

Termodinámica de fluidos en campos externos

Jaime Jaramillo Gutiérrez (1), José Torres Arenas (2)

¹ [Licenciatura en Física, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jaramilloj2011@licifug.ugto.mx]

² [Departamento de Ingeniería Física, División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jtorres@fisica.ugto.mx]

Resumen

Se modeló un fluido de esferas duras cargadas que interactúan vía un potencial tipo Wolf o Yukawa inmerso en un potencial externo, el campo gravitacional terrestre (CGT). Se calcularon los perfiles de densidad utilizando dos aproximaciones, una local y otra no local para diferentes valores del parámetro de alcance del potencial. Los perfiles de ambos fluidos fueron comparados para valores equivalentes de los respectivos parámetros de los potenciales. Para bajas densidades los perfiles de ambos potenciales siguen un comportamiento similar. Un fenómeno interesante se observa para el potencial de Wolf conforme se va incrementando la densidad de bulto, los perfiles a diferentes alcances, invierten sus posiciones como función de la altura.

Abstract

We consider a charged hard sphere fluid interacting through a Wolf or Yukawa potential, the fluid is located in an external potential, the terrestrial gravitational field (CGT). Density profiles were calculated with two approaches, a local (LDA) and a non-local one (NLDA) for different values of the potential parameter. The density profiles were compared for equivalent values of the respective potential parameters. For low densities the density profiles associated to each potential have a similar behavior. An interesting phenomenon appears at higher densities for the Wolf potential, changing the strength of the potential, density profiles switch their behavior as a function of the height.

Palabras Clave

Fluidos inhomogéneos; potencial de Wolf; potencial de Yukawa.

INTRODUCCIÓN

Entendemos por un fluido a un conjunto de partículas que se mantienen unidas por fuerzas de cohesión débiles y las paredes de un recipiente en donde son contenidas, podemos ver que dentro de esta definición están incluidos los líquidos y gases. [1]

Estos fluidos poseen propiedades termodinámicas tales como presión, temperatura, densidad, entropía, etc. Para analizar las propiedades de un fluido podemos hacer ciertas suposiciones, por ejemplo, si suponemos que el fluido es un gas y está compuesto de partículas puntuales que no interactúan entre sí, entonces estaremos hablando de un gas ideal [2]. Si a este gas lo introducimos en un contenedor de altura z y suponemos que el campo gravitacional terrestre (CGT) actúa sobre él, podemos preguntarnos como sería su densidad en función de la altura de este recipiente. Para este caso es fácil obtener la función que modela este comportamiento a través de su ecuación de estado [3], a saber, dicha función está dada por:

$$\rho_{id}(z) = \rho_B \exp(-mgz/k_B T)$$

donde ρ_B es la densidad de bulto, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y g es la aceleración de la gravedad.

Es válido entonces preguntarnos cómo serán las funciones de densidad para fluidos con consideraciones distintas.

Consideremos un fluido modelado por esferas duras (en lugar de partículas puntuales) con diámetro σ interactuando electrostáticamente vía el potencial de Wolf [4] o el potencial de Yukawa [5].

Estos potenciales dependen de un parámetro de alcance α y λ , respectivamente, que modifica el alcance de interacción de estos. Su forma funcional se encuentra dada por:

$$\Phi_W = \frac{q^2 \operatorname{erfc}(\alpha r)}{r} - \frac{q^2 \operatorname{erfc}(R_c)}{R_c}$$

donde q es la carga, r es la distancia entre los centros de las partículas y R_c ($4\sigma/\alpha$) es el radio de corte, esto para el potencial de Wolf. Para el potencial de Yukawa tenemos,

$$\Phi_Y = -\epsilon \frac{\exp(-\lambda(\sigma-r))}{r/\sigma}$$

en el intervalo $r \geq \sigma$ e infinito cuando $r < \sigma$.

Así pues, tomemos un sistema de N partículas de dicho fluido dentro de una caja y bajo la influencia del CGT. Para conocer la termodinámica de nuestro sistema es necesario construir una ecuación de estado que lo modele.

