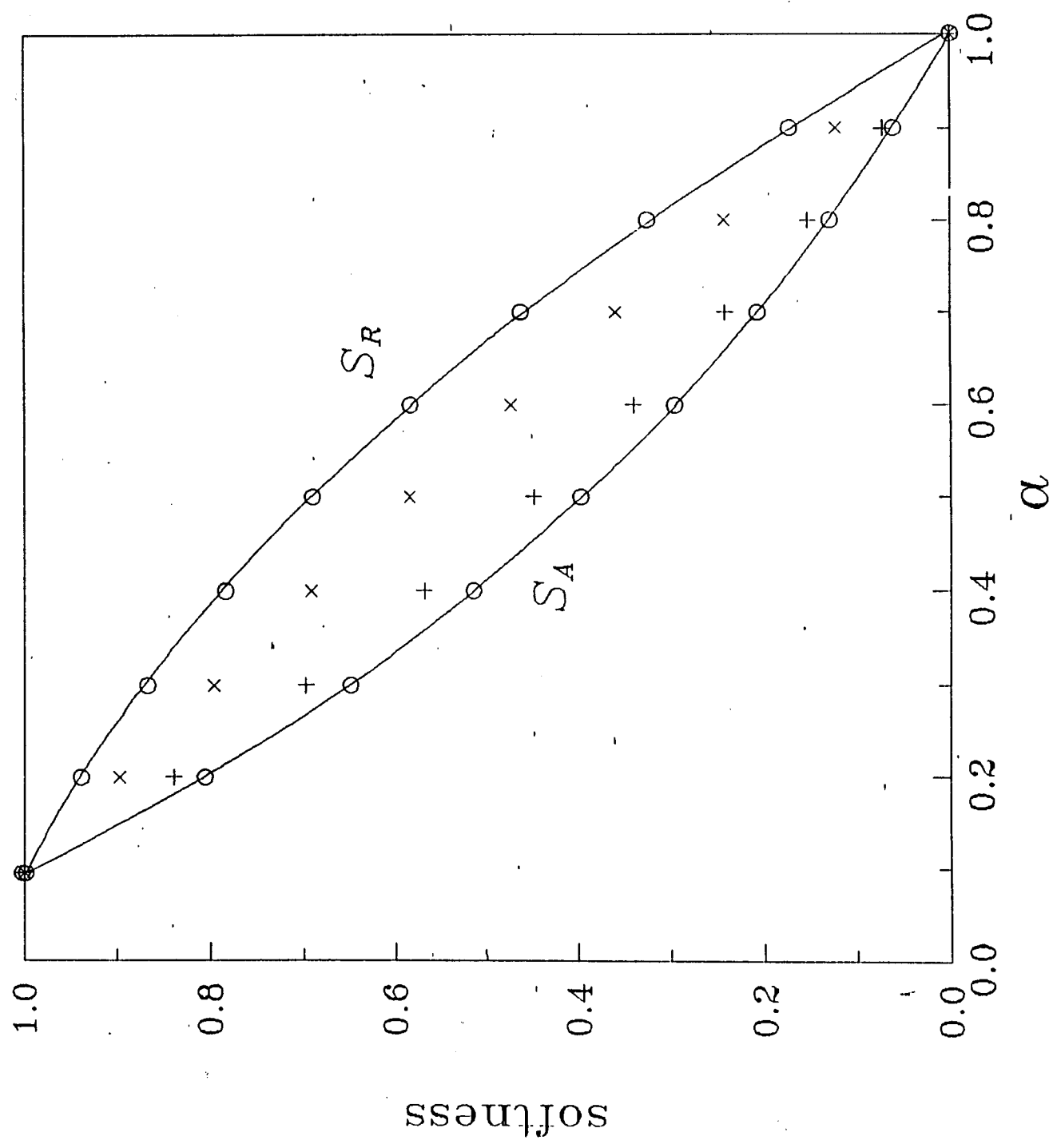


Del Rio et al
Figure 3a

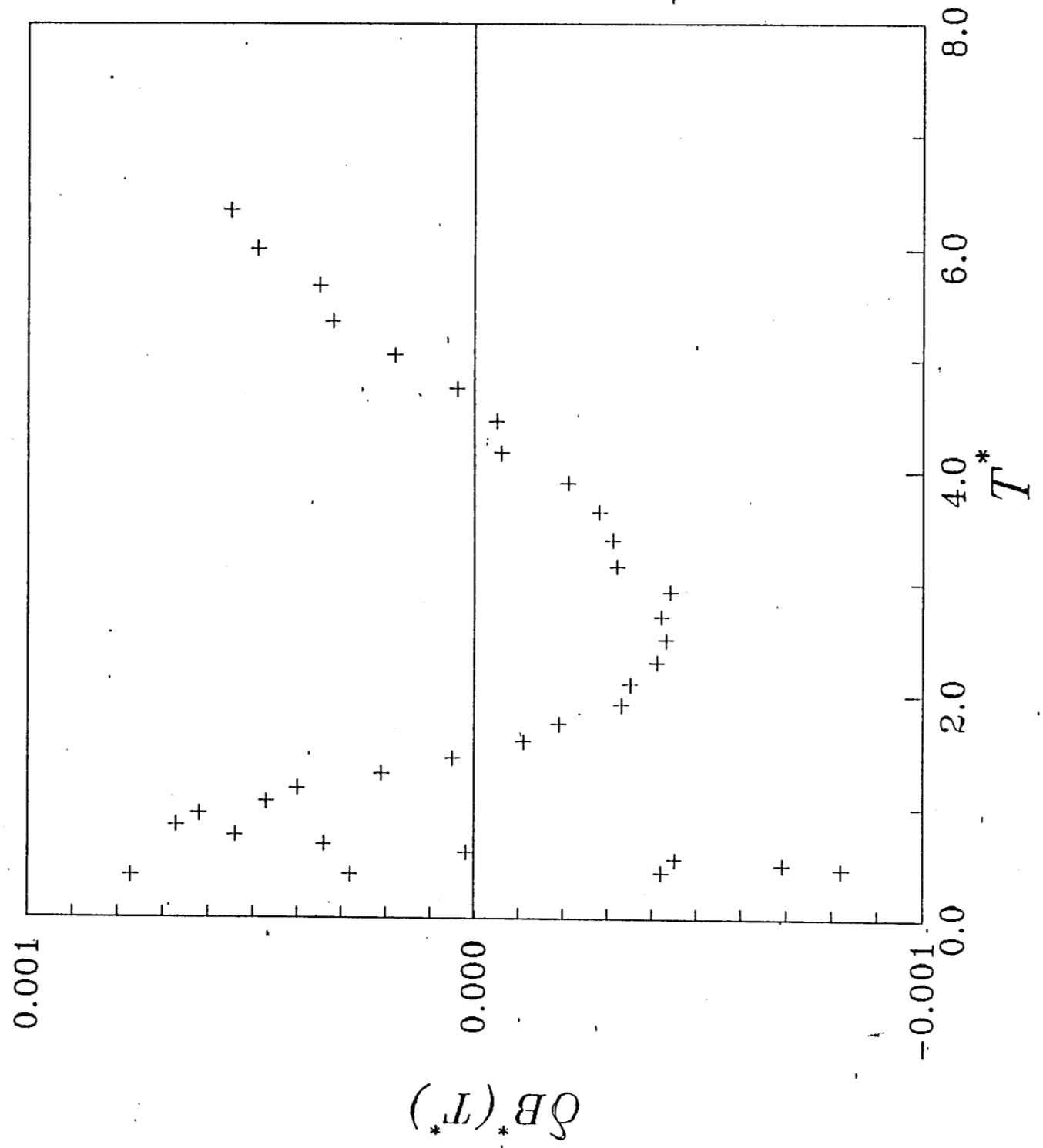


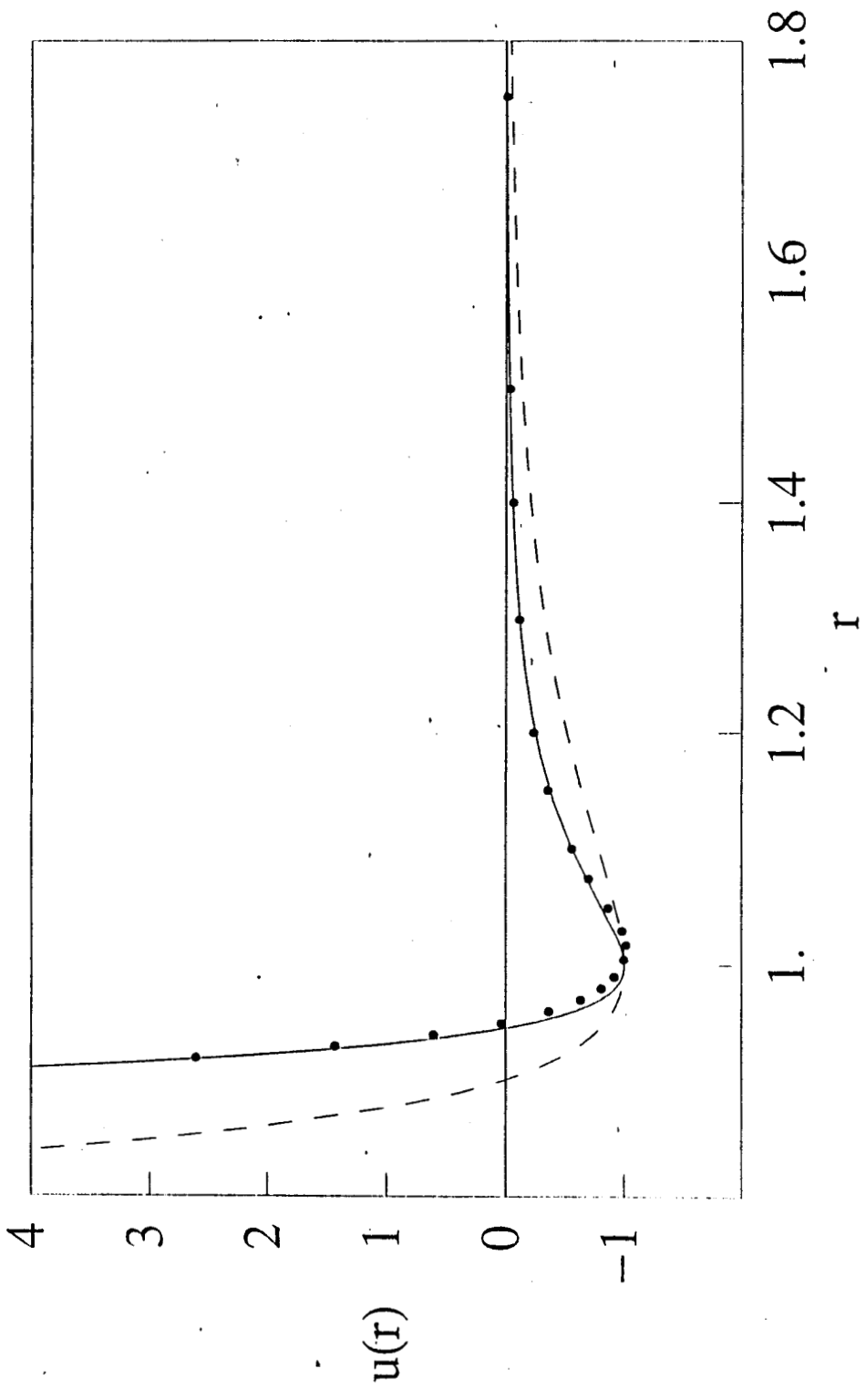
Del Rio et al
Figure 3b

Del Rio et al
Figure 4



Del Rio et al
Figure 5





Del Rio et al. Figure 6.

Nonconformal Potentials and Second Virial Coefficients in Molecular Fluids. II. Applications to Nonspherical Molecules

J. Eloy Ramos and Fernando del Río*

*Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Apdo 55 534,
México DF, 09340, México*

Ian A. McLure

Department of Chemistry, University of Sheffield, Sheffield, S3 7HF, U.K.

Received: February 6, 1998; In Final Form: July 23, 1998

A theory recently proposed characterizes effective two-body interactions in gases by molecular sizes and energies plus effective measures of the nonconformality between the exact potential and a spherical reference. This theory provides a procedure to construct effective potentials which reproduce the second virial coefficients $B(T)$ of the substance of interest and allows us to express $B(T)$ in simple and compact form. In this paper we test the applicability of the theory to a variety of nonspherical models—spherocylinders, ellipsoids, Lennard–Jones polyatomics, square-well chains, and Stockmayer molecules—and show that their virial coefficients are accounted for accurately by the theory. The theory is used to study the effects of molecular geometry, particularly the elongation of linear molecules, on the angle averaged molecular parameters and on the effective potential. The effective potentials of the models considered are obtained, and the effects of size and geometrical shape are discussed.

1. Introduction

In a recent paper, we proposed a theory to take into account the nonconformality of two potential functions in the prediction of thermodynamic properties of dilute gases.¹ This theory provides an explanation of regularities in the behavior of second virial coefficients $B(T)$ and mean collision diameters found previously.² We have shown that effective pair intermolecular potentials are characterized by two scale parameters—a distance r_m and an energy ϵ —and two constants S_R and S_A describing the softness of the potential of interest in its repulsive and attractive regions with respect to a reference. The theory also provides closed and simple expressions for $B(T)$ of many gases of interest, both model and real. The approach provides a general and simple expression for $B(T)$ and reliable effective pair interaction parameters for many substances, spherical and quasi-spherical, which reproduce the available data within estimated experimental errors.²

In this paper, we apply the theory to more complex molecules. Effective potentials are obtained for a variety of nonspherical models—spherocylindrical and ellipsoidal square wells, linear Kihara molecules, multicentered Lennard–Jones, square-well chains, and Stockmayer polar molecules—and the effects of geometrical shape are discussed in light of the theory. The theoretical expressions for $B(T)$, involving at most four constant parameters and the properties of the reference fluid, reproduce with high accuracy the virial coefficients of the models studied. These applications confirm the usefulness of the concepts introduced and illustrate the scope of the approach.

In section 2, we present the main elements of the theory in relation to $B(T)$, and section 3 is devoted to the application of the theory to several nonspherical model systems of wide interest. These applications allow us to explore the limits of applicability of the theory and to analyze the effect of changing

various features of the molecular interaction on the effective potential. We explore the effect of deviations from sphericity on the softness parameters describing the nonconformality between the potential of interest and the reference. Special attention is given to the effect of varying the elongation of linear and chain molecules. Last, in section 4 the principal conclusions of this work are summarized.

2. Theory

Here we briefly describe the theory. Full details are given in ref 1. The intermolecular potential is $u(r, \Omega)$ with minimum $u(r_\Omega, \Omega) = -\epsilon_\Omega$ at $r = r_\Omega$. The reduced second virial coefficient is given by the modified square-well expression

