



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTOS REPULSIVOS Y ATRACTIVOS PARA
EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE
VISCOSIDAD CORTANTE DE UN GAS PURO
DILUIDO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
FÍSICO

PRESENTA:

CLAUDIO CESAR DE LA CRUZ MARTÍNEZ

ASESORES:

DR. BENJAMÍN IBARRA TANDI

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS



TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO 2024

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se desarrollaron cálculos numéricos con el objetivo de estimar el coeficiente de viscosidad cortante para un conjunto de gases puros en el régimen diluido conformados por moléculas esféricas y cuasiesféricas que incluyeron a los gases nobles y algunos componentes diatómicos. Las interacciones moleculares fueron modeladas a través de una familia de potenciales no confórmale sustentados en una teoría llamada ANC: Approximate Non Conformal Theory, los cuales dependen de los clásicos atributos moleculares de escala y energía más un parámetro extra, llamado suavidad, que modula de manera simultánea la forma del potencial en sus partes repulsivas y atractivas. En una versión más refinada de la teoría, llamada ANC2s, la suavidad permite discriminar ambas contribuciones del modelo molecular de manera independiente. Los cálculos fueron desarrollados en el contexto de la teoría cinética en la aproximación de Chapman-Enskog en el cual las colisiones binarias son las que dominan.

Índice general

<i>Introducción</i>	7
<i>Hipótesis y objetivos</i>	10
<i>1.. Interacciones moleculares efectivas</i>	11
1.1. El problema de la termodinámica molecular de los fluidos	11
1.2. Potenciales de interacción efectivos	14
1.3. Funciones de potencial intermoleculares empíricas	19
1.4. Interacciones moleculares no conformales	24
<i>2.. El coeficiente de viscosidad cortante en el régimen diluido</i>	28
2.1. Taza de colisiones moleculares en un gas	29
2.2. Coeficientes de transporte	33
2.3. Aproximación de Chapman-Enskog	34
<i>3.. Metodología</i>	40
3.1. Interpolación a las integrales de colisión	40
1.1. Integrales de colisión	41
1.2. Integral para la sección transversal de dispersión	42
3.2. Interacciones ANC y el coeficiente de viscosidad cortante	47
3.3. Aproximaciones de orden superior	50
3.4. Ajustes de los parámetros ANC2s a sustancias reales	51
<i>4.. Resultados y discusión</i>	53

4.1. Efectos de conformalidad sobre el coeficiente de viscosidad	53
4.2. Conformalidad entre el modelo molecular ANC2s y Mie	55
4.3. Implementación del modelo molecular ANC2s a sustancias reales	57
<i>Conclusiones y perspectivas</i>	61
<i>Apéndice</i>	63

INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas principales en el campo de la termodinámica molecular de los fluidos en las últimas décadas ha consistido en describir el comportamiento macroscópico de fluidos simples y complejos a partir de información microscópica. La conexión entre ambos niveles de descripción es establecida a través de la mecánica estadística, la cual considera a las funciones de interacción molecular entre las partículas que constituyen al fluido como información esencial. Estos modelos de potencial son puestos a prueba en una primer aproximación en el régimen diluido en donde se sabe que las interacciones por pares son las que dominan. Dos propiedades que son estimadas experimentalmente con gran precisión en este régimen incluyen al segundo coeficiente virial y el coeficiente de viscosidad cortante.

Un camino para construir estos campos de fuerza es a partir de cálculos *ab-initio* de mecánica cuántica. De los primeros modelos de potencial que fueron desarrollados utilizando esta metodología se puede mencionar el de Dickinson *et al.* [1,2] quienes reportaron resultados para estimar propiedades de transporte del metano y el agua en el límite diluido. Sus resultados para el metano concordaron con buena precisión respecto de los datos experimentales cuando se exploró un intervalo de temperaturas entre 210K y 390K. En otro trabajo publicado por Hellman *et al.* [3] los autores establecieron un nuevo campo de fuerzas considerando un conjunto amplio de orientaciones angulares entre dos moléculas de sulfuro de hidrógeno y ajustaron posteriormente sus resultados finales a una función analítica. A partir de esta aproximación se exploró la capacidad predictiva del modelo para estimar el segundo coeficiente virial, el coeficiente de viscosidad cortante así como la conductividad térmica de moléculas simples que incluyeron al nitrógeno, dióxido de carbono y etano [3–5]. Otros trabajos inspirados también en

cálculos de mecánica cuántica incluyeron los de Steinnebrunner *et al.* [6], Bukowski *et al.* [7] y Bock *et al.* [8].

En contraparte a los potenciales *ab-initio*, en la literatura se han reportado campos de fuerza cuya forma analítica suele ser relativamente simple. Por ejemplo, Hildebrand [9] desarrolló un modelo molecular para calcular el coeficiente de viscosidad en términos del volumen molar intrínseco, el cual fue capaz de reproducir con suficiente precisión datos experimentales para el Ar, CH₄, CO₂ y C₂H₆, entre otros. Entre las interacciones efectivas más populares de este tipo se puede mencionar la familia de potenciales de Mie (n,6), particularmente el de Lennard-Jones 12/6. De los primeros trabajos que utilizaron este modelo de potencial para estimar la viscosidad cortante de gases poliatómicos en el régimen diluido, se puede citar el de Bae y Reed [10] en el cual los parámetros de escala y energía del modelo son considerados función de la temperatura. En otro trabajo de investigación publicado por Meier *et al.* [11, 12], los autores calcularon los coeficientes de auto-difusión y viscosidad cortante para un fluido modelo de LJ y un conjunto de moléculas reales, sus resultados exhibieron diferencias relativas de hasta el 15 % cuando fueron comparados con datos experimentales. En virtud de la poca precisión exhibida por este modelo, Seung-Kyo Oh [13] desarrolló modificaciones empíricas al potencial de LJ que corrigieron las predicciones del modelo a altas temperaturas, logrando reproducir datos experimentales del segundo coeficiente virial y el coeficiente de viscosidad para moléculas que incluyeron al He, Ne, Ar y Xe. Otras modificaciones al modelo de LJ fueron desarrolladas por Nezbeda *et al.* [14] quienes incluyeron un nódulo duro no esférico en la parte repulsiva de la interacción.

Por su parte, el potencial de interacción de Kihara también ha sido utilizado para estimar propiedades de transporte en el régimen diluido. Esta función de potencial considera el tamaño finito de las moléculas a través de un nódulo duro que es incluido en las contribuciones repulsiva y atractiva del modelo de LJ. Adicionalmente, existen potenciales moleculares que han sido optimizados a partir de datos experimentales, el más popular de ellos es el de Slaman-Aziz [15] el cual ha probado ser uno de los más precisos para predecir el coeficiente de viscosidad cortante en el régimen diluido para

moléculas esféricas tales como el Ar, Kr y Xe.

A pesar del enorme esfuerzo implementado en las últimas décadas para desarrollar nuevos campos de fuerza, en la actualidad sigue persistiendo el problema de construir modelos de potencial generales, en el sentido que reproduzcan una gran cantidad de propiedades termofísicas en un amplio intervalo termodinámico de validez. En este sentido, en el presente trabajo de tesis se presenta una nueva familia de potenciales, cuyas bases están sustentadas en una teoría Aproximada No-Conformal. En una primera aproximación de esta teoría, llamada ANC1s, se introduce un nuevo parámetro de forma llamado suavidad, el cual permite modular de manera simultánea la forma del potencial, en tanto que, en una versión extendida de la misma teoría, llamada ANC2s, el parámetro de suavidad discrimina las contribuciones repulsiva y atractiva del modelo molecular de manera independiente. Esta flexibilidad de los potenciales ANC en su versión 2s es explorada en el presente trabajo para poner a prueba su capacidad predictiva en el régimen diluido para el cálculo de la viscosidad cortante de fluidos modelo, particularmente la familia de potenciales de Mie, y fluidos reales constituidos por moléculas esféricas, diatómicas y algunas poliatómicas. Para desarrollar los cálculos presentados en esta investigación se hizo uso de la teoría cinética en la aproximación de Chapman-Enskog, a través de la cual, las propiedades de transporte son expresadas en términos de integrales bien definidas llamadas de colisión y en donde las interacciones por pares son las que dominan.

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

La capacidad para separar las contribuciones repulsivas y atractivas en las interacciones moleculares ANC2s, le dará un grado más de libertad al modelo molecular para poder reproducir dentro del error experimental el coeficiente de viscosidad cortante en la fase diluida de moléculas esféricas y cuasiesféricas.

Objetivo general

Estimar potenciales de interacción efectivos a través de la parametrización adecuada de sus atributos moleculares que permitan estimar dentro del error experimental el coeficiente de viscosidad cortante para un conjunto de gases puros diluidos.

Objetivos particulares

- I. Desarrollar una metodología sistemática que permita estimar el grado de repulsión y atracción de las interacciones ANC2s a través de un ajuste de las integrales de colisión establecidas en la aproximación de Chapman-Enskog para determinar los parámetros de forma adecuados que reproduzcan el coeficiente de viscosidad cortante de gases diluidos reales.
- II. Calcular el coeficiente de viscosidad cortante en diferentes estados termodinámicos utilizando el formalismo establecido por la teoría cinética en el régimen diluido para mostrar la capacidad predictiva de los potenciales ANC2s en el cálculo de propiedades de transporte.

1. INTERACCIONES MOLECULARES EFECTIVAS

1.1. *El problema de la termodinámica molecular de los fluidos*

El problema de contar con interacciones generales, en el sentido mencionado en la introducción del presente trabajo de tesis, es conocido en la termodinámica molecular de los fluidos como un *un problema de transferibilidad y representatividad* y éste ha sido sujeto de innumerables trabajos de investigación reportados en la literatura para el caso de fluidos simples y complejos. Algunas propiedades que ejemplifican este problema incluyen la predicción de densidades ortobáricas para la cuarva de coexistencia líquido-vapor, la presión de vapor y la tensión superficial. Por ejemplo, Potoff *et al.* [16] reportó resultados para el caso de las densidades del líquido saturado y la presión de vapor de gases nobles incluido el metano, sin embargo, en su trabajo no exploró la tensión superficial. En otro trabajo extenso, Vrabec y colaboradores [17] presentaron un conjunto de parametrizaciones altamente precisas para reproducir las densidades del líquido-vapor y la presión de vapor de 25 fluidos puros dejando del lado el cálculo de la tensión superficial.

En contraparte, MacDowell *et al.* [18] utilizando campos de fuerza del tipo TraPPE y OPLS focalizo su atención solo al cálculo de las densidades ortóbaricas y la tensión superficial para el caso del etano. En esta misma dirección se pueden citar los trabajos de Orea *et al.* y Jackson *et al.* [19, 20] quienes exploraron estas mismas propiedades interfaciales, dejando de lado la presión de vapor, para moléculas que incluyeron al Ar, Xe, CO₂, F₂, N₂ y C₂H₆. De hecho, en la literatura se pueden encontrar diferentes parametrizaciones para un mismo modelo interacción que reproduzca la misma propiedades termofísica.

Por ejemplo, para el caso de la presión de vapor del argón se pueden citar las parametrizaciones desarrolladas por Al-matar *et al.*, Goujon *et al.*, Leonhard & Deiters y Baidakov *et al.* para el modelo de Lennard-Jones 12/6 [21–24]. El caso de la tensión superficial es aún más extremo pues para el mismo modelo molecular se pueden citar las parametrizaciones reportadas por Baidakov *et al.*, Haye & Bruin, Winkelmann *et al.*, Malfreyt *et al.*, Vrabec *et al.*, Hasse *et al.*, Goujon *et al.*, Nijmeijer *et al.*, Chapela *et al.*, Lee *et al.* y Holcomb *et al.*, por mencionar algunos [24–33].

En el contexto del estudio de fluidos simples en el régimen diluido, de interés en el presente trabajo de investigación, se sabe que el segundo coeficiente virial y el coeficiente de viscosidad cortante son de gran relevancia para poner a prueba la capacidad predictiva de modelos moleculares que consideran interacciones entre pares de moléculas. Sin embargo, para modelos de interacción como el de Lennard-Jones 12/6, por ejemplo, sus parámetros libres adquieren diferentes valores numéricos para predecir estas propiedades termodinámicas para una misma molécula [34]. Incluso cuando se estiman las propiedades de transporte en el mismo régimen termodinámico, las parametrizaciones a considerar para algún modelo molecular varían de acuerdo a la propiedad a explorar: viscosidad cortante, coeficiente de difusión y/o conductividad térmica.

Por otro lado, coexiste además el problema de sistematizar alguna metodología que ajuste los parámetros libres del modelo molecular a usar respecto de los datos experimentales o resultado de correlaciones. En muchos trabajos publicados en la literatura poco se discute al respecto y estos son ajustados de manera empírica dependiendo de la propiedad termodinámica a estudiar. Para el caso de las propiedades de transporte en el contexto de la teoría cinética en la aproximación de Chapman-Enskog no es trivial encontrar un conjunto de parámetros libres para el modelo molecular a utilizar. En contraparte, para propiedades termodinámicas como el segundo coeficiente virial, cuya relación es directa con el modelo molecular, se han desarrollado métodos de inversión a partir de datos experimentales para ajustar los parámetros libres del potencial de interés [35, 36]. Por otra parte, además de utilizar datos experimentales en los procesos de inversión también se ha hecho uso de resultados estimados a partir cálculos de

mecánica cuántica [37].

Una opción más para tratar de resolver el problema de transferibilidad y representatividad discutido en la presente sección se puede llevar a cabo resolviendo un problema de optimización, en el cual se minimizan funciones objetivo que representan las propiedades termodinámicas de interés y que contienen información entre los resultados generados a partir de algún modelo molecular y los datos experimentales y/o resultados *ab-initio*. Algunos trabajos que discuten este proceso de minimización incluyen el de Feller *et al.* y Reith *et al.* [38, 39] quienes presentaron un esquema basado en algoritmos simplex. Otros autores como Wang y Kollman [40] introdujeron una metodología basada en algoritmos genéticos. Por su parte, Boorasseu *et al.* utilizó un proceso de minimización para un conjunto de funciones objetivo basado en el método de mínimos cuadrados de Gauss-Legendre [41]. Por su parte, Deublein *et al.* [42] presentó un método automatizado para el desarrollo de campos de fuerza basados en un método llamado de gradiente. En todas estas metodologías la idea básica es encontrar el mínimo de la función objetivo identificando el conjunto de parámetros libres óptimos para elegir la función objetivo adecuada. En esta dirección Horsch *et al.* [43, 44] presentó un multicriterio de optimización llamado de Pareto [45, 46] el cual minimiza las diferencias relativas entre los resultados del modelo molecular a explorar y los datos experimentales de la propiedad termodinámica de interés. Una vez encontrado el mínimo de la función objetivo, se puede identificar un conjunto de parámetros específicos del modelo molecular, el cual es óptimo para determinar y predecir la propiedad termodinámica de estudio. En sus trabajos, Horsch y colaboradores aplicaron esta metodología al potencial de Lennard-Jones 12/6 del argón y metano y posteriormente a un modelo de 2 sitios LJ más momento cuadrupolar para un conjunto de 29 fluidos reales.

Estos trabajos dejan ver claramente que aunque la metodología puede lograr excelentes resultados para la predicción de alguna propiedad termodinámica en particular, en general, cuando es aplicada a varias funciones objetivo, las diferentes parametrizaciones obtenidas están en conflicto entre ellas pues no pueden ser minimizadas simultáneamente. La idea básica presentada por Horsch consiste en identificar el conjunto óptimo

de Pareto que represente aquellas soluciones para las cuales la función objetivo solo puede mejorarse al tener que aceptar una merma en al menos otra función objetivo. En general, sería deseable contar con parametrizaciones únicas capaces de reproducir una gran cantidad de propiedades termofísicas en un intervalo termodinámico amplio y que además los parámetros libres que las constituyen tengan significado físico.