En el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) [5] se busca expresar la energía libre de Helmholtz como una funcional de la densidad. El conocer dicha funcional equivale a resolver la termodinámica del sistema. [6]

La energía libre de Helmholtz puede escribirse en términos de la contribución del gas ideal y la de exceso como:

$$A[\rho(r)] = A_{id}[\rho(r)] + A_{ex}[\rho(r)]$$

Aproximación Local

Para una aproximación local es necesaria la energía libre de exceso $a_{ex}(\rho)$, que para estos dos potenciales está dada a segundo orden a segundo orden en teoría de perturbaciones por: [6]

$$a_{ex} = a^H + \beta a_1 + \beta^2 a_2$$

donde a^H es la contribución de esferas duras y $\beta = 1/k_B T$. Por lo tanto se expresa la función de densidad para una aproximación local como: [6]

$$\rho(z) = \rho_B \mu_{ex} - \beta \varphi_{ext} + \beta \left(a_{ex}[\rho(z)] + \rho(z) \frac{\partial a_{ex}[\rho(z)]}{\partial \rho(z)} \right)$$

donde μ_{ex} es el potencial químico de exceso y φ_{ext} es un potencial externo, en este caso el CGT. Para describir los estados termodinámicos se utilizan unidades reducidas definidas como $T^* = k_B T/\epsilon$, $\rho^* = N\sigma^3/V$ y $g^* = mg\sigma/\epsilon$.

Aproximación No Local

Ya que las funcionales construidas a través de una aproximación local no satisfacen el teorema de valor de contacto [7], que relaciona la presión sobre una superficie dura a la densidad de contacto del fluido en esa superficie.

Se analizó una funcional de la densidad construida bajo una aproximación no local dada por: [6]

$$\ln[\rho(z)] = \ln[\rho_B] + \rho_B \mu_{ex} - \beta \varphi_{ex} + \beta a_{ex} \left[\int K(z, z') \rho dz' \right] - \beta \rho(z) \frac{\partial a_{ex} [\int K(z, z') \rho dz']}{\partial \rho(z)}$$

Con

$$K(z, z') \sim \exp\left(-\frac{|z - z'|^2}{2(2\lambda s\sigma)}\right)$$

donde s es un parámetro introducido empíricamente que modifica la escala de longitud sobre la cual la interacción esta correlacionada. [6]

Deseamos observar el efecto de variar el alcance del potencial mientras mantenemos fija una densidad de bulto. Posteriormente compararemos los resultados obtenidos para los dos tipos de potenciales. Esta comparación se realizará usando alcances equivalentes para los dos potenciales. Una visualización de esta correspondencia se presenta en la *Imagen 1*. [6]

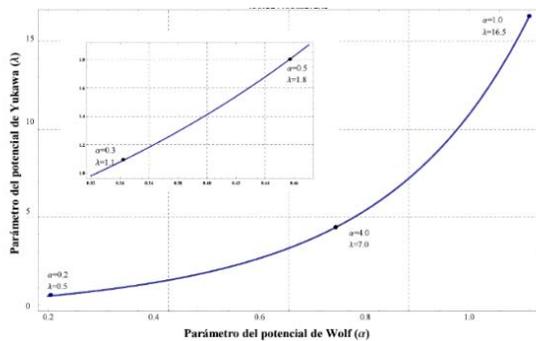


Imagen 1. Mapeo entre los parámetros de alcance del potencial Wolf y Yukawa.

Utilizando ambas funcionales se calcularon perfiles de densidad para ambos fluidos utilizando alcances $\alpha = 0.3$, $\alpha = 0.5$ y $\alpha = 0.7$ para un fluido tipo Wolf y para el fluido tipo Yukawa se usaron $\lambda = 1.3$, $\lambda = 1.8$ y $\lambda = 4.0$ con estados termodinámicos $T^* = 1.0$ y $\rho_B = 0.15$, $\rho_B = 0.25$ y $\rho_B = 0.35$.

Para la aproximación no local se utilizaron los mismos alcances y estados termodinámicos fijando un parámetro $s = 0.1$.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para resolver la funcional mediante la aproximación local se utilizó un método numérico para resolver la ecuación algebraica resultante, es decir, se encontraron numéricamente las raíces de una ecuación algebraica.