$$B^*(T^*) = \frac{B(T^*)}{4b_m} = b^*(T^*)e^{\beta\epsilon} - \Lambda^*(T^*)(e^{\beta\epsilon} - 1) \quad (2.1)$$

with effective range λ_{ef} given by

$$\lambda_{\text{ef}}^3 = \frac{\Lambda^*(T^*)}{b^*(T^*)} \quad (2.2)$$

In eq 2.1, $\beta = 1/kT$, $b_m = \pi r_m^3/6$, r_m , and ϵ are the angle averages of r_Ω and ϵ_Ω defined by

$$r_m^3 = \int d\Omega r_\Omega^3(\Omega) = \langle r_\Omega^3 \rangle_\Omega \quad (2.3)$$

and

$$\epsilon = \langle \epsilon_\Omega \rangle_\Omega \quad (2.4)$$

where the angles Ω are normalized so that $\int d\Omega = 1$. The second virial coefficient (eq 2.1) is determined by the reduced core volume b^* given by

$$b^*(T^*)e^{\beta\epsilon} = \int d\Omega z_\Omega^3 e^{\beta\epsilon_\Omega} - 3 \int d\Omega \int_0^{z_\Omega} dz z^2 e^{-\beta u(z,\Omega)} \quad (2.5)$$

and by the attractive volume

$$\Lambda^*(T^*)(e^{\beta\epsilon} - 1) = \int d\Omega z_\Omega^3 (e^{\beta\epsilon_\Omega} - 1) + 3 \int d\Omega \int_0^\infty dz z^2 [e^{-\beta u(z,\Omega)} - 1] \quad (2.6)$$

In these equations, $z = r/r_m$, $z_\Omega = r_\Omega/r_m$, and $T^* = 1/\beta\epsilon$. These effective volumes are rewritten in a way suitable to reflect the shape of the potential profile by a transformation used by Frisch and Helfand³ and Cox et al.,⁴ we introduce $\phi(z,\Omega) = u(z,\Omega)/\epsilon + 1$ and change the independent variable from z to ϕ . For potentials whose depth $\epsilon_\Omega = \epsilon$ is independent of Ω , we find from eqs 2.5 and 2.6 the expressions

$$b^* = 1 + \int d\Omega \int_0^\infty d\phi \left[\frac{\partial z^3(\phi,\Omega)}{\partial \phi} \right]_R e^{-\beta\epsilon\phi} \quad (2.7)$$

and

$$\Lambda^* = 1 + \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \int d\Omega \int_0^1 d\phi \left[\frac{\partial z^3(\phi,\Omega)}{\partial \phi} \right]_A (e^{-\beta\epsilon(\phi-1)} - 1) \quad (2.8)$$

where $z(\phi,\Omega)$ is the inverse of $\phi(z,\Omega)$ in the repulsive and attractive regions of $\phi(z)$ denoted here by the indexes R and A, respectively. The nonconformality between $u(z,\Omega)$ and the reference potential $u_0(z)$ of depth equal to ϵ is accounted for by the softness function $s(\phi,\Omega)$

$$s(\phi,\Omega) = \frac{\epsilon_\Omega [\partial u_0(z)/\partial z^3]_{z(\phi)}}{\epsilon [\partial u(z,\Omega)/\partial z^3]_{z(\phi)}} \quad (2.9)$$

Here we take the spherical Kihara potential as a reference

$$u_0(z)/\epsilon_0 = \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1-a}{z-a} \right]^6 \quad (2.10)$$

where a is the hard-core diameter in units of r_m . We further take $a = 0.0957389$ so that $u_0(z)$ is a good representation of the pair potential of argon.

When s_R and s_A are independent of ϕ , we define

$$S_R = \langle s_R \rangle_\Omega \quad (2.11)$$

and similarly $S_A = \langle s_A \rangle_\Omega$. It has been shown that using eqs 2.9, 2.10, and 2.11 in eqs 2.7 and 2.8, the effective volumes can be expressed by¹

$$b^*(T^*) = 1 - S_R + S_R b_0^*(T^*) \quad (2.12)$$

and

$$\Lambda^*(T^*) = 1 - S_A + S_A \Lambda_0^*(T^*) \quad (2.13)$$

where b_0^* and Λ_0^* are the reference volumes. Then the virial coefficient in eq 2.1 becomes

$$B^*(T^*) = [1 - S_R + S_R b_0^*(T^*)] e^{\beta\epsilon} - [1 - S_A + S_A \Lambda_0^*(T^*)] (e^{\beta\epsilon} - 1) \quad (2.14)$$

which when $S_R = S_A = S$ simplifies into

$$B^*(T^*) = 1 - S + S B_0^*(T^*) \quad (2.15)$$

In the cases when s_R and s_A depend on ϕ or when ϵ_Ω depends on the angles, eqs 2.12 and 2.13 hold as approximations.¹ The effective potential has a well-defined softness with respect to the reference (eq 2.10) and has the modified Kihara form

$$u_{MK}(z;S) = \epsilon \left[\frac{1-a}{(z^3/S + 1 - 1/S)^{1/3} - a} \right]^{12} - 2\epsilon \left[\frac{1-a}{(z^3/S + 1 - 1/S)^{1/3} - a} \right]^6 \quad (2.16)$$

When $S_R \neq S_A$, the effective potential is given by

$$u_{ef}(z) = \begin{cases} u_{MK}(z;S_R), & z \leq 1 \\ u_{MK}(z;S_A), & z > 1 \end{cases} \quad (2.17)$$

Therefore, to construct the effective potential, one only needs the two scale parameters ϵ and r_m together with the form factors S_R and S_A . In the next section, we apply this theory to a variety of nonspherical potential models of interest and find the corresponding parameters. In each of the cases considered, $u_{ef}(z)$ has the form given by eqs 2.16 and 2.17.

