

COEFICIENTES DEL VIRIAL Y DIVERGENCIA EN LA PRESIÓN PARA UN FLUIDO DE ESFERAS DURAS

M. Á. G. MAESTRE*, A. SANTOS*,
M. ROBLES**, M. LÓPEZ DE HARO**

**Departamento de Física, Universidad de Extremadura,
Badajoz 06071, España*

***Centro de Investigación en Energía, UNAM,
Temixco, Mor., 62580, México*
malopez@servidor.unam.mx

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo del virial de la ecuación de estado de un fluido es (generalmente) una expansión del factor de compresibilidad Z en una serie de potencias de la densidad numérica ρ de la forma

$$Z(\rho, T) = 1 + \sum_{j=2}^{\infty} B_j(T) \rho^{j-1}, \quad (1)$$

donde B_j son los coeficientes del virial y $Z = p / \rho k_B T$, siendo p la presión del fluido, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta del fluido. Esta expansión fue introducida originalmente por Thiesen [1] en 1895 como una aproximación a la ecuación de estado de fluidos a

bajas densidades. Poco después y, aparentemente de forma independiente, Kamerlingh Onnes [2] la usó para representar matemáticamente datos experimentales. De hecho fue Kamerlingh Onnes quien llamó *coeficientes del virial* a los coeficientes de esta expansión. Es interesante hacer notar que muchos años más tarde se mostró que la serie del virial surge de manera natural en deducciones rigurosas dentro de la mecánica estadística [3] y que los coeficientes del virial, que en general son funciones de la temperatura, están relacionados con las interacciones moleculares. Por otra parte, otra de sus grandes virtudes es que, a partir de la mecánica estadística, la serie del virial es la única ecuación de estado *formalmente* exacta para sistemas de dimensión superior a 1.

En el caso de fluidos con núcleo duro como el fluido de esferas duras [4] (que es el que nos ocupa en este trabajo) los coeficientes del virial *no* dependen de la temperatura. En particular, el valor del segundo coeficiente del virial de un fluido de esferas duras de diámetro σ está dado por $B_2 = 2\pi\sigma^3/3$, un resultado que dedujo van der Waals [5]. Existen también expresiones analíticas para B_3 y B_4 [6]-[9], pero los coeficientes de orden superior deben ser obtenidos numéricamente y como su cálculo es complicado, solamente se han reportado valores hasta el décimo coeficiente del virial (véase la referencia [10], que contiene los últimos cálculos reportados y una bibliografía amplia y comentada del trabajo previo).

La serie del virial del fluido de esferas duras se expresa frecuentemente en términos de la fracción de empaquetamiento η definida como $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$, de forma que el factor de compresibilidad está dado por

$$Z(\eta) = 1 + \sum_{j=2}^{\infty} b_j \eta^{j-1}, \quad (2)$$

donde los coeficientes del virial reducidos b_j son números puros dados por $b_j = B_j / (\pi\sigma^3/6)^{j-1}$. En la tabla 1 se proporcionan los valores conocidos de los coeficientes del virial reducidos del fluido de esferas duras [10].

Tabla 1
VALORES CONOCIDOS DE LOS COEFICIENTES DEL VIRIAL
REDUCIDOS DEL FLUIDO DE ESFERAS DURAS [10]

j	b_j
2	4
3	10
4	18.36476838 ...
5	28.22451 (26)
6	39.81515 (93)
7	53.3444 (37)
8	68.538 (18)
9	85.813 (85)
10	105.78 (39)

Hay varias controversias relacionadas con la serie del virial del fluido de esferas duras. Para empezar, aunque se conociera un número mayor de coeficientes del virial reducidos, las series truncadas para el factor de compresibilidad no deberían ser útiles más allá de la fracción de empaquetamiento η_{conv} , correspondiente al radio de convergencia de la serie completa, el cual está determinado por el módulo de la singularidad de $Z(\eta)$ más cercana al origen en el plano complejo. El valor de η_{conv} no se conoce, aunque existen cotas inferiores [11][12] y hay indicios de que proviene de una singularidad localizada sobre el eje real negativo [10][13]. De hecho, una de las

motivaciones para el cálculo de coeficientes del virial de mayor orden es precisamente la de determinar el valor de η_{conv} y la naturaleza de la singularidad que lo origina. Por otra parte, debe señalarse que, a pesar de que la serie divergiera para $\eta > \eta_{\text{conv}}$, puesto que la singularidad correspondiente a η_{conv} parece localizarse fuera del eje real positivo, es de esperarse que el factor de compresibilidad esté bien definido, al menos en un pequeño intervalo, para $\eta > \eta_{\text{conv}}$.

Otro aspecto controvertido de la serie del virial es que aún se ignora si la serie es alternante o no. Hasta ahora todos los coeficientes del virial conocidos son positivos, pero existe evidencia proveniente de fluidos de hiperesferas en dimensiones mayores a tres que indica que esta característica puede no mantenerse para coeficientes de orden mayor. Adicionalmente, el análisis de las ecuaciones de estado aproximadas que se pueden deducir del conocimiento limitado de algunos coeficientes del virial usando métodos de aceleración de series, como los aproximantes de Padé o de Levin, muestra que la transición fluido-sólido, observada en resultados de simulación por computadora, no aparece como una singularidad en las mencionadas ecuaciones de estado.

