**MECANICA ESTADISTICA DE MOLECULAS NO ESFERICAS Y
SU APLICACION EN TERMODINAMICA ESTADISTICA**

ALFREDO VASQUEZ SALAS
Master of Science (U. of Del.)
Universidad del Norte
Antofagasta

---

1. INTRODUCCION

Las propiedades termodinámicas de sistemas moleculares tienen importancia en las aplicaciones ingenieriles, especialmente en el cálculo de capacidades y tamaños de equipos de plantas químicas. Por ello se han dedicado esfuerzos en estudiar modelos teóricos que representen el comportamiento real de los fluidos para deducir dichas propiedades. A partir de la teoría de la Mecánica Estadística y de la teoría de Perturbación, se ha desarrollado un método que permite calcular las propiedades de un sistema molecular, donde las interacciones con un potencial que llamaremos potencial real. Para ello es

necesario tomar como referencia un potencial teórico conocido, y a partir de él emplear desarrollos en serie para obtenerlo. El interés de los investigadores es encontrar un mejor formalismo para representar el potencial real que permita una aproximación de cálculo de las propiedades de los fluidos de moléculas no esféricas.

Las diversas aplicaciones de la teoría de perturbación se basan, para el cálculo de las propiedades de un sistema, en un potencial de referencia de tipo esférico, es decir, se considera que la energía de interacción entre un par de moléculas depende solamente de la separación de sus centros y es independiente de las orientaciones de ella, otros trabajos posteriores incluyen en la energía de interacción, la dependencia angular de las moléculas: por ejemplo, el potencial de Stockmayer para moléculas dipolares y el potencial de Kihara para sistemas no-polares no-esféricos. Sin embargo, su aplicación se ve limitada cuando la parte del potencial dependiente del ángulo tiene un valor pequeño con respecto al producto de la constante de Boltzman y la temperatura absoluta, KT , porque se produce una rápida convergencia de las expansiones de perturbación.

Una aproximación del potencia U , estudiada por W.A.Steel (1) para un sistema de moléculas no esféricas, se hace a partir de la mecánica estadística, y es aplicable a fluidos de moléculas de forma y densidad arbitraria. Este se obtiene cuando se agrega los siguientes supuestos a los de los fluí-

dos monoatómicos:

1) La energía de interacción molecular total del fluido es la suma de las energías potenciales tomadas por pares de moléculas del fluido.

2) Las contribuciones de los grados internos de libertad a las propiedades termodinámicas del fluido son completamente separables de aquellos que se deben a las interacciones moleculares.

3) Las moléculas pueden ser tratadas como cuerpos rígidos, al formular el potencial por pares como función de la posición.

4) Las propiedades del fluido pueden ser calculadas por medio de la mecánica clásica.

A continuación, se expone en breve, los fundamentos y elementos que se emplean en la construcción del modelo que permite calcular las propiedades de los fluidos clásicos para moléculas no esféricas usando los conceptos derivados de la extensión de los supuestos sobre moléculas esféricas y de la mecánica clásica.

2. TEORIA

La posición de cualquier cuerpo rígido queda determinada cuando se especifica el vector de posición de un solo punto del cuerpo y los tres ángulos eulerianos de orientación, es decir, para un par de moléculas lineales i, j los

vectores de posición r_i y r_j y los ángulos eulerianos orientadores a_i, b_i, c_i y a_j, b_j, c_j . Luego la posición de cada molécula queda definida por seis coordenadas que se designan:

$$\begin{aligned} R_i &= (x_i, y_i, z_i, a_i, b_i, c_i) = (r_i, W_i) \\ R_j &= (x_j, y_j, z_j, a_j, b_j, c_j) = (r_j, W_j) \end{aligned} \quad (2.1)$$

donde W_i y W_j son los conjuntos de los ángulos eulerianos de las moléculas i y j respectivamente. Si se considera un volumen V de un fluido con N moléculas que están en equilibrio entonces la estructura de estas N moléculas puede ser descrito por una función de distribución molecular que define la probabilidad de ocurrencia de las configuraciones posibles de estas N moléculas en el volumen V . La función de densidad asociada es de la forma:

$$f(R_1, R_2, \dots, R_N) = f(R^N), \quad (2.2.)$$

con R^N , perteneciente a W^N , siendo W^N el espacio muestral.