3. Application to Nonspherical Molecules

We now calculate the effect of the shape of the molecules on $b^*(T)$, $\Lambda^*(T)$, and $B^*(T)$. We will discuss several important nonspherical model systems which illustrate the main features of the theory reviewed in the previous section. We start by considering nonspherical hard bodies surrounded by nonspherical SW shells and then move on to continuous and more realistic potentials.

We will consider model molecules whose shape can be represented in terms of a nonspherical body. The size of the body is described in terms of a basic length h and its geometry by a set of dimensionless parameters ξ , such as the elongation of a linear molecule. Let $l(h,\xi,\Omega)$ be the distance l between the centers of two such bodies when they are in contact and their relative orientation is Ω . We consider an interaction which has a fixed value ϵ_h when the two bodies touch, i.e., when

$$r = l(h,\xi,\Omega) \quad (3.1)$$

Among the interactions that can be constructed using eq 3.1 is the hard body (HB) interaction

$$u_{HB}(r,\Omega,\xi,h) = \begin{cases} \infty, & r < l(h,\xi,\Omega) \\ 0, & l(h,\xi,\Omega) > r \end{cases} \quad (3.2)$$

3.1. Nonspherical Square Wells. We will deal with potentials obtained from eq 3.1 by assuming a collection of shells or layers, all of similar geometrical shape but of different thickness h and such that ϵ_h changes from one layer to the next. An important system is the nonspherical square well (NSW)

$$u_{nsw}(r,\Omega) = \begin{cases} \infty & r < l_c(\Omega) \\ -\epsilon & l_c(\Omega) < r < l_u(\Omega) \\ 0 & l_u(\Omega) < r \end{cases} \quad (3.3)$$

where $l_c = l(h_c,\xi_c,\Omega)$ is the nonspherical hard core and $l_u = l(h_u,\xi_u,\Omega)$ is the shell where the attractive force acts. The parameters (h_c,ξ_c) and (h_u,ξ_u) define the geometries of the core and the attractive shell, respectively. The hard core is surrounded by an attractive shell of constant depth ϵ and width $l_u(\Omega) - l_c(\Omega)$. For this potential, the Boltzmann factor in eqs

2.5 and 2.6 is expressed in terms of the Heaviside function as

$$e^{-\lambda_0^{-1}r} = H(r - l_c(\Omega))e^{\beta\epsilon} + H(r - l_u(\Omega))(1 - e^{\beta\epsilon})$$

so that

$$\frac{d e^{-\lambda_0^{-1}r}}{dr} = \delta(r - l_c(\Omega))e^{\beta\epsilon} + \delta(r - l_u(\Omega))(1 - e^{\beta\epsilon})$$

Integrating eqs 2.5 and 2.6 by parts and over the angles, the mean collision diameters are found to be

$$\sigma^3 = \langle l_c^3(\Omega) \rangle_\Omega \quad (3.4)$$

$$R^3 = \langle l_u^3(\Omega) \rangle_\Omega \quad (3.5)$$

The thickness h_c of the core is taken here as the unit of length so that eqs 3.4 and 3.5 give

$$b^*(h_c, \xi_c) = (\sigma/h_c)^3 \quad (3.6)$$

$$\Lambda^*(h_u, \xi_u) = (R/h_c)^3 \quad (3.7)$$

In this case, b^* , Λ^* , and λ_{ef} , given by eq 2.2, are constant with temperature but depend on the geometry through ξ_c and ξ_u .

The following treatment can be easily applied to bodies with hard cores for which the second virial coefficient is known. Such bodies include hard convex bodies and hard dumbbells.^{5,6} The volume b^* of the hard body (HB) of thickness h and dimensionless shape parameters ξ is given by

$$b_{hb}^* = \frac{V_{1+2}}{4\pi h^3/3}$$

where V_{1+2} is the covolume of the body written in terms of its volume V , surface area A , and mean curvature integral R as

$$V_{1+2} = 2(V + AR)$$

The geometric functionals V , A , and R are given in terms of h and ξ .⁶ Then the volume of the core is

$$b_c^* = b_{hb}^*(\xi_c) \quad (3.8)$$

where ξ_c are the core parameters. In the same way, the volume for the attractive shell of thickness h_u and shape parameters ξ_u will be

$$\Lambda^* = (h_u/h_c)^3 b_{hb}^*(\xi_u) \quad (3.9)$$

The second virial coefficient of the nonspherical square well $B_{nsw}^*(T^*)$ is obtained by substituting eqs 3.8 and 3.9 in eq 2.1. Hence, $B_{nsw}^*(T^*)$ is identical to $B^*(T^*)$ of a spherical SW whose range is obtained from eq 2.2 as

$$\lambda_{nsw}^3 = \lambda_0^3 b_{hb}^*(\xi_u)/b_{hb}^*(\xi_c) \quad (3.10)$$

where $\lambda_0 = h_u/h_c$.

We take as an example a prolate spherocylindrical square well (SCSW): the core and attractive shell are spherocylinders (SC) of diameters h_c and h_u and cylindrical lengths L_c and L_u , respectively. The well has a constant depth ϵ . The geometric parameters are the elongations of the core $\xi_c = L_c^* = L_c/h_c$ and of the attractive shell $\xi_u = L_u^* = L_u/h_u$. The core elongation L_c^* will be used as the principal elongation. From the covolume of a HSC,⁶ we find the core volume (eq 3.8)

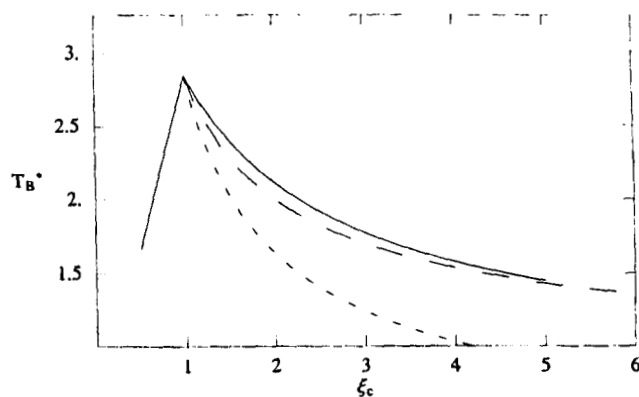


Figure 1. Boyle temperature of nonspherical square-well particles with SW range $\lambda_0 = 1.5$ as function of eccentricity ξ_c . Solid line: oblate ($\xi_c < 1$) and prolate ($\xi_c > 1$) ellipsoids. Long-dashed line: prolate spherocylinders. Short-dashed line: oblate spherocylinders.

$$b_{scsw}^*(L_c^*) = b_{hsc}^*(L_c^*) = \frac{b_{hsc}}{h_c^3} = 1 + \frac{3}{2}L_c^* + \frac{3}{8}L_c^{*2} \quad (3.11)$$

For the attractive shell we find its volume from eq 3.9 to be

$$\Lambda_{scsw}^*(L_u^*) = \lambda_0^3 b_{hsc}^*(L_u^*) \quad (3.12)$$

where $\lambda_0 = h_u/h_c > 1$ is the SW range for the spherical case $L_c^* = L_u^* = 1$. The SCSW virial coefficient is found by substituting eqs 3.11 and 3.12 in eq 2.1. From eq 3.10, the effective SW range is obtained as

$$\lambda_{scsw}^3 = \lambda_0^3 b_{hsc}^*(L_u^*)/b_{hsc}^*(L_c^*) \quad (3.13)$$

From eq 3.6, the effective core diameter $\sigma \propto b^{1/3}$, and hence, for large L_c^* , we find that $\sigma \propto (L_c^*)^{2/3}$. This behavior arises from the fact that the covolume for any hard body with cylindrical symmetry grows proportionally to the square of its length. Linear molecules are usually modeled by assigning the same length to both cylinders, i.e., $L = L_u = L_c$, then $L_u^* < L_c^*$ and since $b_{hsc}^*(L^*)$ increases with L^* , we find that λ_{scsw} is smaller than λ_0 and decreases when L^* grows. Thus, such an elongated SCSW has a narrower effective well than the spherical SW of the same λ_0 : as L^* increases, the net effect of the attractive forces diminishes and the Boyle and critical temperatures are lower. Figure 1 shows the decrease in the Boyle temperature T_B^* with eccentricity $\xi_c = L^* + 1$ for prolate SCSW with $L_u = L$ and $\lambda_0 = 1.5$.

The same general behavior is found for prolate ellipsoids of revolution. In this case, $l_c(\Omega)$ in eq 3.3 describes the core ellipsoid with minor axis h_c , major axis of revolution L_c , and eccentricity $\xi_c = L_c/h_c$. The outer ellipsoid has h_u and L_u as axes and eccentricity $\xi_u = L_u/h_u$. In modeling linear molecules with two prolate ellipsoids, the range of the well is taken again as the ratio $\lambda_0 = h_u/h_c > 1$ and $L_u = L_c + h_c(\lambda_0 - 1)$. The second relation is equivalent to $\xi_u \lambda_0 = \xi_c + \lambda_0 - 1 > \xi_c$ and ensures that the width of the attractive well is kept constant when the eccentricity ξ_c is increased. To obtain the virial coefficient (eq 2.1), we use again eqs 3.8 and 3.9 with $b_{hb}^*(\xi)$ obtained from the covolume of hard ellipsoids of eccentricity ξ . The effective SW range is given by eq 3.10 and is also found to decrease with increasing ξ_c , so that again, the net effect of the attractive forces is reduced. A similar effect is found for oblate spherocylindrical and ellipsoidal SW particles as their shape departs from spherical and the width of the SW is kept constant. The Boyle temperature for all these systems is also

shown in Figure 1 in terms of the eccentricity ξ_c , for the prolate SC $\xi_c = (h_c + L)/L > 1$ and for the oblate ellipsoid $\xi_c = L_c/h_c < 1$ with L_c as the (minor) axis of revolution. In all cases, departures from sphericity produce narrower effective wells and lower T_B^* .