Como el factor de compresibilidad del sistema de esferas duras, tanto en la región fluida estable como en la región fluida metaestable, es una función monótona creciente de la fracción de empaquetamiento, es razonable plantearse la cuestión de para qué fracción de empaquetamiento η_{∞} diverge la prolongación analítica del factor de compresibilidad. Esto es, se desea determinar el valor de η_{∞} , tal que

$$\lim_{\eta \rightarrow \eta_{\infty}} Z(\eta) = \infty. \quad (3)$$

Claramente, η_∞ no puede ser mayor que la fracción de empaquetamiento máxima η_{\max} que es geoméricamente posible (el llamado problema de Kepler). En este caso, $\eta_{\max} = \pi\sqrt{2}/6 \cong 0.7405$. Así pues, η_∞ debe ser tal que

$$\eta_{\text{conv}} \leq \eta_\infty \leq \eta_{\max}. \quad (4)$$

Hace un poco más de diez años, al estudiar las singularidades de los aproximantes de Padé obtenidos de las series del virial truncadas para fluidos de discos y esferas duras, Sanchez [14] llegó a la conclusión de que dichas singularidades tenían que ver con el empaquetamiento máximo cristalino en estos sistemas. Varios autores más [15]-[29] también han conjeturado que

$$\eta_\infty = \eta_{\max}. \quad (5)$$

Es interesante notar que esta conjetura fue ya sugerida por Korteweg [30] y el propio Boltzmann [31] a finales del siglo XIX.

Sin embargo, la conjetura (5) también ha sido objeto de críticas [32] y algunos autores [33]-[37] han sugerido que $\eta_\infty = \eta_{\text{rcp}}$, siendo η_{rcp} la fracción de empaquetamiento máximo aleatorio (aproximadamente igual a 0.64 para esferas duras [38]).

En su estudio original [14], Sanchez usó el análisis de los aproximantes de Padé que se podían obtener con los coeficientes del virial conocidos entonces (los ocho primeros reportados en el trabajo de Janse van Rensburg [39]). En fecha reciente, Sanchez y Lee [40] mostraron que, al usar el noveno y décimo coeficientes que aparecen en la tabla 1, los aproximantes de Padé adicionales permanecían finitos para $\eta = \eta_{\max}$, es decir, $\eta_\infty \neq \eta_{\max}$. No obstante, usando esos mismos coeficientes, construyeron

una ecuación de estado aproximada que tiene una divergencia en $\eta = \eta_{\max}$. Siendo éste el caso, vale la pena investigar si, utilizando la información disponible relativa a los coeficientes del virial, es posible llegar a conclusiones más firmes. De manera general, podría plantearse el problema de cómo tener un método sistemático para mejorar el cálculo de η_{∞} cuando se conozcan más coeficientes del virial del sistema. En este trabajo pretendemos dar una respuesta, aunque sea parcial, a las preguntas que hemos planteado. Un estudio más completo y detallado se presenta en la referencia [41].

El trabajo está organizado de la manera siguiente. En la siguiente sección, llevamos a cabo el análisis de las singularidades de los factores de compresibilidad del fluido de esferas duras que se obtienen de los aproximantes de Padé construidos con los coeficientes del virial conocidos. En la tercera sección, introducimos las representaciones inversas de las series del virial y su conexión con el cálculo de η_{∞} . Los resultados del uso de las representaciones inversas se presentan en la cuarta sección y el trabajo se cierra con algunas conclusiones y comentarios finales.

2. APROXIMANTES DE PADÉ DIRECTOS

En general, la idea de los aproximantes de Padé es sustituir una serie dada

$$S(z) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j z^j \quad (6)$$

por un cociente de dos polinomios:

$$S(z) \approx P_N^M(z) = \frac{\sum_{j=0}^M \alpha_j z^j}{\sum_{j=0}^N \beta_j z^j}, \quad (7)$$

donde se puede elegir $\beta_0 = 1$ sin pérdida de generalidad. Los restantes $N + M + 1$ coeficientes son seleccionados para que el desarrollo en serie de Taylor de $P_N^M(z)$ coincida con los primeros $N + M + 1$ términos de la serie de potencias de $S(z)$. Por otro lado, la elección de la diferencia de grados $N - M$ queda libre. Un tratamiento más detallado de los aproximantes de Padé puede encontrarse en la referencia [42].

El método de los aproximantes de Padé se ha utilizado frecuentemente para el estudio de la serie del virial. La principal característica de los aproximantes es que ofrecen una suma de toda la serie. Por supuesto, los únicos coeficientes que son correctos son los que se fijan. Sin embargo, los coeficientes desconocidos próximos al último conocido son, generalmente, bien estimados de esta forma, sobre todo si se escogen N y M de forma adecuada [43],[44].

Además de su interés práctico para predecir la ecuación de estado y estimar los coeficientes del virial desconocidos, la riqueza y versatilidad de los aproximantes permiten abordar cuestiones importantes, tales como la existencia de singularidades y la estimación del valor de η_∞ definido por la ecuación (3).

En la aplicación convencional de los aproximantes de Padé a la ecuación de estado de un fluido de esferas duras, se sustituye el factor de compresibilidad no conocido por un aproximante de la forma

$$Z(\eta) \approx P_N^M(\eta) = \frac{1 + \sum_{j=1}^M \alpha_j \eta^j}{1 + \sum_{j=1}^N \beta_j \eta^j}, \quad (8)$$

en donde se ha tenido en cuenta que $\alpha_0 = 1$, ya que $\lim_{\eta \rightarrow 0} Z(\eta) = 1$. El resto de los $N + M$ coeficientes

α_j ($j=1, \dots, M$) y β_j ($j=1, \dots, N$) se determinan a partir de los coeficientes del virial b_j ($j=1, \dots, N+M+1$). Para un valor dado de $N+M=g$ existen, en principio, g aproximantes independientes (correspondientes a $N=1, \dots, g$), ya que el caso $N=0$ y $M=g$ no es propiamente un aproximante de Padé, sino una serie truncada. Por comodidad, llamaremos “grado de Padé” a $g = N + M$. De acuerdo con los valores conocidos de b_j (ver la tabla 1), el máximo valor del grado de Padé es $g = 9$.

