



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Efecto del alcance del potencial en la
transición líquido - vapor

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Física

PRESENTA:

Beatriz Adriana Núñez Cristóbal

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa

2015

México, D.F.





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice general

1. Objetivo y Resumen	5
1.1. Objetivo	5
1.2. Resumen	5
2. Introducción	7
2.1. Transición de fase	7
2.2. Ecuación de Van der Waals	8
2.3. Desarrollo cuantitativo de la ecuación de Van der Waals	9
2.4. Resultados de la ecuación de Van der Waals y otros modelos	10
2.5. Potenciales de Interacción	11
2.6. Ensamblés	14
2.7. Espacio de fases y de configuraciones	16
3. Aspectos Computacionales	17
3.1. Cadena de Markov	17
3.2. Hipótesis Ergódica	17
3.3. Método Monte Carlo Metrópolis	18
3.4. Simulación por ensamble de Gibbs, marco teórico	19
3.5. Otras características de la simulación	20
4. Resultados	22
4.1. Resultados $\lambda = 1.6$	24
4.2. Resultados $\lambda = 1.7$	26
4.3. Resultados $\lambda = 1.75$	28
4.4. Resultados $\lambda = 2.0$	30
4.5. Resultados $\lambda = 3.0$	32
5. Discusión y Conclusiones	39
5.1. Perspectivas	41
A. Descomposición del Hamiltoniano	43
B. Criterio de áreas iguales de Maxwell	45

Índice de figuras

2.1. Proyección de la superficie termodinámica en el plano PT	8
2.2. Isotermas de Van Der Waals	9
2.3. Discontinuidad en la capacidad calorífica	11
2.4. Modelo lattice en 2D de un gas	12
2.5. Potenciales de Interacción: a) ED, b) PC	13
2.6. Potencial de Lennard - Jones	13
2.7. Potencial Jagla con rampa repulsiva y atractiva.	14
2.8. Potencial Jagla con rampa atractiva.	15
3.1. Perturbaciones en el ensamble de Gibbs: b)Desplazamiento de patículas, c)Cambio de volumen y d)Transferencia de partículas.	21
4.1. Gráficas de $\lambda = 1.6$	24
4.2. Curva de coexistencia para $\lambda = 1.6$	24
4.3. Gráficas de $\lambda = 1.7$	26
4.4. Curva de coexistencia para $\lambda = 1.7$	26
4.5. Gráficas de $\lambda = 1.75$	28
4.6. Curva de coexistencia para $\lambda = 1.75$	28
4.7. Gráficas de $\lambda = 2.0$	30
4.8. Curva de coexistencia para $\lambda = 2.0$	30
4.9. Gráficas de $\lambda = 3.0$	32
4.10. Curva de coexistencia para $\lambda = 3.0$	32
4.11. Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 1.6$	34
4.12. Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 1.7$	35
4.13. Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 1.75$	36
4.14. Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 2.0$	37
4.15. Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 3.0$	38
5.1. Comparación entre los resultados para un potencial Lennard-Jones con los de Jagla para $\lambda = 1.7$	41
5.2. Comparación entre los resultados para un potencial Lennard-Jones con los de Jagla para $\lambda = 1.75$	42
5.3. Comparación entre los resultados para un potencial Lennard-Jones con los de Jagla para $\lambda = 2.0$	42

Índice de cuadros

2.1. Ensambles	16
4.1. Temperaturas empleadas para cada valor del parámetro λ	23
4.2. Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 1.6$	25
4.3. Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 1.7$	27
4.4. Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 1.75$	29
4.5. Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 2.0$	31
4.6. Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 3.0$	33
5.1. Áreas correspondientes al parámetro λ para potencial Jagla	39
5.2. Temperaturas y densidades para las fases líquido y vapor de un fluido LJ. Comparando con Jagla para $\lambda = 1.7$ y $\lambda = 1.75$	40
5.3. Temperaturas y densidades para las fases líquido y vapor de un fluido LJ. Comparando con Jagla para $\lambda = 2.0$	40

Capítulo 1

Objetivo y Resumen

1.1. Objetivo

Dado que las transiciones de fase pueden ser argumentadas mediante herramientas de física estadística y distribuciones de probabilidad, en este trabajo se hizo uso de esas técnicas y de los fundamentos teóricos que las respaldan para describir la transición de fase líquido-vapor mediante simulación numérica. El código de esta simulación pertenece al Dr. Julio César Armas-Pérez, se aplica la técnica del ensamble de Gibbs donde las fases líquido y vapor se representan mediante dos cajas de simulación con condiciones iniciales de igual número de moléculas, volumen total constante y presión constante; posteriormente, son perturbadas de tres formas diferentes: desplazamiento de partículas dentro de la misma caja, traspaso de partículas de una caja a otra y cambios de volumen manteniendo el volumen total constante. Una vez que se hace la perturbación se calcula la energía de la nueva configuración y, mediante la aplicación del método Monte-Carlo Metrópolis ajustado a un criterio de probabilidad, se decide si se acepta o rechaza la nueva configuración.

Las partículas de las cajas de simulación cumplen con la condición de ser monoatómicas por lo que se considera un fluido simple sometido al potencial Jagla, dicho potencial se caracteriza por tener una rampa, inclinación o pendiente que representa la interacción atractiva entre partículas de este fluido simple. Se establece un parámetro que modela el alcance de la parte atractiva del potencial en cuestión, este parámetro está representado mediante λ . De esta manera, el código es ejecutado a diferentes valores del parámetro λ y a diferentes temperaturas para cada uno de ellos; teniendo como resultado las densidades de las dos cajas de simulación para cada configuración generada y para cada temperatura; la coexistencia de fase líquido-vapor se determina mediante el análisis de la diferencia de densidades entre las cajas de simulación, conocido como parámetro de orden.

Establecido lo anterior, el objetivo se reduce a la obtención de diagramas de fase para el análisis de la coexistencia líquido-vapor de un fluido monocomponente mediante simulación numérica usando el método Monte Carlo-Metrópolis en un ensamble de Gibbs y sometiendo a las partículas a un potencial de tipo Jagla donde el parámetro a variar es λ relacionado al alcance atractivo del potencial.

1.2. Resumen

Se hace una exposición del fundamento teórico recordando definiciones como la de ecuación fundamental para la descripción de un sistema termodinámico, la importancia de los diagramas de fase para explicar e identificar los estados del sistema, la coexistencia y las posibles transiciones de fase, siendo indispensable el uso de un parámetro de orden cuyo valor se anulará cuando el sistema se acerque al punto crítico. Para este caso se recurrió a la diferencia de densidades entre las fases líquido y vapor. Se muestran los resultados de los modelos de Van der Waals y del gas en 2D y 3D para describir la coexistencia de fase y hacer mejores aproximaciones a la curva de coexistencia, isoterma crítica y discontinuidad en la capacidad calorífica.

En este trabajo, se modeló la interacción entre las partículas mediante un potencial llamado Jagla o rampa”, por lo que se hace una mención a éste y otros potenciales comunmente empleados. En cuanto al método utilizado para la simulación, se recurrió al ensamble de Gibbs que aporta un forma eficaz de visualizar el comportamiento de coexistencia de fase; dicho método hace uso de características de los ensambles canónico (NVT), gran canónico

(μVT) y del isotérmico - isobárico (NPT). El ensamble de Gibbs aplica el método de Monte Carlo- Metrópolis, proceso estocástico de generación de números aleatorios mediante un muestreo importante, de esta manera, se decide si el sistema pasa a un nuevo microestado en el espacio configuracional.

El sistema lo conforman dos cajas de simulación de las fases líquida y vapor comenzando con valores iniciales para el número de partículas, volumen y temperatura, las cajas son sometidas a perturbaciones para alcanzar el equilibrio térmico, mecánico y químico.

Se realizaron simulaciones a varias temperaturas para cada valor del parámetro del potencial Jagla $\lambda = 1.6, 1.7, 1.75, 2.0$ y 3.0 .

Se exhiben las gráficas generadas de densidad y temperatura donde se bosqueja la curva de coexistencia; de la observación de estas gráficas se expone una tabla que contiene las temperaturas de coexistencia de fase en una vecindad de la temperatura crítica, esto como parte de las conclusiones de la tesis.

Resultó conveniente comparar los resultados de la aplicación del potencial Jagla con aquellos en los que las partículas estaban sometidas a la interacción Lennard-Jones, de esta manera, se incluyen gráficas de densidad contra temperatura para ambos potenciales, logrando concluir que la transición al vapor se alcanza más rápido en Jagla; para el parámetro $\lambda=2.000$ la curva de coexistencia de Jagla se asemeja a la de un fluido LJ, estando esta última ligeramente desplazada hacia arriba, por lo que la transición de fase de segundo orden se consigue a temperaturas mayores.

Capítulo 2

Introducción

Un sistema termodinámico puede ser descrito a partir de su ecuación fundamental, una relación funcional de la forma:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.1)$$

en la representación de la energía, siendo S, V, N_1, \dots, N_r variables extensivas correspondientes a la entropía, el volumen y al número y tipo de partículas que constituyen el sistema termodinámico en cuestión. Las variables intensivas del sistema termodinámico son las derivadas parciales de la ecuación fundamental, siendo éstas función del resto de las variables que constituyen una ecuación de estado.

La ecuación fundamental representa una superficie n -dimensional, cada punto caracteriza un estado de equilibrio del sistema termodinámico. En un espacio $3D$ las proyecciones de la superficie sobre los planos PV , PT permiten obtener información sobre las propiedades termodinámicas.

Por ejemplo, la proyección sobre el plano PT (ver figura 2.1) permite identificar las fases sólido, líquido y gas; además de definir la curvas de sublimación, de fusión y la de presión de vapor, describiendo el equilibrio de las fases sólida y gas; sólido y líquido; y líquido y gas, respectivamente. Se observan también el punto triple y el punto crítico en la transición líquido-vapor.

El punto triple caracteriza el equilibrio entre las tres fases, mientras que el punto crítico cuyas coordenadas son (P_c, ρ_c, T_c) muestra el límite entre una transición de fase de primer orden y una transición continua.

La determinación de valores críticos, como temperatura T_c , densidad ρ_c o presión P_c permite establecer un valor límite de coexistencia de fases líquido-vapor. En el presente trabajo se obtuvieron aproximaciones a las temperaturas de coexistencia y se acercó a una vecindad de los parámetros críticos donde existe una transición de fase de segundo orden y ya solo hay vapor.

A temperaturas por debajo de la crítica comienzan a aparecer gotas de la fase condensada, además existe una diferencia en densidades entre ambas fases, ρ_L y ρ_G respectivamente; una diferencia que tiende a cero conforme la temperatura se acerca a la crítica, por lo cual, el valor de la diferencia $\rho_L - \rho_G$ es usado como parámetro de orden [1].

2.1. Transición de fase

Una fase es un sistema o subsistema con composición química y estructura física homogéneas, limitado por una superficie a través de la cual dichas propiedades cambian bruscamente.

En las transiciones de fase, cambian la estructura y las propiedades termodinámicas tales como la compresibilidad y capacidad calorífica. Una transición de fase ocurre al no satisfacerse los criterios de estabilidad de la ecuación fundamental del sistema [2].

En la representación de la entropía estas condiciones son:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0 \quad (2.2)$$

La superficie o curva termodinámica es cóncava en la región estable.

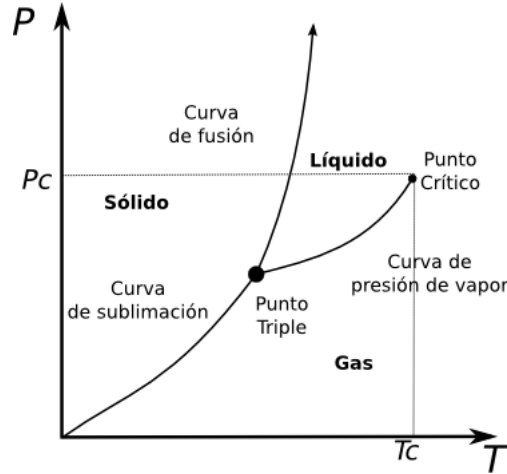


Figura 2.1: Proyección de la superficie termodinámica en el plano PT

En la representación de la energía la zona estable de la superficie termodinámica es convexa satisfaciendo los siguientes criterios de estabilidad:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \geq 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} \geq 0 \quad (2.3)$$

En caso de que la ecuación fundamental esté expresada en la representación del potencial de Gibbs, las condiciones de estabilidad están dadas como [3]:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0 \quad (2.4)$$

Dos fases coexistiendo tiene la misma energía libre de Gibbs por partícula $\mu = \frac{G}{N}$ en la línea de coexistencia, fuera de esta línea, son fases estables.