Analysis of these simple nonspherical SW particles allows us to draw an interesting qualitative prediction. For geometrical reasons, deviations from the spherical shape produce a narrower effective well. This will also happen when the core is not convex, as for fused hard spheres, and when the potential is more realistic, i.e., when its repulsive and attractive parts have a finite softness. Further, a narrower attractive well means that $u(z)$ has a steeper slope when plotted against z . Hence, a molecule will appear to be harder the more its shape departs from spherical.

3.2. Linear Molecules. We now consider particles interacting through potentials more realistic than the nonspherical SW. For a given orientation Ω and distance r between the molecules, the layers touching each other have a thickness $h_r = h(r, \Omega, \xi)$ and the value of $u(r, \Omega)$ will be a function of h_r :

$$u(r, \Omega) = \epsilon(h_r)$$

We will concentrate on linear molecules, i.e., particles of spherocylindrical (SC) shape with a smooth potential profile with repulsive and attractive parts, and analyze the relation between the elongation of the molecule and the softness of each part. First, we will obtain general relations pertaining to the SC shape and then particularize to a Kihara potential profile.

The potential between two such particles $u(r, \Omega, L)$ has a constant minimum $-\epsilon$ at a surface $r_\Omega = r(\Omega, L)$. The potential between two SC is taken as $u_0(r)$ when their axes are perpendicular to \mathbf{r} , the center-to-center vector; this will be called the reference orientation Ω_0 . $u_0(r)$ is identical to the potential when the SC has zero elongation and has its minimum at $r = r_0$.

First, we analyze the behavior of $s(\phi, \Omega)$ with Ω . For the reference orientation, we find that the slope ratio in eq 2.9 is $s(\phi, \Omega) = 1$. At any orientation $\Omega \neq \Omega_0$, r_Ω will be greater than r_0 , and hence, when scaling the distances r with r_Ω to obtain the reduced potential $u(z, \Omega)/\epsilon$ with $z = r/r_\Omega$, the potential profile will become steeper and the softness will decrease. The smaller value s_{\min} of $s(\phi, \Omega)$ will occur for the orientation giving the maximum r_Ω , i.e., the end-to-end configuration. Thus, the average softness $S = \langle s(\Omega) \rangle_\Omega$ satisfies $s_{\min} < S < 1$.

The effective r_m is obtained from the covolume of two spherocylinders of length L and breath r_0 . The elongation of these spherocylinders is $L^* = L/r_0$, and hence, its effective volume is from eq 3.6.

$$b_m = \frac{\pi}{6} r_m^3 = \frac{\pi}{6} (r_\Omega^3)_\Omega$$

Following the analysis in the last section, we can write

$$b_m = \frac{\pi}{6} r_0^3 b_{\text{hsc}}^*(L^*)$$

so that

$$\left(\frac{r_m}{r_0}\right)^3 = b_{\text{hsc}}^*(L^*)$$

The virial coefficient reduced with $4b_m$ is written as

$$B^* = b_{\text{sc}}^*(T^*, L^*) e^{\beta \epsilon} - \Lambda_{\text{sc}}^*(T^*, L^*) (e^{\beta \epsilon} - 1) \quad (3.14)$$

The effective volumes b_{sc}^* and Λ_{sc}^* are obtained by generalizing the discontinuous case treated in the last section. The procedure is straightforward and is outlined in the Appendix. The final result is

$$b_{\text{sc}}^* = \frac{1}{b_{\text{hsc}}^*(L^*)} \left[b_0^*(T^*) + \frac{3}{2} L^* b_1^*(T^*) + \frac{3}{8} L^{*2} b_2^*(T^*) \right] \quad (3.15)$$

and

$$\Lambda_{\text{sc}}^* = \frac{1}{b_{\text{hsc}}^*(L^*)} \left[\Lambda_0^*(T^*) + \frac{3}{2} L^* \Lambda_1^*(T^*) + \frac{3}{8} L^{*2} \Lambda_2^*(T^*) \right] \quad (3.16)$$

In these equations

$$b_k^*(T^*) = 1 - \int_{z_0}^1 dz z^{3-k} e^{-\beta u_0(z) - \beta \epsilon}$$

where $z_0 < 1$ is the hard-core diameter of $u_0(z)$ and

$$\Lambda_k^*(T^*) = 1 + \int_1^\infty dz z^{3-k} \frac{e^{-\beta u_0(z)} - 1}{e^{\beta \epsilon} - 1}$$

b_0^* and Λ_0^* are the effective volumes of the spherical body with potential $u_0(r)$. The functions b_k^* and Λ_k^* were integrated numerically to obtain the volumes $b_{\text{sc}}^*(T^*)$ and $\Lambda_{\text{sc}}^*(T^*)$ from eqs 3.15 and 3.16 for various elongations and choosing $u_0(r)$ as the spherical Kihara eq 2.10, and the results obtained are shown in Figure 2 for SC of different elongations L^* . It can be shown after a lengthy derivation that eqs 3.14, 3.15, and 3.16 are exactly equivalent to the formula for linear SC molecules obtained by Kihara.⁵ As in the case of the simpler SCSW dealt with in the last section, a longer molecule means a larger b_{sc}^* and a smaller Λ_{sc}^* . We further notice that b_{sc}^* and Λ_{sc}^* change more slowly with T^* for the more elongated SSC, which thus effectively appear to be harder. These results are also shown in Figure 3 as parametric plots against $b_0^*(T^*)$ and $\Lambda_0^*(T^*)$ from which we see that they follow closely the linear behavior in eqs 2.12 and 2.13. Results for $b_{\text{sc}}^*(T^*)$ and $\Lambda_{\text{sc}}^*(T^*)$ can be obtained easily also for other convex shapes following the procedure in the Appendix.

To explicitly find the dependence of S_R and S_A on L^* for the Kihara SC, numerical calculation of b_k^* and Λ_k^* shows that we can write to a very good approximation

$$b_k^*(T^*) \cong \theta_0 - \alpha_k + \alpha_k b_0^*(T^*), \quad k = 1, 2$$

$$\Lambda_k^*(T^*) \cong \theta_1 - \gamma_k + \gamma_k \Lambda_0^*(T^*), \quad k = 1, 2$$

where $\theta_0 = 1.0111975$, $\theta_1 = 1.059139$, $\theta_2 = 1.04386$, $\alpha_1 = 0.750231$, $\alpha_2 = 0.423182$, $\gamma_1 = 0.456922$, and $\gamma_2 = 0.166949$. These values were obtained from straight-line fits to graphs of b_k^* against b_0^* and of Λ_k^* against Λ_0^* . On account of this, eqs 3.15 and 3.16 simplify into linear relations almost identical to eqs 2.12 and 2.13, i.e.

$$b_{\text{sc}}^*(T^*, L^*) \cong \frac{1 + \theta_0 (b_{\text{hsc}}^* - 1)}{b_{\text{hsc}}^*} - S_R(L^*) + S_R(L^*) b_0^*(T^*) \quad (3.17)$$

and

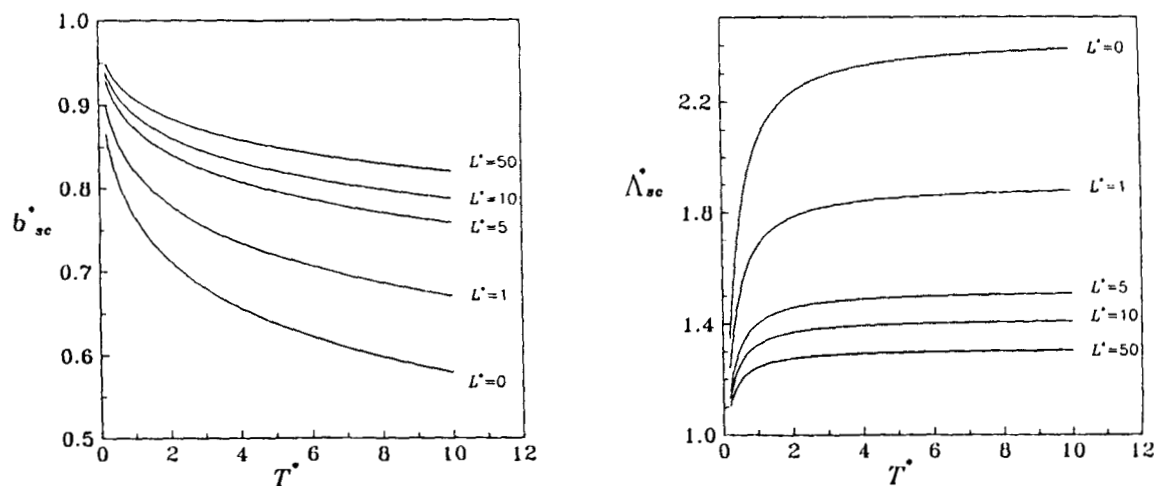


Figure 2. Effective volumes (a) b_{sc}^* and (b) Λ_{sc}^* of linear Kihara molecules as a function of temperature for various elongations L^* . For zero elongation, the particles are identical to the reference $u_0(z)$ in eq 2.10.