Al considerar una configuración en la cual su energía potencial total está compuesta por suma de las interacciones por pares, la propiedad promedio $\langle X \rangle$, de una propiedad configuracional microscópica $X(R_i, R_j)$ se expresa por:

$$\langle X \rangle = \int \dots \int X(R_i, R_j) f(R_i, R_j) dR_i dR_j \quad (2.3)$$

donde $f(\dots)d(\dots)$ es la probabilidad de que el par de moléculas estará en las posiciones r_i y $r_i + dr_i, r_j$ y $r_j + dr_j$ con las orientaciones entre W_i y $W_i + dW_i, W_j$ y $W_j + dW_j$ (donde $W_i + dW_i =$

$(a_i + da_i, b_i + db_i, c_i + dc_i)$). La distribución marginal por pares de moléculas $f(R_i, R_j)$ viene dada por:

$$f(R_1, R_2) = \frac{N(N-1) \int \dots \int \exp(-U(R^N)/kT) dR_3 dR_4 \dots dR_N}{\int \dots \int \exp(-U(R^N)) dR_1 dR_2 \dots dR_N} \quad (2.4.)$$

donde:

$$U(R^N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} U(R_i, R_j)$$

es la energía potencial del fluido para un sistema de N moléculas en un volumen V y a una temperatura T , y $u(R_i, R_j)$ es la energía de interacción del par de moléculas i, j . La expresión del denominador de la distribución marginal:

$$Z(N) = \int \dots \int \exp(-U(R^N)/kT) dR_1 dR_2 \dots dR_N \quad (2.5)$$

se le llama integral de configuración.

Al elegir el sistema de coordenadas ajustado a la unión de dos momentos angulares, la dependencia se reduce de 12 a 6 variables para las funciones moleculares de R_i, R_j . No obstante, para sistemas complejos de moléculas de forma arbitraria, los términos $u(R_i, R_j)$ y la función $f(R_i, R_j)$ serán de extrema complejidad en términos de ángulos y distancia. Estas dificultades se superan al usar expansiones de todas las funciones definidas en el espacio de configuraciones de las moléculas, tomadas por pares, como series del conjunto completo de polinomios ortonormales que generan el espacio de los ángulos eulerianos de las moléculas. En este

caso, los coeficientes de tales series eran funciones de la separación intermolecular solamente. Luego, una función arbitraria $X(R_1, R_2)$ se escribe:

$$X(R_1, R_2) = \sum_{N_1, N_2} 8(\Pi)^2 \cdot X_{N_1, N_2}(r_{12}) \cdot D_{N_1}(w_1^{12}) \cdot D_{N_2}(w_2^{12}) \quad (2.6)$$

donde:

$$\begin{aligned} X_{N_1, N_2}(r_{12}) &= X_{k_1, k_2, k_3}(r_{12}) = \\ &= (1/(8\Pi^2)) \iiint \dots \iiint X(R_1, R_2) D'_{N_1}(w_1^{12}) \times D'_{N_2}(w_2^{12}) dw_1 dw_2 \end{aligned}$$

donde el factor $8\Pi^2$ permite hacer $X(R_1, R_2) = X_{0,0}(r_{12})$ cuando $X(R_1, R_2)$ es independiente del ángulo. Las funciones ortonormales $D_N(W)$ son de la forma:

$$D_N(W) = D_{K,M}^J(a,b,c) = (1/(2J)) * d_{K,M}^J(b) \cdot \exp[-i(Ka+Mc)], \quad (2.7)$$

donde $|K|, |M| \leq J, J \geq 0$.