1.2. Potenciales de interacción efectivos

La fuerza de interacción F entre dos moléculas esféricas no polares se sabe que es una función de la separación molecular r . En algunas ocasiones es conveniente usar la energía potencial de interacción $u(r)$ más que la fuerza de interacción $F(r)$. Estas dos funciones están relacionadas a través de

$$F(r) = -\frac{du}{dr}; \quad u(r) = \int_0^{\infty} F(r)dr \quad (1.2.1)$$

Un camino para determinar las fuerzas de interacción es de manera empírica a partir de resultados experimentales medidos con suficiente precisión. Otra posibilidad consiste en hacer uso de descripciones teóricas sobre la propiedad termodinámica que sea de interés. La mayoría de esta información es obtenida a partir de propiedades de gases diluidos y propiedades de cristales, incluso, para algunas de estas propiedades la dependencia entre las fuerzas intermoleculares y la propiedad termofísica es bastante directa. Por ejemplo, la separación de moléculas esféricas no polares en un cristal en el cero absoluto (excepto por pequeñas correcciones cuánticas) es exactamente igual a la separación para la cual la energía potencial $u(r)$ es un mínimo. En otros casos, los parámetros ajustables del modelo molecular a explorar son determinados a partir de propiedades termodinámicas de gases diluidos tales como el segundo coeficiente virial o el coeficiente de viscosidad cortante. Cuando estas propiedades son calculadas teóricamente para alguna función de potencial empírica, la dependencia experimental de las propiedades puede ser usada para estimar los parámetros libres del modelo molecular. En general, los parámetros determinados a partir de propiedades de equilibrio (segundo

coeficiente virial y el coeficiente de Joule-Thompson) son significativamente diferentes respecto aquellos determinados a partir de propiedades fuera del equilibrio (viscosidad, auto difusión).

Por conveniencia, aunque el criterio es arbitrario, las fuerzas intermoleculares suelen ser divididas en fuerzas de corto y largo alcance. Las fuerzas de corto alcance son frecuentemente llamadas *fuerzas de valencia* o *fuerzas químicas* y aparecen cuando las moléculas están próximas unas con otras tal que las nubes electrónicas se superponen; estas fuerzas son repulsivas por naturaleza. Por otra parte, existe evidencia experimental de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares de corto alcance a partir de la estructura de cristales, propiedades de superficie, entre otras. Mucha de la información acerca de estas fuerzas proviene de cálculos mecánico cuánticos los cuales han sido desarrollados para interacciones moleculares específicas. Las fuerzas de largo alcance, por otra parte, pueden ser tratadas de una manera rigurosa.

La contribución al potencial intermolecular asociado con las fuerzas de corto alcance o *fuerzas de valencia*, $u^{(val)}$, varían exponencialmente con la separación. En un gran número de aplicaciones es habitual aproximar la contribución de corto alcance por la función

$$u^{(val)} = be^{-a(r/a_0)},$$

en la cual a y b son constantes. La constante a puede ser aproximada por

$$a = \sqrt{\frac{2a_0}{e^2}}(\sqrt{E_I(1)} + \sqrt{E_I(2)}),$$

donde $E_I(1)$ y $E_I(2)$ son los potenciales de ionización de dos moléculas, $a_0 = 0,5292$ es el radio de la primera órbita de Bohr, y e es la carga del electrón.

Las contribuciones a las *fuerzas de largo alcance* varían inversamente como potencias de la separación intermolecular. Es conveniente dividir las contribuciones de largo alcance en tres partes: (i) las contribuciones *electrostáticas* u^{es} , (ii) la contribución de *inducción* u^{ind} y (iii) la contribución de *dispersión* u^{dis} . En general, los primeros dos

tipos de interacción pueden ser explicados directamente de consideraciones electrostáticas, y la del tercer tipo -fuerzas de dispersión- puede ser explicada por medio de mecánica cuántica.

(i) *Contribuciones electrostáticas* Las contribuciones electrostáticas a la energía potencial intermolecular es resultado de varios *momentos multipolares* en las moléculas: cargas (C), momentos dipolares (μ), momentos cuadrupolares (Q), etc. Para algún valor dado de la separación intermolecular, existen orientaciones relativas de las moléculas para las cuales la energía potencial es un máximo, u_{abmax} , o un mínimo, u_{abmin} , sin embargo, algunas veces es útil usar funciones de potencial esféricamente simétricas definidas por

$$\langle u_{ab} \rangle = \frac{\int \int u_{ab}(-u_{ab}/kT) d\omega_a d\omega_b}{\int \int \exp(-u_{ab}/kT) d\omega_a d\omega_b} \quad (1.2.2)$$

donde $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. Es decir, r_{ab} se mantiene fija y se promedia u_{ab} sobre todos los ángulos. En este proceso, el factor de peso de Boltzmann $\exp(-u_{ab}/kT)$ es incluido con el objetivo de tomar en cuenta el hecho de que estadísticamente las moléculas pasan más tiempo en aquellas orientaciones para las cuales la energía es mínima. Físicamente cuando se hace uso de este potencial efectivo se está considerando que r_{ab} no cambia considerablemente conforme la molécula experimenta rotaciones. Para separaciones pequeñas o bajas temperaturas, donde $(u_{ab})_{max} - (u_{ab})_{min} \gg kT$, las moléculas oscilan alrededor de la orientación del mínimo de energía tal que u_{ab} se vuelve casi $(u_{ab})_{min}$. Para separaciones grandes, $(u_{ab})_{max} - (u_{ab})_{min} \ll kT$, el factor de peso de Boltzmann puede ser expandido en potencias de $1/kT$ para obtener

$$\bar{u}_{ab}^{(C,C)} = +\frac{C_a C_b}{r} \quad (1.2.3)$$

$$\bar{u}_{ab}^{(C,\mu)} = -\frac{1}{3KT} \frac{C_a^2 \mu_b^2}{r^4} \quad (1.2.4)$$

$$\bar{u}_{ab}^{(C, Q)} = -\frac{1}{20KT} \frac{C_a^2 Q_b^2}{r^6} \quad (1.2.5)$$

$$\bar{u}_{ab}^{(\mu, \mu)} = -\frac{2}{3KT} \frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{r^6} \quad (1.2.6)$$

$$\bar{u}_{ab}^{(\mu, Q)} = -\frac{1}{KT} \frac{\mu_a^2 Q_b^2}{r^8} \quad (1.2.7)$$

$$\bar{u}_{ab}^{(Q, Q)} = -\frac{7}{40KT} \frac{Q_a^2 Q_b^2}{r^{10}} \quad (1.2.8)$$

(ii) *Contribuciones de inducción* Cuando una partícula cargada interactúa con un molécula neutra, la partícula cargada a induce en la molécula neutra b un momento dipolar como se muestra en la siguiente figura.

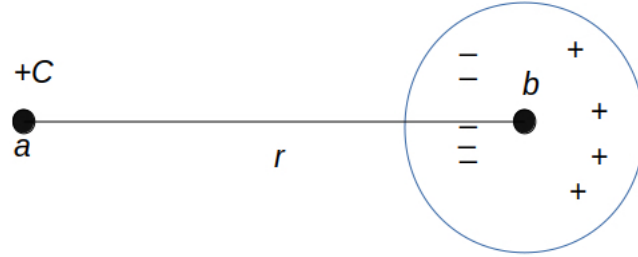


Fig. 1.1: Interacción entre una carga i y un dipolo inducido de una molécula neutra j .

Si la polarizabilidad de la molécula b es α_b , el momento dipolar inducido en la molécula b es $C_a \alpha_b / r^2$, y la energía de interacción entre la carga y su momento inducido es

$$u_{ab}^{(C, ind \mu)} = -\frac{C_a^2 \alpha_b}{2r^4} \quad (1.2.9)$$

Análogamente puede mostrarse que la energía potencial de interacción entre un dipolo puntual y un dipolo inducido producido por una molécula neutra está dado por

$$u_{ab}^{(\mu, ind \mu)} = -\frac{\mu_a^2 \alpha_b (3 \cos^2 \theta_a + 1)}{2r^6} \quad (1.2.10)$$

Esta es una contribución importante al potencial de interacción entre una molécula polar y una no polar. Esta última expresión puede ser promediada sobre los ángulos dando como resultado

$$\bar{u}_{ab}^{(\mu, ind \mu)} = -\frac{\mu_a^2 \alpha_b}{r^6} \quad (1.2.11)$$

ii. *Contribuciones de dispersión* Cuando dos moléculas no polares interactúan, existen fuerzas de largo alcance entre ellas. En algún instante los electrones en alguna molécula a estarán en alguna configuración la cual resulta en un momento dipolar instantáneo. Este momento dipolar instantáneo induce un dipolo en una molécula b . El dipolo inducido en b entonces interactúa con el dipolo instantáneo de a produciendo una energía de atracción entre dos moléculas a pesar de la orientación del dipolo instantáneo. London desarrollo esta idea sobre bases mecánico cuánticas y encontró que esta interacción (frecuentemente llamada interacción dipolo inducido - dipolo inducido) esta dada aproximadamente por

$$u_{ab}^{(dis,6)} = -\frac{3}{2} \left(\frac{h\nu_a h\nu_b}{h\nu_a + h\nu_b} \right) \frac{\alpha_a \alpha_b}{r^6} \quad (1.2.12)$$

en la cual $h\nu_a$ y $h\nu_b$ son las energías características de las dos moléculas que aproximadamente son igual a sus potenciales de ionización. Puede mostrarse que existen más términos en la energía de dispersión $u^{dis,8}$, $u^{dis,10}$, etc, los cuales varían como r^{-8} (interacción dipolo inducido, cuádrupolo inducido), r^{-10} (interacción cuádrupolo inducido - cuádrupolo inducido), etc.

Por otra parte, desde el contexto de la termodinámica molecular de los fluidos se dice que en la medida que un potencial molecular efectivo, u_{eff} , reproduce adecuadamente alguna propiedad termofísica, X^{exp} , medida experimentalmente en algún estado termodinámico dado (ρ, T) , entonces, éste es un buen potencial de interacción, es decir,

$$X^{exp}[(\rho, T); u_{real}] \approx X^{calc}[(\rho, T); u_{ef}] \quad (1.2.13)$$

donde u_{real} representa las interacciones moleculares reales que de manera intrínseca es-

tan presentes en el fluido de estudio y X^{calc} representa la propiedad de estudio estimada a través del modelo molecular efectivo.

1.3. Funciones de potencial intermoleculares empíricas

Para seleccionar el potencial intermolecular a usar en el cálculo de alguna propiedad termodinámica de interés se debe considerar dos factores: el grado de realismo deseado y las dificultades numéricas asociadas con la manipulación de la función de potencial. A continuación se mencionan algunas funciones de potencial las cuales son usadas comúnmente en la literatura.

(i) *Potencial de esferas duras impenetrables*

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < \sigma \\ 0 & \text{para } r > \sigma \end{cases} \quad (1.3.14)$$

Esta función de potencial representa esferas rígidas impenetrables de diámetro σ . Este modelo, el cual es frecuentemente usado para explorar cálculos debido a su simplicidad, da una representación burda de las fuerzas repulsivas de corto alcance cuya magnitud es grande. Para este potencial los coeficientes de transporte pueden ser calculados de manera analítica.

(ii) *Centro de repulsión puntual* Esta interacción molecular es representada por la función de potencial,

$$u(r) = dr^{-\delta} \quad (1.3.15)$$

donde δ es llamado el índice de repulsión, y para la mayoría de las moléculas tiene un valor entre 9 y 15. Esta función es útil para explorar cálculos en los cuales el modelo

de potencial necesariamente debe ser diferenciable. También tiene la ventaja de que el ángulo de deflexión en una colisión binaria, de acuerdo con la mecánica teórica, es expresado en términos de una variable simple. El segundo coeficiente virial y los coeficientes de transporte para este potencial han sido calculados a través de teorías clásicas y cuánticas.

(iii) *El potencial de pozo cuadrado*

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{para } \sigma < r < R\sigma \\ 0 & \text{para } r > R\sigma \end{cases} \quad (1.3.16)$$

Este modelo representa esferas rígidas de diámetro σ rodeadas de una coraza atractiva de ancho ε la cual se extiende hasta una separación $R\sigma$. Por tanto, la idea de las fuerzas repulsivas y atractivas se toman en cuenta de manera burda. Los segundos coeficientes viriales y las propiedades de transporte también han sido calculadas a través de esta interacción de manera analítica.

(iv) *Potencial de Sutherland*

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < \sigma \\ -cr^{-\gamma} & \text{para } r > \sigma \end{cases} \quad (1.3.17)$$

Este potencial representa esferas rígidas de diámetro σ las cuales se atraen unas con otras de acuerdo a una ley de potencias inversa. Este es un modelo realista y razonablemente fácil de implementar.

(v) *Potencial de Lennard-Jones*

$$u(r) = \frac{d}{r^\delta} - \frac{c}{r^\gamma} \quad (1.3.18)$$

En esta función de potencial el término d/r^δ representa la energía repulsiva, y el término $-c/r^\gamma$ la energía atractiva. En general suele usarse la siguiente forma analítica

$$u(r) = 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (1.3.19)$$

la cual es referida como el potencial de Lennard-Jones 12/6. En esta expresión σ es el valor de r para el cual $u(r) = 0$, ε es la máxima energía de atracción (o profundidad del pozo de potencial) la cual ocurre cuando $r = 2^{1/6}\sigma$. La potencia inversa sexta de atracción representa la interacción dipolo inducido - dipolo inducido. La contribución repulsiva en la función de potencial es aproximadamente un término de potencia inversa. La elección del 12 como índice de la repulsión es debido a una conveniencia matemática y no necesariamente es un valor único; para algunas sustancias, otros índices pueden ser elegidos. Esta es una función analíticamente simple que reproduce de manera realista, hasta cierto punto, las propiedades termodinámicas de moléculas esféricas no polares.

(vi) *Potencial de Buckingham*

$$u(r) = b \exp(-ar) - cr^{-6} - c'r^{-8} \quad (1.3.20)$$

Esta función de potencial incluye cuatro parámetros moleculares que toman en cuenta la interacción dipolo inducido - cuádrupolo inducido, y aproxima la contribución repulsiva por un término exponencial. Por tanto, de alguna manera esta interacción es más realista que el modelo de Lennard-Jones pero más difícil de manipular numéricamente. Algunas ecuaciones de estado han sido desarrolladas con este potencial de interacción. Es importante hacer notar que esta interacción es poco realista en regiones cercanas al origen donde el modelo molecular diverge a ∞

(vii) Potencial de Buckingham-Corner

$$u(r) = \begin{cases} b \exp[-\alpha(r/r_m)] - (cr^{-6} + c'r^{-8}) \exp \left[-4 \left(\frac{r_m}{r} - 1 \right)^3 \right] & \text{para } r < r_m \\ b \exp[-\alpha(r/r_m)] - (cr^{-6} + c'r^{-8}) & \text{para } r \geq r_m \end{cases} \quad (1.3.21)$$

donde

$$b = [-\varepsilon + (1 + \beta)cr_m^{-6}] \exp \alpha$$

$$c = \varepsilon\alpha r_m^6 / [\alpha(1 + \beta) - 6 - 8\beta]$$

$$c' = \beta r_m^2 c$$

Este potencial tiene cuatro parámetros ajustables en el cual ε es la profundidad del potencial; r_m es el valor de r para la energía mínima; α es la pendiente de la contribución repulsiva que a su vez es representada por una exponencial y usualmente adquiere un valor de 13.5; $\beta = c' r_m^{-8} / cr_m^{-6}$ es el cociente de la octava potencia inversa respecto de la sexta potencia inversa que contribuye al mínimo del potencial.

Esta función de potencial incluye las interacciones dipolo inducido - dipolo inducido y dipolo inducido - cuádrupolo inducido y considera además una contribución repulsiva del tipo exponencial. La complejidad adicionada en este modelo molecular ha sido introducida debido al comportamiento irreal del potencial simple de Buckingham cerca del origen. En principio, con cuatro parámetros ajustables, este modelo debería ofrecer buenas predicciones cuando se comparan sus resultados con evidencia experimental. Como se puede observar, la forma analítica del potencial es complicada para trabajar numéricamente con ella.