Para que dos fases a y b estén en equilibrio debe existir equilibrio mecánico, término y químico:

$$T_a = T_b \quad ; \quad P_a = P_b \quad ; \quad \mu_a = \mu_b \quad (2.5)$$

2.2. Ecuación de Van der Waals

El modelo de gas ideal es la representación más simple de un fluido ya que por carecer de interacciones, tanto atractivas como repulsivas no produce transiciones de fases. Otro modelo muy utilizado es el de esferas duras (ED) presentando interacción solamente infinitamente repulsiva y alcanzando la transición de la fase líquida a la sólida.

A Van der Waals se debe el modelo que incluye parámetros microscópicos en una ecuación de estado que modela la transición líquido-vapor. Estos parámetros incluyen aproximaciones del volumen molecular así como de las atracciones entre moléculas.

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2} \quad (2.6)$$

donde N es el número total de moléculas.

Considerando la notación $v = \frac{V}{N}$, la ecuación de Van der Waals se reescribe como:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.7)$$

donde a y b son constantes propias de la sustancia o sistema termodinámico.

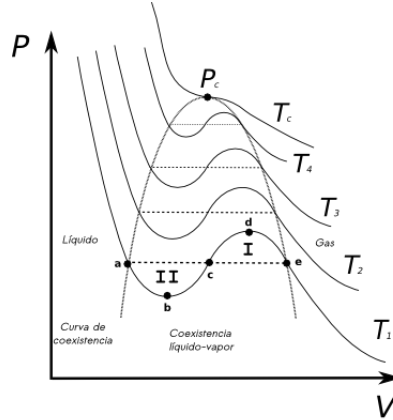


Figura 2.2: Isotermas de Van Der Waals

La figura 2.2 representa las isotermas de Van der Waals en una proyección PV y para diferentes temperaturas. Para temperaturas abajo de la crítica T_c son curvas que presentan dos concavidades; una positiva y otra negativa, para temperaturas mayores a T_c son curvas suaves.

La región definida por los puntos a, b, c, d, e representa los estados de equilibrio metaestables de un gas. Las porciones ab y de son inestables, el vapor se condensa y el líquido se evapora cayendo en la región horizontal. Haciendo la construcción de Maxwell de áreas iguales en las isotermas de Van der Waals abajo de T_c se ubican los puntos a y e y se traza la curva de coexistencia, es decir, la envolvente que define la región en la cual coexisten la fase líquida y el gas en estado de equilibrio [4].

La condición para la construcción de Maxwell es:

$$\int_a^e V(P) dP = 0 \quad (2.8)$$

es decir,

$$\text{áreaI} + \text{áreaII} = 0 \quad (2.9)$$

considerando que el área II es negativa:

$$\text{áreaI} = \text{áreaII} \quad (2.10)$$

Y cada una de las áreas es descompuesta en las integrales correspondientes:[3]

$$\int_a^b V dP + \int_b^c V dP = \int_c^d V dP + \int_d^e V dP \quad (2.11)$$

2.3. Desarrollo cuantitativo de la ecuación de Van der Waals

De la ecuación de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.12)$$

desarrollando:

$$pv - pb + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = RT \quad (2.13)$$

multiplicando por v^2 y agrupando:

$$pv^3 - v^2(pb + RT) + av - ab = 0 \quad (2.14)$$

Para $T = \text{cte.}$ se obtiene una isoterma y la ecuación anterior tiene 3 raíces para v que son los puntos que intersectan a una recta a $p = \text{cte.}$ Para temperaturas abajo de la T_c , las raíces son reales y, conforme T aumenta las raíces

se aproximan hasta llegar a un valor, donde las 3 raíces son iguales. Para localizar el punto crítico, se deben satisfacer las siguientes condiciones:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0; \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_T = 0 \quad (2.15)$$

Aplicando las condiciones anteriores a la ecuación de Van der Waals:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \quad (2.17)$$

Las ecuaciones anteriores forman un sistema de ecuaciones que al resolver resultan los puntos:

$$v_c = 3b \quad (2.18)$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (2.19)$$

siendo dos de las coordenadas del punto crítico. Sustituyendo los valores anteriormente encontrados en la ecuación de Van der Waals, se obtiene la presión crítica: [4]

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (2.20)$$

2.4. Resultados de la ecuación de Van der Waals y otros modelos

En el artículo *Intermolecular forces and the Nature of the Liquid State* de B. Widom [5], se exponen los resultados del análisis de la ecuación de Van der Waals, concluyendo que:

1. La isoterma crítica es una curva cúbica en la vecindad del punto crítico, es decir, la desviación de P respecto a P_c es proporcional al cubo de la desviación de V respecto a V_c :

$$P - P_c \approx -(V - V_c)^3 \quad (2.21)$$

2. La curva de coexistencia es una parábola en la vecindad del punto crítico.

$$P - P_c \approx -(V - V_c)^2 \quad (2.22)$$

3. A través de la curva de coexistencia, la capacidad calorífica tiene una discontinuidad. Ver figura 2.3.

Debido a que los resultados experimentales no coinciden con lo predicho por la ecuación de Van der Waals se hacen correcciones, de las cuales se concluye:

1. El grado de la isoterma en la vecindad del punto crítico es mayor a 3.

$$P - P_c = -(V - V_c) |V - V_c|^{\delta-1} \quad (2.23)$$

donde δ es el grado de la isoterma y no es necesariamente entero.

2. El grado de la curva de coexistencia es cercano a 3:

$$P - P_c = -|V - V_c|^d \quad (2.24)$$

siendo d el grado de la curva no necesariamente entero.

3. La capacidad calorífica $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ sigue mostrando discontinuidad conforme $V \rightarrow V_c$. Su comportamiento es modelado mediante la ecuación:

$$C_V = A - B \ln|T - T_c| \quad (2.25)$$

las constantes A y B son propias de la sustancia.

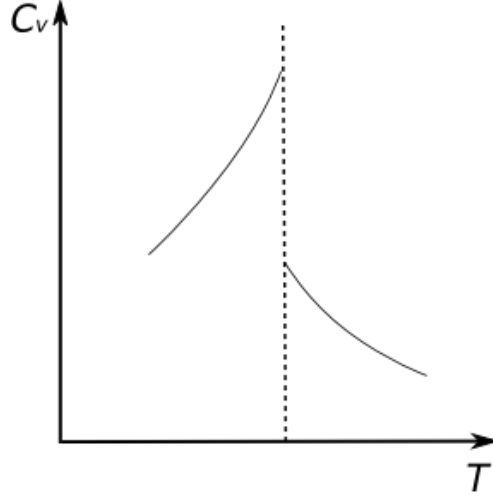


Figura 2.3: Discontinuidad en la capacidad calorífica

Otro modelo es aquel en el que se simula al gas como una red cuadrículada en $2D$ con moléculas en los centros. Si dos moléculas están en la misma caja tienen un potencial de $+\infty$, estando en cajas vecinas su potencial es $-\epsilon$ y cualquier otra configuración es cero. De esta manera, se modela la repulsión fuerte entre moléculas para r pequeña y atracción débil para r intermedia y se anula cuando $r \rightarrow \infty$. Ver figura 2.4.

La componente repulsiva del potencial permite determinar la escala de las cajas que conforman la red cuadrículada, y cuántas de éstas se propagan se establece mediante la componente atractiva. De este modelo se obtiene que:

1. La isoterma crítica tiene grado 15.
2. La función de la curva de coexistencia tiene grado 8.
3. Continúa la discontinuidad para la capacidad calorífica y sigue siendo válida la ecuación 2.25.

Los siguientes resultados corresponden a la generalización en $3D$ del modelo anterior, concluyendo:

1. La isoterma crítica es de grado 5.
2. La curva de coexistencia es de grado 3.
3. La capacidad calorífica continúa con la discontinuidad solo que ahora es modelada como el inverso de una fracción del término $T - T_c$ y no como $\text{Ln}|T - T_c|$ [6].

2.5. Potenciales de Interacción

Teniendo un sistema de N partículas, la ecuación de movimiento está dada por el Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{p}}) = \mathcal{K}(\bar{\mathbf{p}}) + \mathcal{U}(\bar{\mathbf{r}}) \quad (2.26)$$

con $\bar{\mathbf{r}} = (\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$ y $\bar{\mathbf{p}} = (\bar{p}_1, \dots, \bar{p}_N)$, siendo \bar{r}_i y \bar{p}_i la posición y momento de la i -ésima partícula. La energía potencial es debida a la interacción entre las partículas, por lo que su expresión es:

$$\mathcal{U}(\bar{\mathbf{r}}) = \sum_i U_1(\bar{r}_i) + \sum_i \sum_j U_2(\bar{r}_i, \bar{r}_j) + \sum_i \sum_j \sum_k U_3(\bar{r}_i, \bar{r}_j, \bar{r}_k) + \dots \quad (2.27)$$

El primer término de la expresión anterior representa la aportación a la energía potencial de la partícula debido a la posición que ocupa, el segundo término es la debida a la interacción con otra partícula y los términos siguientes son las interacciones entre 3, 4 o más partículas. Se considera un potencial efectivo donde la contribución a esta energía la proporcionan la interacción entre pares de partículas. Así, la ecuación anterior se simplifica a:

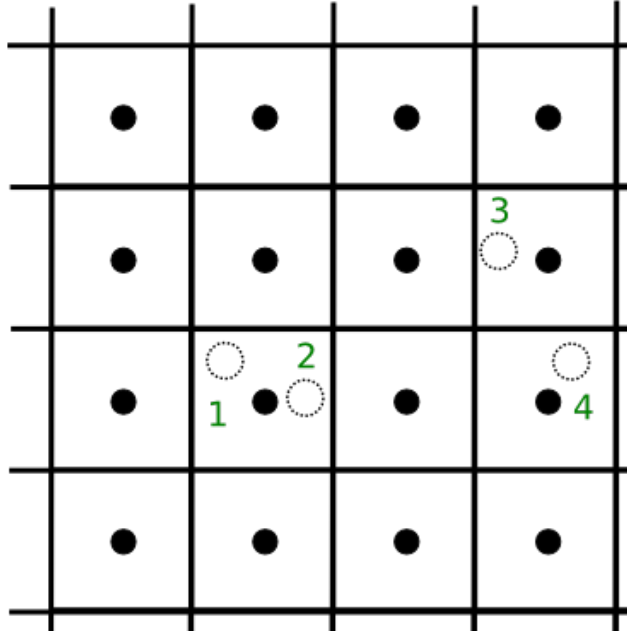


Figura 2.4: Modelo lattice en 2D de un gas

$$U(\bar{\mathbf{r}}) = \sum_i \sum_{j>i} U(r_{ij}) \quad (2.28)$$

El subíndice de la segunda sumatoria $j > i$ implica contar una sola vez la aportación de un par de partículas [7].

El buen modelado de una ecuación para la energía potencial de un sistema permite una mejor descripción y entendimiento de los fenómenos que lo involucran. De esta manera, se define el modelo de esferas duras (ED) que resulta de una simplificación considerable de las interacciones eliminando la atracción intermolecular mientras que las repulsiones son infinitas. Este potencial está dado por:

$$U(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } 0 \leq r \leq a \\ 0 & \text{si } a \leq r \leq +\infty \end{cases}$$

Este modelo, a pesar de su simplicidad, ha proporcionado resultados que permiten el entendimiento de la transición líquido-sólido [6]. Un modelo con mayor complejidad pero muy aproximado es el de pozo cuadrado (PC); se añade una parte atractiva al modelo ED. Figura 2.5.

