

Programa para calcular los parámetros del potencial de Kihara de núcleo esférico.

Por M. Criado-Sancho. (*)

INTRODUCCION.

En el estudio termodinámico-estadístico de fluidos (1) se usan, para interpretar las interacciones moleculares, potenciales empíricos, dependientes de parámetros propios de cada sustancia. Tales parámetros se pueden determinar por ajuste entre los valores experimentales de alguna propiedad y los deducidos teóricamente, para esa misma propiedad, a partir del potencial en cuestión.

Un potencial muy utilizado, para el fin antes señalado, es el de Kihara (2), (3). Su expresión funcional es:

$$U(\rho) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^6 \right] \quad [1]$$

donde ρ es la distancia mínima entre los núcleos de interacción, ϵ el valor mínimo de la curva potencial (tomado en valor absoluto) y σ el valor de ρ para el que se anula $U(\rho)$. Un caso particular de este potencial es cuando los núcleos de interacción son, precisamente, esféricos. Esta versión del potencial de Kihara permite obtener resultados más satisfactorios que los de los modelos puntuales (como el de Lennard-Jones) y análogos a los obtenidos a partir de la interacción entre núcleos de Kihara de geometría más compleja, tal como se demuestra a partir del estudio de propiedades de transporte de moléculas poliatómicas (4), de la función de distribución radial del nitrógeno y gases nobles (5), de la presión de disociación de hidratos (6) y del coeficiente de Joule-Thomson de moléculas poliatómicas (7).

Como propiedades usuales para la determinación de los parámetros del potencial pueden citarse: El segundo coeficiente del virial (8) - (10), el coeficiente de Joule-Thomson (7), la viscosidad (11) y, también, combinaciones virial-viscosidad (12).

(*) Departamento de Química-Física de la Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense.

En este trabajo se presente un programa en lenguaje FORTRAN para calcular los parámetros del potencial de Kihara de núcleo esférico. Estos parámetros son: R , radio de núcleo molecular de interacción, σ y ϵ/k , donde k es la constante de Boltzmann y σ y ϵ tienen el significado señalado con anterioridad. La determinación de los parámetros se logra haciendo mínima la suma de los cuadrados de las desviaciones entre valores teóricos y experimentales del segundo coeficiente del virial.

Los métodos usados hasta ahora, para realizar ese mismo ajuste, eran, en su mayoría, modificaciones del de Newton; ello obligaba a calcular las derivadas de las funciones que intervienen en el sistema de ecuaciones, o bien a sustituir la matriz jacobiana por alguna aproximación. Ahora no es preciso calcular las derivadas y, además, se evita el problema de invertir la matriz jacobiana, fuente, en muchos casos, de dificultades de convergencia serias.

Por otra parte, en el método que se presenta aquí no es necesario dar un valor inicial aproximado de la solución, así se evitan problemas de convergencia, difícil, en general, salvo para valores próximos a la solución. Ahora se puede "barrer" una zona muy amplia del recinto en el que se supone se encuentran confinadas las soluciones. Ello no era posible en otros métodos anteriores; en efecto, al ser muy "abruptas" las funciones que intervienen en el problema, no siempre era posible evitar que el algoritmo fuera divergente.

Por último, en este método los resultados de cálculos intermedios (que se imprimen antes de llegar a la solución final) permiten una información valiosa acerca del comportamiento de las funciones del sistema. Ello sirve como método numérico exploratorio para conocer la "topografía" de la región en la que se está estudiando el problema. Se puede así deducir donde cabría esperar que se encuentre la solución, aún en el caso de haber elegido para el cálculo una región que no contenga a la solución. Por lo que respecta al tiempo de cálculo, éste es análogo al de programas anteriores y depende fundamentalmente de cuál sea el intervalo al que se extiendan las medidas experimentales, con las que se realiza el ajuste.

DETERMINACION DE PARAMETROS.