(viii) *Potencial modificado de Buckingham (6-Exp)*

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < r_{max} \\ \left(\frac{\varepsilon}{1-\frac{6}{\alpha}}\right) \left[\frac{6}{\alpha} \exp\left(\alpha \left[1 - \frac{r}{r_m}\right]\right) - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6\right] & \text{para } r \geq r_{max} \end{cases} \quad (1.3.22)$$

En esta función de potencial r_{max} es el valor de r para el cual $u(r)$ como se ha indicado antes tiene un máximo. El cociente r_{max}/r_m esta dado por la raíz más pequeña de la ecuación trascendental,

$$\left(\frac{r_{max}}{r_m}\right)^7 \exp\left(\alpha \left[1 - \frac{r_{max}}{r_m}\right]\right) = 1 \quad (1.3.23)$$

Este potencial tiene entonces tres parámetros ajustables, ε , r_m y α los cuales tienen el mismo significado que en el potencial de Buckingham-Corner. El potencial de Buckingham (6-exp) es algunas veces más flexible que el potencial de Lennard-Jones 12-6 para desarrollar algunos cálculos pues permite variar el diámetro de la colisión a bajas velocidades.

(ix) *Potencial de Kihara*

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < 2a \\ 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma-2a}{r-2a}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma-2a}{r-2a}\right)^6\right] & \text{para } r \geq 2a \end{cases} \quad (1.3.24)$$

De acuerdo al potencial de Lennard-Jones, dos moléculas pueden interpenetrarse completamente si tienen suficiente energía. Este modelo molecular considera que las moléculas estan formadas por centros puntuales rodeados de una nube electrónica blanda (es decir, penetrable). En contraparte, el modelo de Kihara considera que las moléculas tienen un nódulo duro impenetrable, rodeado de una nube electrónica penetrable.

En cierta medida, el modelo de Kihara (para moléculas con simetría esférica) puede considerarse como una bola de billar con un recubrimiento de goma elástica.

(x) *Potencial de Stockmayer*

$$u(r, \theta_a, \theta_b, \phi_b - \phi_a) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{\mu_a \mu_b}{r^3} g(\theta_a, \theta_b, \phi_b - \phi_a) \quad (1.3.25)$$

En esta función de potencial $g(\theta_{a,b}, \phi_b - \phi_a)$ representa la dependencia angular de la interacción dipolo-dipolo. Esta función de potencial es la superposición de un potencial de Lennard-Jones 12/6 y la interacción de dos dipolos puntuales. Este modelo de potencial describe adecuadamente interacciones entre moléculas polares para las cuales la contribución dipolo-cuádrupolo e interacciones multipolares de orden superior no son importantes.

1.4. Interacciones moleculares no conformales

A finales de los 90's se desarrollo una teoría llamada ANC (approximate non-conformal theory), la cual introduce una familia de potenciales que difieren en forma entre ellos. Las interacciones ANC dependen de los clásicos parámetros de escala y energía para el tamaño molecular y la profundidad del pozo de potencial. En una primera versión de la teoría, llamada ANC1s, se introduce un tercer parámetro de forma llamado suavidad, el cual modula simultáneamente la forma del modelo molecular en sus contribuciones repulsiva y atractiva [47, 48]. Los potenciales ANC1s, $u_{ANC1s}(r^*)$ son representados por la siguiente forma funcional,

$$u_{ANC1s}(r^*, s) = \left\{ \left[\frac{1-a}{\xi(r^*, s) - a} \right]^{12} - \left[\frac{1-a}{\xi(r^*, s) - a} \right]^6 \right\} \quad (1.4.26)$$

donde $r^* = r/\delta_m$ y δ_m es la posición del mínimo del potencial tal que $u_{ANC1s}(r = \delta_m) = \varepsilon$. Cuando $s = 1$ las interacciones ANC1s se reducen al potencial esférico de Kihara

con un nódulo duro de diámetro $a = 0,09574$ que lo hace conformal con el potencial por pares del argón [49]. Por otra parte, $s = 1,13$ da como resultado un potencial casi conformal con el potencial de Lennard-Jones 12/6 [50]. En contraparte, en el límite cuando $s \rightarrow 0$, $u_{ANC1s}(r^*, s)$ tiende al potencial de esferas rígidas. El factor de forma s del potencial, topológicamente mide el cociente,

$$s = \frac{\partial u_0 / \partial r^{*3}}{\partial u / \partial r^{*3}} \quad (1.4.27)$$

donde $u_0 = u_{ANC1s}(r^*, s = 1)$ es el potencial de referencia. La Figura 1.2 muestra como las regiones repulsivas y atractivas de los potenciales ANC1s cambian de manera simultanea como función del parámetro de suavidad.

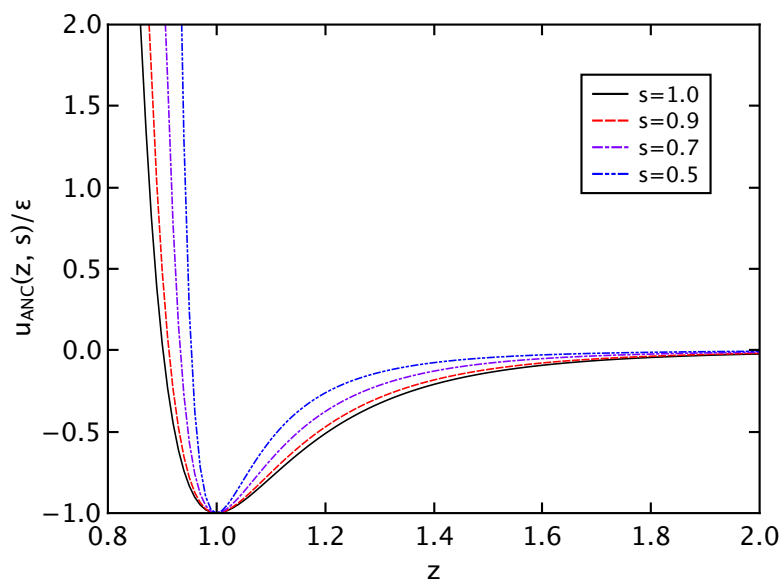


Fig. 1.2: Interacciones moleculares ANC1s para diferentes valores de la suavidad.

Para fluidos simples se ha encontrado que el valor de la suavidad varía entre 0.4 y 1.0. Las interacciones ANC1s han mostrado ser adecuadas para reproducir dentro del error experimental propiedades termodinámicas de más de 90 sustancias y algunas de sus

mezclas. Las propiedades referidas incluyen el segundo y tercer coeficiente virial, la viscosidad cortante y la conductividad térmica de gases puros diluidos [35, 36], [51–54], así como propiedades críticas e interfaciales de fluidos simples tales como el argón, metano, propano y hexano [55]. Además, estas interacciones han sido la base para el desarrollo de modelos de potencial para moléculas polares y modelos de grano grueso del agua [56, 57].

En una versión extendida de esta teoría, llamada ANC2s, la suavidad es definida de manera independiente para cada región del potencial de interacción a través de los parámetros s_R y s_A de modo que las contribuciones repulsivas y atractivas del potencial son discriminadas de manera independiente. La familia de potenciales ANC2s es representada por la función

$$u_{ANC2s}(r, \delta_0, \varepsilon, s_R, s_A) = \varepsilon \begin{cases} u_{ANC}(r^*, s_R) & r^* \leq 1 \\ u_{ANC}(r^*, s_A) & r^* > 1 \end{cases} \quad (1.4.28)$$

donde r^* es definido en el mismo contexto de la teoría en su versión 1s. A su vez $u_{ANC}^* = u_{ANC}(r^*, s)/\varepsilon$ es un potencial de Lennard-Jones modificado expresado por

$$u_{ANC1s}(r^*, s) = \left\{ \left[\frac{1}{\xi(r^*, s)} \right]^{12} - \left[\frac{1}{\xi(r^*, s)} \right]^6 \right\} \quad (1.4.29)$$

donde $\xi(r^*, s)$ es definida en el mismo contexto de la teoría en su versión 1s y el nódulo duro que aparece en la función de potencial ANC1s original es considerado cero. De este modo, cuando $s_R = s_A = 1$ y $\delta_m = 2^{1/6}\sigma$ el potencial ANC2s tiene la misma forma que el potencial de Lennard-Jones 12/6 que es la referencia en esta versión de la teoría. La Figura 1.3 muestra el cambio de las regiones repulsivas y atractivas cuando los parámetros de suavidad son modificados.

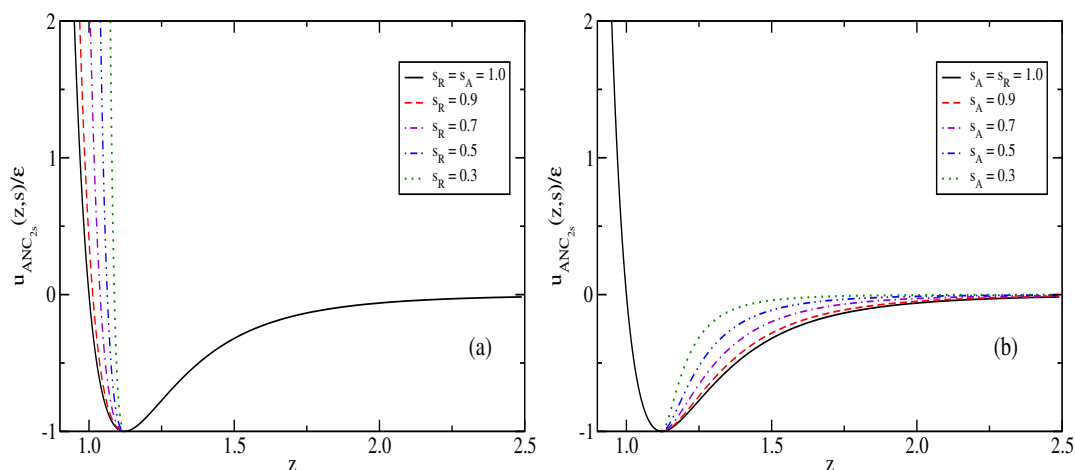


Fig. 1.3: Interacciones moleculares ANC2s variando, (a) s_R en la contribución repulsiva y (b) s_A en la región atractiva del potencial. Valores pequeños para la suavidad repulsiva da como resultado barreras de potencial repulsivas, mientras que valores pequeños de la suavidad atractiva resulta en un alcance del potencial corto.

Cuando la suavidad atractiva permanece constante, la barrera repulsiva se hace más pronunciada conforme s_R disminuye numéricamente. En contraparte, cuando la suavidad repulsiva se fija, el alcance de la atracción se incrementa conforme s_A aumenta numéricamente. De hecho, en el límite cuando s_R y $s_A \rightarrow 0$, las interacciones ANC2s se hacen conformales con el potencial de esferas rígidas. Esta variante de la teoría ha sido usada para estudiar propiedades críticas e interfaciales de fluidos en dos y tres dimensiones [58, 59].

2. EL COEFICIENTE DE VISCOSIDAD CORTANTE EN EL RÉGIMEN DILUIDO

Los fenómenos de difusión, viscosidad y conductividad térmica son físicamente similares ya que ellos involucran el transporte de alguna propiedad física a través del gas o el líquido. *El coeficiente de difusión* representa la transferencia de masa de una región a otra debido al gradiente en la concentración. *El coeficiente de viscosidad* representa el transporte de cantidad de movimiento a través del gas debido al gradiente de velocidades en tanto que la *conductividad térmica* representa el transporte de energía térmica resultado de la existencia de gradientes térmicos en el gas. Estas propiedades son llamadas fenómenos de transporte. A continuación se muestra una descripción de la viscosidad cortante, de interés en esta investigación, en términos de una teoría cinética ultra-simplificada.

En cualquier gas real las moléculas se mueven en todas direcciones, y sus velocidades son distribuidas en un amplio intervalo. Cuando dos moléculas se aproximan unas con otras ellas experimentan interacciones repulsivas a distancias cortas y atractivas a distancias grandes, las cuales son representadas por funciones de potencial. A pesar del complicado comportamiento de las moléculas en el fluido de estudio es posible desarrollar una buena descripción de las propiedades de transporte si se consideran las siguientes condiciones simplificadas y poco realistas para un gas constituido por N moléculas contenidas en un volumen dado:

- (i) las moléculas son rígidas y consideradas esféricas con diámetro σ y las cuales no experimentan atracción entre ellas.
- (ii) todas las moléculas viajan con la misma velocidad, una elección razonable para elegir la velocidad molecular es considerar la velocidad promedio, $\Omega = (8kT/m\pi)^{1/2}$,

la cual es calculada a través de la función de distribución de velocidades.

(iii) Todas las moléculas viajan en una dirección paralela a uno de los ejes coordenados, es decir, un sexto de ellos están viajando en la dirección (+x), un sexto en la dirección (-x), un sexto en la dirección (+y) y así sucesivamente.

2.1. Taza de colisiones moleculares en un gas

Empecemos por analizar la dependencia de la tasa de colisiones, Γ , sobre el tamaño, la densidad numérica y la velocidad promedio de las moléculas. Para ello, consideremos una molécula la cual se mueve en la dirección (+z) y analicemos como es la frecuencia con la cual colisiona con otras moléculas en el gas. Ciertamente, esta no sufrirá colisiones con otras moléculas que se mueven en la misma dirección, ya que ellas se están moviendo con la misma velocidad Ω . Sin embargo, respecto de las moléculas que se mueven en la dirección contraria (-z), estas tendrán una velocidad relativa de 2Ω . Esto significa que durante un intervalo de tiempo Δt las moléculas cuyos centros se sitúan dentro de un cilindro de sección transversal $\pi\sigma^2$ y longitud $2\Omega\Delta t$ sufrirán colisiones con las moléculas sobre las cuales nuestra atención ha sido focalizada (asumiendo que estas últimas no deflectan debido a las colisiones). Ya que hay N moléculas por unidad de volumen y un sexto de ellas se mueven en la dirección (-z), entonces habrá $\frac{1}{3}\pi N\sigma^2\Omega$ colisiones. Análogamente, las moléculas moviéndose en la dirección (+z) tienen una velocidad $\sqrt{2}\Omega$ relativa a aquellas que se mueven en la dirección (+x), por tanto habrá $\frac{1}{6}\sqrt{2}\pi N\sigma^2\Omega$ colisiones por unidad de volumen con estas moléculas. El mismo resultado es obtenido para moléculas moviéndose en las direcciones (-x), (+y) y (-y), tal que en total existen

$$\Gamma = \xi' N \pi \sigma^2 \Omega = \xi' p \sigma^2 \sqrt{8\pi/mkT} \quad (2.1.1)$$

colisiones que sufrirá una molécula por unidad de tiempo, donde $\xi' = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\sqrt{2}$. La segunda expresión dada en la ecuación anterior fue obtenida usando la ley de los gases

ideales y $\Omega = \sqrt{8kT/\pi m}$

Ya que estamos considerando al gas conformado por esferas elásticas e impenetrables entonces una colisión entre dos moléculas está bien definida. Esto hace posible introducir el término de *trayectoria libre media*, la cual representa la distancia que en promedio sigue una molécula antes de colisiones con otra. Por tanto, si consideramos un conjunto de moléculas que se mueven con velocidad Ω en un intervalo de tiempo Δt y que viaja una distancia $\Omega\Delta t$, éstas colisionaran $\Gamma\Delta t$ veces. Por tanto, la distancia promedio que viajan las moléculas entre colisiones, es decir, la trayectoria libre media, está dada por

$$l = \frac{\Omega \Delta t}{\Gamma \Delta t} = \frac{\Omega}{\Gamma} \quad (2.1.2)$$

sustituyendo la ecuación 2.1.1 en 2.1.2 obtenemos

$$l = \frac{1}{\xi' n \pi \sigma^2} = \frac{KT}{\xi' \rho \pi \sigma^2} \quad (2.1.3)$$

la segunda expresión aparece al aplicar la ley de los gases ideales. Es importante notar que cuando la densidad es constante la trayectoria libre media es independiente de la temperatura, en tanto que, cuando la presión es constante ésta es directamente proporcional a la temperatura.

La cantidad $\pi\sigma^2$ que aparece en el denominador de la expresión para la trayectoria libre media corresponde a la *sección transversal de dispersión* para el caso de moléculas consideradas como esferas duras. Esta cantidad la cual aparece en todas las expresiones para los coeficientes de transporte, corresponde a la sección transversal de una esfera imaginaria que rodea una molécula en la cual el centro de otra molécula no puede penetrar.