Como ya se ha mencionado, dos cuestiones interesantes relativas a la serie del virial son la evaluación de su radio de convergencia, así como de la densidad para la cual Z diverge. En la aproximación (8) ambas cuestiones están directamente ligadas a los *polos* del aproximante, es decir, a las raíces del polinomio del denominador.

En este trabajo estamos más interesados en η_∞ que en η_{conv} , por lo que hemos llevado a cabo un análisis sistemático de la ubicación del polo *real y positivo* de $P_N^M(\eta)$ más próximo al origen. Para cada valor del grado de Padé $g \leq 9$ hemos considerado los g aproximantes de Padé correspondientes, lo que da un total de 45 aproximantes analizados. Hemos buscado los polos para cada uno de ellos. En algunos casos el aproximante o bien carecía de polos reales y positivos o bien éstos se situaban más allá de $\eta = 1$. En los casos restantes, de existir más de un polo en el rango $0 < \eta < 1$, nos hemos fijado en el menor de ellos. Los resultados se muestran gráficamente en la figura 1.

Como puede observarse, la mayoría de los aproximantes carecen de polos en el rango $0 < \eta < 1$ y no aparecen, por tanto, representados en la figura 1. En el caso de los aproximantes restantes, observamos en la misma figura que la singularidad real y positiva más próxima al origen suele presentar una importante dispersión para

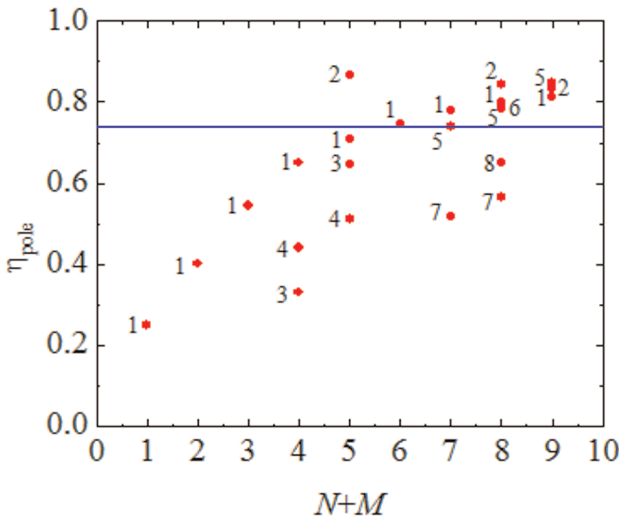


Figura 1. Valor del polo real y positivo más próximo al origen para distintos aproximantes de Padé de la forma (8) en función del grado de Padé $g = N + M$. El número junto a cada círculo indica el grado N del denominador del correspondiente aproximante de Padé. La línea horizontal corresponde a $\eta_{\max} = \pi\sqrt{2}/6 \cong 0.7405$.

un g dado (especialmente notable en el caso $g = 8$, que incluye los nueve primeros coeficientes del virial). Lo más llamativo es la tendencia de esos polos (particularmente importante para $g = 8$ y $g = 9$) a tomar valores incluso superiores a η_{\max} , lo que resta todo significado físico a dichos polos. No obstante, para comprobar la robustez del análisis efectuado, hemos llevado a cabo el mismo procedimiento para $g = 8$ y $g = 9$, pero variando los valores de los dos últimos coeficientes del virial un 5%. El resultado es que, en este caso, los valores de los polos experimentan una variación muy importante. Incluso aparecen algunos polos nuevos y desaparecen otros que antes estaban presentes. La sensibilidad de las singularidades

respecto de la precisión con la que se conocen los coeficientes del virial es, por tanto, muy grande. Esta gran sensibilidad de los polos respecto de los coeficientes nos sugiere que, pese a su interés, este análisis no es demasiado fiable para estimar η_∞ . Para intentar salvar esta dificultad, en la siguiente sección se presentará un estudio análogo pero desde otra perspectiva diferente.

3. FORMAS ALTERNATIVAS DEL DESARROLLO DEL VIRIAL. APROXIMANTES DE PADÉ INVERSOS

En primer lugar, vamos a reescribir de nuevo la serie del virial (2) en la forma equivalente

$$\tilde{p}(\eta) \equiv \frac{\pi}{6} \sigma^3 \frac{p}{k_B T} = \eta + \sum_{j=2}^{\infty} b_j \eta^j. \quad (9)$$

Nótese que $\tilde{p} = \eta Z$. Siguiendo una idea de Sanchez [14], se puede *invertir* formalmente la serie que aparece en la ecuación (2), lo que conduce a

$$\eta(Z) = \sum_{j=1}^{\infty} e_j (Z-1)^j. \quad (10)$$

De manera análoga, ahora proponemos invertir la serie de la ecuación (9) con el resultado siguiente:

$$\eta(\tilde{p}) = \tilde{p} + \sum_{j=2}^{\infty} c_j \tilde{p}^j. \quad (11)$$

Los coeficientes $\{c_j\}$ y $\{e_j\}$ son combinaciones (no lineales) de los coeficientes del virial reducidos $\{b_j\}$. De hecho,

la determinación de los coeficientes c_j y e_j requiere que uno conozca previamente j y $j + 1$ coeficientes del virial, respectivamente. Cabe señalar que, si bien pasar de la ecuación (2) a la (9) o viceversa es un ejercicio trivial, no sucede lo mismo con sus desarrollos inversos (10) y (11).