El segundo coeficiente del virial, B , de un gas, cuyas interacciones moleculares se describan por un potencial de Kihara de núcleo esférico, viene dado (7) por la expresión:

$$B(T^*) = \frac{2}{3}\pi N_A \sigma^3 \left[F_3(T^*) + 6F_2(T^*)R^* + 12F_1(T^*)R^{*2} + 8R^{*3} \right] \quad [2]$$

donde N_A es el número de Avogadro, $R^* = R/\sigma$ y $T^* = T/(\epsilon/k)$; las funciones F_i ($i=1,2,3$) se definen por:

$$F_i(T^*) = -\frac{i}{12} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^{j+i/6}}{j!} \Gamma\left(\frac{6j-i}{12}\right) T^{*-(6j+i)/12} \quad [3]$$

Por su parte, los datos experimentales se ajustan a una función del tipo

$$B_e(T) = B_0 + \sum_{i=1}^m B_i T^{n_i} \quad [4]$$

donde n_i son exponentes reales.

Los parámetros del potencial se determinan a partir del criterio de "mínimos cuadrados", es decir, que la función

$$\Lambda = \sum_{i=1}^N \left[B_e(T_i) - B(T_i^*) \right]^2 \quad [5]$$

sea un mínimo. Siendo N el número de puntos en los cuales se efectúa la comparación entre [2] y [4]. La condición de extremalización de [5] exige que se satisfagan las ecuaciones siguientes

$$f_j(R^*, \epsilon/k) \equiv \sum_{i=0}^2 \left[s_{1i}^{(j)} R^{*i} \right] - S \sum_{i=0}^5 \left[s_{2i}^{(j)} R^{*i} \right] = 0 \quad [6]$$

($j=2,3$)

siendo

$$S = \frac{2}{3}\pi N_A \sigma^3 = \left[\sum_{i=0}^3 (t_{1i} R^{*i}) \right] / \left[\sum_{i=0}^6 (t_{2i} R^{*i}) \right] \quad [7]$$

Los coeficientes de R^* en las ecuaciones [6] y [7] dependen de ϵ/k y vienen dados en las tablas 1 y 2.

TABLA 1

	j=2	j=3
$S_{10}^{(j)}$	$\{F_3^* B_e\}$	$6\{F_2^* B_e\}$
$S_{11}^{(j)}$	$\{F_2^* B_e\}$	$24\{F_1^* B_e\}$
$S_{12}^{(j)}$	$12\{F_1^* B_e\}$	$24\{B_e\}$
$S_{20}^{(j)}$	$\{F_3^* F_3^*\}$	$6\{F_2^* F_3^*\}$
$S_{21}^{(j)}$	$6[\{F_3^* F_2^*\} + \{F_2^* F_3^*\}]$	$24\{F_1^* F_3^*\} + 36\{F_2^* F_2^*\}$
$S_{22}^{(j)}$	$12[\{F_3^* F_1^*\} + 3\{F_2^* F_2^*\} + \{F_1^* F_3^*\}]$	$24\{F_3^*\} + 216\{F_1^* F_2^*\}$
$S_{23}^{(j)}$	$72[\{F_1^* F_2^*\} + \{F_2^* F_1^*\}] + 8\{F_3^*\}$	$192\{F_2^*\} + 288\{F_1^* F_1^*\}$
$S_{24}^{(j)}$	$48[\{F_2^*\} + 3\{F_1^* F_1^*\}]$	$480\{F_1^*\}$
$S_{25}^{(j)}$	$96\{F_1^*\}$	$192 N$

El símbolo $\{X, Y\}$, o bien $\{X\}$, que aparece en las tablas 1 y 2 tiene el significado siguiente:

$$\{X, Y\} = \sum_{i=1}^N \left[X(T_i^*) Y(T_i^*) \right] \quad [8]$$

por su parte el nuevo símbolo F_j^* ($j=1,2,3$) se define por la igualdad

$$F_j^* = -T^* \frac{dF_j}{dT^*} \quad [9]$$

TABLA 2

t_{10}	$\{F_3 B_e\}$
t_{11}	$6\{F_2 B_e\}$
t_{12}	$12\{F_1 B_e\}$
t_{13}	$8\{B_e\}$
t_{20}	$\{F_3 F_3\}$
t_{21}	$12\{F_2 F_3\}$
t_{22}	$24\{F_1 F_3\} + 16\{F_2 F_2\}$
t_{23}	$144\{F_1 F_2\} + 16\{F_3\}$
t_{24}	$144\{F_1 F_1\} + 96\{F_2\}$
t_{25}	$192\{F_1\}$
t_{26}	$64 N$