En el potencial anterior las partículas sólo están sometidas a la interacción repulsiva, por otro lado, en el pozo cuadrado se incluyen las interacciones atractivas en un intervalo de distancias:

$$U(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < a \\ -\epsilon & \text{si } a < r < b \\ 0 & \text{si } r > b \end{cases}$$

Un modelo más complejo y preciso lo constituye el potencial de Lennard-Jones:

$$U_{LJ}(r) = \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.29)$$

Sustituyendo el valor del radio donde el potencial presenta un mínimo, siendo éste $r_0 = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$, entonces el potencial adquiere la forma:

$$U_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.30)$$

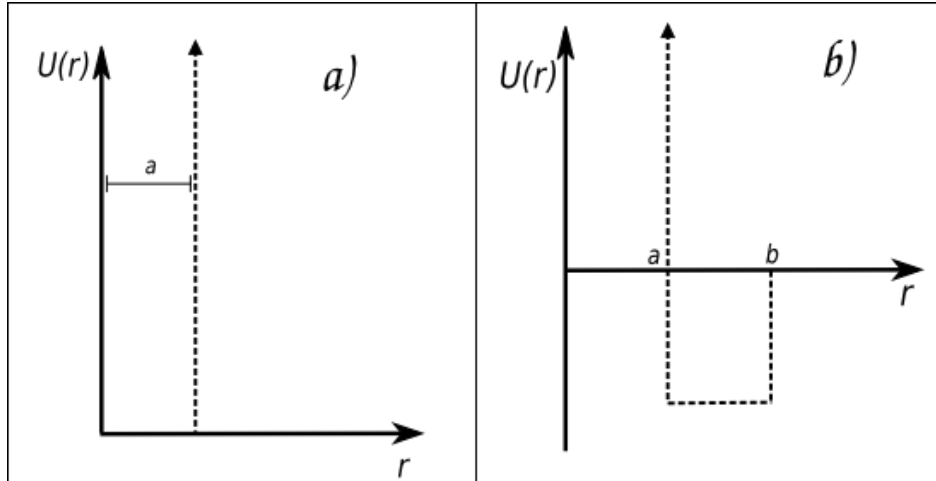


Figura 2.5: Potenciales de Interacción: a) ED, b) PC

La forma del potencial anterior, es un caso particular del potencial de Mie:

$$U_{int}(r) = \frac{B}{r^n} - \frac{C}{r^6} \dots \dots 9 \leq n \leq 12 \quad (2.31)$$

Para el potencial de Lennard-Jones se hace $n = 12$; B y C son parámetros que corresponden a la parte repulsiva y atractiva del potencial. Figura 2.6.

El potencial de Lennard-Jones ha permitido describir sistemas como el gas de argón y de átomos y moléculas sencillas [7].

Otra alternativa a la aproximación del potencial es el modelo de potencial de Jagla o rampa, es para simetría esférica, es decir, solo depende de la distancia entre los centros de partículas. Contiene rampas que modelan las interacciones repulsivas y atractivas, estas características le permiten conservar finitas las energías de interacción entre pares de partículas en todas las configuraciones, de brindar curvas suaves. El potencial de Jagla o rampa ha sido ampliamente usado en Dinámica Molecular para simular la transición líquido- líquido y en este trabajo ha sido empleado para analizar la transición líquido- vapor. En este trabajo ha sido empleado para analizar la transición líquido- vapor en dos dimensiones.

En este potencial la energía de interacción varía en función de la distancia entre partículas [8].

La forma del potencial de Jagla o rampa es la siguiente:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < a \\ U_a + (U_a - U_R) \frac{r-b}{b-a} & \text{si } a < r < b \\ U_a \frac{(c-r)}{(c-b)} & \text{si } b < r < c \\ 0 & \text{si } r > c \end{cases}$$

donde $U_R = 3,56U_0$ es la energía de repulsión entre partículas, $U_a = -U_0$ corresponde a la rampa atractiva, a es el diámetro de la molécula, $b = 1,72a$ representa la distancia mínima del pozo y $c = 3a$ indica el punto de corte de la curva del potencial con el eje de las abscisas. Ver figura 2.7.

Una forma más simple del potencial de Jagla es: (Ver figura 2.8)

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ \epsilon \frac{(r-\lambda)}{\lambda-\sigma} & \text{si } \sigma < r \leq \lambda \\ 0 & \text{si } r > \lambda \end{cases}$$

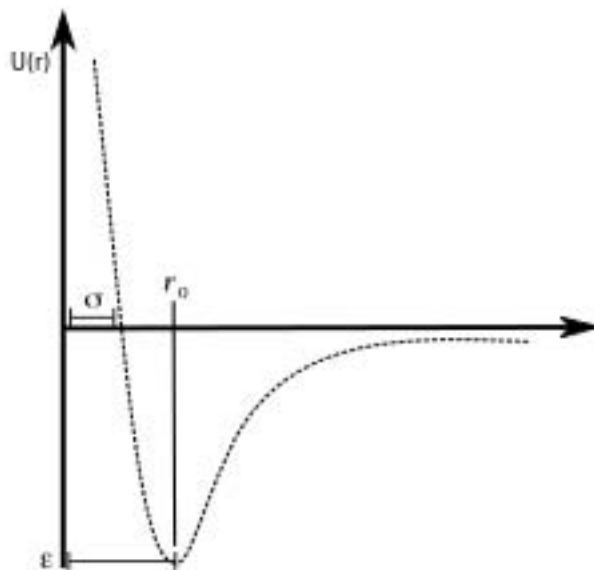


Figura 2.6: Potencial de Lennard - Jones

De la expresión anterior, ϵ es la profundidad del potencial, σ es el diámetro de la esfera y λ es el alcance del potencial [9].

2.6. Ensamblés

Un macroestado de un sistema en equilibrio está definido por el conjunto de valores que tienen las variables termodinámicas como la energía, el número de partículas, volumen, temperatura, presión. Un microestado del sistema lo constituye la configuración de sus partículas o moléculas; los microestados accesibles son las configuraciones que corresponden a los valores de las variables termodinámicas por las cuales se ha definido el sistema.

Un sistema es compuesto si está formado por dos o más subsistemas; el total de microestados de un sistema compuesto es igual al producto de los microestados accesibles de cada uno de sus subsistemas.

Un conjunto de sistemas aislados que no intercambian ni materia ni energía y sus valores de las variables termodinámicas (NVE) ya están especificados conforman un ensamble microcanónico. Como los sistemas están aislados, entonces cada microestado es igualmente probable, de esta manera, la probabilidad P_s de que el sistema esté en el microestado s es: [10]

$$P_s = \frac{1}{\Omega} \quad (2.32)$$

siendo Ω el total de microestados que satisfacen los valores de las variables termodinámicas. En la representación de la entropía, la ecuación de estado de un ensamble microcanónico está representada como:

$$S(NVE) = k \ln \Omega \quad (2.33)$$

Liberando ahora la restricción de la energía colocando el sistema en un baño térmico, el macroestado del sistema compuesto está definido por (NVT), definiendo así el ensamble canónico. En este sistema compuesto los microestados accesibles ya no son igualmente probables, se consideran el baño térmico y el subsistema como uno solo, cuya probabilidad de distribución se obtiene a partir de:

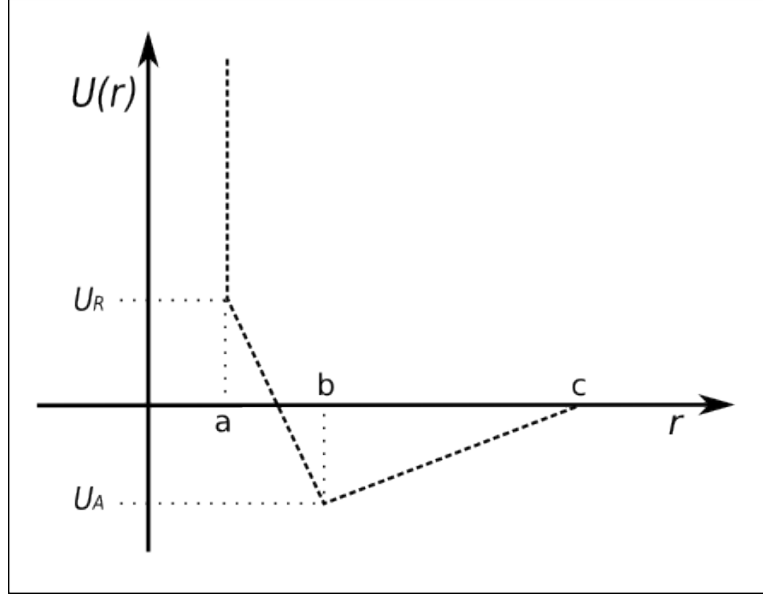


Figura 2.7: Potencial Jagla con rampa repulsiva y atractiva.

$$P_s = \frac{1}{Z} \exp^{-\beta E_s} \quad (2.34)$$

donde E_s representa la energía del sistema en el estado s . La función de partición Z es:

$$Z = \sum_s \exp^{-\beta E_s} \quad (2.35)$$

La ecuación fundamental de un ensamble canónico en la representación de la energía libre del Helmholtz está dada como:

$$F(NVT) = -kT \ln Z \quad (2.36)$$

El siguiente paso consiste en poner el sistema en un reservorio térmico y un reservorio permeable al paso de partículas, el macroestado del sistema compuesto está determinado por las variables termodinámicas (μVT) y forma el ensamble gran canónico [10], la expresión para la probabilidad de distribución en la representación de Landau es:

$$P_s = \frac{1}{Z_G} \exp^{-\beta(E_s - \mu N_s)} \quad (2.37)$$

En este ensamble la función de partición se expresa como:

$$Z_G = \sum_s \exp^{-\beta(E_s - \mu N_s)} \quad (2.38)$$

y su ecuación de estado:

$$\Omega_G(TV\mu) = -kT \ln Z_G \quad (2.39)$$

Otro ensamble es el isotérmico-isobárico, el sistema es puesto en un reservorio térmico así como también bajo la influencia de un pistón a una presión dada, el volumen fluctúa [11]. Su probabilidad de distribución es:

$$P_s = \frac{1}{\Delta} \exp^{-\beta(E_s - pV)} \quad (2.40)$$

La función de partición correspondiente es:

$$\Delta = \sum_s \exp^{-\beta(E_s - pV)} \quad (2.41)$$

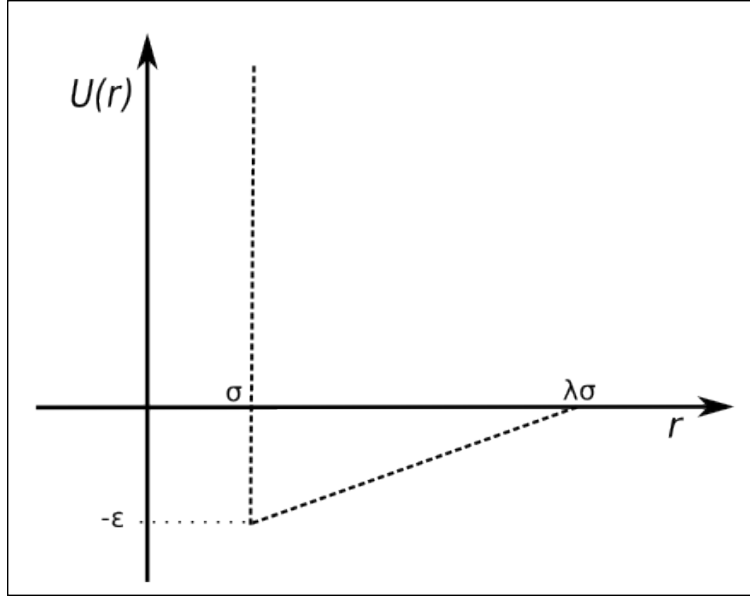


Figura 2.8: Potencial Jagla con rampa atractiva.

Ensamble	Macroestado	Distribución de probabilidad	Ecuación de estado
microcanónico	N, V, E	$P_s = \frac{1}{\Omega}$	$S(NVE) = k \ln \Omega$
canónico	N, V, T	$P_s = \frac{1}{Z} \exp^{-\frac{\beta E_s}{Z}}$	$F(NVT) = -kT \ln Z$
gran canónico	T, V, μ	$P_s = \frac{1}{Z_G} \exp^{-\frac{\beta(E_s - \mu N_s)}{Z_G}}$	$\Omega_G(TV\mu) = -kT \ln Z_G$
isotérmico-isobárico	N, P, T	$P_s = \frac{1}{\Delta} \exp^{-\frac{\beta(E_s - pV)}{\Delta}}$	$G(NTP) = -kT \ln \Delta$

Cuadro 2.1: Ensamblés

Y la ecuación de estado en la representación de Gibbs, en función de las variables termodinámicas NTP : [12]

$$G(NTP) = -kT \ln \Delta \quad (2.42)$$

2.7. Espacio de fases y de configuraciones

El estado instantáneo de un sistema de N partículas está especificado por un vector $6N$ dimensional, donde $\{q_i\}$ denotan las posiciones de las partículas del sistema y $\{p_i\}$ son los momentos.

$$\gamma = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}) \quad (2.43)$$

Una vez que se tiene la condición inicial $\gamma = (0)$, se puede conocer la trayectoria completa $\gamma(t)$ mediante el hamiltoniano del sistema.