Para el caso no local se utilizó un método iterativo. Partiendo de un perfil inicial se calcula el siguiente. Se compara el nuevo perfil con el anterior y las iteraciones son detenidas cuando dicha diferencia es menor o igual que un límite establecido. Para ser más eficiente esta metodología iterativa se utilizó una función de mezcla para mejorar la convergencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aproximación Local

Podemos observar en las imágenes 2 y 3 que los perfiles de densidad para el fluido Wolf parecen cruzarse en un punto mientras la densidad de bulto aumenta. En la imagen 4 vemos perfiles de densidad para un fluido Yukawa. Podemos observar que para este fluido la aproximación local no es eficiente pues no se recupera la densidad de bulto en el caso $z = 0$.

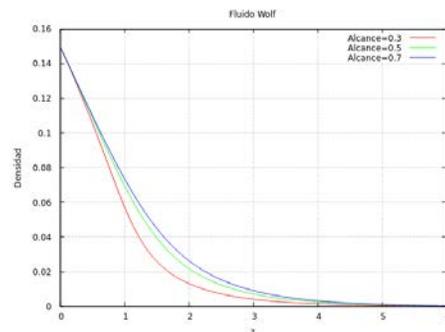


Imagen 2. Perfiles de densidad para un fluido Wolf con estados termodinámicos $T^*=1$ y $\rho_B=0.15$ para alcances $\alpha=0.3$, $\alpha=0.5$ y $\alpha=0.7$.

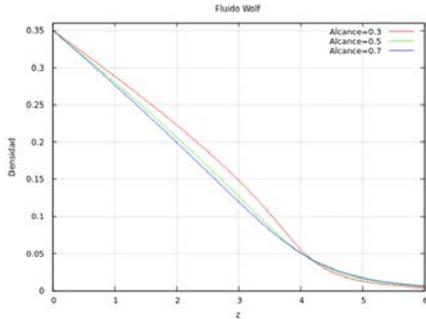


Imagen 3. Perfiles de densidad para un fluido Wolf con estados termodinámicos $T^*=1$ y $\rho_B=0.35$ para alcances $\alpha=0.3$, $\alpha=0.5$ y $\alpha=0.7$.

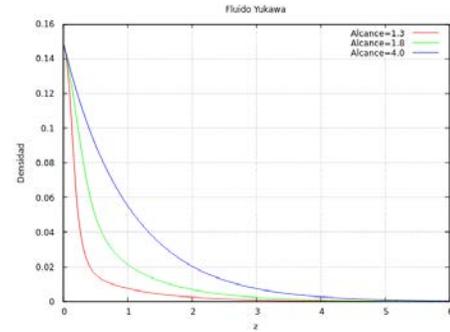


Imagen 5. Perfiles de densidad de un fluido tipo Yukawa con estados termodinámicos $T^*=1.0$ y $\rho_B=0.15$ para alcances $\lambda=1.3$, $\lambda=1.8$ y $\lambda=4.0$ y un $s=0.1$.

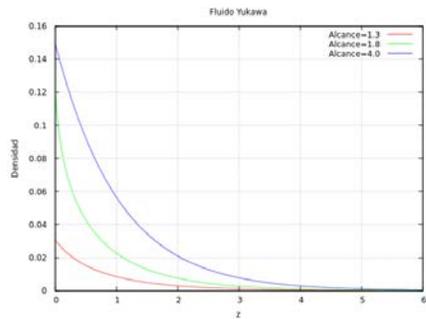


Imagen 4. Perfiles de densidad para un fluido Yukawa con estados termodinámicos $T^*=1.0$ y $\rho_B=0.15$ para alcances $\lambda=1.3$, $\lambda=1.8$ y $\lambda=4.0$.

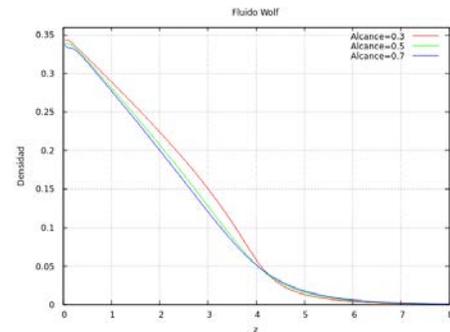


Imagen 6. Perfiles de densidad para un fluido Wolf con estados termodinámicos $T^*=1.0$ y $\rho_B=0.35$ para alcances $\alpha=0.3$, $\alpha=0.5$ y $\alpha=0.7$ y un $s=0.1$.