Para un valor dado de ϵ/k , mediante el método de la bisección (que como se recordará se basa en el teorema de Bolzano), es posible calcular el valor de R^* que cumple $f_3(R^*, \epsilon/k) = 0$, supuestas satisfechas las condiciones de regularidad necesarias para poder aplicar el teorema de la función implícita (13). La solución del sistema [6] se obtiene resolviendo, por el método anteriormente citado, la ecuación

$$f_2[R^*(\epsilon/k), \epsilon/k] = 0$$

DIMENSION F0(3,3,3), F(3), F1(3)

S(R) = (T10+T11*R+T12*R**2+T13*R**3) / (T20+T21*R+T22*R**2+T23*R

3+T24*R4+T25*R**5+T26*R**6)

S1(R) = S10 + S11*R + S12*R**2

S2(R) = S20 + S21*R + S22*R**2+S23*R**3 +S24*R**4 + S25*R**5

B(T) = B0+B1*T**EB1+B2*T**EB2+B3*T**EB3+B4*T**EB4+B5*T**EB5

READ (5,10) EB1,EB2,EB3,EB4,EB5

READ (5,11) B0,B1,B2,B3,B4,B5

READ (5,12) B00

READ (5,13) T1,T2

READ (5,14) N

READ (5,13) E1,E2

READ (5,13) R1,R2

READ (5,13) ERR0RE,ERR0RR

10 FORMAT (5E12.5)

11 FORMAT (6E12.5)

12 FORMAT (E12.5)

13 FORMAT (2E12.5)

14 FORMAT (I4)

WRITE (6,6)

DT = (T2-T1) / FLOAT(N)

KKK = 0

E = E1

20 KKK = KKK+1

21 T = T1

BES = 0.

DO 22 I=1,3

DO 22 J=1,3

DO 22 K=1,3

22 F0(I,J,K) = 0.

23 BE = B(T) * B00

TR = T / E

CALL FUNDET (TR,F,F1)

IF (R2.EQ.0.) GO TO 24

DO 31 J=1,3

F0(1,J,1) = F0(1,J,1) + F(J)

F0(2,J,1) = F0(2,J,1) + F(J)*BE

F0(3,J,1) = F0(3,J,1) + F1(J)

DO 31 I=1,3

31 F0(I,J,2) = F0(I,J,2) + F(I)*F1(J)

DO 32 I=1,2

DO 32 J=2,3

32 F0(I,J,3) = F0(I,J,3) + F(J)*F(I)

DO 33 I=1,3,2

33 F0(I,I,3) = F0(I,I,3) + F(I)**2

DO 34 I=2,3

34 F0(I,1,3) = F0(I,1,3) + F1(I-1)*BE

F0(3,2,3) = F0(3,2,3) + F1(3)*BE

GO TO 25

24 F0(2,3,1) = F0(2,3,1) + F(3)*BE

F0(3,2,3) = F0(3,2,3) + F1(3)*BE

F0(3,3,2) = F0(3,3,2) + F(3)*F1(3)

F0(3,3,3) = F0(3,3,3) + F(3)*F(3)