El espacio de las $6N$ dimensiones es el espacio de fases, mientras que el espacio de las posiciones $\{q_i\}$ de $3N$ dimensiones es el espacio configuracional [12].

Capítulo 3

Aspectos Computacionales

3.1. Cadena de Markov

Sea un sistema S compuesto por k estados:

$$S = \{s_1, s_2, \dots, s_k\} \quad (3.1)$$

La probabilidad a_{ij} de que el sistema se encuentre en s_i depende únicamente del estado anterior. El proceso de moverse sucesivamente de un estado a otro, donde cada paso depende únicamente del estado anterior es denominado cadena de Markov. [12]

3.2. Hipótesis Ergódica

Un macroestado de un sistema está definido por los valores que adquieren sus variables termodinámicas.

Si un conjunto de sistemas satisfacen un macroestado o tienen el mismo valor de cierta variable termodinámica A forman un ensamble.

Un microestado de un sistema está especificado por las posiciones $\{q_i\}$ y momentos $\{p_i\}$ de sus partículas, y queda completamente definido en un instante dado mediante un vector en el espacio de fases.

Cada sistema que constituye dicho ensamble está en un microestado diferente con la característica de que satisface el valor de la variable termodinámica A .

El promedio de la variable termodinámica A de un ensamble es posible obtenerlo integrando en un intervalo de tiempo, de esta forma:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_f} A(t) dt \quad (3.2)$$

Análogamente, si \bar{X} es el conjunto de microestados que satisfacen el valor de la variable A y se encuentran descritos en el espacio de fases; entonces, el promedio de la variable termodinámica se determina a partir de:

$$\langle A \rangle = \int A(\bar{X}) dX \quad (3.3)$$

De esta manera, la hipótesis ergódica establece que para un tiempo muy largo las integrales anteriores convergen. El argumento detrás de dicha hipótesis es que el sistema visitará todos los microestados posibles en ese periodo de tiempo [10].

La formulación de la hipótesis ergódica queda:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_f} A(t) dt = \int A(\bar{X}) dX \quad (3.4)$$

3.3. Método Monte Carlo Metrópolis

Considerando un sistema descrito mediante el ensamble canónico (NVT), el conjunto de partículas que lo constituyen se identifica mediante $\{a_i\}$, etiquetas que pueden representar las posiciones de las partículas $\{\mathbf{r}_i\}$, o las posiciones y velocidades $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i\}$, o las posiciones y orientación molecular $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{\Omega}_i\}$. Por lo que, el conjunto $\{\{a_1\}, \{a_2\}, \dots, \{a_n\}\}$ determina un estado del sistema termodinámico ya sea en el espacio de fases o configuracional.

El hamiltoniano del sistema especifica su comportamiento mecánico, las interacciones entre partículas integrantes del sistema, conociéndolo es posible calcular los promedios termodinámicos de cantidades observables (A), este promedio es:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega} A(x) \exp\left[\frac{-\mathcal{H}_N(\bar{r})}{kT}\right] d\bar{r}}{\int_{\Omega} \exp\left[\frac{-\mathcal{H}_N(\bar{r})}{kT}\right] d\bar{r}} \quad (3.5)$$

Las integrales dependientes del hamiltoniano del sistema son descompuestas en aquellas con el término referente a la energía cinética y las correspondientes a la energía potencial. Sin embargo, la determinación del promedio termodinámico solo se hace con el término de la energía potencial \mathcal{U} pues solo depende de las posiciones de las partículas. La integral sobre la energía cinética \mathcal{K} resulta en la contribución del gas ideal. Así, la ecuación anterior queda:(ver Apéndice A)

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega} A(x) \exp\left[\frac{-\mathcal{U}_N(x)}{kT}\right] dx}{\int_{\Omega} \exp\left[\frac{-\mathcal{U}_N(x)}{kT}\right] dx} \quad (3.6)$$

El método de Monte Carlo permite aproximar el valor de las integrales mediante la generación de puntos aleatorios sobre los cuales se evalúa la integral; este método representa un muestreo simple, por lo que una variación del proceso es el llamado Monte Carlo-Metrópolis donde, bajo un criterio de probabilidad, los puntos aleatorios se acercan al estado de equilibrio. Este procedimiento es de muestreo importante.

Denotando la función de partición como:

$$Z = \int \exp^{-\beta\mathcal{U}_N(x)} dx_N \quad (3.7)$$

El cociente $\frac{\exp(-\beta\mathcal{U})}{Z}$ es la densidad de probabilidad de encontrar el sistema en una configuración x_N . Esta densidad de probabilidad se expresa como:

$$\mathcal{N}(x_N) = \frac{\exp^{-\beta\mathcal{U}_N(x)}}{Z} \quad (3.8)$$

El término $\mathcal{N}(x_N)$ es no negativo.

Es posible generar puntos de manera aleatoria en el espacio de configuraciones que sigan el criterio de distribución de probabilidad $\mathcal{N}(x_N)$, entonces, en promedio, el número de puntos n_i generados por unidad de volumen alrededor del punto x_N es igual a $L\mathcal{N}(x_N)$

Por tanto, el cálculo de los promedios termodinámicos de las cantidades observables se reduce a:

$$\bar{A} = \frac{1}{L} \sum_{\nu=1}^N n_{\nu} A(x) \quad (3.9)$$

Denotando como $P(x)$ del criterio de probabilidad a partir de él, se construye un camino aleatorio de puntos o cadena de Markov $\{x_{\nu}\}$, de esta forma, se cumple:

$$P(\{x_{\nu}\}) \text{ tiende a } P_{eq}(\{x_{\nu}\}) \text{ cuando } M \rightarrow \infty \quad (3.10)$$

x_{ν} denota un estado del espacio de fases o configuracional.

Definiendo una probabilidad de transición $W(x_{\nu_1} \rightarrow x_{\nu_2})$ para ir de un estado inicial x_{ν_1} al estado x_{ν_2} y aplicando la condición de balance detallado:

$$P_{eq}(x_{\nu_1}) W(x_{\nu_1} \rightarrow x_{\nu_2}) = P_{eq}(x_{\nu_2}) W(x_{\nu_2} \rightarrow x_{\nu_1}) \quad (3.11)$$

de la expresión anterior resulta:

$$\frac{W(x_{\nu_1} \longrightarrow x_{\nu_2})}{W(x_{\nu_2} \longrightarrow x_{\nu_1})} = \frac{P_{eq}(x_{\nu_2})}{P_{eq}(x_{\nu_1})} = \exp\left(-\frac{\Delta U(x)}{kT}\right) \quad (3.12)$$

Es decir, la razón de las probabilidades de transición de estado depende de la diferencia de energía entre ellos [13].

3.4. Simulación por ensamble de Gibbs, marco teórico

Aplicando el método del ensamble de Gibbs es posible especificar las propiedades de coexistencia de fase líquido-vapor de sustancias simples formadas por un solo tipo de partícula y de mezclas sin especificar un potencial químico.

Se simulan las propiedades de coexistencia del sistema siguiendo su evolución en el espacio de fases o configuracional; para ello, existen dos regiones en equilibrio termodinámico tanto interno como en equilibrio una respecto a la otra.

En principio el sistema, constituido por estas dos regiones o cajas, está bajo las mismas condiciones que el ensamble canónico (NVT), el volumen total, el número total de partículas y la temperatura son constantes.

Las cajas de simulación representan volúmenes macroscópicos de líquido y vapor coexistiendo, los efectos de la interfase se desprecian.

El sistema es sometido a 3 clases de perturbaciones:

1. Desplazamiento aleatorio de moléculas para asegurar el equilibrio interno en cada región.
2. Cambio de volumen para asegurar el equilibrio de presiones.
3. Transferencia de moléculas para igualar los potenciales químicos.

Al llevarse a cabo la primer perturbación, pueden hacerse desplazamientos de moléculas en una de las cajas o en ambas, manteniendo inalterados el volumen y el número de moléculas. La probabilidad de aceptar el movimiento está dada por:

$$P = \exp\left(\frac{-\Delta U_{min}}{kT}\right) \quad (3.13)$$

Siendo ΔU_{min} la energía mínima requerida para llevar reversiblemente al sistema de la condición inicial de equilibrio al siguiente estado.

Si x^I y x^{II} son dos estados diferentes al estado de equilibrio, la probabilidad de ocurrencia de cada estado se expresa como la ecuación (3.13) y la razón de dichas probabilidades es la condición de balance detallado expuesta en la sección anterior:

$$\frac{P(x^I \rightarrow x^{II})}{P(x^{II} \rightarrow x^I)} = \exp\left(-\frac{\Delta U_{min}}{kT}\right) \quad (3.14)$$

donde:

$$\Delta U_{min} = \Delta U^I + \Delta U^{II} \quad (3.15)$$

Se calcula la diferencia de energía y se acepta el cambio de estado con base en el criterio de probabilidad de transición:

$$P = \min\left\{1, \exp\left(-\frac{\Delta U_{min}}{kT}\right)\right\} \quad (3.16)$$

Hasta aquí, la simulación es parecida a la de un ensamble NVT . La siguiente perturbación corresponde al cambio de volumen, se hace en las dos cajas pero el volumen original total permanece fijo; el cambio en la energía es:

$$\Delta U_{min} = \Delta U^I + \Delta U^{II} - N^I kT \ln \frac{V^I + \Delta V}{V^I} - N^{II} kT \ln \frac{V^{II} - \Delta V}{V^{II}} \quad (3.17)$$

donde los términos $-N^I kT L n \frac{V^I + \Delta V}{V^I}$ y $-N^{II} kT L n \frac{V^{II} - \Delta V}{V^{II}}$ representa la contribución del gas ideal al cambio en la energía. Una vez calculada la energía, se aplica el criterio de probabilidad de transición (ec. 3.16).

Si la región II es más grande que la I , sus propiedades no se alterarán por el cambio de volumen de la región I y la probabilidad de transición es:

$$P = \min \left\{ 1, \exp \left[\frac{-\left(\Delta U^I - N^I kT L n \frac{V^I + \Delta V}{V^I} + P \Delta V \right)}{kT} \right] \right\} \quad (3.18)$$

En esta ecuación se encuentra el término $P \Delta V$ proveniente de la relación termodinámica $P = -\left(\frac{\partial E^{II}}{\partial V} \right)_{T,N}$ que refiere la presión en la región II .

Ejecutada esta perturbación, la simulación por ensamble de Gibbs es análoga a la del ensamble isotérmico-isobárico (NPT).

El último movimiento consiste en la transferencia de moléculas de una región a otra, para lo cual se selecciona aleatoriamente una molécula se quita de la región donde se ubique y aparece aleatoriamente en un punto en la otra región. El cambio en la energía es:

$$\begin{aligned} \Delta U_{min} = & \Delta U^I + \Delta U^{II} + N^I kT L n \frac{N^I + 1}{N^I} + \\ & N^{II} kT L n \frac{N^{II} - 1}{N^{II}} + kT L n \frac{V^{II}}{N^{II} - 1} - kT L n \frac{V^I}{N^I + 1} \end{aligned} \quad (3.19)$$

La probabilidad de aceptar este cambio también está dada por el criterio establecido en la ecuación (3.13). Al llevar a cabo transferencia de partículas, la simulación reproduce el proceso aplicado a un ensamble gran canónico (μVT).

Es así como el ensamble de Gibbs combina elementos de los ensambles (NVT), (NTP) y (μVT) y el resultado son dos regiones en equilibrio interno que siguen las condiciones dadas a continuación:

$$P^I = P^{II} \quad (3.20)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (3.21)$$

Éstas son las condiciones necesarias y suficientes para el equilibrio de fase entre las 2 regiones I y II .

Si, por ejemplo, un sistema de un solo componente comienza con condiciones iniciales inestables, tales que $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$, al final resultarán dos regiones satisfaciendo $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$ [8].

3.5. Otras características de la simulación

1. Se especifica el número de moléculas del sistema antes de ejecutar la simulación, entre 10^2 y 10^3 , para que las dos cajas o regiones posean suficientes partículas y exhiban de forma clara las propiedades de coexistencia. Las posiciones de las moléculas se escogen al azar.
2. Se establece un desplazamiento máximo tal que, al llevar a cabo este tipo de perturbación, exista una aceptación del 50%.
3. En los cambios de volumen, la cantidad ΔV se escoge tal que

$$-\alpha V_{min} \leq \Delta V \leq \alpha V_{min} \quad (3.22)$$

donde V_{min} es el volumen mínimo que deben tener las regiones y α es una constante escogida para que haya una aceptación del 50% al realizarse esta perturbación en el sistema.