Adicionalmente, la condición (3) para obtener η_∞ es equivalente a

$$\eta_\infty = \lim_{Z \rightarrow \infty} \eta(Z) = \lim_{\tilde{p} \rightarrow \infty} \eta(\tilde{p}). \quad (12)$$

La representación (10) fue la originalmente propuesta por Sanchez [14], quien la utilizó para estimar el valor de η_∞ . Sin embargo, la verdadera variable *termodinámica*, junto con la densidad (representada por η), es la presión (representada por \tilde{p}), no el cociente presión/densidad (representado por Z). Es por ello que, en nuestra opinión, la representación inversa (11) tiene más significado físico que la (10).

Hasta ahora hemos introducido dos formas equivalentes de la serie del virial y las hemos invertido. El paso siguiente será calcular los aproximantes de Padé de los desarrollos inversos (10) y (11). De forma genérica, estos aproximantes toman la forma

$$\eta(Z) \approx (Z - 1)P_N^{N-1}(Z - 1) \quad (13)$$

y

$$\eta(\tilde{p}) \approx \tilde{p}P_N^{N-1}(\tilde{p}). \quad (14)$$

En este punto podemos obtener η_∞ aplicando la ecuación (12). Precisamente la condición de obtener un valor finito no nulo para η_∞ fuerza el que nos tengamos que restringir a aproximantes diagonales. De ese modo,

$$\eta_{\infty}(N) = \frac{\alpha_{N-1}}{\beta_N}, \quad (15)$$

donde, siguiendo la notación de la ecuación (7), α_{N-1} y β_N son los coeficientes de los términos de mayor grado en el numerador y denominador, respectivamente, del aproximante de Padé. Hemos utilizado la notación $\eta_{\infty}(N)$ para resaltar el hecho de que, en principio, el valor obtenido depende de N . Cabría esperar que el verdadero valor de η_{∞} fuera $\eta_{\infty} = \lim_{N \rightarrow \infty} \eta_{\infty}(N)$.

El hecho de que para cada orden en el desarrollo del virial exista sólo un aproximante de Padé en las representaciones inversas (10) y (11) contrasta con la degeneración existente en el caso de los aproximantes directos (8) y supone una ventaja de aquéllos sobre éstos.

Dado que el primer coeficiente del virial es $b_1 = 1$, en el caso de la ecuación (13) necesitamos determinar $2N$ coeficientes a partir de los coeficientes e_1, \dots, e_{2N} (o, lo que es lo mismo, b_2, \dots, b_{2N+1}). Por su parte, en el caso de la ecuación (14), el número de coeficientes a determinar es $2N-1$. Se obtienen a partir de c_2, \dots, c_{2N} (o, equivalentemente, b_2, \dots, b_{2N}). Por consiguiente, puesto que el número de coeficientes del virial conocidos es 10, el máximo valor de N en las ecuaciones (13) y (14) es 4 y 5, respectivamente. Ese valor se puede incrementar si incluimos *estimaciones* de los primeros coeficientes del virial más allá del décimo.

4. RESULTADOS

Hemos construido los aproximantes de Padé de la ecuación (13) con $N = 1, 2, 3, 4$ y para cada uno de ellos, hemos obtenido el valor de $\eta_{\infty}(N)$ a partir de la ecuación (15).

Los resultados se muestran en la figura 2. El mismo procedimiento ha sido llevado a cabo con $N = 1, 2, 3, 4, 5$ en el caso de la ecuación (14), mostrándose los resultados en la figura 3.

Como se ve claramente, las dos representaciones inversas muestran un comportamiento mucho más regular que el observado en la figura 1. Esto indica la superioridad de los desarrollos inversos frente al desarrollo directo a la hora de analizar el valor de η_∞ . Por otro lado, los resultados encontrados con ambas representaciones exhiben diferencias notables entre sí.

En primer lugar, los datos obtenidos a partir de la representación para la presión, figura 3, tienen una forma suave y ascendente. *A priori*, se diría que no está claro que $\eta_\infty(N)$ converja para $N \rightarrow \infty$ al valor del empaquetamiento máximo η_{\max} . El crecimiento de $\eta_\infty(N)$ con N es tan

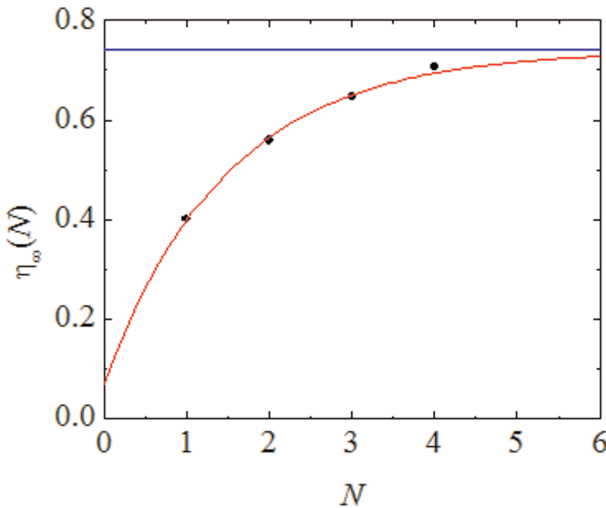


Figura 2. Estimación de $\eta_\infty(N)$ obtenida a partir de los aproximantes de la forma (13). La línea horizontal corresponde a $\eta_{\max} = \pi\sqrt{2}/6 \cong 0.7405$. La curva es el ajuste $\eta_\infty(N) = \eta_{\max} - 0.67e^{-0.67N}$.