25 BES = BES + BE

T = T+ DT

IF (T.LE.T2) GO TO 23

IF (R2.NE.0.) GO TO 26

SIG = F0(2,3,1) / F0(3,3,3)

```

F2 = F0(3,2,3) - (SIG*F0(3,3,2))
WRITE (6,62) E,F2
GO TO 39
26 T10 = F0(2,3,1)
T11 = 6.*F0(2,2,1)
T12 = 12.*F0(2,1,1)
T13 = 8.*BES
T20 = F0(3,3,3)
T21 = 12.*F0(2,3,3)
T22 = 24.*F0(1,3,3) + 36.*F0(2,2,3)
T23 = 144.*F0(1,2,3) + 16.*F0(1,3,1)
T24 = 144.*F0(1,1,3) + 96.*F0(1,2,1)
T25 = 192.*F0(1,1,1)
T26 = 64.*F0(1,1,1)
S10 = T11
S11 = 24.*F0(2,1,1)
S12 = 24.*BES
S20 = 6.*F0(2,3,3)
S21 = T22
S22 = 24.*F0(1,3,1) + 216.*F0(1,2,3)
S23 = 192.*F0(1,2,1) + 288.*F0(1,1,3)
S24 = 480.*F0(1,1,1)
S25 = 3.*T26
RA = R1
RB = R2
F1A = S1(RA)-S(RA)*S2(RA)
35 R = (RA+RB)/2.
F3 = S1(R)-S(R)*S2(R)
WRITE (6,62) R,F3
IF (F1A*F3) 36,38,37
36 IF (ABS(R-RA).LE.ERRORR) GO TO 38
RB = R
GO TO 35
37 IF (ABS(R-RB).LE.ERRORR) GO TO 38
RA = R
GO TO 35
38 S10 = F0(3,2,3)
S11 = 6.*F0(3,1,3)
S12 = 12.*F0(2,1,3)
S20 = F0(3,3,2)
S21 = 6.*(F0(3,2,2) + F0(2,3,2))
S22 = 12.*(F0(3,1,2) + 3.*F0(2,2,2) + F0(1,3,2))
S23 = 72.*F0(2,1,2) + 72.*F0(1,2,2) + 8.*F0(3,3,1)
S24 = 144.*F0(1,1,2) + 48.*F0(3,2,1)
S25 = 96.*F0(3,1,1)
SIG = S(R)
F2 = S1(R) - SIG*S2(R)
WRITE (6,61) E,R,SIG,F3,F2
39 IF (KKK.NE.1) GO TO 40
F2A = F2
GO TO 43
40 IF (F2A*F2) 41,44,42
41 IF (ABS(E-E1).LE.ERRORR) GO TO 44
E2 = E
GO TO 43
42 IF (ABS(E-E2).LE.ERRORR) GO TO 44
E1 = E
43 E = (E1+E2)/2.

```

```

GO TO 20
44 SIG = (0.7928*SIG)**(1./3.)
   IF (R2.EQ.0.) GO TO 45
   R = R*SIG
   GO TO 46
45 R = 0.
46 WRITE (6,6)
   WRITE (6,63) B0
   WRITE (6,64) B1,EB1
   WRITE (6,64) B2,EB2
   WRITE (6,64) B3,EB3
   WRITE (6,64) B4,EB4
   WRITE (6,64) B5,EB5
   WRITE (6,65) B00
   WRITE (6,66) T1,T2
   WRITE (6,67) N
   WRITE (6,68) ERRORE
   IF (R2.NE.0.) WRITE (6,69) ERRDRR
   WRITE (6,691) R
   WRITE (6,692) E
   WRITE (6,693) SIG
6  FORMAT (1H1)
61 FORMAT (10X,E12.5,3X,E12.5,3X,E12.5,15X,E12.5,3X,E12.5)
62 FORMAT (25X,E12.5,30X,E12.5)
63 FORMAT (////////16X,17HAJUSTE DEL VIRIAL /16X,6(1H*),1X,3H***,1X,
* 6(1H*) // 11X,11HCOEFICIENTE ,2X,14HEXPONENTE DE T /11X,11(1H-)
* ,2X,14(1H-) // 10X,E12.5 )
64 FORMAT (10X,E12.5,4X,E12.5)
65 FORMAT (/////5X,31HFACTOR DE CONVERSION A CC/MOL ,E12.5)
66 FORMAT (/ 5X,27HINTERVALO DE TEMPERATURAS ,F7.2,4H K ,F7.2,
* 2H K )
67 FORMAT (/ 5X,28HNUMERO DE PUNTOS UTILIZADOS ,I4)
68 FORMAT (/ 5X,15HERROR EN EPS/K ,E12.5)
69 FORMAT (/ 5X,27HERROR EN EL RADIO REDUCIDO ,E12.5)
691 FORMAT (////////16X,8HRADIO ,F7.4,2H A )
692 FORMAT (/ 16X,7HEPS/K ,F8.2,2H K )
693 FORMAT (/16X,8HSIGMA ,F7.4,2H A )
STOP
END