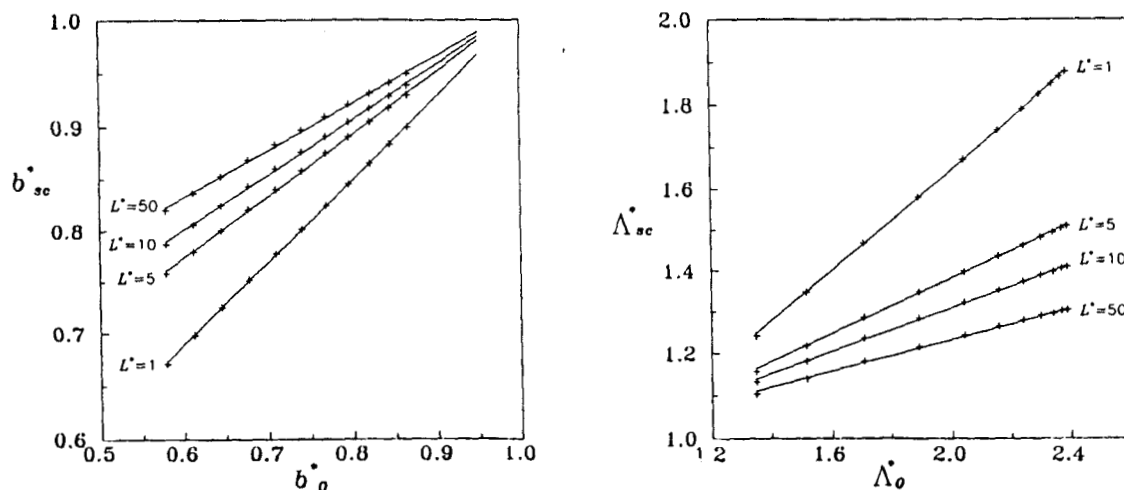


Figure 3. Parametric plots of the effective volumes (a) $b_{sc}^*(T^*)$ and (b) $\Lambda_{sc}^*(T^*)$ of linear Kihara molecules with various elongations L^* against the $L^* = 0$ references $b_0^*(T^*)$ and $\Lambda_0^*(T^*)$, respectively. The crosses are the values calculated numerically from eq 3.15 and 3.16. The straight lines are linear fits such as eqs 3.17 and 3.18 to the numerical values.

$$\Lambda_{sc}^*(T^*, L^*) \cong \frac{1 + 3\theta_1 L^*/2 + 3\theta_2 L^{*2}/8}{b_{hsc}^*} - S_A(L^*) + S_A(L^*) \Lambda_0^*(T^*) \quad (3.18)$$

Figure 3 also shows that relations 3.17 and 3.18 are very good approximations indeed. In eqs 3.17 and 3.18, the softness parameters are given by

$$S_R(L^*) = (1 + 3\alpha_1 L^*/2 + 3\alpha_2 L^{*2}/8)/b_{hsc}^* \quad (3.19)$$

$$S_A(L^*) = (1 + 3\gamma_1 L^*/2 + 3\gamma_2 L^{*2}/8)/b_{hsc}^* \quad (3.20)$$

From Figure 4, which shows S_R and S_A calculated directly from the slopes of the lines in Figure 3 and also the plots of eqs 3.19 and 3.20, we see that these equations provide an excellent approximation. In this case of linear Kihara molecules, the exact effective potential at any orientation Ω is a spherical Kihara whose core diameter a depends on L^* and Ω . The softnesses $S_R(a)$ and $S_A(a)$ of the spherical Kihara potentials with respect to u_0 have been calculated previously.¹ In the end-to-end configuration, where $S = S_{min}$, we find

$$a(L^*) = \frac{\mu_0 + L^*}{\gamma + L^*}$$

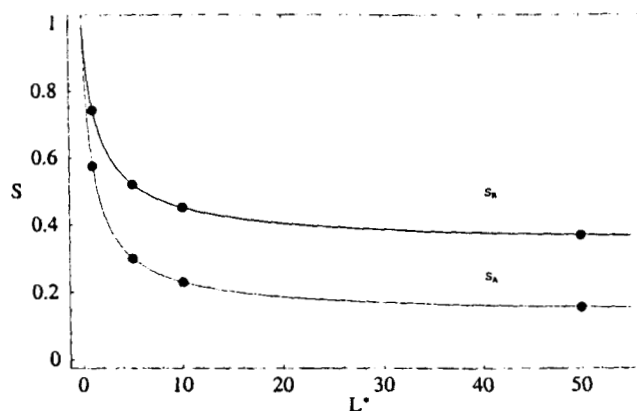


Figure 4. Softness S_R and S_A of linear Kihara molecules as a function of elongation L^* . The solid lines are plots of eqs 3.19 and 3.20. The black circles are the values obtained directly from fitting eqs 3.14, 3.17, and 3.18 to numerical values of $B(T)$.

From eqs 3.19 and 3.20 and Figure 4 of ref 1, it can be verified that indeed $S_{min}(L^*) < S(L^*) < 1$.

Hence, the theory with two constant softness parameters works accurately for this realistic model of linear molecules. We find that the softness indeed decreases monotonically with growing elongation, in agreement with the general inference drawn from the simpler SW nonspherical systems.

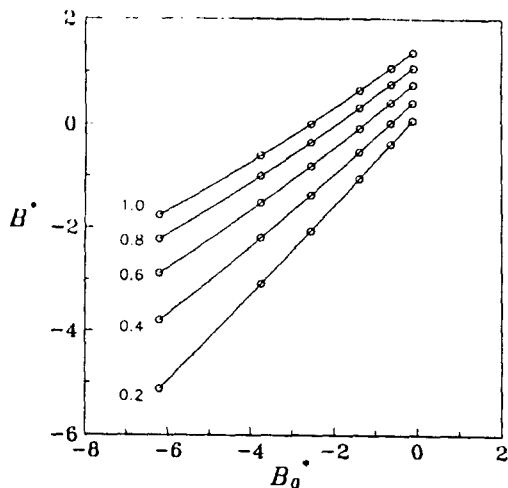


Figure 5. Second virial coefficient $B_{2CLJ}^*(T^*, L^*)$ of two-center Lennard-Jones 12/6 diatomics in a parametric plot against the reference $B_0^*(T^*)$. The elongations are $L^* = L/\sigma_{LJ}$, where L is the internuclear distance and σ_{LJ} is the LJ distance parameter. Circles: numerical values from Maitland et al.⁷ and Boublík.⁸ Solid line: this theory.

3.3. Multicentered Lennard-Jones Molecules. We now consider an example of a nonspherical model in which the potential minimum, ϵ_Ω , depends on the intermolecular orientation. For this we take the n -center Lennard-Jones 12/6 potential, $nCLJ$, in which the interaction between two atoms in different molecules, with n atoms each, is the common LJ 12/6 potential. The virial coefficient for this model has been calculated for linear polyatomics $n = 2, 3$, and 4 ,⁸ of various elongations $l^* = l/\sigma_{LJ}$, where l is the internuclear distance between adjacent atoms in the molecule and σ_{LJ} is the usual LJ parameter. The molecular elongation is then $L^* = (n-1)l^*$.

Since in the 2CLJ models the depth ϵ_Ω depends strongly on orientation, they provide a harder and wider test of the theory. Here we test whether the basic set of equations (2.12, 2.13, and 2.1) holds for these models and also whether the expectations about the behavior of the parameters are fulfilled; first, since $r_m = \langle r_\Omega \rangle$, it should increase with L^* due to a larger l^* or n and for large L^* , we expect $r_m \propto L^{2/3}$. Second, at fixed n , the effective depth ϵ should decrease with l^* from its maximum value at $l^* = 0$, where $\epsilon = n^2\epsilon_{LJ}$ and ϵ_{LJ} is the atom-atom LJ energy, to its minimum value at $l^* = \infty$, where $\epsilon = \epsilon_{LJ}$. Third, both S_R and S_A should decrease monotonically with L^* in a manner similar to eqs 3.19 and 3.20 for the SC.

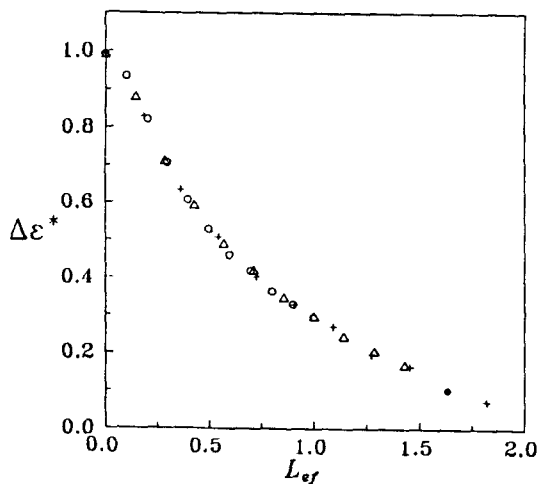


TABLE 1: Parameters of Effective Potentials of Multicentered LJ

n	l^*	r_m	ϵ	S_R	S_A	$Q \times 10^4$
2	0.0	0.995 17	0.993 40	1.069 49	1.194 35	6.3
	0.1	1.007 47	0.951 17	1.059 86	1.176 91	7.1
	0.2	1.037 23	0.865 18	1.039 64	1.125 57	8.2
	0.3	1.075 73	0.779 87	1.021 67	1.053 15	1.0
	0.4	1.116 89	0.707 18	1.006 61	0.980 97	1.3
	0.5	1.159 29	0.646 57	0.997 93	0.915 29	1.3
	0.6	1.200 40	0.596 09	0.990 56	0.862 29	1.3
	0.7	1.227 90	0.563 73	0.944 45	0.827 20	1.7
	0.8	1.269 16	0.523 14	0.954 94	0.792 24	1.0
	0.9	1.302 27	0.496 78	0.948 72	0.765 08	0.3
3	1.0	1.337 84	0.471 30	0.952 17	0.738 55	1.3
	0.1	1.025 65	0.894 94	1.044 03	1.149 40	0.8
	0.2	1.092 04	0.744 27	1.007 13	1.029 65	0.9
	0.3	1.156 49	0.639 91	0.940 29	0.906 67	1.9
	0.4	1.240 54	0.547 17	0.952 01	0.791 78	1.6
	0.5	1.311 65	0.484 89	0.932 78	0.708 47	3.0
	0.6	1.389 42	0.420 49	0.938 21	0.661 94	1.4
	0.7	1.454 72	0.375 54	0.921 75	0.625 47	1.3
	0.8	1.524 38	0.329 33	0.921 73	0.612 65	0.6
	0.9	1.589 54	0.293 55	0.922 90	0.608 44	2.5
4	1.0	1.652 54	0.262 37	0.931 57	0.607 44	1.5
	0.1	1.043 02	0.838 75	1.009 67	1.126 44	1.1
	0.2	1.147 18	0.657 82	0.967 76	0.922 22	1.0
	0.3	1.256 60	0.539 07	0.943 76	0.748 04	0.4
	0.4	1.370 26	0.440 08	0.934 04	0.647 74	0.7
	0.5	1.469 62	0.369 53	0.917 33	0.587 94	1.5
	0.6	1.566 50	0.315 55	0.906 86	0.547 08	0.9
	0.7	1.668 28	0.247 14	0.904 59	0.589 08	1.1
	0.8	1.759 33	0.215 62	0.896 48	0.565 56	1.4
	0.9	1.867 85	0.159 45	0.912 22	0.676 82	2.5
1.0	1.950 94	0.130 86	0.910 94	0.760 60	6.3	