En esta versión simple de la teoría cinética los coeficientes de transporte pueden ser expresados en términos de la trayectoria libre media, l . En consecuencia, el coeficiente

de viscosidad, de difusión y de conductividad térmica son llamados algunas veces *fenómenos de trayectoria libre*. Sin embargo, en una aproximación más rigurosa para gases reales se ha encontrado que la trayectoria libre media no aparece de manera natural en la derivación de las propiedades de transporte.

El coeficiente de difusión representa el flujo de masa de la especie i debido a un gradiente de la densidad de masa; el coeficiente de viscosidad es el flujo de la componente y del momento que resulta de un gradiente de velocidades en la dirección y ; y el coeficiente de conductividad térmica representa el flujo de energía debido a un gradiente de temperatura. En todos los casos los flujos ocurren en la misma dirección de los gradientes, y esta dirección define la coordenada z . El flujo de masa de la especie i es denotados por j_{iz} . El flujo en la dirección z de la componente y de la cantidad de movimiento es $p_{yz} = p_{zy}$, donde p representa el tensor de presiones. El flujo de energía es denotado por q_z . Debido a su similitud física, éstos tres fenómenos pueden ser descritos a través de un mismo formalismo matemático. Por tanto, en lo que sigue se usará el símbolo Φ_P para representar la componente z de alguno de los tres flujos: el flujo de masa de la especie i , el flujo de la cantidad de movimiento en la dirección i , y el flujo de energía. El símbolo P corresponde a la densidad de masa de la especie i , la densidad de la cantidad de movimiento o la densidad de energía. Estas definiciones son ilustradas en la tabla 2.1.

	P	Ψ_P
Difusión	$n_i m_i$	j_{iz}
Viscosidad	nmv_y	p_{yz}
Conductividad térmica	$nc_v T$	q_z

Tab. 2.1: Flujos de masa, cantidad de movimiento y energía asociados a las diferentes propiedades de transporte en el régimen diluido.

Consideremos ahora el flujo neto en la dirección (+z) de la propiedad asociada con P (es decir, la densidad de masa de moléculas de la especie i , la densidad de cantidad de movimiento en la dirección y , o la densidad de energía) a través del plano O . (ver Figura

2.1) Las moléculas que se aproximan a O desde abajo experimentaron su última colisión a una distancia l por debajo del plano O . Es decir, ellas viajan desde el plano A y tienen los valores de las propiedades P_A , característica de la localización. Análogamente, moléculas que viajan al plano O desde el plano B de arriba a abajo poseen los valores característicos de P_B . Si la propiedad tiene el valor P_O sobre el plano O , entonces podemos escribir,

$$P_A = P_O - l(dP/dz); \quad P_B = P_O + l(dP/dz) \quad (2.1.4)$$

como la aproximación en donde el gradiente de P es constante para distancias del orden de la trayectoria libre media.

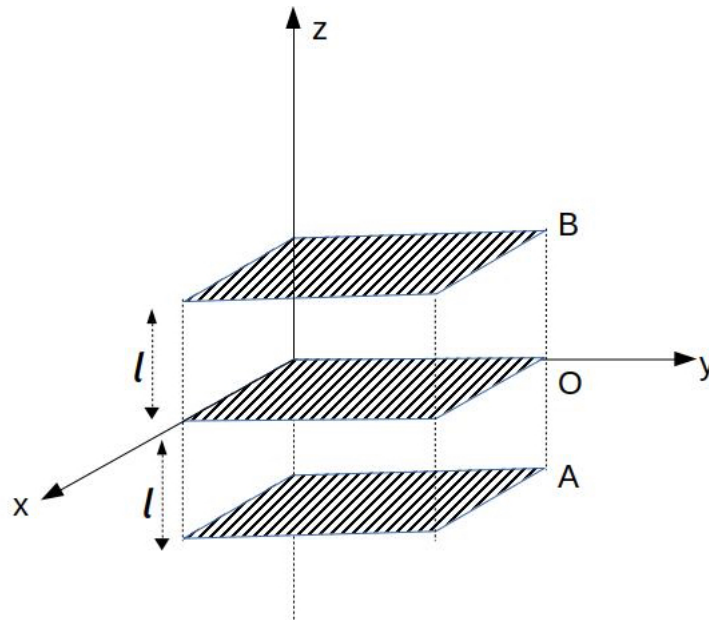


Fig. 2.1: Planos desde donde o hacia donde las moléculas se mueven generando flujos netos de la propiedad P : densidad de masa de moléculas, densidad de cantidad de movimiento o densidad de energía.

Para considerar a la viscosidad, imaginemos que las moléculas en el plano A se mueven en la dirección $-y$, respecto del plano O que están en reposo, y aquellos del plano B moviéndose en la dirección $+y$. Por tanto, se puede establecer un gradiente en la componente y del momento, $P = nmv_y$.

La cantidad de la propiedad P la cual cruza el plano O por unidad de área por unida de tiempo (es decir, el flujo de P) desde abajo es $\frac{1}{6}\Omega P_A$, donde el factor $\frac{1}{6}$ toma en cuenta el hecho de que únicamente un sexto de las moléculas sobre el plano A se mueven en la dirección $+z$. Análogamente el flujo hacia abajo de P es $\frac{1}{6}\Omega P_B$. Por tanto el flujo neto, Φ_P , de la propiedad P en la dirección $(+z)$ a través del plano O es

$$\Psi_P = \frac{1}{6}(P_A - P_B) = -\frac{1}{3}\Omega l \left(\frac{dP}{dz} \right) = \xi \frac{\sqrt{\pi mkT}}{nm\pi\sigma^2} \left(\frac{dP}{dz} \right) \quad (2.1.5)$$

en el cual el factor ξ es $(\frac{2}{3}\pi)$ cuando ξ' es considerada $\sqrt{2}$. Específicamente

$$\Psi_{nmv_y} = p_{yz} = -\frac{1}{3}\Omega lnm \frac{dv_y}{dz} \quad (2.1.6)$$

representa el flujo de cantidad de movimiento.

2.2. Coeficientes de transporte

Para la situación descrita en la Figura 2.1, los coeficientes de transporte son definidos en términos de los flujos como sigue:

$$\Psi_{nmv_y} = p_{yz} = -\eta \frac{dv_y}{dz} \quad (2.2.7)$$

donde η es el coeficiente de viscosidad. Cuando esta ecuación es comparada con las ecuaciones 2.2.7, 2.1.6 y 2.1.5 se obtiene

$$\eta = \frac{1}{3}nm\Omega l = \xi \frac{\sqrt{\pi mkT}}{\pi\sigma^2} = \rho D \quad (2.2.8)$$

en la cual $\rho = nm = pm/kT$ es la densidad del gas. En una versión rigurosa de la teoría aplicada a moléculas esféricas el valor de ξ para el caso de la viscosidad esta dado por

$$\xi_\eta = \frac{5}{16} \quad \frac{\eta c_v}{\lambda m} = \frac{2}{5} \quad (2.2.9)$$

Considerando este valor en la ecuación 2.2.8 se puede reescribir el coeficiente de viscosidad en unidades prácticas:

$$\eta = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2}, g/cm \ sec \quad (1.2-17)$$

donde M es el peso molecular, T la temperatura en K y σ el diámetro molecular en Å . Como se puede apreciar, el coeficiente de viscosidad es independiente de la presión y se incrementa con la raíz cuadrada de la temperatura. Además es inversamente proporcional al diámetro de las moléculas. Estas expresiones dan resultados cualitativos de la dependencia con la temperatura para la viscosidad de gases reales, ya que la temperatura verdadera debe de considerar el efecto de la interacción molecular la cual toma lugar en gases reales y es considerada en la versión rigurosa de la teoría cinética como se verá a continuación.

2.3. Aproximación de Chapman-Enskog

Para el estudio de sistemas termofísicos clásicos se debe considerar que la posición y momento lineal de cada partícula del sistema esta bien definido, de modo que las moléculas en colisión pueden considerarse como distinguibles. Por otra parte, se sabe que las moléculas interactúan unas con otras a través de colisiones cuya naturaleza

es especificada a través de su sección transversal de dispersión Q . Para la discusión vertida a continuación, las moléculas del sistema de estudio serán consideradas de una sola especie.

Una simplificación importante del problema consiste en no considerar la estructura atómica de las paredes del contenedor de gas de estudio. Es decir, las paredes físicas del contenedor pueden considerarse tal que las colisiones entre éstas y las moléculas son completamente elásticas. Ahora bien, para la discusión vertida en el presente trabajo de investigación no estamos interesados en la dinámica molecular del fluido pues resultaría imposible para ello resolver las ecuaciones de Newton de manera numérica. En lugar de ello, resulta conveniente definir una función de distribución,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dr^3 dp^3 \quad (2.3.10)$$

que define el número de moléculas las cuales al tiempo t tienen posiciones \mathbf{r} alrededor de un elemento de volumen dr^3 en el espacio de coordenadas y cantidad de movimiento \mathbf{p} alrededor de un elemento de volumen dp^3 en el espacio de momentos. Los elementos de volumen dr^3 y dp^3 no son cantidades matemáticamente infinitesimales. Ellos son elementos de volumen suficientemente grandes para contener un número grande de moléculas y al mismo tiempo suficientemente pequeños tal que cuando son comparados con dimensiones macroscópicas ellas son esencialmente puntos.

Para tener una definición más precisa de $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ consideremos un espacio extendido μ , 6-dimensional, en el cual están contenidos las coordenadas (\mathbf{r}, \mathbf{p}) de una molécula. El espacio μ es esquemáticamente representado en la Figura 2.2. Un punto en este espacio representa el estado de una molécula. En algún instante de tiempo, el estado de un conjunto de N -moléculas es representado por N -puntos en el espacio μ . Si consideramos que los elementos de volumen de estas N -moléculas no varían mucho de un elemento de volumen a otro entonces $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ puede considerarse como una función continua de sus argumentos. Si cubrimos el espacio entero μ con tales elementos de volumen, entonces se puede aproximar

$$\Sigma f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dp^3 dr^3 \approx \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dp^3 dr^3 \quad (2.3.11)$$

donde la suma del lado izquierdo se extiende sobre todos los centros de los elementos de volumen y la integral de lado derecho es considerada como una suma continua.

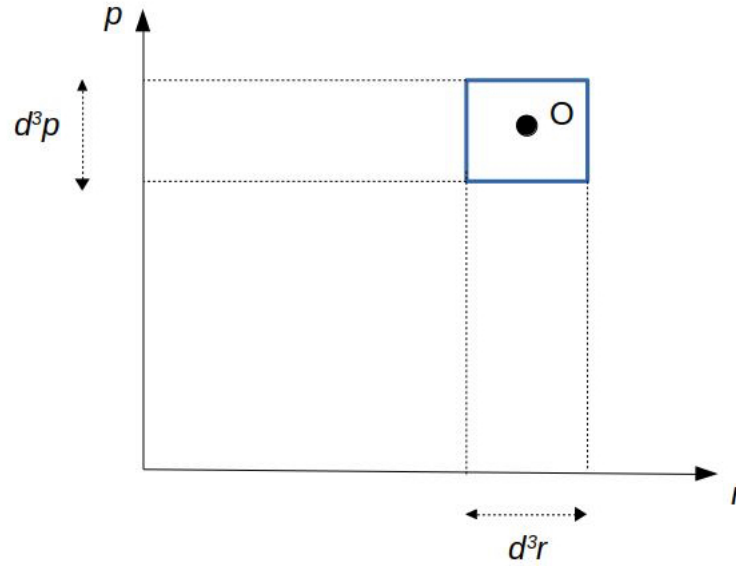


Fig. 2.2: Espacio μ 6-dimensional de una molécula.

Definida de este modo, la función de distribución puede considerar la existencia de N moléculas en un volumen V a través de la condición de normalización

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dr^3 dp^3 = N \quad (2.3.12)$$

Si las moléculas están uniformemente distribuidas en el espacio, tal que f es independiente de r , entonces

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) dp^3 = \frac{N}{V} \quad (2.3.13)$$

El objetivo de la teoría cinética es encontrar una función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ para una interacción molecular dada. En el límite cuando $r \rightarrow \infty$ la función de distribución debería contener todas las propiedades del equilibrio del sistema de modo que a través de la teoría cinética es posible derivar la termodinámica de un gas diluido.

Aun cuando la función de distribución es probabilista, ésta debe obedecer una ecuación de movimiento en donde se consideren los gradientes de la posición y cantidad de movimiento lineal de las moléculas del fluido de estudio en virtud de su evolución temporal. Así, se puede mostrar que

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_r + \mathbf{F} \cdot \nabla_p \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \quad (2.3.14)$$

define la ecuación de transporte de Boltzmann, donde ∇_r y ∇_p representan los operadores gradientes de la posición y la cantidad de movimiento respectivamente, F la fuerza externa la cual depende únicamente de la posición y $\frac{\partial f}{\partial t}$ es una medida de como se modifica la función de distribución en el tiempo debido a las colisiones presentes en el fluido. El lado derecho de esta ecuación es conocido como el kernel de la colisión y puede interpretarse físicamente como una competencia de colisiones, $\bar{R} - R$, que ocurren en el fluido en un intervalo de tiempo δt

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t \quad (2.3.15)$$

donde $R \delta t dr^3 dp^3$ representa el número de colisiones que ocurren durante un intervalo de tiempo entre t y $t + \delta t$ en el cual una molécula, i está en un elemento de volumen $dr^3 dp^3$ alrededor de (\mathbf{r}, \mathbf{p}) , a su vez $\bar{R} \delta t dr^3 dp^3$ representa el número de colisiones

durante un intervalo de tiempo t y $t + \delta t$ en el cual otra molécula, f , esta en otro elemento de volumen $dr^3 dp^3$ alrededor de (\mathbf{r}, \mathbf{p}) . Luego, dado que el fluido de estudio esta en el régimen diluido, entonces, las colisiones que ocurren en el mismo pueden ser consideradas binarias de modo que las funciones de distribución asociadas a dos moléculas en colisión estan correlacionadas a través de un producto. Lo anterior tiene sentido si pensamos que estas funciones de distribución probabilistas son mutuamente independientes ya que físicamente en el fluido de estudio existe caos molecular por lo cual las colisiones no estan correlacionadas entre ellas. Así pues, podemos reescribir la ecuación de transporte de Boltzmann como

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \nabla_r + \vec{F} \cdot \nabla_P \right) f(\vec{r}, \vec{p}, t) = \int (f' f'_1 - f f_1) \gamma \sigma(x, \gamma) d\vec{p} \quad (2.3.16)$$

donde f' y f representan las funciones de distribución de moléculas que por colisiones entran y salen, respectivamente, de elementos de volumen $dr^3 dp^3$ en un intervalo de tiempo δt . El lado derecho de esta expresión es conocido en la teoría cinética como la integral de colisión, la cual es resultado de un método perturbativo, de Chapman-Enskog, en el cual la función de distribución es considerada como un desarrollo en series de τ

$$f = f^0 + \tau f^1 + \tau^2 f^2 + \dots \quad (2.3.17)$$

donde τ es un tiempo de relajación en el cual el sistema de estudio alcanza su estado de equilibrio. El primer término de la serie, f^0 , representa la distribución de Maxwell-Boltzmann. Cuando la serie es truncada a primer orden se puede mostrar que las integrales de colisión asociadas a las diferentes propiedades de transporte pueden expresarse como

$$\Omega^{(l,s)}(T) = \sqrt{kT/2\pi\mu} \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^{2s+3} Q^{(l)}(g) d\gamma \quad (2.3.18)$$

donde $\gamma^2 = \frac{1}{2}\mu g^2/kT$, μ es la masa reducida de dos moléculas colisionando y l y s representan la aproximación requerida para estimar la propiedad de transporte de interés. En esta expresión $Q^l(g)$ representa la sección transversal de dispersión la cual a su vez esta dada por:

$$Q^{(l)}(g) = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^l \chi) b db \quad (2.3.19)$$

donde g representa la energía cinética relativa entre dos moléculas colisionando, b el parámetro de impacto y χ en ángulo de deflexión entre dos moléculas después de colisionar,

$$\chi(g, b) = \pi - 2b \int_{r_m}^\infty \frac{dr/r^2}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{u(r)}{\frac{1}{2}\mu g^2}}} \quad (2.3.20)$$

en esta expresión $u(r)$ representa la interacción molecular presente en el fluido de estudio.