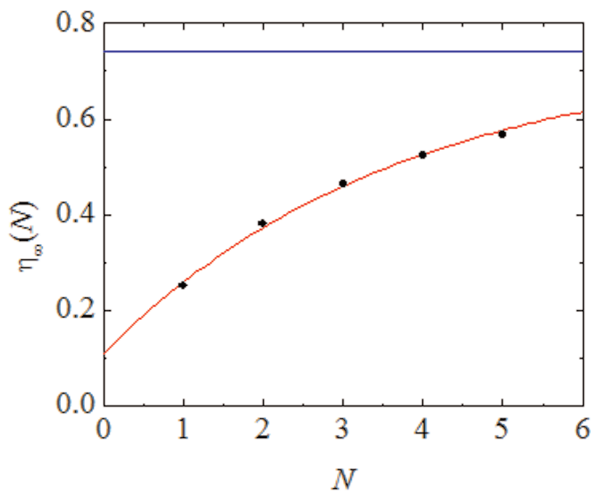


Figura 3. Estimación de $\eta_{\infty}(N)$ obtenida a partir de los aproximantes de la forma (14). La línea horizontal corresponde a $\eta_{\max} = \pi\sqrt{2}/6 \cong 0.7405$. La curva es el ajuste $\eta_{\infty}(N) = \eta_{\max} - 0.63e^{-0.27N}$.

suave que también podría decirse razonablemente que $\eta_{\infty}(N)$ converge hacia el valor de empaquetamiento máximo aleatorio $\eta_{\text{rcp}} \approx 0.64$. Sin embargo, el buen ajuste obtenido con una ley de la forma $\eta = \eta_{\max} - ae^{-bN}$ muestra que los valores obtenidos hasta $N = 5$ no son, en absoluto, incompatibles con $\lim_{N \rightarrow \infty} \eta_{\infty}(N) = \eta_{\max}$.

De acuerdo con la figura 2, la representación inversa que utiliza el factor de compresibilidad, pese a poseer un punto menos y no hacer uso de b_{10} , se acerca notablemente a η_{\max} ya con $N = 4$. Sin embargo, podría tratarse de una coincidencia accidental y que el punto correspondiente a $N = 5$ (que requeriría el undécimo coeficiente del virial, aún sin determinar) llegara incluso a superar el valor η_{\max} . De hecho, es de destacar que, a pesar de tener un punto menos que en la figura 3, existe un peor ajuste a la ley $\eta_{\infty}(N) = \eta_{\max} - ae^{-bN}$ que en el

caso de dicha figura. Además, hemos observado que los valores de $\eta_\infty(N)$ obtenidos a partir de la ecuación (13) son más sensibles a las incertidumbres de los coeficientes del virial que los obtenidos a partir de la ecuación (14). Concluimos por tanto que, aparte de las razones físicas apuntadas más arriba, la representación de la presión es la menos arriesgada a la hora de aventurar el verdadero valor de η_∞ . Por otro lado está claro a la vista de la figura 3 que, estrictamente hablando, el conocimiento de los primeros diez coeficientes del virial no es en rigor aún suficiente para apostar por uno u otro de los valores posibles.

A fin de analizar la representación (14) con un poco más de detalle, la hemos sometido a la misma prueba de robustez que hicimos con el análisis de los polos de los aproximantes convencionales. Para ello, sustituimos los valores de los últimos coeficientes del virial por valores con un error del 100% [obsérvese que en el caso de los polos en la representación (8) la modificación de los coeficientes era sólo del 5%], tanto por exceso como por defecto. Es decir, tomamos para cada N un valor para el último coeficiente del virial incluido (b_{2N}) igual a cero y al doble de su valor conocido. Los resultados indican que, a medida que se aumenta N y, por tanto, se van introduciendo más coeficientes del virial, los puntos se van modificando en menor proporción. La robustez del procedimiento es mucho más sólida que la que se observó para el caso de los polos de los aproximantes directos, hasta el extremo de que, cuando $N = 5$, los tres valores que se obtienen son indistinguibles. Recíprocamente, podemos afirmar que el aproximante de la ecuación (14) no sería útil para estimar a partir de él los coeficientes del virial siguientes al décimo. No obstante, el interés en la representación inversa radica en estimar η_∞ y no en estimar coeficientes del

virial. Lo contrario puede decirse de los aproximantes directos.

Una vez comprobada la estabilidad del análisis, se puede adoptar una actitud más especulativa y tratar de ir más allá del límite $N = 5$ de la figura 3. Ello requiere incluir en el algoritmo coeficientes del virial *estimados* y no calculados aún. Tomando los valores estimados por Clisby y McCoy [10] para b_{11} - b_{16} , en la figura 4 mostramos que los tres puntos añadidos parecen continuar con la tendencia suave que se anticipaba en el análisis de la figura 3 y caen encima de la curva de ajuste de dicha figura. Además, el último punto está por encima de $\eta_{\text{rcp}} \approx 0.64$, lo que sugiere la validez de la conjetura de que $\lim_{N \rightarrow \infty} \eta_{\infty}(N) = \eta_{\text{max}}$.