```

```

SUBROUTINE FUNDET (TR,F,DF)
DIMENSION F(3),DF(3)
Z=1./TR
ERROR=1.E-9
DO 100 I=1,3
S = I
G1=-S/12.
SUMA1= GAMMA(1.+G1)*Z**(-G1)/G1
SUMA2 = SUMA1*(-G1)
DO 101 J=1,41
XJ=J
E2=(6.*XJ-S)/12.
E3=(6.*XJ+S)/12.
IF(J-30)1,1,2
1 FAC=1.
DO 102 K=1,J
XK=K
102 FAC=FAC*XK
GO TO 40
2 DO 104 L=31,J
XL=L
104 PROD=PROD*XL
GO TO 50
40 PROD=1.
50 S1=((2.*XJ)/FAC)*(GAMMA(E2)/PROD)*Z**E3
S3=S1*E3
SUMA1=SUMA1+S1
SUMA2=SUMA2+S1*E3
IF(ABS(S1).LT.ERROR.AND.ABS(S1*E3).LT.ERROR) GO TO 103
101 CONTINUE
103 F(I)=SUMA1*G1**2.***(S/6.)
DF(I)=SUMA2*G1**2.***(S/6.)
100 CONTINUE
RETURN
END

```

DESCRIPCION DEL PROGRAMA.

El programa FORTRAN, consta de un programa principal y una subrutina. Este último subprograma (14) sirve para el cálculo de F_i y F_i^* en función de T^* (corresponden a los argumentos F , DF y TR , respectivamente). El programa principal es original del autor y está preparado para admitir como máximo el valor $m=5$ para la ecuación [4], naturalmente este número se puede incrementar, aunque no es usual encontrar en la bibliografía ajustes con $m>5$.

Los datos de entrada que requiere el programa son:

EB1, ..., EB5	exponentes n_1, n_2, \dots , etc. de la ecuación [4].
BO, ..., B5	coeficiente b_0, b_1, \dots , etc. de la ecuación [4].
BOO	factor de conversión para pasar las unidades de B a cm^3/mol .
T1, T2	temperaturas absolutas entre las que es válido el ajuste dado en [4].
N	número de puntos en los que es válido el ajuste dado en [4].
E1, E2	valores entre los que se encuentra el valor de ϵ/k buscado.
R1, R2	valores entre los que se encuentra el valor de R^* buscado. En el caso de que R2 sea cero, el programa calcula los parámetros del potencial 12-6 de Lennard-Jones.
ERRORE, ERRORR	errores absolutos con los que se quieren calcular ϵ/k y R^* , respectivamente.

Por lo que respecta a las salidas, antes de alcanzar la solución final, el programa imprime resultados de cálculos intermedios. Estos se dan en cinco columnas, que corresponden, respectivamente, a las magnitudes ϵ/k , R^* , S , f_3 y f_2 . Los valores de las columnas segunda y cuarta corresponden al valor de ϵ/k que figure inmediatamente debajo.

Para el caso de que $R2=0$, es decir cuando los parámetros que se calculan son los del potencial de Lennard-Jones, se imprimirán sólo dos columnas. La primera de ellas corresponde a

ϵ/k , en tanto que la segunda corresponderá a f_2 , única ecuación que debe resolverse en este caso.

RESULTADOS.