3. METODOLOGÍA

3.1. *Interpolación a las integrales de colisión*

Como se ha mostrado en el capítulo anterior, las propiedades de transporte en el régimen diluido pueden ser expresadas en términos de un conjunto de integrales $\Omega^{*(l,s)}(T)$, llamadas de colisión. Uno de los problemas principales que se producen al evaluar numéricamente estas integrales ocurren cuando aparecen singularidades alrededor o sobre un intervalo de integración lo cual da como resultado tiempos de cómputo grandes. De manera general y con el objetivo de eficientar el cálculo numérico de integrales que presenten esta característica se ha propuesto en la literatura implementar el método de Clenshaw-Curtis [60, 61].

Este método sugiere el desarrollo en series del integrando de interés a través de una serie infinita de Chebyshev, de modo que la serie puede ser integrada en un intervalo definido término a término. El resultado final puede ser expresada a través de una cuadratura altamente precisa cuyos términos en principio pueden ser fácilmente estimados. Dado que las series de Chebyshev convergen rápidamente es posible evaluar la integral de interés en una cantidad grande de puntos. Como se observó en el capítulo anterior las integrales que involucran el cálculo para los coeficientes de transporte en el régimen diluido son evaluadas sobre un intervalo infinito de modo que son buenas candidatas para aplicar la metodología mencionada. Supongamos que podemos escribir la integral de colisión a través de la siguiente forma funcional:

$$\Omega^{(l,s)} = \int_0^\infty g(\chi) d\chi \quad (3.1.1)$$

y que además podemos hacer el siguiente cambio de variable

$$\alpha\chi = \frac{1-t}{1+t} \quad (3.1.2)$$

de modo que cualquier valor de α en este cambio de variable convierte la ecuación 3.1.1 en una integral definida en un cierto intervalo, sin embargo, la precisión del resultado de esta cuadratura puede variar fuertemente con el valor de este parámetro, por ejemplo, para valores grandes de α aparecerá un pico cerca del valor de $t = -1$, en contraparte cerca de $t = 1$ aparecerán picos mucho menos pronunciados, de modo que la elección de α puede representar una dificultad, sin embargo, es posible determinar dicho parámetro de manera analítica.

1.1. Integrales de colisión

En el caso de la ecuación 2.3.18 el integrando toma la forma que se muestra en la siguiente figura

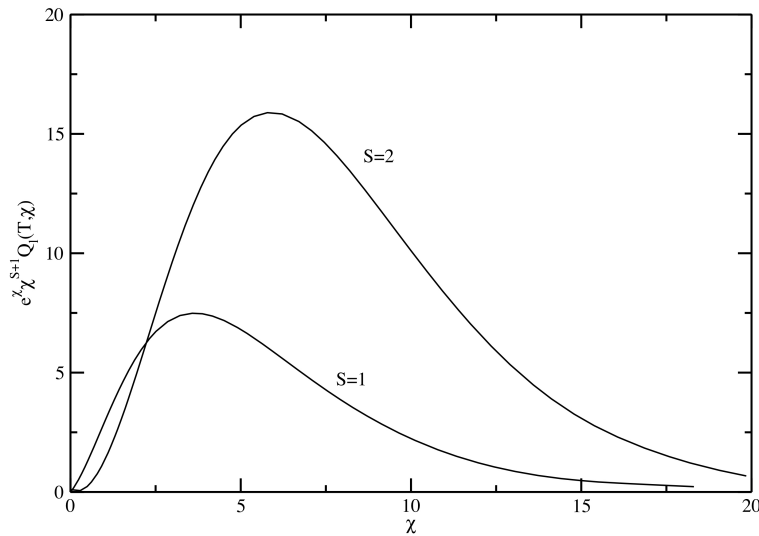


Fig. 3.1: Integrando para de la integral de colisión para el potencial de LJ 12/6.

Dado que $Q^l(g)$ varia lentamente con la energía cinética g la forma del integrando para la integral de colisión es dominada por el término $e^{-\gamma^2}$, el cual como se puede observar en la figura tiene un pico en $s + 1$, de modo que si consideramos $\gamma^2 = s + 1$ como una aproximación para situar la posición del pico en el integrando, entonces la integral puede ser separada en dos partes, a partir de $s + 1$ tal que el integrando del segundo intervalo pueda intercambiarse por la variable $\gamma^2 = x$ y $y = (s + 1)/x$. De este modo permitimos que la posición del pico este determinado por el parámetro α

$$\Omega^{(l,s)}(T) = \int_0^{s+1} e^{-\chi} \chi^{s+1} Q^{(l)}(g) d\chi + (s+1) \int_0^I \frac{e^{-x} \chi^{s+1} Q^{(l)}(g) dy}{y^2} \quad (3.1.3)$$

Por su parte, el término e^{-x} en esta expresión hace que el integrando y sus derivadas sean cero en $y = 0$ lo cual produce una función suave en todo el intervalo de integración tal que se puede considerar solamente las abscisas positivas en la cuadratura de Clenshaw-Curtis.

1.2. Integral para la sección transversal de dispersión

Cuando la sección transversal de dispersión es evaluada a través de las integrales 2.3.19 y 2.3.20 haciendo uso de un modelo de potencial repulsivo, el ángulo de deflexión en la colisión binaria decae a partir de $\pi \rightarrow 0$. Así, conforme el parámetro de impacto se incrementa de cero a infinito existirá solamente un máximo en el integrando $(1 - \cos^l \chi)b$ de la ecuación 2.3.19 cerca de algún valor para el parámetro de impacto b' donde $\chi = \pi/2$. De este modo, b' puede ser estimada mostrando χ para diferentes valores del parámetro de impacto b y teniendo en cuenta que b' decae conforme la energía g aumenta, una vez encontrado b' el método descrito en la sección anterior puede ser implementado.

Por otra parte, cuando el potencial molecular tiene un mínimo, la sección transversal de dispersión presenta un grado mayor de dificultad para ser estimada pues aparece un fenómeno conocido como *orbital* en el cual las moléculas del fluido de estudio orbitan

unas con otras debido a polos no integrables que aparecen en la integral para el ángulo de deflexión cuando el parámetro de impacto adquiere un valor particular b_0 . Este hecho puede ser observado en la Figura 3.2, donde $F(r, b_0, g)$ es el cuadrado del denominador en la ecuación 2.3.20 para el ángulo de deflexión, en el cual b_s^* es cercano a b_0 .

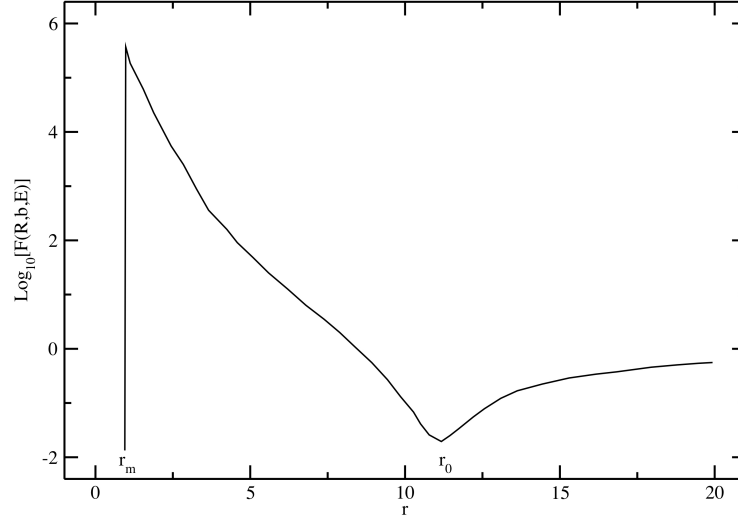


Fig. 3.2: Denominador de la integral de deflexión para un ángulo b cercano a b_0 .

El fenómeno de *orbital* ilustrado en esta figura ocurre a bajas energías. Cuando g es grande el término $u(r)/\frac{1}{2}\mu g^2$ es pequeño comparado con b^2/r^2 de modo que la pendiente de $F(r, b, g)$ es siempre positiva y entonces cruza el eje. Así, existe una energía crítica, g_C , bajo la cual ocurre el fenómeno de *orbital*. Cuando la energía adquiere valores en una vecindad cercana y por encima de esta energía aparecen una gran cantidad de oscilaciones en el integrando $(1 - \cos^l b)$ de la ecuación 2.3.19. Por tanto, es importante hacer un análisis en tres regiones para la energía: por debajo de E_C , muy próximo y por arriba de E_C y para valores muy por encima de E_C .

Región 1: $E < E_C$ Cuando el fenómeno de *orbital* ocurre la integral para el ángulo de deflexión y por tanto para la sección transversal de dispersión son difíciles de evaluar, como se ha mencionado, para valores del parámetro de impacto cercanos a b_0 existe un polo en r_m . Este pico para potenciales repulsivos, como se ha mencionado, converge

lentamente, pues las abscisas en el método de Clenshaw-Curtis se concentran en los extremos del intervalo de integración y entonces la integral para el ángulo de deflexión es separada en un cierto valor $x = x_0$ que corresponde a $r = r_0$ tal que el pico aparece en una vecindad próxima a x_0 y entonces se introduce en ambas integrales un cambio de variable adecuado [62] tal que éstas puedan ser evaluadas de acuerdo a las cuadraturas de Clenshaw-Curtis.

Cálculo de la sección transversal para la región: $E < E_C$ En esta región de energías es complicado evaluar la integral para la sección transversal de dispersión pues χ diverge en b_0 en donde el integrando tiene un infinito número de oscilaciones alrededor de b_0 , como se puede apreciar en la siguiente figura

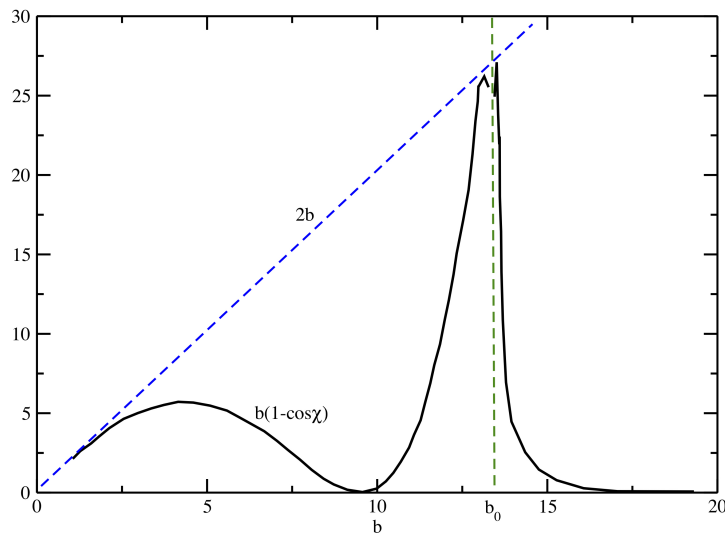


Fig. 3.3: Integrande de la sección transversal de dispersión para una energía en donde el fenómeno de *orbital* tiene lugar.

Así, la integral de colisión puede ser separada en dos partes respecto de b_0 pues claramente en este punto no puede ser evaluada, entonces, se busca hacer un cambio de variable que concentre las abscisas cerca de b_0 de modo que el nuevo integrando sea cero en el último valor de b_0 . Un cambio de variable propuesto para lograr este fin está dado por $b = b_0 \cos[\pi/4(x+1)]b$ tal que

$$\int_0^{b_0} (1 - \cos^l \chi) b db = \frac{1}{8} \pi b_0^2 \int_{-1}^{+1} \sin \left[\frac{\pi}{2} (\chi + 1) \right] (1 - \cos^l \chi) dx \quad (3.1.4)$$

La singularidad ocurre ahora en $x = -1$ donde el integrando vale cero y entonces ésta es eliminada. Es importante notar que este cambio de variable logra que la sección transversal de dispersión sea fácil y rápida de evaluar. Cuando el integrando es evaluado de $b_0 \rightarrow \infty$ O'hara y Smith Red [62] sugieren el siguiente cambio de variable a fin de concentrar las abscisas cerca de b_0

$$r_m = r_0 / \sin \left(\frac{1}{2} \pi y \right) \quad (3.1.5)$$

tal que

$$\int_0^{b_0} (1 - \cos \chi) b db = \frac{1}{2} \pi \int_0^{+1} r_m \left[1 - \frac{u(r_m)}{2E} - \frac{r_m u'(r_m)}{2E} \right] \frac{1 - \cos^l \chi}{\sin^2 \frac{1}{2} \pi y} \cos \frac{1}{2} \pi y dy \quad (3.1.6)$$

Nuevamente, en esta expresión su integrando y derivadas en $y = 0$ son cero de modo que se pueden considerar las abscisas positivas para aplicar la cuadratura de Clenshaw-Curtis.

Región 2: $E_C < E < 10E_C$ Para valores por encima de la energía crítica, el ángulo de deflexión es finito y entonces el fenómeno de *orbital* no ocurre, sin embargo, χ decaé a un valor mínimo negativo y entonces el integrando de la sección transversal de dispersión tienen una cierta cantidad de oscilaciones en una vecindad alrededor de este mínimo para valores cercanos a g_C , que ocurre para un parámetro de impacto b_r y nuevamente la integral para Q^l es dividida en dos partes. La integral evaluada de $b_r \rightarrow \infty$ es estimada de manera análoga que en la sección anterior intercambiando b_0

por b_r .

Región 3: $E < 10E_C$ Cuando la energía adquiere valores muy por encima de g_C el ángulo de deflexión es muy pequeño y solo aparecen dos protuberancias en el integrando $(1 - \cos^l \chi)b$, cuando $\chi \simeq \frac{1}{2}\pi$ para el potencial repulsivo y en el ángulo mínimo, cuando los valores para la energía son muy grandes, $g > 1000g_C$. En donde la protuberancia es pequeña, hacemos uso de la metodología mencionada antes para concentrar las abscisas cerca de la primera protuberancia. Para energías intermedias, $10g_C < g < 1000g_C$ la integral es dividida a partir de b_r y entonces se aplica el mismo método que se ha usado cuando el potencial de interacción es repulsivo reemplazando ahora b' por b_r .

Interpolación La forma más eficiente para calcular las integrales de colisión $\Omega^{(l,s)}(T)$, para diferentes temperaturas consiste en estimar un conjunto de secciones de dispersión iniciales $Q^l(E_i)$ e interpolar para otro conjunto de secciones transversales. El intervalo para elegir E_i esta entre

$$\begin{aligned} E_{min} &= kT_{min} \chi_{min} \\ E_{max} &= kT_{max} \chi_{max} \end{aligned} \tag{3.1.7}$$

donde T_{min} y T_{max} y x_{min} y x_{max} corresponden a las temperaturas y abscisas mínima y máxima necesarias para evaluar la integral de colisión correspondiente. En general, $E_{max} \gg \gg E_{min}$ por lo que suele utilizarse una escala logarítmica para analizar los intervalos de energía explorados como se puede apreciar en la siguiente figura.

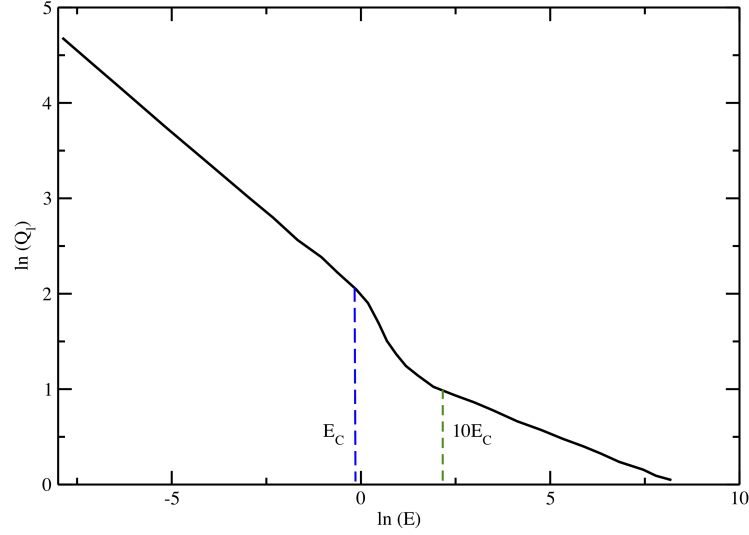


Figura 3.4: Sección transversal de dispersión como función de la energía. La figura muestra tres regiones de energía: $E \leq E_C$; $E_C \leq E \leq 10E_C$; $10E_C \leq E$.