We first consider the 2CLJ molecules for which $L^* = l^*$. The values of $B_{2CLJ}^*(T^*, L^*)$ were taken from Maitland et al.⁷ and Boublík⁸ for $0.1 \leq l^* \leq 0.6$ and from Boublík⁸ for $0.7 \leq l^* \leq 1.0$. As shown in Figure 5, $B_{2CLJ}^*(T^*, L^*)$ does indeed display a nearly straight plot against the reference $B_0^*(T^*)$. Next, we determined r_m , ϵ , S_R , and S_A by a least-squares fit of the model $B(T)$ to $B_{2CLJ}^*(T^*, L^*)$. The resulting values of the parameters and the rms deviations from the numerical calculations are shown in Table 1. We find that the model reproduces $B_{2CLJ}^*(T^*, L^*)$ very accurately for all values of l^* . The rms deviations are at least an order of magnitude better than those obtained from a model based on spherocylindrical bodies.^{8,9}

The depth $\epsilon^* = \epsilon/n^2\epsilon_{LJ}$ decreases smoothly with L^* and confirms the meaning of $\epsilon = \langle \epsilon_\Omega \rangle_\Omega$. This is apparent from Figure 6a, which shows the residual depth $\Delta\epsilon^*$ given by

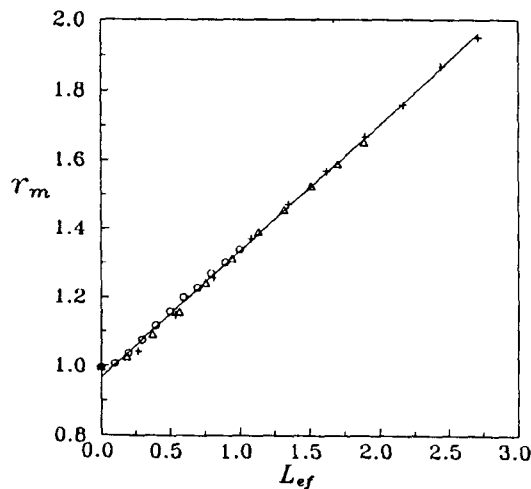


Figure 6. Parameters of the effective potential of the LJ polyatomics in terms of effective molecular elongation L_{ef} : (a) Reduced effective energy $\Delta\epsilon^*$, and (b) mean diameter r_m . Circles: diatomics. Triangles: triatomics. Crosses: tetraatomics.

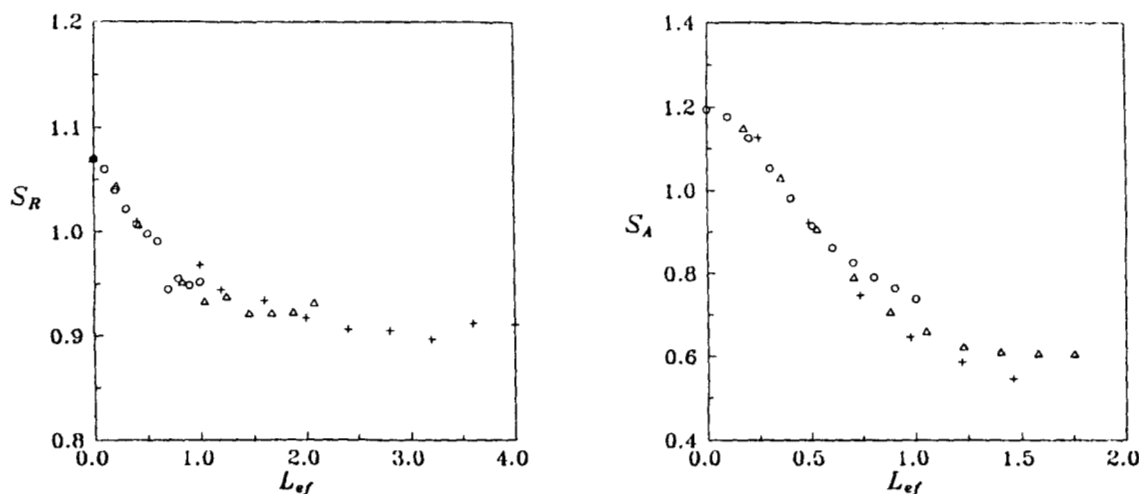


Figure 7. Softness parameters S_R and S_A of the LJ polyatomics. The symbols have the same meaning as in Figure 6.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty^*(n) + (1 - \epsilon_\infty^*)\Delta\epsilon^*$$

where $\epsilon_\infty^*(n=2) = 0.25$. As shown in Figure 6b, $r_m^* = r_m/\sigma_{LJ}$ increases linearly with l^* . Last, the softness S_R and S_A also conform to the behavior already found for the linear Kihara molecules and shown in Figure 4: the longer molecules behave effectively as harder. This is shown in Figures 7a and b.

Hence, eqs 2.12, 2.13, and 2.1 give a very accurate and simple expression for $B_{2CLJ}^*(T^*, L^*)$. Since the 2CLJ system is quite common in applications, we also present in Table 1 the values of ϵ^* , r_m^* , S_R , and S_A for diatomics of various elongations.

We consider next the triatomic and tetratomic LJ molecules. The source of the $B_{nCLJ}^*(T^*, L^*)$ data is the calculation of Boublík.⁸ The application of our model is similar as for the diatomics, although the confidence on the values of the parameters ϵ^* , r_m^* , S_R , and S_A , also shown in Table 1, is reduced due to the shorter range of available values of B_{nCLJ}^* , which for the larger values of l^* are all above the Boyle temperature. In all cases, the model developed here for $B(T)$ is able to reproduce the numerical data very accurately and the behavior of the parameters with l^* is as expected from the theory, except for the longer polyatomics where the errors in the parameters are larger.

The similitude of properties of different molecules with different shape but with equivalent elongations has been the subject of considerable interest. Indeed, we can find effective molecular elongations, $L_{ef}^* = (n-1)l_n^*$, by which the similarities between the various LJ linear polyatomics are exhibited. The site-site effective elongation, l_n^* , is defined with respect to the 2CLJ site-site elongation l_2^* as $l_n^* = \kappa_n l_2^*$. For instance, in Figure 6a, the energies for different polyatomics are seen to scale by using $\kappa_3 = 0.7$ and $\kappa_4 = 0.55$. Nevertheless, the scaling constants κ_n are found to vary with the different properties. Figures 6 and 7 show also the parameters ϵ^* , r_m^* , S_R , and S_A for LJ triatomics and tetratomics where ϵ_∞^* and κ_n have the values shown in Table 2.

3.4. Square-Well Chains. Square-well chains furnish an example of long flexible molecules, and its second virial coefficient has been calculated recently by Wichert and Hall.¹⁰ In this case, the repulsive interactions are accounted for by an effective hard sphere whose volume B_{hc} is obtained from the average excluded volume of chains of tangent hard spheres of diameter r_0 . Hence, in our notation, $4b_m = B_{hc}(n)$, where n is the number of monomers in the chain, is independent of temperature. The effective σ_0 is then given by

TABLE 2: Effective Elongations for Multicentered LJ Molecules

n	ϵ_∞	$\kappa_n(\epsilon)$	$\kappa_n(r_m)$	$\kappa_n(S_R)$	$\kappa_n(S_A)$
2	0.2500	1.00	1.0000	1.00	1.00
3	0.1111	0.70	0.5288	0.48	0.57
4	0.0625	0.55	0.3692	0.25	0.41

$$\sigma_0/r_0 = B_{hc}^*(n)^{1/3}$$

From the results of Yethiraj et al.,¹¹ due to the flexibility of the chains, r_m grows with n more slowly than the effective diameter of rigid chains. Since the repulsive part of the spherical effective potential is infinitely hard, we find that $S_R = 0$. The exact effective potential between two SW chains is then

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_0 \\ -(k-j)\epsilon_0 & \sigma_j < r < \sigma_{j+1} \\ 0 & \sigma_k < r \end{cases}$$

where $j = 0, 1, 2, \dots, k$, k gives the maximum number of site-site SW interactions, and each SW monomer has depth ϵ_0 . The mean diameters σ_{j+1} are obtained from the distances at which $k-j$ SW overlap by averaging over all configurations. These averages can be deduced from the Monte Carlo results of Wichert and Hall.¹⁰ The reduced exact effective potential $u_{ef}(z) = u(r)/\sigma_0^3 k \epsilon_0$ is shown in Figure 8 for $n = 2$ and 3.

Since the effective attractive potential has several steps, its contribution to the virial coefficient can be approximated by a smooth potential of the type $\omega_{MK}(z, n, S_A, \epsilon^*)$ which has a well-defined softness S_A with respect to the attractive part of the reference $u_0(z)$. The softness S_A and the effective depth ϵ^* are obtained in this approximation by fitting the attractive part (eq 2.13) to the corresponding part of the virial coefficient. The values of $\epsilon^*(n)$ and $S_A(n)$ for SW chains with range $\lambda_0 = 1.5$, obtained from $B(T)$ calculated by Wichert and Hall, are shown in Figure 9 and Table 3.