4. Hay una distancia r_{min} al intercambiar partículas, se decide qué región la recibirá y la posición de la molécula respecto de las demás. Si la distancia de la nueva partícula es menor el parámetro r_{min} , la transferencia es rechazada, de lo contrario, se aplica el criterio de probabilidad (ec. 3.16). El número de moléculas se incrementa cuando la temperatura es baja [14].

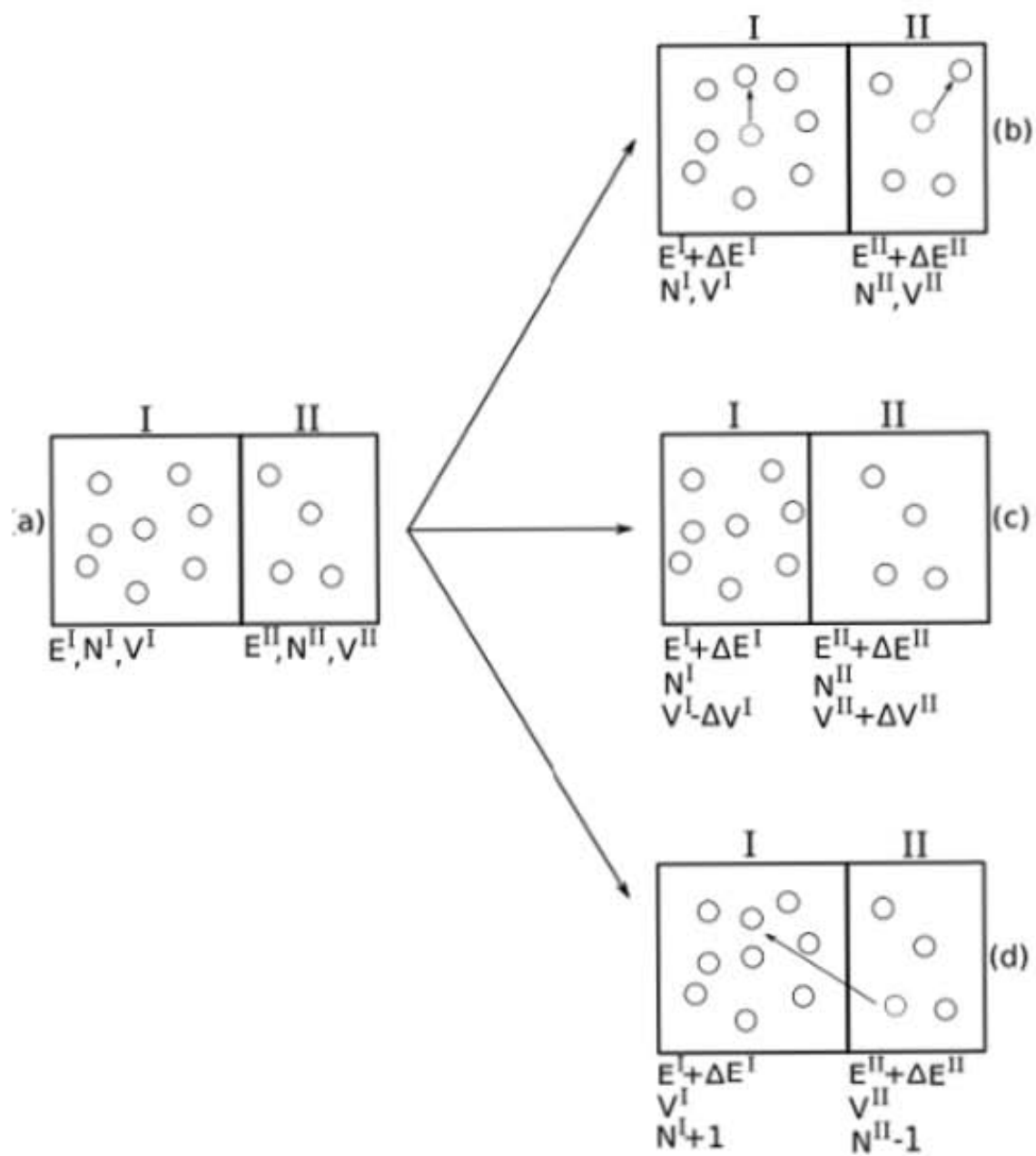


Figura 3.1: Perturbaciones en el ensamble de Gibbs: b)Desplazamiento de patículas, c)Cambio de volumen y d)Transferencia de patículas.

Capítulo 4

Resultados

La simulación fue ejecutada para diferentes valores del parámetro λ responsable de la transición de fase estando las partículas sometidas al potencial Jagla. Los valores usados fueron: $\lambda=1.6, 1.7, 1.75, 2.0$ y 3.0 .

Las condiciones iniciales son las siguientes: fueron 400 las moléculas usadas, con un radio de 0.785398, la distancia entre ellas de 1.054 y la densidad total de las cajas es de 0.36 a una presión de 0.50.

Para cada valor del parámetro λ se hicieron simulaciones a diferentes temperaturas y para la mayoría de las temperaturas se efectuaron 8 000 000 de pasos Monte Carlo haciendo un muestreo cada 10, para el resto, se llevaron a cabo 16 000 000 de movimientos muestreando cada 20.

Como se especificó en el marco teórico del ensamble de Gibbs, para asegurar el equilibrio en las dos cajas de simulación se hacen los tres tipos de perturbación; desplazamientos de moléculas dentro de la región donde se encuentren, cambios de volumen y transferencias de una caja a otra. El total de desplazamientos fue de 2000 para cada valor de λ y para cada temperatura; a excepción de las temperaturas $T=0.365, 0.375$ y 0.385 correspondientes al valor $\lambda=1.6$, para las cuales se efectuaron 4 000 perturbaciones de este tipo.

Se llevó a cabo un cambio de volumen en las cajas de simulación para cada temperatura de todos los valores de λ .

El número preferente de transferencias en cada simulación fue de 100, con ciertas salvedades para $\lambda=1.600$ en las temperaturas $T=0.355$ y 0.365 con 10 transferencias y en $T=0.375$ y 0.385 , con solo 4 transpasos; en el caso de $\lambda=1.700$ en los valores de $T=0.375, 0.385, 0.395$ y de 0.410 a 0.450 se hicieron 10 transferencias mientras que en $T=0.400$ fueron 4. En $\lambda=1.175$ en las temperaturas de $T=0.405$ a 0.450 , $\lambda=2.0$ para $T=0.460$ a 0.495 y $\lambda=3.0$ en $T=1.160$ a 2.000 , se transfirieron 10 partículas.

Tabla de temperaturas

$\lambda = 1.6$
Temperaturas
0.350, 0.355, 0.360, 0.365, 0.370, 0.375, 0.380, 0.385, 0.390
$\lambda = 1.7$
Temperaturas
0.350, 0.360, 0.370, 0.375, 0.380, 0.385, 0.390, 0.395, 0.400, 0.410, 0.420, 0.430, 0.440, 0.450
$\lambda = 1.75$
Temperaturas
0.350, 0.360, 0.370, 0.380, 0.390, 0.400, 0.405, 0.410, 0.415, 0.420, 0.425, 0.430, 0.440, 0.450
$\lambda = 2.0$
Temperaturas
0.400, 0.410, 0.420, 0.430, 0.440, 0.450, 0.460, 0.470, 0.480, 0.485, 0.490, 0.495, 0.500
$\lambda = 3.0$
Temperaturas
1.000, 1.010, 1.020, 1.030, 1.040, 1.050, 1.060, 1.070, 1.080, 1.090, 1.100, 1.110, 1.120, 1.130, 1.140, 1.150, 1.160, 1.170, 1.180, 1.190, 2.000

Cuadro 4.1: Temperaturas empleadas para cada valor del parámetro λ

4.1. Resultados $\lambda = 1.6$

El parámetro de orden usado como referencia para ubicar el comportamiento crítico es la diferencia de densidades entre una fase y la otra; así en $\lambda = 1.6$, este valor disminuye conforme aumenta la temperatura; en las siguientes gráficas (Ver Figura 4.1) de Núm. Configuraciones vs Densidad, a $T=0.355$ se observa la diferencia entre las densidades de ambas fases, fase líquida indicada con rojo y el vapor con negro; esta diferencia va disminuyendo al llegar a $T=0.380$ hasta que a $T=0.390$ es prácticamente indistinguible, se presentan fluctuaciones, pudiendo ser debidas a la proximidad de los parámetros críticos y a una transición de segundo orden; ya que se presentan discontinuidades en las capacidades caloríficas. Figura. 4.1

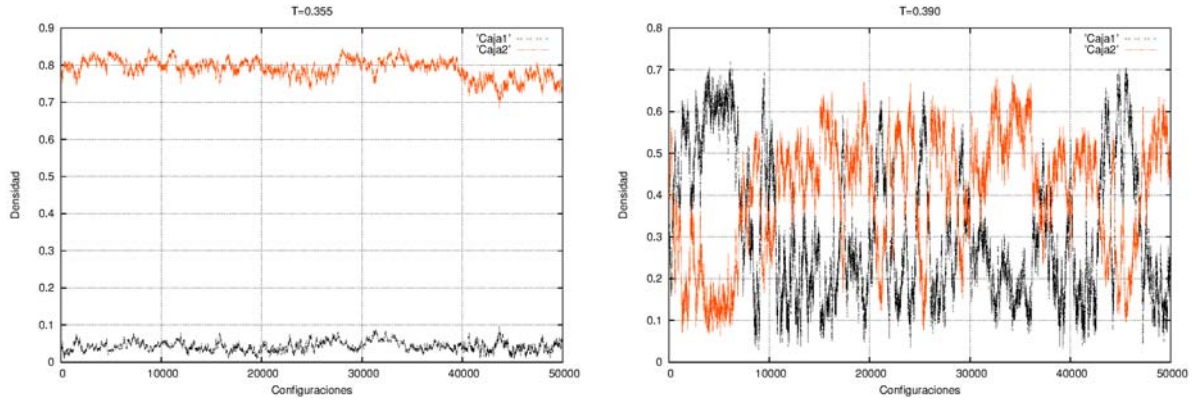


Figura 4.1: Gráficas de $\lambda = 1.6$

La gráfica siguiente 4.2 corresponde a la curva de coexistencia líquido - vapor indicando una transición de primer orden, se muestra también el decremento en el parámetro de orden conforme aumenta la temperatura, alcanzando su valor mínimo a $T=0.390$ siendo también la última temperatura a la que se llevó a cabo la simulación.

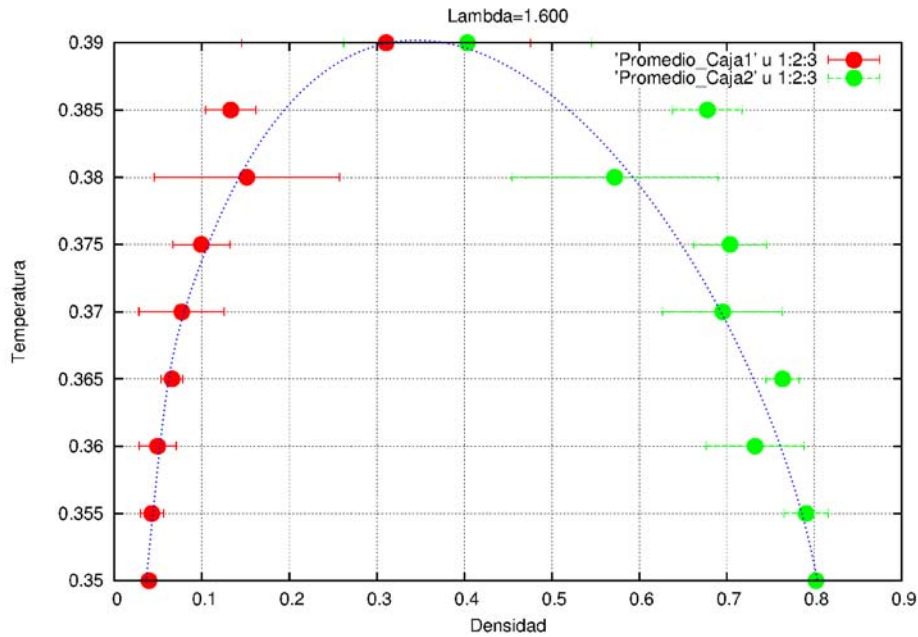


Figura 4.2: Curva de coexistencia para $\lambda = 1.6$

La tabla siguiente muestra las densidades de las fases líquido y vapor correspondientes a este parámetro $\lambda=1.6$ para las temperaturas de simulación.