En la Figura 3.4 se puede apreciar el comportamiento del $\ln[Q^l(g)]$ en las tres regiones exploradas. El siguiente paso consiste en ajustar e interpolar las curvas resultantes.

3.2. Interacciones ANC y el coeficiente de viscosidad cortante

Como se ha descrito en las secciones anteriores, para calcular el coeficiente de viscosidad cortante, η , en el régimen diluido, en este trabajo de investigación se ha hecho uso de la teoría cinética en la aproximación de Chapman-Enskog, en la cual las propiedades de transporte son expresadas a través de un conjunto de integrales bien definidas llamadas de colisión, $\Omega^{(l,s)}$. Los superíndices l, s son una medida del grado de aproximación con el cual se requiera estimar la propiedad de transporte de interés y son determinados por el número de términos considerados en la expansión polinomial de Sonine como resultado de la teoría cinética en su versión rigurosa. A primera aproximación y para el caso de una sola especie, los superíndices l y s adquieren un valor de 2, y entonces la integral de colisión que es usada en esta investigación adquiere la forma

$$\Omega^{(2,2)}(T) = \sqrt{kT/2\pi\mu} \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^7 Q^{(2)}(g) d\gamma \quad (3.2.8)$$

donde $\gamma^2 = \frac{1}{2}\mu v^2/kT$, y μ representa la masa reducida y v la velocidad relativa de dos moléculas en colisión, respectivamente. En esta ecuación $Q^{(2)}$ representa la sección transversal de dispersión

$$Q^{(2)}(g) = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^2\chi) b db \quad (3.2.9)$$

donde b es el parámetro de impacto y χ el ángulo de dispersión con el cual dos moléculas son deflectadas al colisionar

$$\chi(g, b) = \pi - 2b \int_{\delta_m}^\infty \frac{dr}{\sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{u(r)}{\frac{1}{2}\mu g^2}}} \quad (3.2.10)$$

En esta última expresión se puede observar la dependencia del potencial intermolecular, $u_{ANC2s}(r, s_R, s_A)$, para el caso del presente trabajo.

Para un modelo molecular de esferas duras, estas integrales pueden ser determinadas analíticamente para entonces obtener

$$Q_{HS}^{(2)} = \frac{2}{3}\pi\sigma^2 \quad (3.2.11)$$

$$\Omega_{HS}^{(2)} = 3\sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} Q_{HS}^{(2)} \quad (3.2.12)$$

Estas expresiones suelen utilizarse para escribir la sección transversal de dispersión y las integrales colisión en unidades reducidas. A primera aproximación, el coeficiente de viscosidad cortante para una sustancia pura es escrita como

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (3.2.13)$$

el cual es relacionado con su contraparte adimensional a través de

$$\eta^*(T^*, \delta_0, s_R, s_A) = \frac{\sqrt{m\varepsilon}}{\delta_0^2} \eta^*(T^*, s_R, s_A) f_\eta^{(k)}(T^*) \quad (3.2.14)$$

donde m es la masa molecular de la sustancia de interés, $T^* = k_B T / \varepsilon$, la temperatura en unidades reducidas, k_B la constante de Boltzmann y $f_\eta^{(k)}$ es un término de corrección de k -ésimo orden. Por su parte, la viscosidad en unidades reducidas esta dada por

$$\eta^*(T^*, s_R, s_A) = \frac{5}{16} \sqrt{\frac{T^*}{\pi}} [\Omega^{(2,2)*}(T^*, s_R, s_A)]^{-1} \quad (3.2.15)$$

donde $\Omega^{(2,2)*}(T^*, s_R, s_A)$ es la integral de colisión en unidades reducidas, la cual a su vez esta dada por

$$\Omega^{(2,2)*}(T^*, s_R, s_A) = \frac{1}{(T^*)^4} \int_0^\infty (g^*)^7 e^{[-(g^*)^2/T^*]} Q^{(2)*}(g^*, s_R, s_A) dg^* \quad (3.2.16)$$

donde g^{*2} es la energía cinética adimensional relativa entre dos moléculas colisionando. La sección transversal de dispersión en unidades reducidas es expresada a través de

$$Q^{(2)*}(g^*, s_R, s_A) = \int_0^\infty \sin^2 [\chi(b^*, g^*, s_A, s_R)] b^* db^* \quad (3.2.17)$$

donde

$$\chi(b^*, g^*, s_A, s_R) = \pi - 2b^* \int_{r_0^*}^{\infty} \left[1 - \left(\frac{b^*}{r^*} \right)^2 - \frac{u_{ANC2s}(r^*, s_R, s_A)}{(g^*)^2} \right]^{-1/2} (r^*)^{-2} dr^* \quad (3.2.18)$$

es el ángulo de deflexión, $b^* = b/\delta_0$ es el parámetro de impacto en unidades reducidas y r_0^* es la distancia mínima de separación entre dos moléculas colisionando. El potencial intermolecular en unidades reducidas está dado por $u_{ANC2s}^*(r^*, s_R, s_A) = ANC2s(r^*, s_R, s_A)/\varepsilon$. Las integrales 3.2.16, 3.2.17 y 3.2.18 fueron estimadas numéricamente.

3.3. Aproximaciones de orden superior

Los resultados reportados en el presente trabajo de investigación fueron generados a partir de la aproximación de Chapman-Enskog a primer orden. Sin embargo, es posible obtener resultados con mayor precisión haciendo uso de la aproximación de Chapman-Cowling, la cual introduce términos de orden superior [63]. Para el caso del coeficiente de viscosidad cortante la aproximación k -ésima está dada por $\eta_k = \eta_1 f_\eta^{(k)}$, donde $f_\eta^{(k)}$ representa una medida de la desviación de la viscosidad cuando ésta es calculada a primer orden. Para estimar $f_\eta^{(k)}$ es necesario el uso de integrales de colisión de orden superior. Para el caso de correcciones de tercer orden, $f_\eta^{(3)}$, es necesario hacer uso de las integrales de colisión $\Omega^{(2,n)}$ con $n = 2$ a $n = 6$ y $\Omega^{(4,4)}$ como se muestra a continuación

$$f_\eta^{(3)} = 1 + \frac{b_{12}^2}{b_{11}b_{22} - b_{12}^2} + \frac{b_{11}(b_{12}b_{23} - b_{22}b_{13})^2}{(b_{11}b_{22} - b_{12}^2)(b_{11}b_{22}b_{33} + 2b_{12}b_{13}b_{23} - b_{12}^2b_{33} - b_{23}^2b_{11} - b_{13}^2b_{22})}$$

en la cual

$$b_{11} = 4\Omega^{(2,2)*}$$

$$b_{12} = 7\Omega^{(2,2)*} - 8\Omega^{(2,3)*}$$

$$b_{22} = \frac{301}{12}\Omega^{(2,2)*} - 28\Omega^{(2,3)*} + 20\Omega^{(2,4)*}$$

$$b_{13} = \frac{63}{8}\Omega^{(2,2)*} - 18\Omega^{(2,3)*} + 10\Omega^{(2,4)*}$$

$$b_{23} = \frac{1365}{32}\Omega^{(2,2)*} - \frac{321}{4}\Omega^{(2,3)*} + \frac{125}{2}\Omega^{(2,4)*} - 30\Omega^{(2,5)*}$$

$$b_{33} = \frac{25137}{256}\Omega^{(2,2)*} - \frac{1755}{8}\Omega^{(2,3)*} + \frac{1905}{8}\Omega^{(2,4)*} - \\ 135\Omega^{(2,5)*} + \frac{105}{2}\Omega^{(2,6)*} + 12\Omega^{(4,4)*}$$

3.4. Ajustes de los parámetros ANC2s a sustancias reales

A fin de reproducir el coeficiente de viscosidad cortante de sustancias reales para alguna interacción molecular de interés, es indispensable encontrar valores numéricos adecuados para sus parámetros libres. Una metodología que a menudo suele ser usada consiste en invertir datos experimentales para minimizar la desviación cuadrática media de la propiedad termodinámica a estudiar. Para el caso de la viscosidad cortante este procedimiento no es fácil de llevar a cabo debido a la dependencia compleja entre el potencial molecular y la propiedad de transporte. En esta dirección, en el presente trabajo de investigación se desarrolló un método de interpolación a nivel de la integral de colisión para diferentes valores de la suavidad repulsiva y atractiva del modelo ANC2s. Esta interpolación fue desarrollada a partir de datos experimentales de la viscosidad

cortante como función de la temperatura. Para realizar las interpolaciones a partir de datos experimentales se usó la siguiente función de ajuste

$$\Omega^{(2,2)*}(T^*, s_R, s_A) = \sum_{i=0}^4 c_i (\ln T^*)^i \quad (3.4.19)$$

donde c_i representa los coeficientes de ajuste. Los ajustes realizados fueron llevados a cabo en tres etapas. La primera consistió en ajustar las constantes c_i usando $\Omega^{*(2,2)}(T^*, s_R, s_A = 1)$, estimados sobre un intervalo de temperaturas $0,1 \leq T^* \leq 20$, variando la suavidad repulsiva en el rango de $0,1 \leq s_R \leq 1,15$ en intervalos de $\Delta s_R = 0,2$. En una segunda etapa, cada coeficiente c_i fue ajustado a un polinomio de orden cuatro en la suavidad atractiva, s_A . De modo que cada valor de s_R dio como resultado un ajuste de la forma dada por la ecuación 3.4.19 cuyos coeficientes son función de s_A . En una etapa final, los valores de la suavidad atractiva fueron ajustados para algún valor de la suavidad repulsiva a las integrales de colisión que están a su vez correlacionadas con datos experimentales de la viscosidad cortante, $\eta_{exp}(T)$. Los valores de s_R , s_A y c_i son reportados en el apéndice de la presente tesis.

Para los gases nobles explorados, los datos de correlación fueron recabados del trabajo de Kestin *et al.* [64] cuya precisión respecto de los datos experimentales son de aproximadamente el 3% en un intervalo de temperaturas entre 50K y 3000K. La correlación para el resto de los gases explorados fueron extraídos del trabajo de Boushehri *et al.* [65] en el cual la precisión de los datos recabados variaron entre el 0.3% y 1% en un intervalo de temperaturas de 100K a 1500K. El resto de los valores numéricos para los parámetros de escala y energía, δ_0 y ε , del modelo ANC2s fueron retomados a partir de la inversión de datos experimentales para el segundo coeficiente virial experimental, en donde las interacciones ANC en su versión 1s mostraron ser exitosas [66–69]. En el siguiente capítulo se muestran los resultados más relevantes del presente trabajo de tesis.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes del presente trabajo de investigación. En la primer subsección se discuten los efectos de las contribuciones repulsiva y atractiva del modelo de interacción sobre el coeficiente de viscosidad cortante y la integral de colisión correspondiente. En la segunda subsección se discute la flexibilidad que muestran las interacciones ANC2s para hacerlo conformal con la familia de potenciales de Lennard-Jones, particularmente 9/6, 12/6 y 20/6. Finalmente, en la última subsección se explora la capacidad de la familia de potenciales ANC, en su versión 2s, para reproducir el coeficiente de viscosidad cortante de sustancias reales.

4.1. *Efectos de conformalidad sobre el coeficiente de viscosidad*

A fin de estudiar el efecto de la no conformalidad de los potenciales ANC2s sobre el coeficiente de viscosidad cortante a continuación se discuten los efectos de la suavidad repulsiva y atractiva del modelo molecular sobre dicha propiedad. Para explorar el efecto de la contribución repulsiva se consideró el intervalo suavidades $0,1 \leq s_R \leq 1,0$ manteniendo $s_A = 1$. En la Figura 4.1(a) se muestra el comportamiento de la viscosidad cortante vs temperatura para los diferentes valores de s_R mencionados. Como se puede apreciar en la figura conforme la temperatura y la suavidad repulsiva aumentan la viscosidad también lo hace. Cuando la temperatura aumenta la agitación térmica también lo hace y en consecuencia las colisiones moleculares son mayores lo cual se ve reflejado en un incremento en la tasa de transferencia de cantidad de movimiento entre las moléculas que conforman el fluido de estudio. Para entender el efecto de la suavidad repulsiva, debemos recordar que a nivel del potencial, conforme $s_R \rightarrow 1$ las moléculas son consideradas suaves y en contraparte cuando $s_R \rightarrow 0$ las moléculas son

consideradas duras. Entonces, si consideramos como referencia la sección transversal de dispersión para esferas-duras, $Q^* = 4\pi r^{*2}$, donde r^* es la distancia entre dos moléculas colisionando, es claro que la sección transversal de esferas duras es mayor respecto del caso de esferas suaves, $Q_{H.S.}^* > Q_{S.S.}^*$. Esto ocurre debido a la deformación que sufren las moléculas suaves al colisionar, lo cual produce una distancia centro-centro menor en la sección transversal de dispersión respecto del caso de moléculas duras. Luego, como la sección transversal es directamente proporcional a la integral de colisión se tiene que $\Omega_{HS}^* > \Omega_{SS}^*$, como se puede apreciar en la Figura 4.1(b) y finalmente como éstas son inversamente proporcionales al coeficiente de viscosidad cortante, se puede entonces concluir que, $\eta_{HS}^* < \eta_{SS}^*$, lo cual claramente puede apreciarse en Figura 4.1(a).

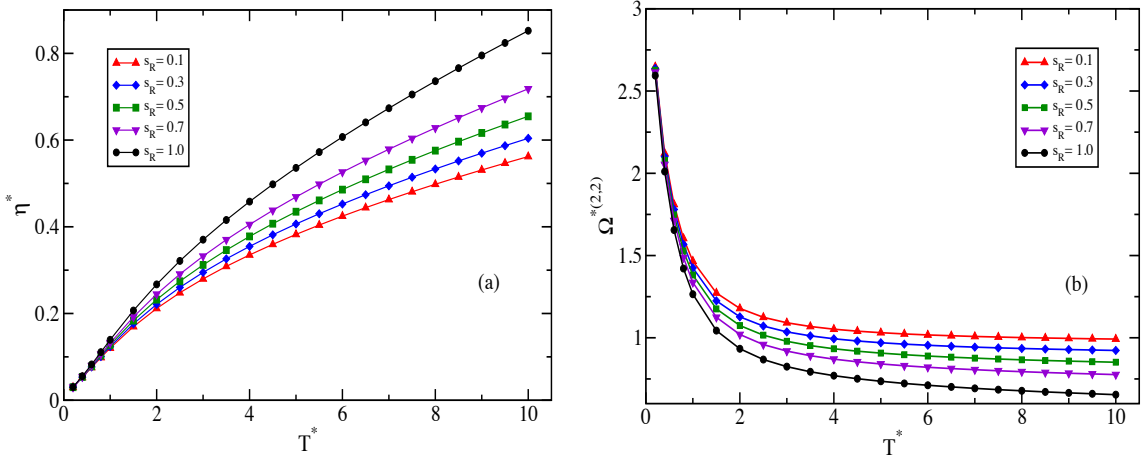


Fig. 4.1: (a) Coeficiente de viscosidad cortante e (b) integral de colisión para diferentes valores de la suavidad repulsiva manteniendo la suavidad atractiva constante.

Por otra parte, para explorar el efecto de la suavidad atractiva sobre el coeficiente de viscosidad cortante se consideró el intervalo de suavidades $0,1 \leq s_A \leq 1,0$ manteniendo $s_R = 1,0$. En la Figura 4.2 se muestra el comportamiento de la viscosidad cortante y la integral de colisión como función de la temperatura. De nuevo, el coeficiente de viscosidad aumenta con la temperatura en el sentido mencionado antes. Luego, conforme la

atracción es menor, valores de s_A numéricamente pequeños, la frecuencia de colisión disminuye, de modo que la integral colisión, como una medida de esta frecuencia, también lo hace, entonces, $\Omega_{s_A} \rightarrow 0 < \Omega_{s_A} \rightarrow 1$ lo cual se puede apreciar en la Figura 4.2(b). Finalmente, como la integral de colisión es inversamente proporcional a la viscosidad, podemos concluir, como se muestra en la Figura 4.2(a), que $\eta_{s_A} \rightarrow 0 > \Omega_{s_A} \rightarrow 1$, es decir, conforme la atracción disminuye el coeficiente de viscosidad también lo hace.