Aproximación No Local

Usando el método de aproximación no local se obtuvieron los perfiles de densidad para el fluido Yukawa que se muestran en las imágenes 5 y 6 en donde vemos que para esta aproximación ya se recupera la densidad de bulto y se puede apreciar que para este fluido los perfiles no tienden a cruzarse.

Dentro de esta aproximación también se obtuvieron perfiles de densidad para un fluido Wolf (Imagen 7) donde se observó nuevamente que el comportamiento de los perfiles suele cruzarse en un punto a una densidad de bulto dada para diferentes alcances.

El punto de intersección de los perfiles de densidad parece depender de la densidad de bulto y no del alcance ya que, para los tres alcances utilizados, estos se cortaban en el mismo punto.

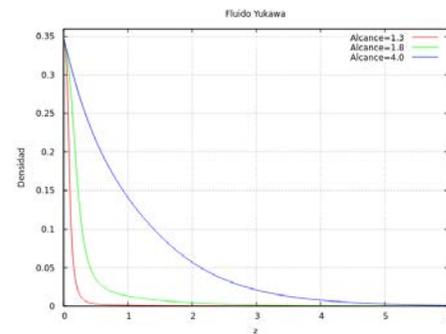


Imagen 7. Perfiles de densidad de un fluido tipo Yukawa con estados termodinámicos $T^*=1.0$ y $\rho_B=0.35$ para alcances $\lambda=1.3$, $\lambda=1.8$ y $\lambda=4.0$ y un $s=0.1$.

Haciendo variar la densidad de bulto $0.2 \leq \rho_B \leq 4.75$ se obtuvieron los puntos de cruce en los perfiles densidad del fluido Wolf, dichos datos parecen ajustarse a una recta (Imagen 8).

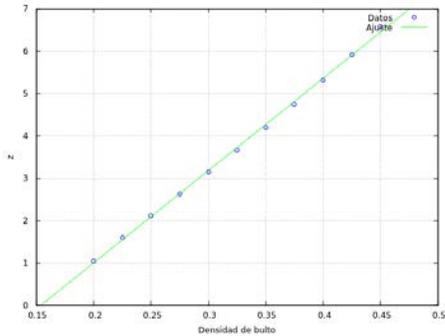


Imagen 8. Gráfica del punto de cruce de los perfiles del fluido Wolf, z como función de la densidad de bulto.

Para trabajos posteriores resultaría de interés hacer la comparación de perfiles usando potenciales distintos.

CONCLUSIONES

Al realizar la comparación de los perfiles de densidad de ambos fluidos se notó que tienen comportamientos muy diferentes cuando la densidad de bulto crece, esto resulta de interés ya que ambos potenciales tienen características similares y lo que se esperaría es que sus perfiles su comportaran de una forma parecida.

Discernir las razones por las cuales estas discrepancias se presentan es motivo de un trabajo futuro.

AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento al Dr. José Torres que me dio la oportunidad de tener esta experiencia que ha resultado muy provechosa para mí, también quisiera agradecer a la MF. Xareni Sánchez por su gran ayuda en el entendimiento y elaboración de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Resnick, R, Halliday, D & Krane, K. (2009) Estática de fluidos (4ª ed) Física (pp. 331-332) México: Grupo Editorial Pátria.
- [2] Resnick, R, Halliday, D & Krane, K. (2009) Temperatura (4a Ed) Física (pp. 487-488) México: Grupo Editorial Pátria.

[3] García-Colín, L. (2005) Ecuación de estado (4ª ed) Introducción a la termodinámica clásica (pp 32-38) México: Editorial Trillas.

[4] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillipot y J. Eggebrech, J. Chem. Phys. 110, 8254 (1999).

[5] Torres-Arenas, José, Avendaño, Carlos, Morales-Anda, Libertad, Gil-Villegas, Alejandro. Properties of a hard-core Yukawa fluid in a uniform gravitational field obtained by a hybrid DFT-Monte Carlo method. 2015.

[6] Sánchez, X. Termodinámica de un fluido cargado con interacciones tipo Wolf: homogéneo y no homogéneo [Tesis] León: Universidad de Guanajuato, División de ciencias e ingenierías; 2014.

[7] Edited by Douglas Henderson. Fundamentals of Inhomogenous fluids. 1992. United States of America. CIP