λ	Temperatura	ρ_{vapor}	ρ_{liq}
1.6	0.350	0.039 ± 0.030	0.802 ± 0.077
	0.355	0.043 ± 0.013	0.791 ± 0.025
	0.360	0.049 ± 0.021	0.732 ± 0.056
	0.365	0.066 ± 0.012	0.764 ± 0.019
	0.370	0.077 ± 0.049	0.695 ± 0.068
	0.375	0.099 ± 0.032	0.704 ± 0.042
	0.380	0.151 ± 0.106	0.572 ± 0.118
	0.385	0.133 ± 0.029	0.678 ± 0.040
	0.390	0.311 ± 0.165	0.403 ± 0.141

Cuadro 4.2: Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 1.6$

4.2. Resultados $\lambda = 1.7$

Para este valor de λ también se exhiben dos gráficas representativas, una de ellas corresponde a $T=0.380$ mostrando la diferencia de densidades entre las fases líquido y vapor; la segunda gráfica es a $T=0.440$ donde dicha diferencia es inapreciable, por lo que se puede afirmar que la sustancia monoatómica está en una vecindad de la temperatura crítica. Figura 4.3.

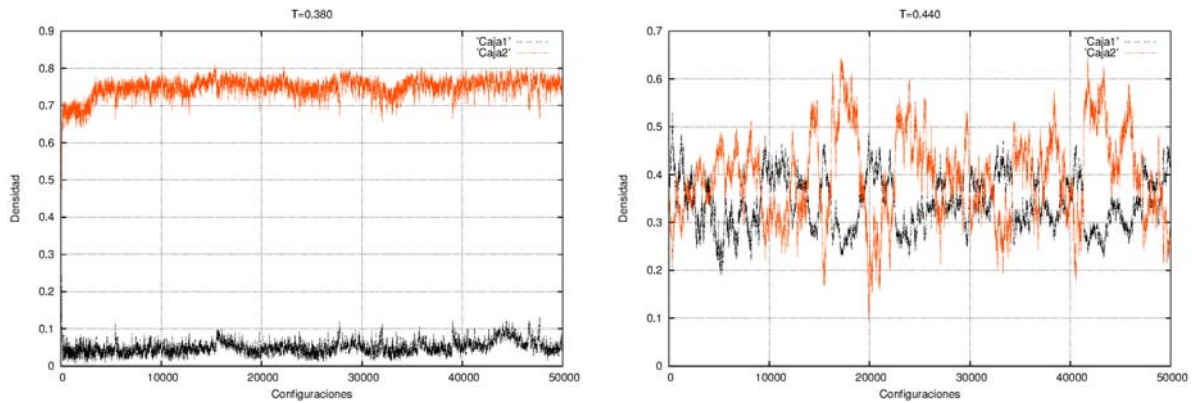


Figura 4.3: Gráficas de $\lambda = 1.7$

La gráfica 4.4 de Densidad vs Temperatura muestra la curva de coexistencia refiriendo una transición de primer orden, a temperaturas menores de $T=0.400$ solo se presenta una fase.

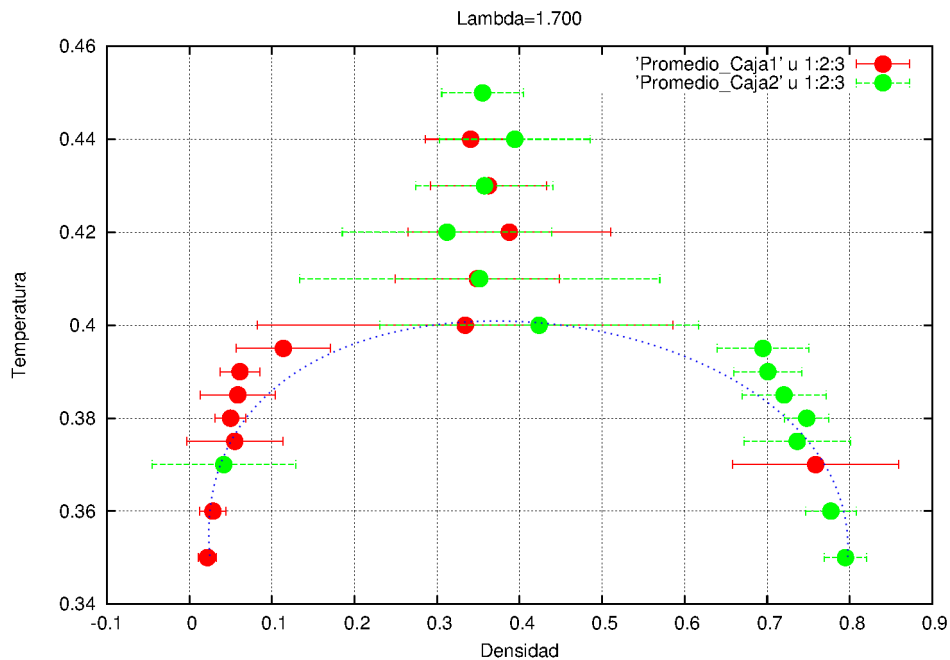


Figura 4.4: Curva de coexistencia para $\lambda = 1.7$

Las densidades de cada una de las fases se presentan en la siguiente tabla:

λ	Temperatura	ρ_{vapor}	ρ_{liq}
1.7	0.350	0.022 ± 0.011	0.795 ± 0.025
	0.360	0.028 ± 0.016	0.777 ± 0.031
	0.370	0.759 ± 0.101	0.042 ± 0.087
	0.375	0.055 ± 0.058	0.736 ± 0.064
	0.380	0.050 ± 0.019	0.748 ± 0.027
	0.385	0.059 ± 0.046	0.720 ± 0.051
	0.390	0.061 ± 0.024	0.701 ± 0.041
	0.395	0.114 ± 0.057	0.695 ± 0.055
	0.400	0.334 ± 0.252	0.424 ± 0.193
	0.410	0.349 ± 0.100	0.352 ± 0.218
	0.420	0.388 ± 0.122	0.312 ± 0.127
	0.430	0.362 ± 0.070	0.357 ± 0.083
	0.440	0.341 ± 0.055	0.394 ± 0.091

Cuadro 4.3: Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 1.7$

4.3. Resultados $\lambda = 1.75$

Gráficas representativas de dos temperaturas para el parámetro $\lambda=1.750$, a $T=0.370$ mostrando diferencia entre las densidades de las fases líquido y vapor y a $T=0.450$, donde el parámetro de orden reduce su valor, de hecho, no es posible establecerle un valor fijo debido a las fluctuaciones presentes en la simulación.

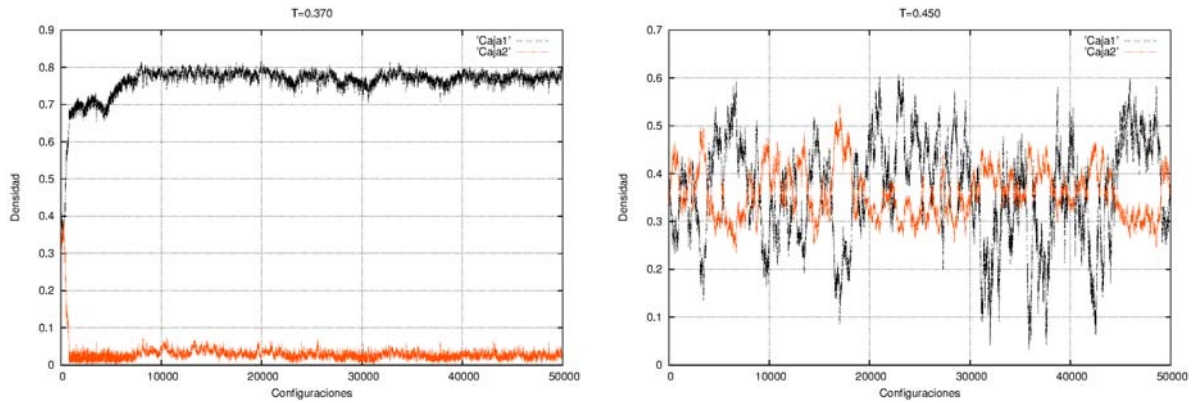


Figura 4.5: Gráficas de $\lambda = 1.75$

En la siguiente gráfica se encuentra la curva de coexistencia (ver Gráfica 4.6) trazada en azul.

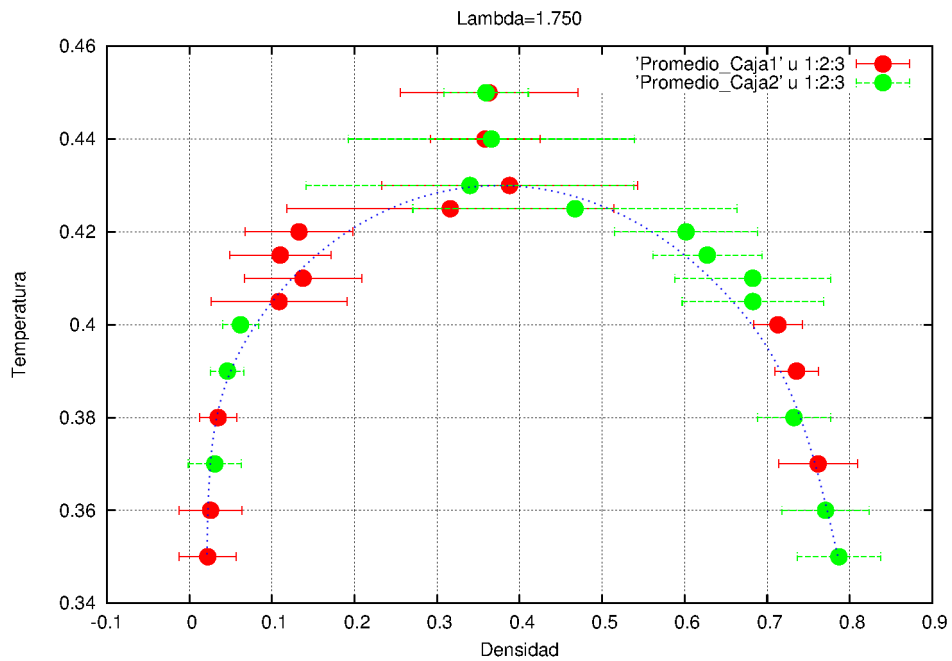


Figura 4.6: Curva de coexistencia para $\lambda = 1.75$

Las densidades de las fases líquido y vapor correspondientes a este valor de lambda y para las temperaturas de simulación se presentan en la siguiente tabla:

λ	Temperatura	ρ_{vapor}	ρ_{liq}
1.75	0.350	0.022 ± 0.034	0.787 ± 0.051
	0.360	0.026 ± 0.038	0.771 ± 0.053
	0.370	0.762 ± 0.048	0.031 ± 0.032
	0.380	0.035 ± 0.023	0.733 ± 0.044
	0.390	0.736 ± 0.026	0.046 ± 0.020
	0.400	0.713 ± 0.029	0.062 ± 0.022
	0.405	0.109 ± 0.082	0.683 ± 0.086
	0.410	0.138 ± 0.071	0.682 ± 0.095
	0.415	0.110 ± 0.061	0.628 ± 0.066
	0.420	0.133 ± 0.065	0.602 ± 0.087
	0.425	0.316 ± 0.198	0.467 ± 0.196
	0.430	0.388 ± 0.155	0.400 ± 0.198
	0.440	0.358 ± 0.066	0.366 ± 0.173
	0.450	0.363 ± 0.108	0.359 ± 0.051

Cuadro 4.4: Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 1.75$

4.4. Resultados $\lambda = 2.0$

Para casi todas las temperaturas de simulación, las gráficas entre Configuraciones vs Densidad muestran diferencia entre la densidad de la fase líquida respecto al vapor, únicamente en las dos temperaturas más altas comienzan a presentarse fluctuaciones pero aún no son comparables con la de los parámetros anteriores; no obstante, es posible afirmar que se esté acercando a la temperatura crítica, para demostrarlo resultaría necesario ejecutar nuevamente la simulación considerando temperaturas mayores. Las gráficas muestran las densidades de ambas fases a una $T=0.450$ y a $T=0.495$. (ver gráfica 4.7).