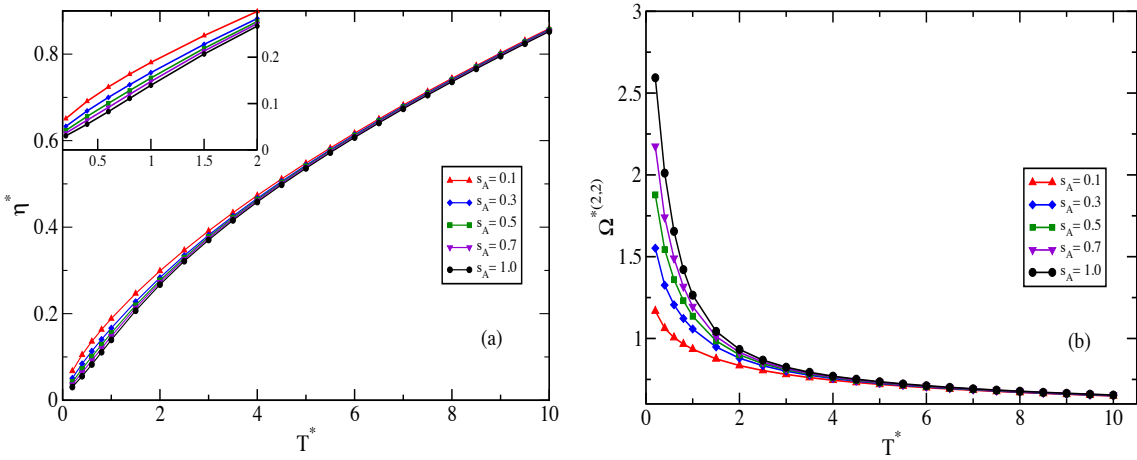


Fig. 4.2: (a) Coeficiente de viscosidad cortante e (b) integral de colisión para diferentes valores de la suavidad atractiva manteniendo la suavidad repulsiva constante.

4.2. Conformalidad entre el modelo molecular ANC2s y Mie

Dada la flexibilidad que exhiben las interacciones ANC2s para separar de manera independiente sus contribuciones repulsiva y atractiva, en esta sección reportamos valores numéricos para s_R y s_A que ajustan la forma del modelo molecular y lo hace conformal con parte de la familia de potenciales de Mie (n-6): LJ 9-6, 12-6 y 20-6. El caso de Lennard-Jones 12-6 resulta trivial cuando $s_R = s_A = 1$, pues las interacciones ANC2s son completamente conformales con el potencial de LJ. Por otra parte, los valores ajustados de la suavidad repulsiva y atractiva que hacen conformales a la familia

de potenciales ANC con la familia de potenciales de tipo Mie, son mostrados en la Tabla 4.1.

Interaccion LJ	s_R	s_A	$\Delta\eta\%$
9-6	1.11	1.19	0.79
12-6	1.00	1.00	-
20-6	0.79	0.80	0.32

Tab. 4.1: Valores para la suavidad repulsiva y atractiva de las interacciones ANC2s que los hacen conformales con la familia de potenciales de Mie: 9-6, 12-6 y 20-6. La tabla muestra además las diferencias relativas entre las predicciones del modelo ANC respecto de la interacción original.

En la Figura 4.3(a) se muestra la comparación de las integrales de colisión vs la temperatura estimadas a través de los modelos moleculares de LJ y ANC2s utilizando los valores de la suavidad reportados. El recuadro de la misma figura, muestra las predicciones de las interacciones ANC2s cuando $s_R = s_A = 1$, las cuales a su vez son comparadas con los resultados reportados por Nezbeda, Neufeld y Lin [14, 70, 71]. Las predicciones para el coeficiente de viscosidad a partir de los potenciales ANC2s y Mie son reportados en la Figura 4.3(b). Las diferencias relativas porcentuales entre los modelos moleculares comparados son reportados en la Tabla 4.2, los cuales fueron menores al 1 %.

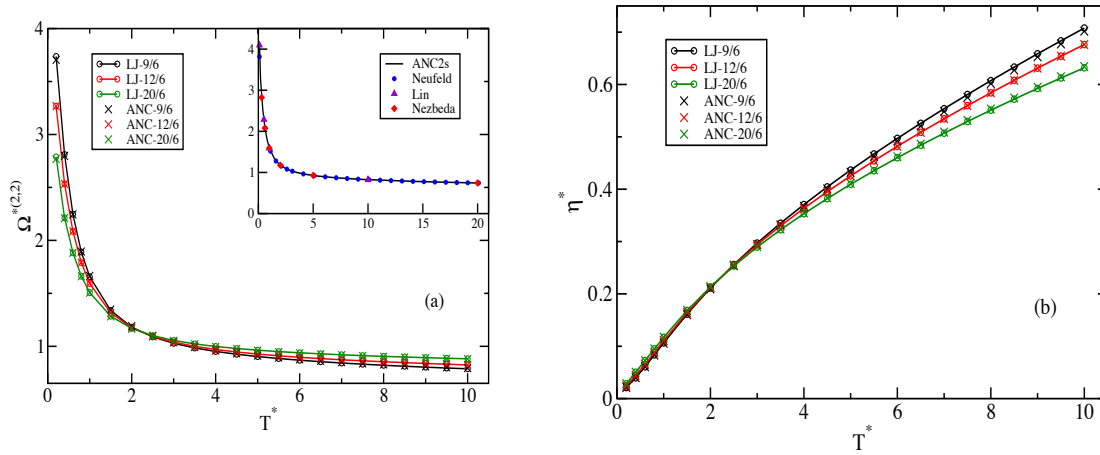


Fig. 4.3: Comparación de las predicciones de las interacciones ANC2s respecto de la familia de potenciales de Mie 9-6, 12-6 y 20-6 para (a) la integral de colisión y (b) el coeficiente de viscosidad cortante. El recuadro muestra además la predicción del modelo ANC2s respecto a datos reportados por Neufeld, Lin y Nezbeda para el caso de LJ 12-6.

Aunque los valores de la suavidad repulsiva y atractiva fueron ajustados para que las interacciones ANC2s tuvieran casi la misma forma que la familia de potenciales de Mie, en principio, esta flexibilidad en el modelo molecular permitirá hacer conformal a las interacciones ANC con diferentes modelos reportados en la literatura. En este sentido, las interacciones ANC representan potenciales generales cuya capacidad predictiva reproducirá al menos con la misma precisión que lo hacen otros potenciales las propiedades termodinámicas que sean de interés.

4.3. Implementación del modelo molecular ANC2s a sustancias reales

En esta subsección ahora enfocaremos nuestra atención a la capacidad predictiva de las interacciones ANC2s para reproducir el coeficiente de viscosidad cortante para fluidos reales cuya simetría en general es esférica y cuasiesférica. A menudo, como se ha mencionado antes, los valores para los parámetros moleculares del modelo a utilizar

son invertidos a partir de datos experimentales minimizando la desviación cuadrática media de los valores experimentales respecto de los valores calculados. En la fase diluida, en principio resulta fácil aplicar esta metodología al segundo coeficiente virial, sin embargo, para el coeficiente de viscosidad este procedimiento no resulta trivial dada la compleja relación entre el potencial de interacción y las propiedades de transporte. En este sentido, en el presente trabajo de tesis se implemento la metodología descrita en la sección 3.3. Los valores interpolados de s_R , s_A y c_i son reportados en el apéndice del presente trabajo. Para los gases nobles explorados, los resultados generados a partir de las interacciones ANC2s fueron comparados con la correlaciones reportadas por Kestin *et al.* [64] en un intervalo de temperaturas $50K \leq T \leq 3000K$. Para el resto de los fluidos estudiados se compararon los resultados de este trabajo con las correlaciones reportadas por Boushehri *et al.* [65]. Para este caso el intervalo de temperaturas explorado incluye $100K \leq T \leq 1500K$. Los valores para δ y ε fueron retomados del proceso de inversión cuando se estimó el segundo coeficiente virial, en donde las interacciones ANC1s mostraron una buena capacidad predictiva. Las parametrizaciones para las interacciones ANC2s de los gases explorados en este trabajo son reportados en la Tabla 4.2.

Molécula	$\delta_0/\text{\AA}$	$(\varepsilon/k)/K$	s_R	s_A	$\Delta\eta\%$
Ar	3.68504	145.906	0.98	0.93667	2.3
Kr	3.98496	202.846	0.98	0.83684	1.1
Xe	4.33332	280.643	0.98	0.83002	1.6
CH ₄	3.94650	210.468	0.90	0.69469	0.7
CF ₄	4.49629	325.410	0.70	0.51516	1.1
CO ₂	3.83039	386.120	0.78	0.72069	1.2

Tab. 4.2: Parámetros moleculares de las interacciones ANC2s que ajustan al coeficiente de viscosidad cortante para las diferentes moléculas exploradas.

Las predicciones del coeficiente de viscosidad cortante, $\eta^*(T^*, s_R, s_A)$ vs T^* , para el caso del Ar, Kr y CF₄ son mostrados en la Figura 4.4(a). Como puede apreciarse

las diferencias más notables ocurren para el argón a temperaturas intermedias. En contraparte, las diferencias exhibidas por el Kr y el CF_4 son casi indistinguibles en el intervalo de temperaturas explorado.

Por otra parte, en la Figura 4.4(b) se muestran las predicciones de las interacciones ANC2s para el CO_2 , CH_4 y el Xe. Como se puede observar las predicciones reproducen muy bien los datos de la correlación, subestimándolos ligeramente para el caso del dióxido de carbono en el intervalo de temperaturas entre 420K y 775K. En la Tabla 4.2 se muestra las diferencias porcentuales relativas de las predicciones teóricas respecto de las correlaciones. Estas diferencias fueron estimadas de acuerdo a la definición convencional: $\Delta\eta \% = (|\eta_{teo} - \eta_{exp}|/\eta_{exp}) \times 100 \%$

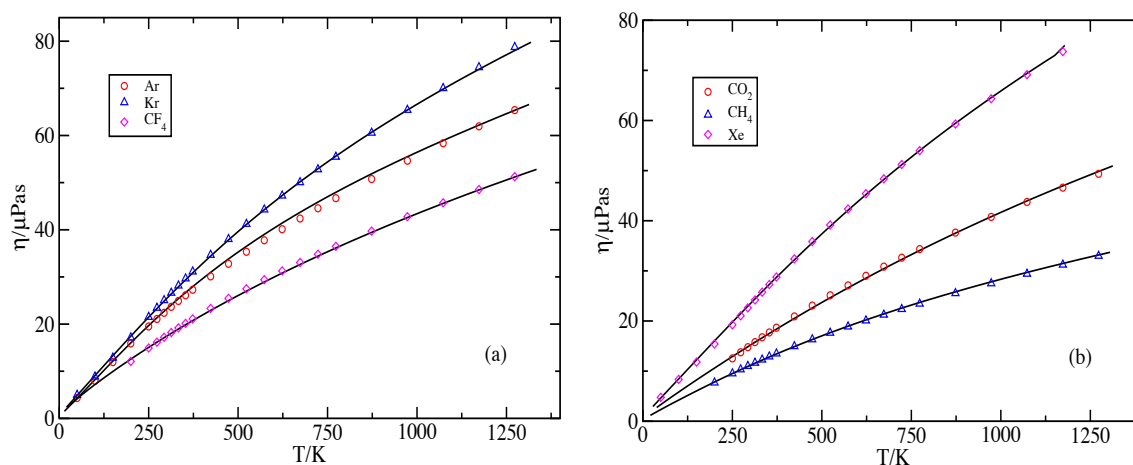


Fig. 4.4: Predicción de las interacciones ANC2s a través de la teoría cinética para las moléculas exploradas en el presente trabajo. La línea continua representa un ajuste hecho a los datos reportados por el NIST como una medida de los resultados experimentales.

Como se ha mencionado, todos los resultados reportados en esta investigación fueron obtenidos utilizando la aproximación de Chapman-Enskog a primer orden, sin embargo, es posible obtener una mejor precisión de los datos teóricos utilizando aproximaciones de orden superior. A k -ésimo orden el coeficiente de viscosidad cortante puede ser

expresado como $\eta_k = \eta_1 f_\eta^{(k)}$ donde $f_\eta^{(k)}$ es una medida de la desviación para la viscosidad cortante respecto de la aproximación a primer orden. A tercer orden $f_\eta^{(3)}(T^*)$ demanda el uso de integrales de colisión de orden superior $\Omega^{(2,n)}$ con $n = 2, \dots, 6$ y $\Omega^{(4,4)}$. En la Figura 4.5, se muestra el comportamiento de $f_\eta^{(3)}(T^*)$ vs T^* para los fluidos explorados; como se puede apreciar estas desviaciones varían hasta en un 8 % respecto de los cálculos estimados a primer orden lo cual dicta una medida de la precisión de los resultados reportados en el presente trabajo de tesis.

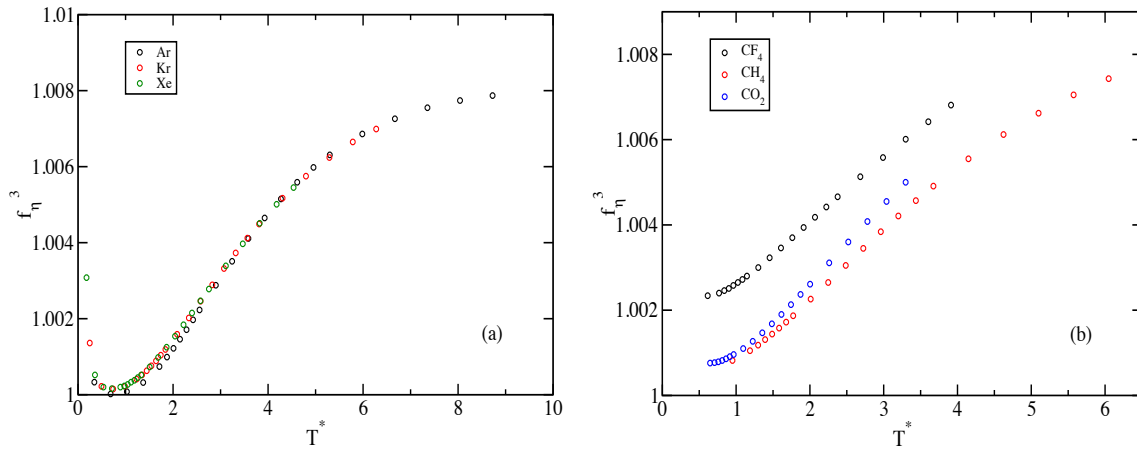


Fig. 4.5: Desviación exhibida por el coeficiente de viscosidad cortante estimados a primer orden usando el tercer orden en la aproximación de Chapman-Cowling.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo de tesis se presentan resultados para el coeficiente de viscosidad constante en el régimen diluido haciendo uso de la teoría cinética en la aproximación de Chapman-Enskog. Los cálculos fueron estimados haciendo uso de una teoría aproximada no conformal, ANC en su versión 2s, la cual introduce una familia de potenciales cuya flexibilidad permite discriminar de manera independiente sus contribuciones repulsiva y atractiva. Así pues, las interacciones ANC2s fueron capaces de reproducir adecuadamente el coeficiente de viscosidad para un conjunto de moléculas que incluyeron a los gases nobles y algunas moléculas como el CO_2 , CF_4 , y el CH_4 . A nivel de moléculas modelo, en esta investigación también se reportaron parametrizaciones adecuadas tal que la familia de potenciales ANC2s reprodujeron adecuadamente la integral de colisión y el coeficiente de viscosidad para un conjunto de interacciones del tipo Mie(n-6), en particular: LJ 9-6, 12-6 y 20-6. Las diferencias relativas encontradas variaron entre el 0.32 % y el 0.79 % para los casos de LJ 20-6 y LJ 9-6, respectivamente. Finalmente, se cuantificó la precisión de los resultados reportados en este trabajo a través de términos de orden superior, para los cuales se encontraron desviaciones hasta del 8 % cuando los resultados estimados a primer orden son comparados con correcciones a tercer orden. Dada la versatilidad que caracteriza a las interacciones ANC2s, como perspectivas del presente trabajo se puede plantear el cálculo de los coeficientes de difusión y conductividad térmica para el caso diluido, los cuales involucran el uso de las integrales de colisión $\Omega^{(2,2)}$ y $\Omega^{(1,1)}$ cuando el estudio es desarrollado a primer orden. En la misma dirección de ideas, resulta atractivo explorar en el régimen diluido el cálculo de estas propiedades de transporte para el caso de mezclas binarias. Finalmente sería deseable explorar la capacidad predictiva de las interacciones ANC2s para predecir valores expe-

rimentales de los coeficientes de viscosidad, de difusión y de conductividad térmica en fases densas, con el reto que conlleva el desarrollo de nuevas parametrizaciones en este régimen termodinámico. En general, la versatilidad de las interacciones ANC2s puede ser explotada para hacerlas conformales con otros modelos moleculares reportados en la literatura y entonces reportar al menos con la misma precisión que lo hacen estos modelos las propiedades termofísicas que sean de interés.