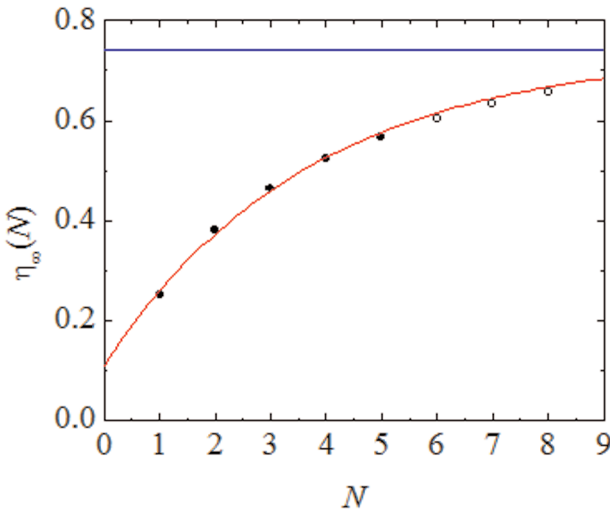


Figura 4. Estimación de $\eta_{\infty}(N)$ obtenida a partir de los aproximantes de la forma (14). Los resultados hasta $N = 5$ son los mismos que los de la figura 3, mientras que los de $N = 6, 7$ y 8 se han obtenido usando los valores estimados para b_{11} - b_{16} de Clisby y McCoy [10]. La línea horizontal corresponde a $\eta_{\text{max}} = \pi\sqrt{2}/6 \cong 0.7405$. La curva es el ajuste

$$\eta_{\infty}(N) = \eta_{\text{max}} - 0.63e^{-0.27N}.$$

Sin embargo, ni las pruebas de robustez, ni el resultado del uso de los coeficientes adicionales estimados pueden ser considerados como evidencia definitiva. En particular, aunque parece poco probable que los coeficientes adicionales considerados pudieran ser negativos, el hecho es que, en dimensiones mayores a tres, algunos coeficientes del virial sí lo son y ello podría cambiar el carácter de la serie e invalidar el análisis previo.

Para tratar de obtener más argumentos que permitan dilucidar la validez de la conjetura (5), hemos realizado un análisis similar para fluidos de discos duros (dos dimensiones) y de hiperesferas duras en cuatro dimensiones. Los resultados se muestran en las figuras 5 y 6, respectivamente. Aunque nuevamente la evidencia no es contundente, estos nuevos cálculos son enteramente

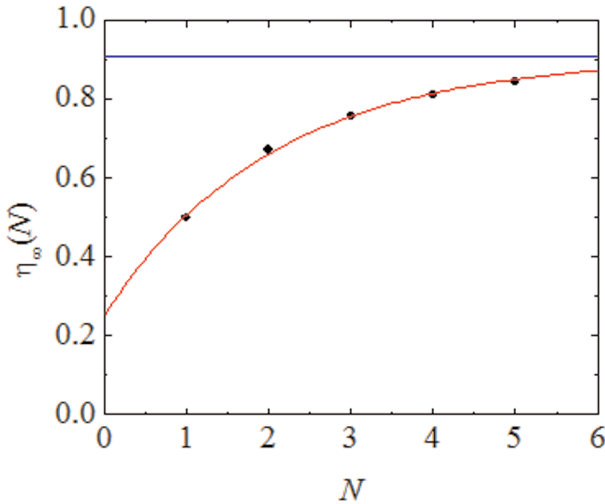


Figura 5. Estimación de $\eta_\infty(N)$ obtenida a partir de los aproximantes de la forma (14) para un fluido de discos duros. En este caso $\eta = \pi\rho\sigma^2/4$. La línea horizontal corresponde a $\eta_{\max} = \pi\sqrt{3}/6 \cong 0.9069$. La curva es el ajuste $\eta_\infty(N) = \eta_{\max} - 0.65e^{-0.49N}$.

compatibles con la mencionada conjetura. Nótese que la rapidez con la que $\eta_\infty(N)$ parece converger a η_{\max} disminuye al aumentar la dimensionalidad del sistema. Recíprocamente, hemos comprobado que la robustez de $\eta_\infty(N)$ con respecto a los valores de los coeficientes del virial aumenta notablemente al aumentar la dimensionalidad.

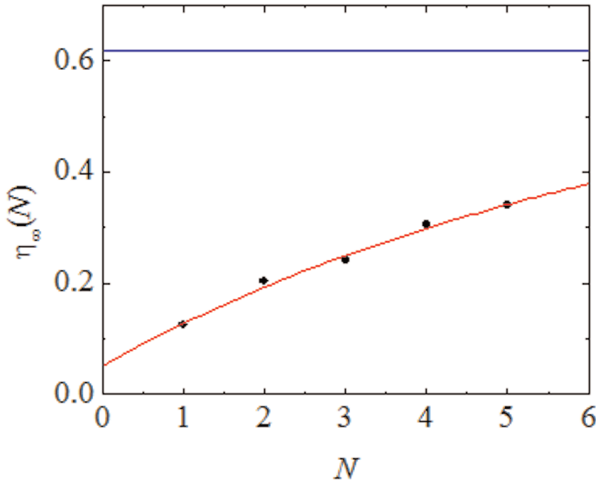


Figura 6. Estimación de $\eta_\infty(N)$ obtenida a partir de los aproximantes de la forma (14) para un fluido de hiperesferas en cuatro dimensiones. En este caso $\eta = \pi^2 \rho \sigma^4 / 32$. La línea horizontal corresponde a $\eta_{\max} = \pi^2 / 6 \cong 0.6168$. La curva es el ajuste $\eta_\infty(N) = \eta_{\max} - 0.564e^{-0.144N}$.