Se han determinado los parámetros de Kihara y Lennard-Jones de diversos fluoruros gaseosos. Como datos experimentales se han tomado los de la referencia (15). Asimismo, se comparan los parámetros de Lennard-Jones con los calculados en dicha referencia. Los resultados se dan en las tablas 3 y 4.

TABLA 3 - Parámetros de Kihara.

SUSTANCIA	R/A	$(\epsilon/k)/K$	$\sigma/\text{Å}$
UF ₆	1,769	614,7	3,297
MoF ₆	1,591	592,4	3,241
WF ₆	1,614	640,0	2,772

TABLA 4 - Parámetros de Lennard-Jones.

SUSTANCIA	Este trabajo		Referencia (15)	
	$(\epsilon/k)/K$	$\sigma/\text{Å}$	$(\epsilon/k)/K$	$\sigma/\text{Å}$
ClF ₃	148,1	9,060	160 (*)	5,07 (*)
UF ₆	454,9	5,150	430	5,24
MoF ₆	437,7	5,001	434	4,96
WF ₆	435,9	4,719	370	5,15

(*) Estos valores fueron calculados sin hacer uso de datos experimentales de B. En la referencia (15) se justifica esto aduciendo la existencia de una polimerización del ClF₃ en fase vapor. Al usar el segundo coeficiente del virial y los datos de viscosidad, para ajustar ϵ/k y σ , se obtuvieron en aquella referencia 510 K y 3,09 Å, respectivamente, para esos parámetros.

En este trabajo se ha empleado, únicamente, el segundo coeficiente del virial, como propiedad para el ajuste. Además de los parámetros incluidos en la tabla, se obtuvo otra solución [ϵ/k]=419K, σ =4,305Å] que corresponde, precisamente, a un máximo de Λ en lugar del mínimo buscado.

1. HIRSCHFELDER, J.O., CURTISS, C.F. y BIRD, R.B.; "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons. Nueva York (1954).
2. KIHARA, T.; J. Phys. Soc. (Japón), 6, 289 (1951); *ibid.* 8, 689 (1953); Rev. Mod. Phys., 25, 831 (1953); Adv. Chem. Phys., 5, 147 (1963).
3. KIHARA, T.; "Intermolecular Forces" (Physical Chemistry. Editado por Eyring, Henderson y Jost. Vol. 5). Academic Press, Nueva York (1970)
4. O'CONNELL, J.P. y PRAUSNITZ, J.M.; "Transport Properties of Gases", publicado en Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperature and Pressures. ASME, Nueva York (1965).
5. LEE, L.L. y HULBURT, J.; Chem. Phys., 58, 44 (1973).
6. NAGATA, I. y KOBAYASHI, R.; I & E.C. Fundamentals, 5, 344 (1966).
7. DIAZ PEÑA, M., LOMBARDEO, M., GONZALEZ UREÑA, A. y CRIADO SANCHO, M.; An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., 69, 831 (1973).
8. DIAZ PEÑA, M., LOMBARDEO, M. y GONZALEZ UREÑA, A.; An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., 69, 699 (1973).
9. DIAZ PEÑA, M., SOTOMAYOR, C.P. y RENUNCIO, J.A.R.; An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., 69, 273 (1973).
10. DIAZ PEÑA, M., RENUNCIO, J.A.R., CABELLO, A. y SOTOMAYOR, C.P.; An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., 69, 163 (1973).
11. SHERWOOD, A.L. y PRAUSNITZ, J.M.; J. Chem. Phys., 41, 429 (1964).

12. TEE, L.S., GOTOH, S. y STEWART, W.E.; Ind. Eng. Chem. Fundam., 5, 363 (1966).
13. APOSTOL, T.M.; "Análisis Matemático", Ed. Reverté, Barcelona (1960).
14. DIAZ PEÑA, M.; Comunicación privada.
15. MORIZOT, P.; "Etude de L'Ecuation D'Etat et Determination des Parametres Moleculaires de Quelques Gaz Fluores", Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (1973). (Rapport CEA-R-4380).