Apéndice

A continuación se muestran los coeficientes obtenidos para el ajuste de $\Omega^{(2,2)}(T^*, s_R, s_A)^*$ sustentados en las contribuciones repulsiva y atractiva de la familia de potenciales intermoleculares ANC2s.

Molécula	s_R	s_A	c_o	c_1	c_2	c_3	c_4
Ar	0.98	0.93667	1.26783	-0.59071	0.16264	0.01035	-0.00809
Kr	0.98	0.83684	1.24047	-0.54443	0.14391	0.00919	-0.00696
Xe	0.98	0.83002	1.23856	-0.54123	0.14263	0.00911	-0.00688
CH ₄	0.90	0.69469	1.21741	-0.46839	0.11633	0.00716	-0.00520
CF ₄	0.70	0.51516	1.20130	-0.35744	0.08040	0.00389	-0.00283
CO ₂	0.78	0.72069	1.25205	-0.46954	0.12028	0.00705	-0.00531

Bibliografía

- [1] R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, A.S. Dickinson, V. Vesovic, Calculation of the transport and relaxation properties on methanol. I. Shear viscosity, viscomagnetic effects, and self-diffusion, *J. Chem. Phys.* 129 2008 064302.
- [2] R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, A.S. Dickinson, V. Vesovic, Calculation of the transport and relaxation properties of dilute water vapor, *J. Chem. Phys.* 131 2009 014303.
- [3] R. Hellmann, Ab initio potential energy surface for the nitrogen molecule pair and thermophysical properties of nitrogen gas, *Mol. Phys.* 111 2012 387-401.
- [4] R. Hellmann, Ab initio potential energy surface for the carbon dioxide molecule pair and thermophysical properties of dilute carbon dioxide gas, *Chem. Phys. Lett.* 613 2014 133-138.
- [5] R. Hellmann, Reference values for the second virial coefficient and three dilute gas transport properties of ethane from a state-of-the-art intermolecular potential energy surface, *J. Chem. Eng. Data* 63 2018 470-481.
- [6] G. Steinebrunner, A. Dyson, B. Kirchner, H. Huber, Structural and thermodynamic properties of fluid carbon dioxide from a new ab initio potential energy surface, *J. Chem. Phys.* 109 1998 3153-3160.
- [7] R. Bukowski, J. Sadlej, B. Jeziorski, P. Jankowski, K. Szalewics, S.A. Kucharski, H.L. Williams, B.M. Rice, Intermolecular potential of carbon dioxide dimer from symmetry-adapted perturbation theory, *J. Chem. Phys.* 110 1998 3785-3803.

-
- [8] S. Bock, E. Bich, E. Vogel, A.S. Dickinson, V. Vesovic, Calculation of the transport properties of carbon dioxide. I. Shear viscosity, viscomagnetic effects, and self-diffusion, *J. Chem. Phys.* 117 2002 2151-2160.
- [9] J.H. Hildebrand, viscosity of dilute gases and vapors, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 73 1976 4302-4303.
- [10] J..H Bae, T.M. Reed, Estimation of properties of dilute polar gases from a potential energy function, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 6 1967 67-72.
- [11] K. Meier, A. Laesecke, S. Kabelac, A molecular dynamics simulation study of the selfdiffusion coefficient and viscosity of the Lennard-Jones fluid, *Int. J. thermophys.* 22 2001 161-173.
- [12] K. Meier, A. Laesecke, S. Kabelac, Transport coefficients of the Lennard-Jones model fluid. I. viscosity, *J. Chem. Phys.* 121 2004 3671-3687.
- [13] O. Seung-Kyo, Modified Lennard-Jones potentials with a reduced temperature-correction parameter for calculating thermodynamic and transport properties: Noble gases and their mixtures (He, Ne, Ar, Kr and Xe), *J. Thermodyn.* 2013 2013 1-29.
- [14] S.I. Nezbeda Labik, A. Malijevsky, Simple pair potential model for real fluids. II. Transport properties of dilute gases, *Czechoslov. J. Phys.* 30 1980 862-869.
- [15] R.A. Aziz, M.J. Slaman, The repulsive wall of the Ar-Ar interatomic potential reexamined, *J. Chem. Phys.* 92 1990 1030-1035.
- [16] J.R. Mick, M.S Barhaghi, B. Jackman, K. Rushaidant, L. Schwiebert, and J.J. Potoff. Optimized Mie potentials for phase equilibria: Application to noble gases and their mixtures with n-alkanes. *The journal of Chemical Physics*, 143(11) 2015 114504:1-1.

-
- [17] J. Vrabec, J. Stoll, and H. Hasse. A Set of Molecular Models for Symmetric Quasidipolar Fluids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(48) 2001 12126-12133.
- [18] J. Benet, L.G MacDowell, and C. Menduina. Liquid-Vapor Phase Equilibria and Surface Tension of Ethane As Predicted by the TraPPE and OPLS Models. *Journal of Chemical Engineering Data*, 55(12) 2010 5465-5470.
- [19] M. Barcenas, Y. Reyes, A. Romero-Martinez, G. Ordiozola, and P. Orea. Coexistence and interfacial properties of a triangle-well mimicking the Lennard-Jones fluid and a comparison with noble gases. *The Journal of Chemical Physics*, 142(7) 2015 074706:1-5.
- [20] J. G. Sampayo, F. J. Blas, E. de Miguel, E. A. Müller, and G. Jackson. Monte Carlo simulations of the Liquid-Vapor Interface of Lennard-Jones Diatomics for the Direct Determination of Interfacial Tension Using the Test-area Method. *Journal of Chemical Engineering Data*, 55(10) 2010 4306-4314.
- [21] A. K. Al-Matar, A. H. Tobgy, and I. A. Suleiman. The phase diagram of the Lennard-Jones fluid using temperature dependent interaction parameters. *Molecular Simulation*, 34(3) 2008 289-294.
- [22] F. Goujon, P. Malfreyt, and D. J. Tildesley. The gas-liquid surface tension of argon: A reconciliation between experiment and simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 140(24) 2014 244710:1-6.
- [23] K. Leondhard and U. K. Deiters. Monte Carlo simulations of neon and argon using ab initio potentials. *Molecular Physics*, 98(29) 2000 1603-1616.
- [24] V. G. Baidakov, G. G. Chernykh, and S. P. Protsenko. Effect of the cut-off radii of the intermolecular potential on phase equilibrium and surface tension in Lennard-Jones systems. *Chemical Physics Letters*, 231(3) 2000 315-320.
- [25] M. J. Haye and C. Bruin. Molecular dynamics study of the curvature correction to the surface tension. *The Journal of Chemical Physics*, 100(1) 1994 556-559.

-
- [26] M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer. Molecular dynamics simulation of the liquid-vapor Interface: The Lennard-Jones fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 107(21) 1997 9264-9270.
- [27] J. C. Neyt, A. Wender, V. Lachet, and P. Malfreyt. Prediction of the Temperature Dependence of the Surface Tension of SO_2 , O_2 and Ar by Monte Carlo Molecular Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(30) 2011 9421-9430.
- [28] J. Vrabec, G. K. Kedia, G. Fuchs, and H. Hasse. Comprehensive study of the vapour-liquid coexistence of the truncated and shifted Lennard-Jones fluid including planar and spherical interface properties. *Molecular Physics*, 104(9) 2006 1509-1527.
- [29] S. Werth, S. V. Lishchuk, M. Horsch, and H. Hasse. The influence of the liquid slab thickness on the planar vapor-liquid Interfacial tension. *Physics A: Statistical Mechanics and its Applications*, 392(10) 2013 2359-2367.
- [30] M. J. P. Nijmeijer, A. F. Baker, and C. Bruin. A molecular dynamics simulation of the Lennard-Jones liquid-vapor interface. *The Journal Chemical Physics*, 89(6) 1988 3789-3792.
- [31] G. A. Chapela, G. Saville, S. M. Thompson, and J. S. Rowlinson. Computer simulation of a Gas-Liquid Surface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 73(7) 1977 1133-1144.
- [32] J. K. Lee, J. A. Barker, and G. M. Pound. Surface structure and surface tension: Perturbation theory and Monte Carlo calculation. *The Journal of Chemical Physics*, 60(5) 1974 1976-1980.
- [33] C. D. Holcomb, P. Clancy, and J. A. Zollweg. A critical study of the simulation of the liquid-vapour interface of a Lennard-Jones fluid. *Molecular Physics*, 78(2) 1993 437-459.

-
- [34] Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*; 1954, John Wiley Sons, New York.
- [35] I.A. McLure, J.E. Ramos, F. del Rio, Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. Part I. Pure noble gases and their mixtures, *J. Phys. Chem. B* 103(33) 1999 7019-7030.
- [36] F. Rio, J. Eloy Ramos, I. McLure, Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids part II. Pure homodiatomics and their mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*1(21) 1999 4937-4945.
- [37] B. Eckl, J. Vrabc, H. Hasse, *J. Phys. Chem. B* 112 2008 12710-12721.
- [38] R. Feller, H. Meyer, F. Mller, *J. Comput. Chem.* 20 1998 100-109.
- [39] D. Reith, H. Meyer, F. Mller-Plathe, *Comput. Phys. Commun.* 148 2002 299-313.
- [40] J. Wang, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* 22 2001 1219-1228.
- [41] E. Bourasseau, M. Haboudou, A. H. Fuchs, P. Ungerer, *J. Chem. Phys.* 118 2003 3020-3034.
- [42] S. Deublein, P. Metzler, J. Vrabc, H. Hasse, *Mol. Simul.* 39 2013 109-118.
- [43] K. Stbener, P. Klein, S. Reiser, M. Horsh, Kfer K.-H., and H. Hasse. Multicriteria optimization of molecular force fields by Pareto approach. *Fluid Phase Equilibria.* 373 2014 100-108.
- [44] S. Werth, K. Stbener, P. Klein, K.-H. kfer, M. Horsch, and H.Hasse. Molecular modelling and simulation of the surface of real quadrupolar fluids. *Chemical Engineering Science*, 121 2015 110-117.
- [45] J. I. Hernandez. *Multi-objective Optimization in Mixed International Series in Operations Research and Management Science*. Mensch und Buch Verlag, 2012.

-
- [46] F. Logist, B. Houska, M. Diehl, and J. V. Impe. Fast Pareto set generation for nonlinear optimal control problems with multiple objectives. *Structural and Multidisciplinary Optimization*, 42(4) 2010 591-603.
- [47] F. del Rio, J. E. Ramos, I. A. McLure, Nonconformal potentials and second virial coefficients in molecular fluids, I. Theory, *J. Phys. Chem. B* 102 1998 1568-10575.
- [48] J. E. Ramos, F. del Rio, I. A. McLure, Nonconformal potentials and second virial coefficients in molecular fluids. II. Applications to nonspherical molecules, *J. Phys. Chem. B* 102 1998 10576-10585.
- [49] C.-H. Chiu and F. B. Canfield. Liquid density and excess properties of argon + krypton and krypton + xenon binary liquid mixtures, and liquid density of ethane. *Transactions of the Faraday Society*, 67 1971 2933-2940.
- [50] F. del Rio, J. E. Ramos and I. A. McLure. Nonconformal potentials and second virial coefficients in molecular fluids. I. Theory. *The Journal Physical Chemistry b*, 102(51) 1998 10568-10575.
- [51] J.E. Ramos, F. Del Rio, I.A. McLure, Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids part IV. Heterodiatomic and polyatomic substances with permanent multipoles and their mixtures with noble gases, *Phys. Chem. Chem. Phys* 3(13) 2001 2634-2643.
- [52] J.E. Ramos, F. Del Rio, I.A. McLure, Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. Part III. Alkanes and perfluoroalkanes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2(12) 2000 2731-2741.
- [53] F. Rio, B. Ibarra-Tandi, L. Mier Teran, A model for viscosity coefficients of gases with potentials differing in form, *Mol. Phys.* 101(19) 2003 2997-3007.
- [54] O. Guzman, F. del Rio, Third virial coefficient of nonpolar gases from accurate binary potentials and ternary forces, *J. Phys. B Atomic Mol. Optical Phys.* 40(20) 2007 3989.

-
- [55] F. del Rio, E. Diaz-Herrera, E. Avalos, J. Alejandre, Liquid-vapor equilibrium and surface tension of nonconformal molecular fluids, *J. Chem. Phys.* 122(3) 2005 034504.
- [56] E. Avalos, F. del Rio, S. Lago, Nonconformal interaction models and thermodynamics of polar fluids, *J. Phys. Chem. B* 109(1) 2005 508-517.
- [57] T. Rodriguez-Lopez, Y. Khalak, M. Karttunen, Non-conformal coarse-grained potentials for water, *J. Chem. Phys.* 147(13) 2017 134108.
- [58] M. Fuentes-Herrera, J. A. Moreno-Razo, O. Guzman, J. Lopez-Lemus, and B. Ibarra-Tandi
- [59] B. Ibarra-Tandi, J. A. Moreno-Razo, J. Munguia-Valadez. J. Lopez-Lemus, and M. A. Chavez-Rojo. Effects of the repulsive and attractive forces on phase equilibrium and critical properties of two-dimensional non-conformal simple fluids. *The Journal Molecular Liquids*, 326 2021 115234:1-13.
- [60] Clenshaw C. W. Curtis A. R. *Numer. Math.* 2 1960, 197-205.
- [61] O'Hara H., Smith F. J, *J.Comput. J.* 11 1968, 213-9.
- [62] O'Hara H., Smith F. J, *J.Comput. Phys.* 5 1970, 328-344.
- [63] S.Chapman, T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*, 3 ed, Cambridge University Press, Cambridge, 1970.
- [64] J. Kestin, K. Knierim, E. A. Mason, B. Najafi, S. T. Ro, M. Waldman, Equilibrium and transport properties of the noble gases and their mixtures at low density, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13 1984 229-303.
- [65] A. Boushehri, J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason, Equilibrium and transport properties of eleven polyatomic gases at low density, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 16 1987 445-466.

-
- [66] I.A. McLure, J.E. Ramos, F. del Rio, Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. I. Pure noble gases and their mixtures, *J. Phys. Chem. B* 103 1999 7019-7030.
- [67] F. del Rio, J.E. Ramos, I.A. McLure, Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. Part II. Pure homodiatomics and their mixtures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 1999 4937-4945.
- [68] J.E. Ramos, F. del Rio, I.A. McLure, Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. Part III. Alkanes and perfluoralkanes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 2000 2731-2741.
- [69] J.E. Ramos, F. del Rio, I.A. McLure, Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. Part IV. Heterodiatomic and polyatomic substances with permanent multipoles and their mixtures with noble gases, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 2001 2634-2643.
- [70] P.D. Neufeld, A.R. Janzen, R.A. Aziz, Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals $\Omega^{(l,s)*}$ for the Lennard-Jones (12-6) potential, *J. Chem. Phys.* 57 1972 1100-1102.
- [71] S.T. Lin, H.W. Hsu, Transport collision integral for gases using the Lennard-Jones (6, n) potentials, *J. Chem. Eng. Data* 14 1969 328-332.