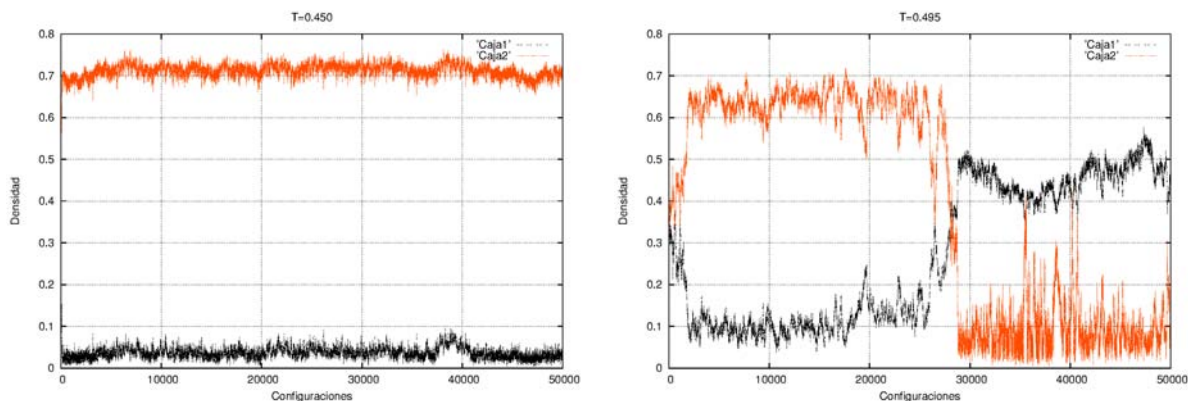


Figura 4.7: Gráficas de $\lambda = 2.0$

La siguiente representa la curva de coexistencia:

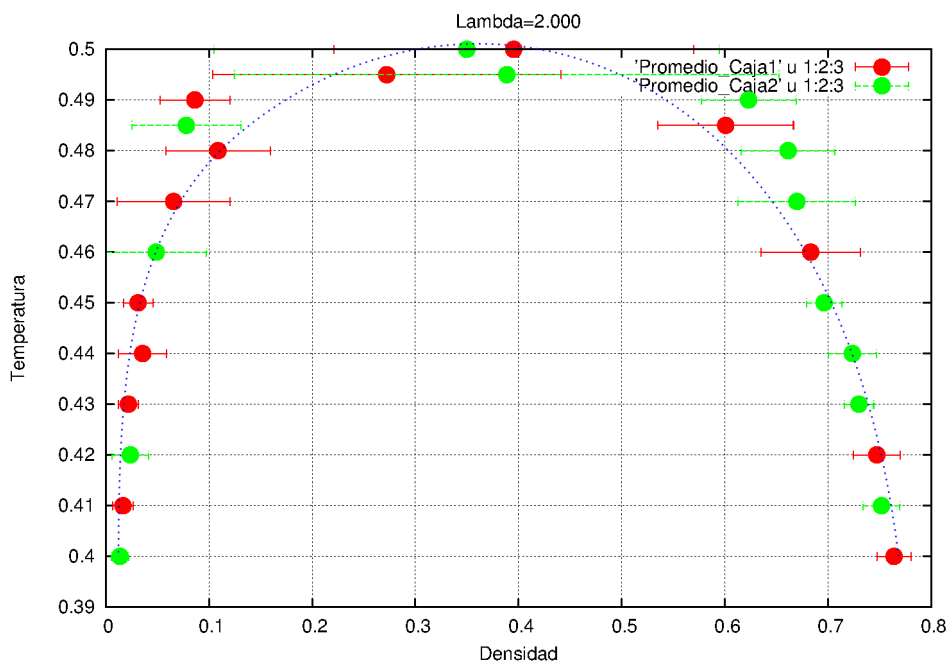


Figura 4.8: Curva de coexistencia para $\lambda = 2.0$

Las densidades de cada fase se exhiben en la siguiente tabla:

λ	Temperatura	ρ_{vapor}	ρ_{liq}
2.0	0.400	0.764 ± 0.016	0.014 ± 0.008
	0.410	0.016 ± 0.010	0.752 ± 0.018
	0.420	0.747 ± 0.023	0.024 ± 0.018
	0.430	0.022 ± 0.009	0.730 ± 0.014
	0.440	0.035 ± 0.023	0.723 ± 0.023
	0.450	0.031 ± 0.014	0.696 ± 0.017
	0.460	0.683 ± 0.048	0.049 ± 0.048
	0.470	0.066 ± 0.055	0.670 ± 0.057
	0.480	0.109 ± 0.051	0.661 ± 0.045
	0.485	0.601 ± 0.066	0.078 ± 0.053
	0.490	0.086 ± 0.034	0.623 ± 0.046
	0.495	0.272 ± 0.169	0.389 ± 0.264
	0.500	0.395 ± 0.174	0.350 ± 0.245

Cuadro 4.5: Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 2.0$

4.5. Resultados $\lambda = 3.0$

La diferencia en densidad se visualiza desde la temperatura $T = 1.050$, y desaparece a la temperatura $T = 1.120$ (ver gráficas 4.9).

La curva de coexistencia se exhibe en la gráfica 4.10 donde, llegando a $T = 1.120$ solo existe una fase.

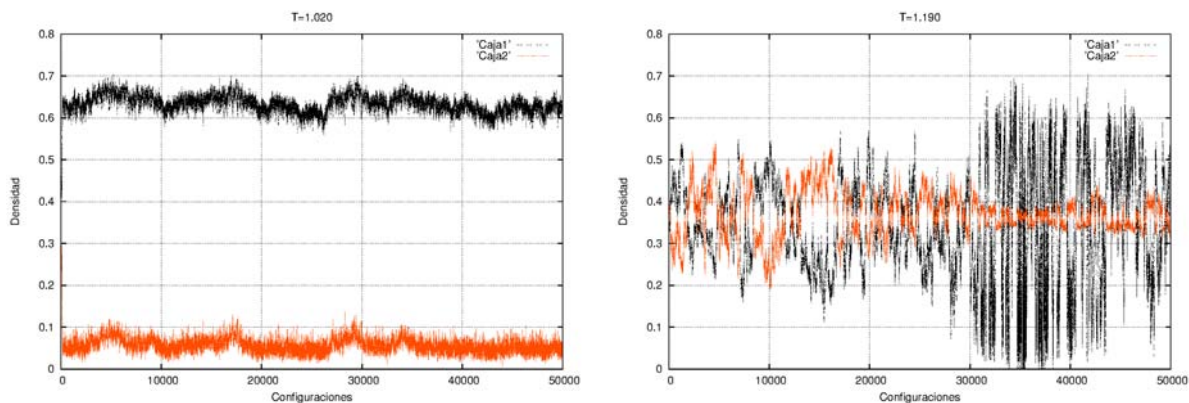


Figura 4.9: Gráficas de $\lambda = 3.0$

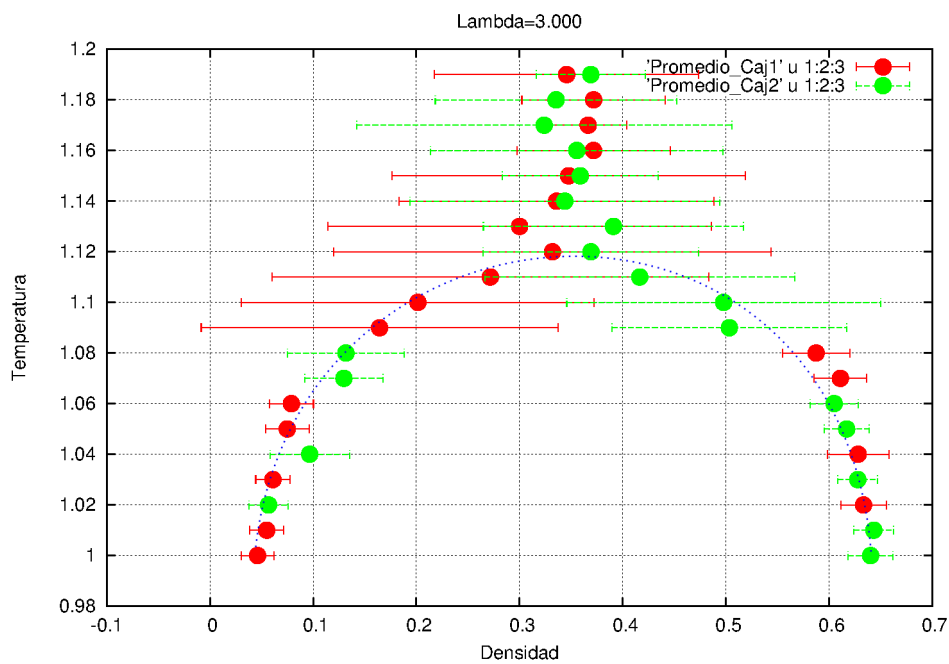


Figura 4.10: Curva de coexistencia para $\lambda = 3.0$

Las densidades de cada fase para este parámetro λ se presentan a continuación:

λ	Temperatura	ρ_{vapor}	ρ_{liq}
3.0	1.000	0.046 ± 0.016	0.640 ± 0.022
	1.010	0.055 ± 0.016	0.643 ± 0.019
	1.020	0.633 ± 0.022	0.057 ± 0.019
	1.030	0.061 ± 0.017	0.628 ± 0.019
	1.040	0.628 ± 0.030	0.096 ± 0.038
	1.050	0.075 ± 0.021	0.617 ± 0.021
	1.060	0.079 ± 0.021	0.605 ± 0.023
	1.070	0.611 ± 0.026	0.130 ± 0.038
	1.080	0.587 ± 0.033	0.132 ± 0.057
	1.090	0.164 ± 0.173	0.503 ± 0.113
	1.100	0.201 ± 0.171	0.498 ± 0.152
	1.110	0.272 ± 0.211	0.416 ± 0.150
	1.120	0.332 ± 0.212	0.369 ± 0.104
	1.130	0.300 ± 0.186	0.391 ± 0.126
	1.140	0.336 ± 0.153	0.344 ± 0.150
	1.150	0.347 ± 0.171	0.359 ± 0.076
	1.160	0.372 ± 0.074	0.355 ± 0.141
	1.170	0.366 ± 0.038	0.324 ± 0.182
	1.180	0.372 ± 0.070	0.335 ± 0.117
	1.190	0.346 ± 0.128	0.369 ± 0.053
1.200	0.395 ± 0.174	0.350 ± 0.250	

Cuadro 4.6: Densidades de las fases líquido y vapor para $\lambda = 3.0$

A continuación se muestran las imágenes de configuración más representativas generados en la simulación y correspondientes a cada valor de λ . Muestran las configuraciones a las que llegaron las partículas en cada una de las cajas de simulación para lograr el equilibrio después de ser sometidas a los tres tipos de perturbación: desplazamiento de partículas en la misma región, cambio de volumen y transferencia de partículas de una caja a otra.

Por ejemplo, para el caso de $\lambda=1.6$, las cajas comienzan con condiciones iniciales de número de moléculas y volúmenes iguales, a cierta temperatura y presión. El número de partículas total y volumen total se mantiene constante a lo largo de toda la simulación. A una temperatura de $T=0.350$, cambiaron los volúmenes de ambas cajas, uno de ellos disminuyó y otro aumentó a su vez de que hubo desplazamiento y traspaso de partículas, por lo que existen diferencias en las densidades. Aumentando la temperatura a $T=0.365$, se observa que el volumen se mantuvo igual pero se transfirieron moléculas de una caja a la otra cambiando también la densidad de las mismas. A $T=0.375$, cambiaron los volúmenes de ambas cajas, asimismo, hay mayor densidad en una caja en comparación con la otra. A una temperatura mayor de $T=0.390$, nuevamente cambian los volúmenes, hay desplazamientos y transferencias de partículas, se presentan cambios en las densidades.

El mismo tipo de perturbaciones ocurre para el resto de los valores del parámetro λ , y son visibles en las imágenes de configuración que se muestran en las siguientes páginas.