La expresión del lado derecho representa, de acuerdo a la convención de Wigner la representación matricial del operador de la rotación R que depende de a y c . El valor J corresponde al autovalor del cuadrado del momento angular $\mathbf{J}$ ($\mathbf{J}^2$) que es $J(J+1)$. Sabemos que el momento $\mathbf{J}$ es invariante para $R\mathbf{J}^2$ y $(\mathbf{J}^2)R$, lo que indica que el momento angular total no depende de una dirección cualquiera, o de un sistema particular de coordenadas. En general, la rotación R no diagonaliza la componente $\mathbf{J}_z$ del momento angular y es una superposición de autofunciones $\mathbf{Y}_{JK}$ con distintos números cuánticos K pero con el mismo momento angular $\mathbf{J}$. El valor M es el autovalor de una componente del momento angular y el término (d_{KM}^J) corresponde a:

$$d_{K,M}^J(b) = \frac{(J+K)! (J-K)! (J+M)! (J-M)! (J+1/2)!}{(J!)^2} \left(\cot g(b/2) \right)^{(K-M)}.$$

$$(\cos(b/2))^{2J} \sum_{s=0}^J \frac{(-1)^{(K-M+s)} (\cot g(b/2))^{2s}}{(J+M-s)! s! (K-m+s)!}$$

El superíndice empleado en w^{12} indica que el origen del sistema de los ángulos eulerianos se fijó respecto al vector r_{12} . Específicamente, el eje Z del sistema de coordenadas

de la molécula se toma paralelo al vector r_{12} . El número j es un entero tal que los factoriales de la expresión d (b) son todos mayores o iguales a 0.

El complejo conjugado $D_n^*(W)$ viene dado por:

$$D_{K,M}^J = (-1)^{(K-M)} \cdot D_{K,M}^J$$

y la ortogonalidad por:

$$\int D_{K,M}^J(W) \cdot D_{K',M'}^J(W) = (-1)^{(K-M)} \cdot \rho_{J,J'} \rho_{K,-K'} \rho_{M,-M'}$$

$$\rho_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

Una representación exacta de la propiedad $X(R_1, R_2)$ requiere de infinitos términos de la serie; sin embargo, en muchas aplicaciones la representación aproximada de dicha propiedad por un número finito de términos será suficiente.

El formalismo desarrollado para calcular las propiedades de los fluidos densos de moléculas no esféricas presenta ecuaciones que relacionan la función de densidad de probabilidad $f(R_1, R_2)$ con la función de energía potencial $u(R_1, R_2)$. Además, si las moléculas poseen ciertos elementos de simetría entonces ciertos elementos D_N aparecerán en la representación de una propiedad $X(R_1, R_2)$; los

D_N se pueden calcular con ayuda de un grupo de argumentos teóricos referidos al problema en cuestión.

2. PROMEDIOS.

En la obtención de propiedades promedios observables se necesitan las expresiones explícitas de la energía potencial $u(R_1, R_2)$ y de la función de densidad normalizada $g(R_1, R_2)$ expresadas:

$$u(R_1, R_2) = \sum_{N_1, N_2} 8\pi U_{N_1, N_2}(r_{12}) \cdot D_{N_1}^{12}(w_1^{12}) \cdot D_{N_2}^{12}(w_2^{12}) \quad (2.9)$$

$$g(R_1, R_2) = \frac{64 \pi^4 \cdot f(R_1, R_2) / \rho^2}{\sum_{N_1, N_2} 8\pi^2 \cdot g_{N_1, N_2}(r_{12}) \cdot D_{N_1}^{12}(w_1^{12}) \cdot D_{N_2}^{12}(w_2^{12})} \quad (2.10)$$

donde ρ = densidad del fluido.

Las definiciones anteriores tienen las ventajas:

a) Cuando el sistema de moléculas es de simetría esférica

$$g(R_1, R_2) = g_{0,0}(r_{12})$$

$$u(R_1, R_2) = u_{0,0}(r_{12})$$

b) Si el gas es ideal

$$g(R_1, R_2) = 1$$

Sabemos que la energía media de un fluido viene dada por:

$$E = E_{\text{cinética}} + E_{\text{potencial}}$$

$$E = E_{\text{cinética}} + \frac{\rho^2}{128 \pi^4} \iint u(R_1, R_2) G(R_1, R_2) dR_1 dR_2 \quad (2.11)$$

la presión p:

$$p = R^T \cdot d(\ln Z_N) dv_{N,T} = kT \cdot (d(\ln Z_N) / dv_{N,T}) =$$

$$= \rho \cdot kT - (\rho^2 / (384 \pi^4 \cdot v)).$$

$$\iint (du(R_1, R_2) / dr_{12}) \cdot g(R_1, R_2) r_{12} \cdot dR_1 dR_2 \quad (2.12)$$

y el coeficiente de compresibilidad isoterma K:

$$K = \frac{1}{kT} \cdot (1/\rho_0 + (1/(64 \pi^2 v)) \iint |g(R_1, R_2) - 1| dR_1 dR_2 \quad (2.13)$$

Las propiedades de ortogonalidad de los D_N reducen las expresiones anteriores a:

$$E = E_{\text{cinética}} +$$

$$(1/2) \cdot N \cdot \rho \cdot \sum_{N_1, N_2} (-1)^{(K_1 + K_2 - M_1 - M_2)} \int u_{N_1, N_2}(r) \cdot g_{N_1, N_2}(r) \cdot 4r^2 dr$$

$$p = \rho \cdot kT - (1/6) \rho^2 \sum_{N_1, N_2} (-j)^{(K_1 + K_2 - M_1 - M_2)} \quad (2.14)$$

$$\cdot \int \left(\frac{d u_{N_1, N_2}}{dr} \right) \cdot G_{N_1, N_2}'(r) \cdot 4r^2 dr \quad (2.15)$$

$$K = (1/(kT)) \left[1/\rho + \int (g_{0,0}(r) - 1) \cdot 4\pi r^2 dr \right] \quad (2.16)$$

donde

$N'_i = \{J_i, -K_i, -M_i\}$, $i=1,2$; y $g_{0,0}(r)$ denota el primer término en la serie de $g(R_1, R_2)$.

La complejidad de estos últimos cálculos y la dificultad que presentan es comparable al caso de suponer simetría esférica.

FUNCION DE CORRELACION POR PARES: La definición dada anteriormente.

$$g_{N_1, N_2}(r_{12}) = (1/(8\pi^2)) \iint g(R_1, R_2) D_{N_1}^{12}(W_1) D_{N_2}^{12}(W_2) dW_1 dW_2$$

donde

$$\begin{aligned} g(R_1, R_2) &= (N(N-1)/Z_N) \int \exp(-U(R^N)/RT) dR_3 dR_4 \dots dR_N \\ &= \sum_{N_1, N_2} 8\pi^2 \cdot g_{N_1, N_2}(r_{12}) D_{N_1}^{12}(W_1) D_{N_2}^{12}(W_2). \end{aligned}$$

Esta función tiene la mayoría de las propiedades del caso simétrico y, en particular:

$$\text{Límite } g(R_1, R_2) = 1$$

$$r_{12} \rightarrow \infty$$

$$g(R_1, R_2) \rightarrow 0, \quad r_{12} < s$$

donde s caracteriza el rango de la parte repulsiva de la

función del potencial.

Las propiedades asintóticas se obtienen a partir del hecho que $D_0(W) = \sqrt{1/8\pi}$ y que este es ortogonal con todos los $D_N(W)$ dando como resultado:

$$\text{Límite } g_{0,0}(r) = 1$$

$$r \rightarrow \infty g_{N_1, N_2}(r) \begin{cases} = 0, & N_1, N_2 \text{ distintos de cero.} \\ \rightarrow 0, & \text{si } r < s \text{ para todo } N_1, N_2 \end{cases} \quad V$$

El comportamiento asintótico de $g(R_1, R_2)$ en las proximidades de una densidad cero es similar al caso de simetría esférica, obteniéndose en límite:

$$\text{Límite } g(R_1, R_2) = \exp(-u(R_1, R_2)/kT)$$

La presencia de $u(R_1, R_2)$ en esta última fórmula significa que la ortonormalidad de los $D_N(W)$ no simplifica las expresiones de $g_{N_1, N_2}(W)$ como funciones de $u(R_1, R_2)$ en densidades cercanas a cero.