5. COMENTARIOS FINALES

En este trabajo hemos abordado dos cuestiones relacionadas con los coeficientes del virial disponibles para el fluido de esferas duras, que actualmente son diez.

La primera tiene que ver con la pregunta de si el conocimiento de únicamente algunos coeficientes del virial es suficiente para determinar la fracción de empaquetamiento η_∞ para la cual la ecuación de estado del fluido, continuada analíticamente y extrapolada más allá del punto de la transición fluido-sólido, diverge a infinito. Nuestros resultados indican que la determinación de η_∞ a partir de los polos de los aproximantes de Padé directos es poco fiable. Está sujeta a la ambigüedad en la elección de los grados de los polinomios y es además extraordinariamente sensible a las incertidumbres en los coeficientes del virial. Y dado que la presión, como variable termodinámica, posee un significado físico del que carece el factor de compresibilidad, nos parece que, considerando sólo los diez coeficientes del virial conocidos, la representación inversa de la presión, ecuación (14), es el candidato natural para dar respuesta a la cuestión anterior, tanto por el comportamiento regular de sus puntos como por su robustez ante incertidumbres.

Una vez abordada la pregunta anterior y suponiendo una respuesta afirmativa, la segunda cuestión es si la conjetura expresada en la ecuación (5) puede comprobarse. Hemos visto que la evidencia aportada no es concluyente aunque tanto el análisis de robustez efectuado, así como el uso de los valores estimados de los coeficientes del undécimo al décimosexto, para ir más allá de los resultados iniciales, apuntan a que la conjetura se verifica. Lo mismo sucede cuando se consideran los sistemas de discos duros o de hiperesferas duras en cuatro dimensiones. Así pues, estrictamente hablando, resulta que los primeros diez coeficientes del virial no son suficientes para validar o descartar dicha conjetura. De hecho, el crecimiento de los puntos es tan suave que el ajuste podría igualmente converger al valor del empaquetamiento máximo aleatorio.

En cualquier caso, una respuesta más firme a los problemas planteados requiere del conocimiento de un mayor número de coeficientes del virial. Siendo ésta la situación, creemos que la representación inversa de la presión considerada aquí proporciona un método sistemático de trabajo para dilucidar estas cuestiones.

REFERENCIAS

- [1] M. Thiesen, *Untersuchungen über die Zustandsgleichung*, *Ann. der Phys.* **24**, 467-492 (1885).
- [2] H. Kamerlingh Onnes, *Expression of the Equation of State of Gases and Liquids by Means of Series*, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **71**, 3-25 (1901); *Proc. Koninkl. Acad. Wetensch., Amsterdam* **4**, 125-147 (1902).
- [3] J. E. Mayer y M. G. Mayer, *Statistical Mechanics*, cap. 13, Wiley, Nueva York (1940).
- [4] A. Mulero, editor, *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems*, *Lecture Notes in Physics*, vol. 753, Springer, Berlín (2008).
- [5] J. D. van der Waals, *Simple Deduction of the Characteristic Equation for Substances with Extended and Composite Molecules*, *Proc. Koninkl. Acad. Wetensch., Amsterdam* **1**, 138-143 (1899).
- [6] G. Jäger, *Die Gasdruckformel mit Berücksichtigung des Molecularvolumens*, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien Ber. Math. Naturw. Kl.* (parte 2a) **105**, 15-21 (1896).
- [7] L. Boltzmann, *Über die Berechnung der Abweichungen der Gase vom Boyle-Charles'schen Gesetz und Dissociation derselben*, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien. Ber. Math. Naturw. Kl.* (parte 2a) **105**, 695-706 (1896).
- [8] J. J. van Laar, *Calculation of the Second Correction to the Quantity b of the Equation of Condition of van der Waals*, *Proc. Koninkl. Acad. Wetensch., Amsterdam* **1**, 273-287 (1899).
- [9] L. Boltzmann, *On the Characteristic Equation of v. d. Waals*, *Proc. Koninkl. Acad. Wetensch., Amsterdam* **1**, 398-404 (1899).