The resulting model is

$$B(T^*) = B_{hc}^*(n) [1 + S_A(1 - \Lambda_0^*(T^*)) (e^{\beta\epsilon^*} - 1)] \quad (3.21)$$

where $T^* = kT/\epsilon^*$, the core contribution $B_{hc}^*(n)$ is given by Wichert and Hall, and $\Lambda_0^*(T^*)$ is the reference attractive volume. Using the values of $\epsilon(n)$ and $S_A(n)$ from Table 3 in eq 3.21, we obtain good agreement with the Monte Carlo results, even below the Boyle temperature, as shown in Figure 10 in terms of the reduced temperature $T_0^* = kT/\epsilon_0$. From Figure 9a

Please
check
page 11
after 60

1)

1/a

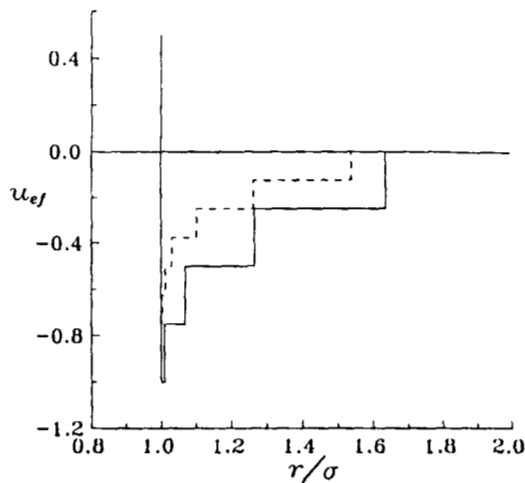


Figure 8. Exact effective potentials for square-well chains: solid line, $n = 2$; dashed line, $n = 3$.

we notice that, as in the case of the rigid linear LJ polyatomics, ϵ^* increases with the length of the chain and the maximum number of SW overlaps, although an asymptotic behavior is apparent for large n . As can be inferred from the effective potentials in Figure 8, the smoothed effective potential is quite steep and becomes steeper, i.e., harder for the longer chains. The softness S_A shown in Figure 9b is noticeably smaller than the attractive softness of the rigid linear molecules considered in the previous sections, although it has a similar qualitative behavior with length.

3.5. Polar Molecules. A final test of the theory was made for a simple polar model, given by the well-known Stockmayer potential $u_{ST}(r, \Omega)$ constructed by the addition of a dipole-dipole term to a LJ12/6 potential function. Since the profile of $u_{ST}(r, \Omega)$ against r can present two minima at some orientations, the theory developed in section 1 applies only as an approximation and only in cases where the dipole strength δ_{max} given by

$$\delta_{max} = \frac{\mu^2}{2\epsilon(\sigma^3 4\pi\epsilon_0)}$$

is not too large. The virial coefficient of this model has been studied by several authors and is tabulated by Maitland et al. as a function of the temperature reduced with the LJ potential depth $T_{LJ}^* = kT/\epsilon_{LJ}$.⁷ Again, a least-squares fit of the model $B^*(T^*, S_R, S_A)$ to the tabulated values of $B_{ST}^*(T_{LJ}^*)$ shows that

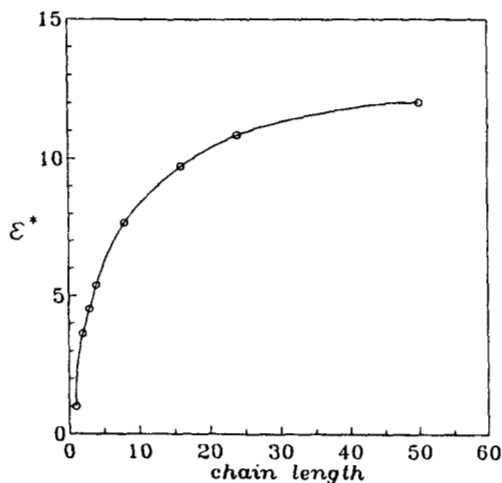


TABLE 3: Parameters for the Effective Potentials of SW Chains

n	ϵ^*	S_A	T_{R_0}
2	3.632 42	0.279 105	3.040
3	4.535 06	0.212 806	3.089
4	5.390 57	0.166 297	3.097
8	7.653 70	0.091 021 4	3.096
16	9.699 62	0.051 683 0	3.034
24	10.849 8	0.408 279 0	3.100
50	12.026 4	0.034 489 3	3.250

TABLE 4: Parameters for the Effective Potentials of Stockmayer Molecules

δ_{max}	r_m	ϵ	S_R	S_A	Q	ΔT^*
0.25	0.908 64	1.231 66	0.759 13	1.242 18	0.170	0.3-25
0.50	0.870 29	1.670 48	0.589 38	1.025 53	0.220	0.4-25
1.00	0.851 93	2.743 05	0.465 39	0.699 48	0.024	0.6-25
2.00	0.840 83	5.249 07	0.356 81	0.467 70	0.034	1.0-25

eqs 2.12 and 2.13 hold to a good approximation from quite low temperatures up to the inversion temperature where $B_{ST}^*(T_{LJ}^*)$ shows a maximum. Figure 11 shows plots for the deviations between the theoretical values and the ones calculated numerically, $\Delta B^*(T_{LJ}^*) = B_{num}^*(T_{LJ}^*) - B_{theo}^*(T_{LJ}^*)$. These deviations are seen to be small. The values for the effective parameters ϵ , r_m , S_R , and S_A are shown in Figure 11. These values are tabulated in Table 4 together with the mean rms deviation Q and the temperature interval ΔT_{LJ}^* for each dipolar strength considered. Last, the behavior of the effective parameters of the Stockmayer molecules is shown in Figure 12. The effective depth ϵ increases almost proportionally to δ_{max} , and the predominant attractive configurations make the effective size r_m decrease slightly. In general, both parts of the effective potential tend to appear harder as δ_{max} increases and the Stockmayer potential deviates more and more from sphericity; nevertheless, the repulsive softness S_R has a small maximum around $\delta_{max} \approx 0.25$.

4. Conclusions

The theory of effective potentials based on softness parameters is shown to provide an excellent account of the virial coefficients of a variety of nonspherical potential models. With the scale and form parameters found in this work, one can not only calculate simply and accurately the corresponding virial coefficients, but also construct the effective spherical potentials in the gas phase. Hence, this theory is able to take into account

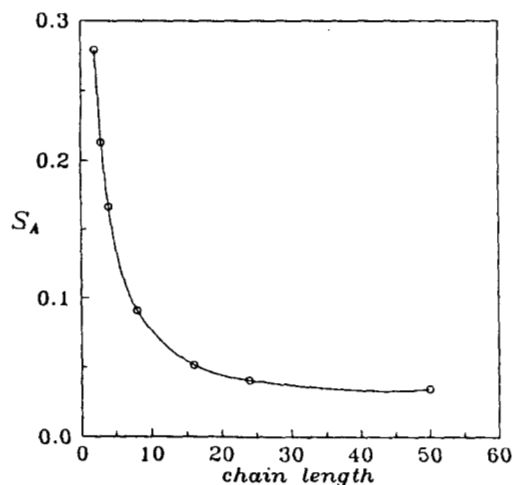


Figure 9. Parameters of the attractive effective potential of SW chains in terms of chain length: (a) effective energy ϵ^* , and (b) softness S_A . Circles: results from the theory. The solid lines are drawn to guide the eye.

10
425

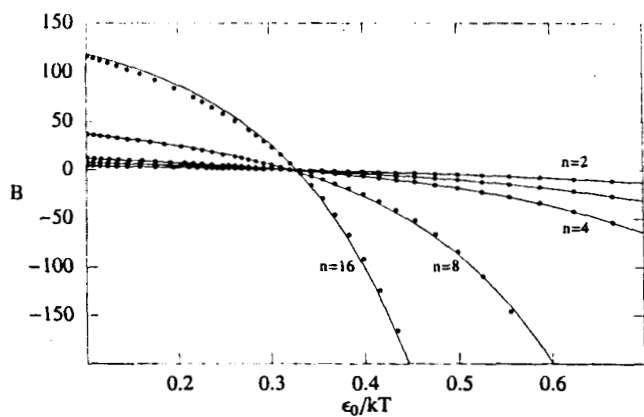


Figure 10. Virial coefficient of SW chains. Solid circles show the results of Wiechert and Hall Monte Carlo simulations,¹⁰ and the solid lines represent the results of this work. The lines are labeled by the length of the chain, except for the $n = 3$ case which lays between the $n = 2$ and the $n = 4$ cases.

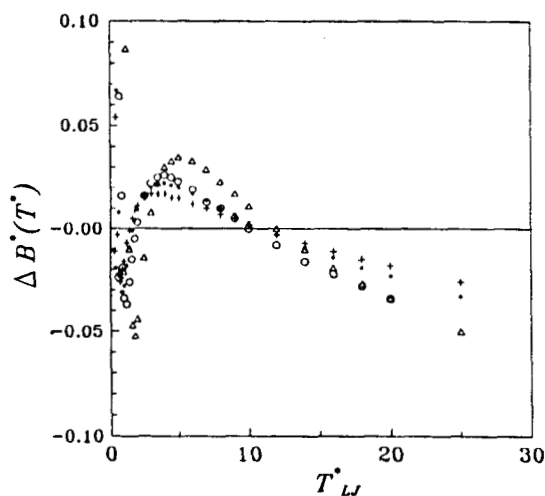
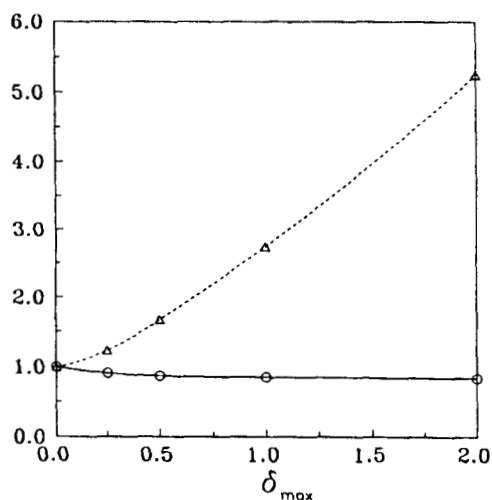


Figure 11. Deviation plot for the virial coefficient of Stockmayer molecules. $\Delta B^*(T_{LJ}^*) = B_{\text{num}}^*(T_{LJ}^*) - B_{\text{theo}}^*(T_{LJ}^*)$ where $B_{\text{theo}}^*(T^*) = B^*(T^*, S_R, S_A)$ as given by this theory with ϵ , S_R , and S_A taken from Table 4. The points correspond to different values of the dipolar strength: $\delta_{\text{max}} = 0.25$ (+), $\delta_{\text{max}} = 0.5$ (*), $\delta_{\text{max}} = 1.0$ (O), and $\delta_{\text{max}} = 2.0$ (Δ).

deviations from nonconformality due to differences in the form of the potential profile and/or the shape of the molecules.