La forma más simple relacionada con $u(r)$ es el potencial de la fuerza media $T_2(R_1, R_2)$. Esta función está definida por:

$$T_2(R_1, R_2) = -kT \ln g(R_1, R_2)$$

y en términos de los $D_N(W)$:

$$T_2(R_1, R_2) = \sum_{N_1, N_2} 8\pi \cdot T_{N_1, N_2}(r_{12}) D_{N_1}^{12}(W) D_{N_2}^{12}(W)$$

Los valores de $g_{N_1, N_2}(r)$ y $t_{N_1, N_2}(r)$ se relacionan por medio de la siguiente expresión:

$$g(r) = (1/8\pi^2) \iint \exp \left[-\sum \pi^2 t_{N_1, N_2}(r) D_{N_1}^{12}(w_1) D_{N_2}^{12}(w_2) / (kT) \right] \cdot \\ D_{N_1}^{12}(w_1) \cdot D_{N_2}^{12}(w_2) dw_1 dw_2$$

que también cumple con:

$$\text{Límite : } t_{N_1, N_2}(r) = u_{N_1, N_2}(r) \\ t_0 \rightarrow \infty$$

Las ecuaciones integrales para los valores de $u_{N_1, N_2}(r)$, en el caso de densidades finitas, se pueden obtener a través de una generalización de los tratamientos del mismo problema en simetría esférica.

PROPIEDADES DE LA SIMETRÍA.

Las expresiones de $u(R_1, R_2)$ y $g(R_1, R_2)$ son series de infinitos términos, pero en muchas situaciones, podrá usarse en la representación confiable de las propiedades de un sistema un número finito de ellos. Por ejemplo, al hacer una elección apropiada de ejes de coordenadas, algunas propiedades de pares de moléculas permanecerán invariantes; por ejemplo, si el eje Z se hace coincidir con el vector r_{12} que indica dirección y distancia entre dos molé-

culas lineales, hará que cualquier propiedad molecular $X(R_1, R_2)$ sea invariante para las rotaciones alrededor de dicho eje. Como las rotaciones corresponden a cambios en los ángulos eulerianos c_1 y c_2 se concluirá que en la representación de $X(R_1, R_2)$ se necesitan aquellos D_N independientes de c . Los coeficientes D_N que satisfacen este argumento tienen el valor $M = 0$, conformando el conjunto completo de los armónicos esféricos.

Se ha desarrollado un formalismo para generar $X(R_1, R_2)$ que sea invariante bajo las operaciones simétricas para pares de moléculas, que permitir escribirlas como una suma de términos seleccionados de la serie original. Su fundamento está basado en las propiedades de grupos de operadores tales que la invarianza puede ser expresada por una ecuación de valor propio:

$$O_{(s)}^{(j)} * f_{(s)}^{(j)} = x_{(s)}^{(j)} f_{(s)}^{(j)}$$

donde $O_{(s)}^{(j)}$ pertenece al grupo, $f_{(s)}^{(j)}$ es la j -ésima función propia de $O_{(s)}^{(j)}$ y $x_{(s)}^{(j)}$ es el j -ésimo valor propio. Las soluciones de esta última ecuación permiten, después de un cierto desarrollo, establecer que una propiedad $X(R_1, R_2)$ que es invariante bajo todas las operaciones de simetría se puede expresar de la forma:

$$X(R_1, R_2) = \sum_{\text{Dom}} 8\pi^2 x_{K_1, M_1, -K_1, M_2}^{J_1, J_2}(r_{12})^* D_{K_1, M_1}^{J_1}(w_1^{12}) \cdot D_{-K_1, M_2}^{J_2}(w_2^{12})$$

donde los coeficientes satisfacen la relación:

$$x_{K_1, M_1, -K_1, M_2}^{J_1, J_2}(r_{12}) = (-1)^{J_1+J_2} x_{-K_1, M_2, K_1, M_1}^{J_2, J_1}(r_{12})$$

de esta manera se demuestra que el conjunto de índices permisibles para los coeficientes de $X(R_1, R_2)$ son:

$$|K_1, M_1, J_1; K_2, M_2, J_2| = \begin{vmatrix} 0, 0, 0; 0, 0, 0 \\ 0, 0, 1; 0, 0, 0 \\ 0, 0, 2; 0, 0, 2 \\ 0, 0, 1; 0, 0, 1 \\ 0, 0, 2; 0, 0, 2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 1, 0, 1; -1, 0, 1 \\ 1, 0, 2; -1, 0, 1 \\ 1, 0, 2; -1, 0, 2 \\ 2, 0, 2; -2, 0, 2 \\ 0, 0, 1; 0, 0, 2 \end{vmatrix}$$

más términos con $j > 2$.