- [10] N. Clisby y B. M. McCoy, *Ninth and Tenth Virial Coefficients for Hard Spheres in D Dimensions*, *J. Stat Phys.* **122**, 15-57 (2006).
- [11] J. L. Lebowitz y O. Penrose, *Convergence of Virial Expansions*, *J. Math. Phys.* **5**, 841-847 (1964).
- [12] R. Fernández, A. Procacci y B. Scoppola, *The Analyticity Region of the Hard Sphere Gas*, *J. Stat Phys.* **128**, 1139-1143 (2007).
- [13] A. Santos y M. López de Haro, *A Branch-point Approximant for the Equation of State of Hard Spheres*, *J. Chem. Phys.* **130**, 214104 (2009).
- [14] I. C. Sanchez, *Virial Coefficients and Close-packing of Hard Spheres and Disks*, *J. Chem. Phys.* **101**, 7003-7006 (1994).
- [15] L. V. Woodcock, *Hard-sphere Fluid Equation of State*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **72**, 731-735 (1976).
- [16] F. C. Andrews, *Simple Approach to the Equilibrium Statistical Mechanics of the Hard Sphere Fluid*, *J. Chem. Phys.* **62**, 272-275 (1975).
- [17] A. Baram y M. Luban, *Divergence of the Virial Series for Hard Discs and Hard Spheres at Closest Packing*, *J. Phys. C* **12**, L659-L664 (1979).
- [18] J. A. Devore y E. Schneider, *Equations of State for Rigid Disks and Spheres*, *J. Chem. Phys.* **77**, 1067-1068 (1982).
- [19] V. C. Aguilera-Navarro, M. Fortes, M. de Llano, A. Plastino y O. Rojo, *Hard-sphere Fluid-to-solid Transition and the Virial Expansion*, *J. Stat Phys.* **32**, 95-104 (1983).
- [20] B. R. Hoste y W. van Dael, *Equation of State for Hard-sphere and Hard-disc System*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **80**, 477-488 (1984).
- [21] J. I. Goldman y J. A. White, *Equation of State for the Hard-sphere Gas*, *J. Chem. Phys.* **89**, 6403-6405 (1988).
- [22] A. Santos, M. López de Haro y S. B. Yuste, *An Accurate and Simple Equation of State for Hard Disks*, *J. Chem. Phys.* **103**, 4622-4625 (1995).
- [23] W. Wang, M. K. Khoshkbarchi y J. H. Vera, *A New Volume Dependence for the Equation of State of Hard Spheres*, *Fluid Phase Equil.* **115**, 25-38 (1996).

- [24] M. K. Khoshkbarchi y J. H. Vera, *A Simplified Hard-sphere Equation of State Meeting the High and Low Density Limits, Fluid Phase Equil.* **130**, 189-194 (1997).
- [25] Kh. Nasrifar, Sh. Ayatollahi y M. Moshfeghian, *Improving the Simplified-perturbed-hard-chain Theory Equation of State Using a New Non-attracting Hard-Sphere Equation, Can. J. Chem. Eng.* **78**, 1111-1119 (2000).
- [26] C. Ghotbi y J. H. Vera, *Extension to Mixtures of Two Robust Hard-sphere Equations of State Satisfying the Ordered Close-packed Limit, Can. J. Chem. Eng.* **79**, 678-681 (2001).
- [27] X. Z. Wang, *van der Waals-Tonks-type Equations of State for Hard-disk and Hard-sphere Fluids, Phys. Rev. E* **66**, 31203 (2002).
- [28] I. Polishuk y J. H. Vera, *A Novel Equation of State for the Prediction of Thermodynamic Properties of Fluids, J. Phys. Chem. B* **109**, 5977-5984 (2005).
- [29] M. Miandehy, H. Modarress y M. R. Dehghani, *Equation of State for Hard Spheres and Excess Function Calculations of Binary Liquid Mixtures, Fluid Phase Equil.* **239**, 91-99 (2006).
- [30] D. I. Korteweg, *On van der Waals's Isothermal Equation, Nature* **45**, 277 (1892).
- [31] L. Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie*, vol. 2, cap. 5, Barth, Leipzig (1898); *Lectures on Gas Theory*, pt. 2, cap. 5 (traducido al inglés por S. G. Brush), University of California Press, Berkeley, CA (1964).
- [32] D. S. Gaunt y G. S. Joyce, *Virial Expansions for Hard-core Fluids, J. Phys. A: Math. Gen.* **13**, L211-L216 (1980).
- [33] E. J. Le Fevre, *Equation of State for Hard-sphere Fluid, Nature (London) Phys. Sci.* **235**, 20 (1972).
- [34] V. C. Aguilera-Navarro, M. Fortes, M. de Llano y A. Platinio, *Padé Approximants and the Random Close Packing of Hard Spheres and Disks, J. Chem. Phys.* **76**, 749-751 (1982).
- [35] D. Ma y G. Ahmadi, *An Equation of State for Dense Rigid Sphere Gases, J. Chem. Phys.* **84**, 3449-3450 (1986).
- [36] Y. Song, R. M. Stratt y E. A. Mason, *The Equation of State of Hard Spheres and the Approach to Random Closest Packing, J. Chem. Phys.* **88**, 1126-1133 (1988).

- [37] E. Z. Hamad, *Volume-explicit equation of state for hard spheres, hard disks and mixtures of hard spheres*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 4385-4390 (1997).
- [38] J. G. Berryman, *Random close packing of hard spheres and disks*, *Phys. Rev. A* **27**, 1053-1061 (1983).
- [39] E. J. Janse van Rensburg, *Virial coefficients for hard disks and hard spheres*, *J. Phys. A: Math. Gen.* **26**, 4805-4818 (1993).
- [40] I. C. Sanchez y J. S. Lee, *On the asymptotic properties of a hard sphere fluid*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 15572-15580 (2009).
- [41] M. A. G. Maestre, A. Santos, M. Robles y M. López de Haro, *On the relation Between Virial Coefficients and the Close-packing of Hard Disks and Hard Spheres*, *J. Chem. Phys.* **134**, 084502 (2011)..
- [42] C. Bender y S. Orszag, *Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers*, cap. 8, McGraw-Hill, Nueva York (1978).
- [43] A. O. Guerrero y A. Bassi, *On Padé Approximants to Virial Series*, *J. Chem. Phys.* **129**, 044509 (2008).
- [44] J. Hu y Y. Yu, *High-order Virial Coefficients and Equation of State for Hard Sphere and Hard Disk Systems*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 9382-9390 (2009).