In particular, we find that the shape of a molecule affects its repulsive and attractive softnesses, S_R and S_A , so that elongated molecules appear as effectively harder, i.e., the longer molecules have steeper effective potentials. Different models of linear molecules produce different quantitative behaviors of S_R and S_A with elongation, although the qualitative trends are similar. For potential models with a constant well's depth, the effect of the attractive forces is seen to diminish with elongation or, more generally, eccentricity.

Application of this theory to real gases will be the subject of forthcoming papers.

Acknowledgment. I. A. McLure and F. del Río acknowledge support from the European Commission through Contract No CII*CT94-0132 and from the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México) through Grant No. 400200-5-1400PE. J. E. Ramos is thankful to Conacyt (México) for support. Dr. D. C. Williamson contributed with meaningful discussions and comments.

5. Appendix

5.1. Linear Kihara Molecules. We start from a general discontinuous potential from which one can obtain the continuous case as a limit. Consider a potential constituted by coaxial spherocylindrical shells at $r = r_n(\Omega)$ such that

$$u(r, \Omega) = \begin{cases} \infty & r < r_1(\Omega) \\ \epsilon_n & r_n(\Omega) < r < r_{n+1}(\Omega), \text{ for } n \geq 1 \\ 0 & r_c(\Omega) < r \end{cases}$$

so that ϵ_n is the height of the potential for $r_n < r < r_{n+1}$, s_0 is the core thickness, and $\epsilon_0 = \infty$. The potential steps are repulsive for $0 \neq n \neq M$ and attractive for $M + 1 < n \leq c$. The minimum value of the potential is $\epsilon_m < 1$, and all heights ϵ_n are angle independent. The Boltzmann factor in eqs 2.5 and 2.6 is

$$e^{-\beta u(r, \Omega)} = \sum_{n=0}^c H(r - r_n(\Omega)) (e^{-\beta \epsilon_{n+1}} - e^{-\beta \epsilon_n})$$

so that the force is proportional to

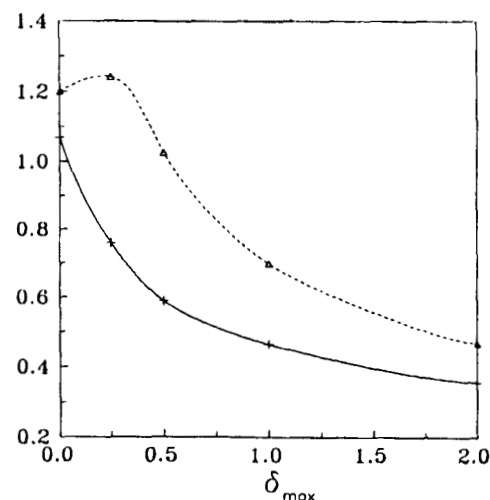


Figure 12. Effective molecular parameters for Stockmayer molecules as function of the dipolar strength: (a) effective depth ϵ (Δ) and diameter r_m (O); (b) repulsive S_R (Δ) and attractive S_A (+) softnesses.

$$\frac{\partial e^{-\beta u(r, \Omega)}}{\partial r} = \sum_{n=0}^c \delta(r - r_n(\Omega)) (e^{-\beta \epsilon_{n+1}} - e^{-\beta \epsilon_n})$$

and integrating over the angles, the mean collision diameters are found to be

$$\sigma^3 e^{\beta \epsilon} = \sum_{n=0}^M b_n b_{\text{hsc}}^*(L_n^*) (e^{-\beta \epsilon_{n+1}} - e^{-\beta \epsilon_n})$$

and

$$R^3 (e^{\beta \epsilon} - 1) = - \sum_{n=M+1}^c b_n b_{\text{hsc}}^*(L_n^*) (e^{-\beta \epsilon_{n+1}} - e^{-\beta \epsilon_n})$$

where $b_n = r_{n0}^3$ and r_{n0} is the thickness of the n th SC shell. Now

$$b_n b_{\text{hsc}}^*(L_n^*) = r_{n0}^3 + \frac{3}{2} L r_{n0}^2 + \frac{3}{8} L^2 r_{n0}$$

We now take the limit of infinitely many steps $M \rightarrow \infty$ and $c \rightarrow \infty$, with $\delta r = r_{n+1} - r_n$, $\delta \epsilon = \epsilon_{n+1} - \epsilon_n \rightarrow 0$, so that $r_M = r_{M+1} = r_m$ constant

$$\sigma^3 e^{\beta \epsilon} = \int_{r_0}^{r_m} dr f(r, L) \frac{\partial e^{-\beta u(r)}}{\partial r}$$

and

$$R^3 (e^{\beta \epsilon} - 1) = - \int_{r_m}^{\infty} dr f(r, L) \frac{\partial e^{-\beta u(r)}}{\partial r}$$

where $u(r)$ is the continuous potential between two spherical particles and

$$f(r, L) = r^3 + 3Lr^2/2 + 3L^2r/8$$

If we set the main elongation L^* equal to L/r_m , then

$$\sigma_{\text{sc}}^3 / r_m^3 = b_0^*(T^*) + \frac{3}{2} L^* b_1^*(T^*) + \frac{3}{8} L^{*2} b_2^*(T^*)$$

and

$$R_{\text{sc}}^3 / r_m^3 = \Lambda_0^*(T^*) + \frac{3}{2} L^* \Lambda_1^*(T^*) + \frac{3}{8} L^{*2} \Lambda_2^*(T^*)$$

with $b_k^*(T^*)$ and $\Lambda_k^*(T^*)$ given in the main text. For $k = 0$, these functions are the effective volumes of the $L = 0$ SSC: $b_0(T^*) = b_{\text{sc}}^*(T^*, L^* = 0)$ and $\Lambda_0(T^*) = \Lambda_{\text{sc}}^*(T^*, L^* = 0)$. Integrating the integrals in the last two equations by parts, we find that in the $T^* \rightarrow 0$ limit

$$b_{30}^* = b_{20}^* = b_{10}^* = 1$$

and

$$\Lambda_{30}^* = \Lambda_{20}^* = \Lambda_{10}^* = 1$$

Hence, at $T^* = 0$, the effective volumes are equal

$$\sigma_{\text{sc}}^3 / r_m^3 = R_{\text{sc}}^3 / r_m^3 = 1 + \frac{3}{2} L^* + \frac{3}{8} L^{*2} = b_{\text{hsc}}^*(L^*)$$

The normalized SC volume is then

$$b_{\text{sc}}^*(T^*, L^*) = \frac{1}{b_{\text{hsc}}^*(L^*)} (\sigma_{\text{sc}} / r_m)^3 = \frac{1}{b_{\text{hsc}}^*(L^*)} \left[b_3^*(T^*) + \frac{3}{2} L^* b_2^*(T^*) + \frac{3}{8} L^{*2} b_1^*(T^*) \right]$$

In the limit of long elongation

$$b_{\text{sc}}^*(T^*, L^* \rightarrow \infty) = b_1^*(T^*)$$

The softness in this limit is the slope of the approximate straight line obtained from a parametric plot of $b_1^*(T^*)$ against $b_3^*(T^*)$ and depends on the potential $u(r)$. Similarly, one finds that the normalized SC attractive volume is

$$\Lambda_{\text{sc}}^*(T^*, L^*) = \frac{1}{b_{\text{hsc}}^*(L^*)} (R_{\text{sc}} / r_m)^3 = \frac{1}{b_{\text{hsc}}^*(L^*)} \left[\Lambda_3^*(T^*) + \frac{3}{2} L^* \Lambda_2^*(T^*) + \frac{3}{8} L^{*2} \Lambda_1^*(T^*) \right]$$

and thus

$$\Lambda_{\text{sc}}^*(T^*, L^* \rightarrow \infty) = \Lambda_1^*(T^*)$$

References and Notes

- (1) del Río, F.; Ramos, J. E.; McLure, I. A. *J. Phys. Chem.* **1998**, in press.
- (2) del Río, F.; Ramos, J. E.; Gil-Villegas, A.; McLure, I. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9104.
- (3) Frisch, H. L.; Helfand, E. *J. Phys. Chem.* **1960**, *32*, 269.
- (4) Cox, H. E.; Crawford, F. W.; Smith, E. B.; Tindell, A. R. *Mol. Phys.* **1980**, *40*, 705.
- (5) Kihara, T. *Intermolecular Forces*; John Wiley: New York, 1978.
- (6) Boublík, T.; Nezbeda, I. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 2301.
- (7) Maitland, G. C.; Rigby, M.; Smith, E. B.; Wakeham, W. A. *Intermolecular Forces*; Oxford: New York, 1981.
- (8) Boublík, T. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1994**, *59*, 756.
- (9) Boublík, T. *Mol. Phys.* **1983**, *49*, 675.
- (10) Wichert, J. M.; Hall, C. K. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2744.
- (11) Yethiraj, A.; Honnel, K. G.; Hall, C. K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3979.