Estos términos son idénticos a los que se encuentran para un grupo puntual $C_{\infty v}$ (grupo puntual con infinitos ejes verticales), y solamente se refleja la diferencia entre C_{3v} (grupo puntual con eje vertical de rotación Z) y $C_{\infty v}$ cuando se incluyen términos con $J \geq 3$.

COMENTARIOS FINALES

El estudio de sistemas de partículas de forma arbitraria es más complejo que el de los sistemas esféricamente simétricos. Debido a la magnitud del problema, lo expuesto en los párrafos anteriores, sugiere que al hacer un uso consistente de las expansiones en un conjunto completo de funciones ortonormales, el problema pueden reducirse

a dimensiones razonables. Además se producen mayores simplificaciones introduciendo propiedades de simetría.

La utilidad física y matemática de expandir las propiedades microscópicas en funciones ortonormales es que se obtienen ecuaciones para el conjunto de propiedades promedios y se les separa en las distintas contribuciones, aquellas que provienen de la parte simétrica de las moléculas (términos con subíndices 0,0) y las provenientes de las partes angulares. Por ejemplo, la compresibilidad isothermal depende solamente de la parte de simetría esférica de $g(R_1, R_2)$. También se puede demostrar que el segundo coeficiente virial $B(T)$ también exhibe el mismo comportamiento, ya que

$$\begin{aligned}
 B(T) &= \lim_{\rho \rightarrow 0} - (32\pi^4/V) \int (g(R_1, R_2) - 1) dR_1, dR_2, \\
 &= \lim_{\rho \rightarrow 0} (-2) \int (g_{0,0}(r_{12}) - 1) * (r_{12})^2 dr_{12}
 \end{aligned}$$

(debe señalarse que el cálculo de los términos $g(r_{12})$ tienen en forma explícita una dependencia de los términos no esféricos. Otra cantidad importante en termodinámica es la energía libre de Helmotz por molécula de fluido. Se ha demostrado que:

$$\bar{A} - \bar{A} = \bar{A} - \bar{A}^0 + \dots$$

$$(-1)^{(K_1+K_2-M_1-M_2)} \iint u(r_{12}) g(r_{12}, e_1) \cdot 4 \pi r_{12}^2 \cdot dr_{12} \cdot de_1,$$

para N, V, T fijos) donde $\bar{A}_0$ es la energía molecular libre de un fluido que se considera compuesto de moléculas de simetría esférica con potencial $M_{0,0}(r_{12})$. $\bar{A}^0$ y $\bar{A}^0$ representan las energías libres de gases ideales con $\rho = 1$. La expresión de $g(r_{12}, e_1)$ es posible obtenerla de expresiones más generales de este término no planteadas en este texto.

Parece razonable pensar la representación, un sistema molecular real, con precisión aceptable, al tomar un número relativamente pequeño en la expansión de $u(R_1, R_2)$ ya que el número usado en la expansión de $g(R_1, R_2)$ es menor o igual que los de u .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- T.H. HILL, "STATISTICAL MECHANICS" (MC GRAW HILL, N.Y. 1956).
- 2.- M.E. ROSE, "ELEMENTARY THEORY DE ANGULAR MOMENTUM (JOHN WILEY N.Y. 1957).
- 3.-W .A. STELL, "J. CHEM.PHYS 38,2404 (1963); J.CHEM PHYS 39,3197 (1963).
- 4.- E.W IGNER, GROUP THEORY (ACADEMIC PRESS INC. N.Y. 1959).