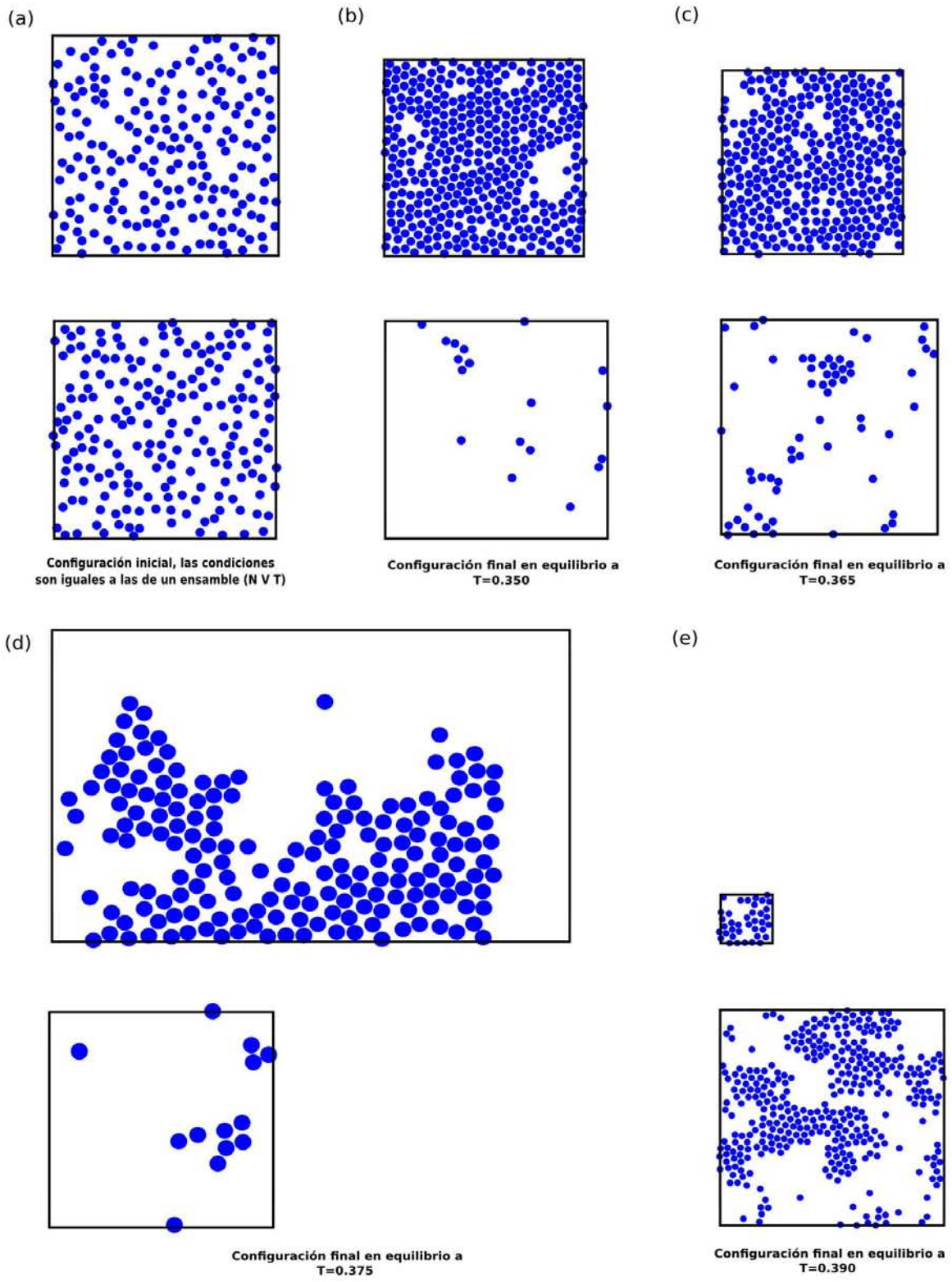


Figura 4.11: Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 1.6$

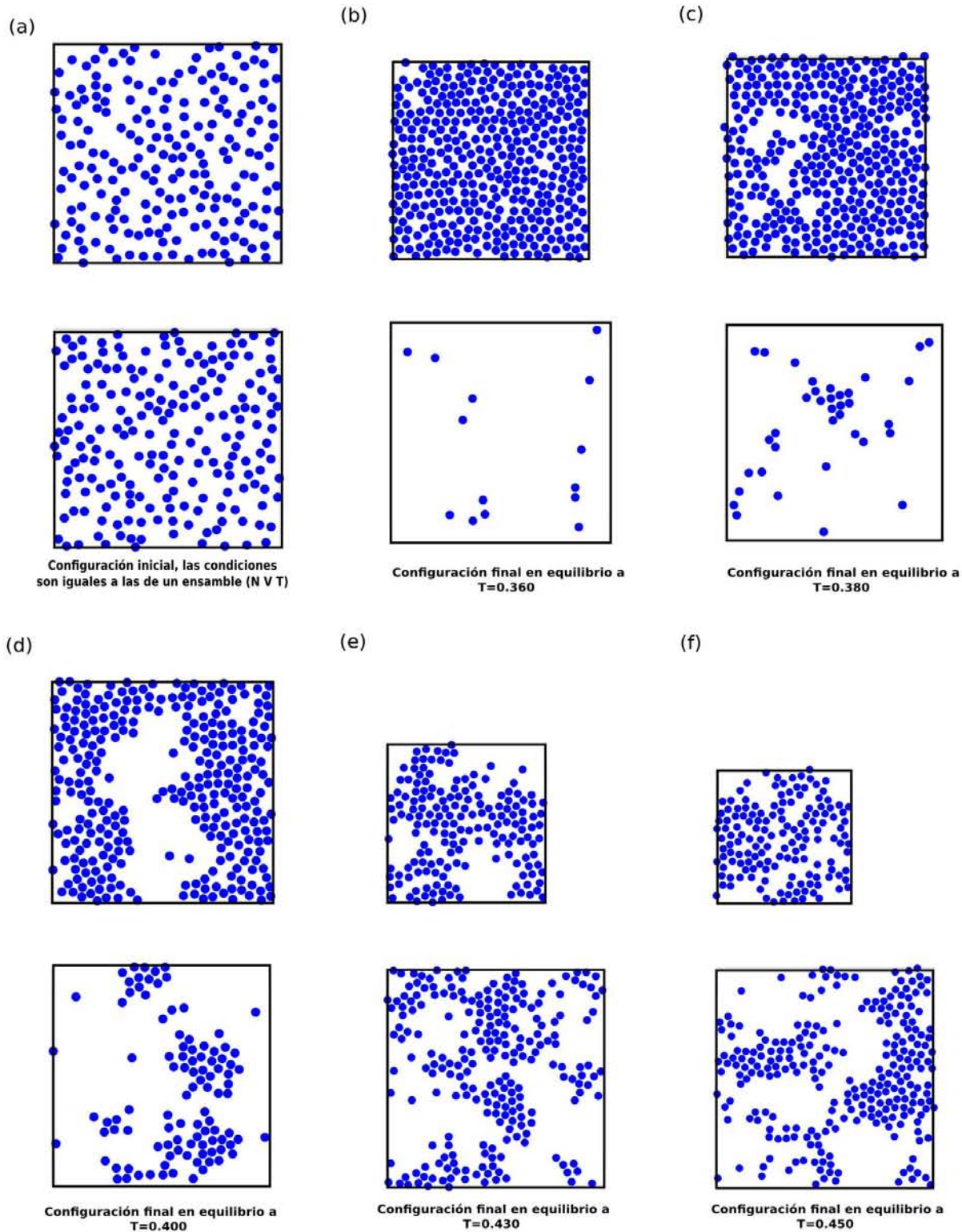
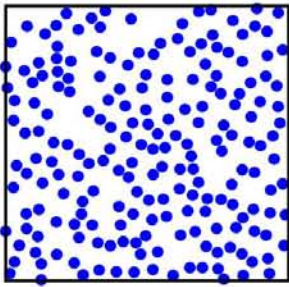


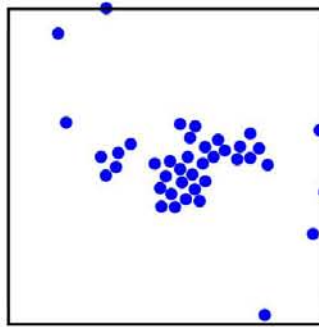
Figura 4.12: Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 1.7$

(a)



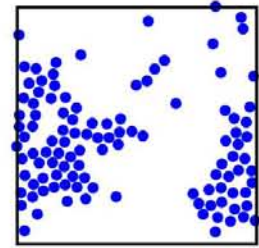
Configuración inicial, las condiciones son iguales a las de un ensamble (N V T)

(b)



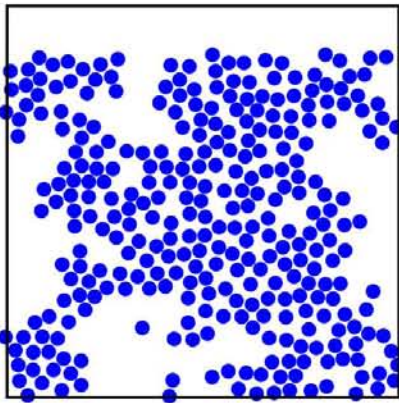
Configuración final en equilibrio a T=0.390

(c)



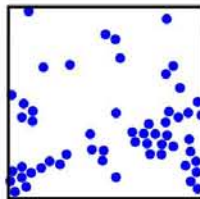
Configuración final en equilibrio a T=0.415

(d)



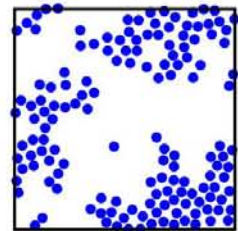
Configuración final en equilibrio a T=0.425

(e)



Configuración final en equilibrio a T=0.430

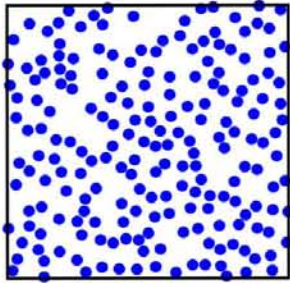
(f)



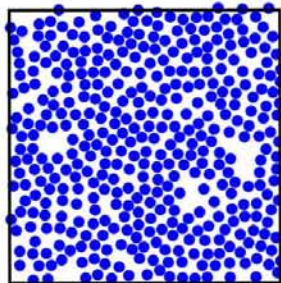
Configuración final en equilibrio a T=0.450

Figura 4.13: Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 1.75$

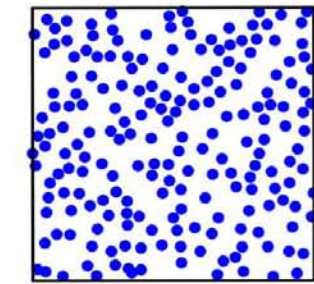
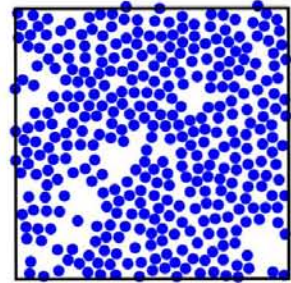
(a)



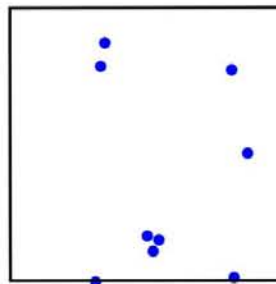
(b)



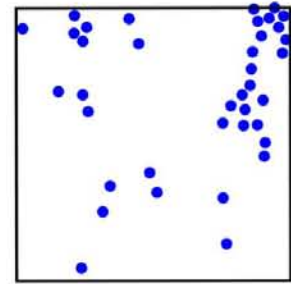
(c)



Configuración inicial, las condiciones son iguales a las de un ensamble (N V T)

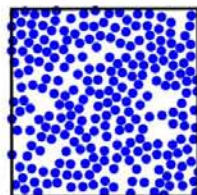


Configuración final en equilibrio a T=0.450

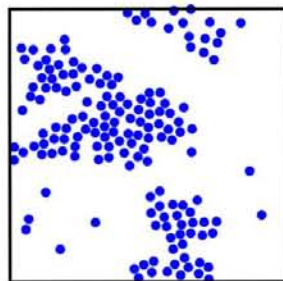
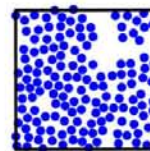


Configuración final en equilibrio a T=0.485

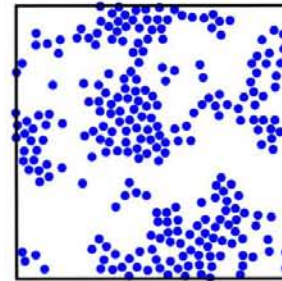
(d)



(e)



Configuración final en equilibrio a T=0.495



Configuración final en equilibrio a T=0.500

Figura 4.14: Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 2.0$

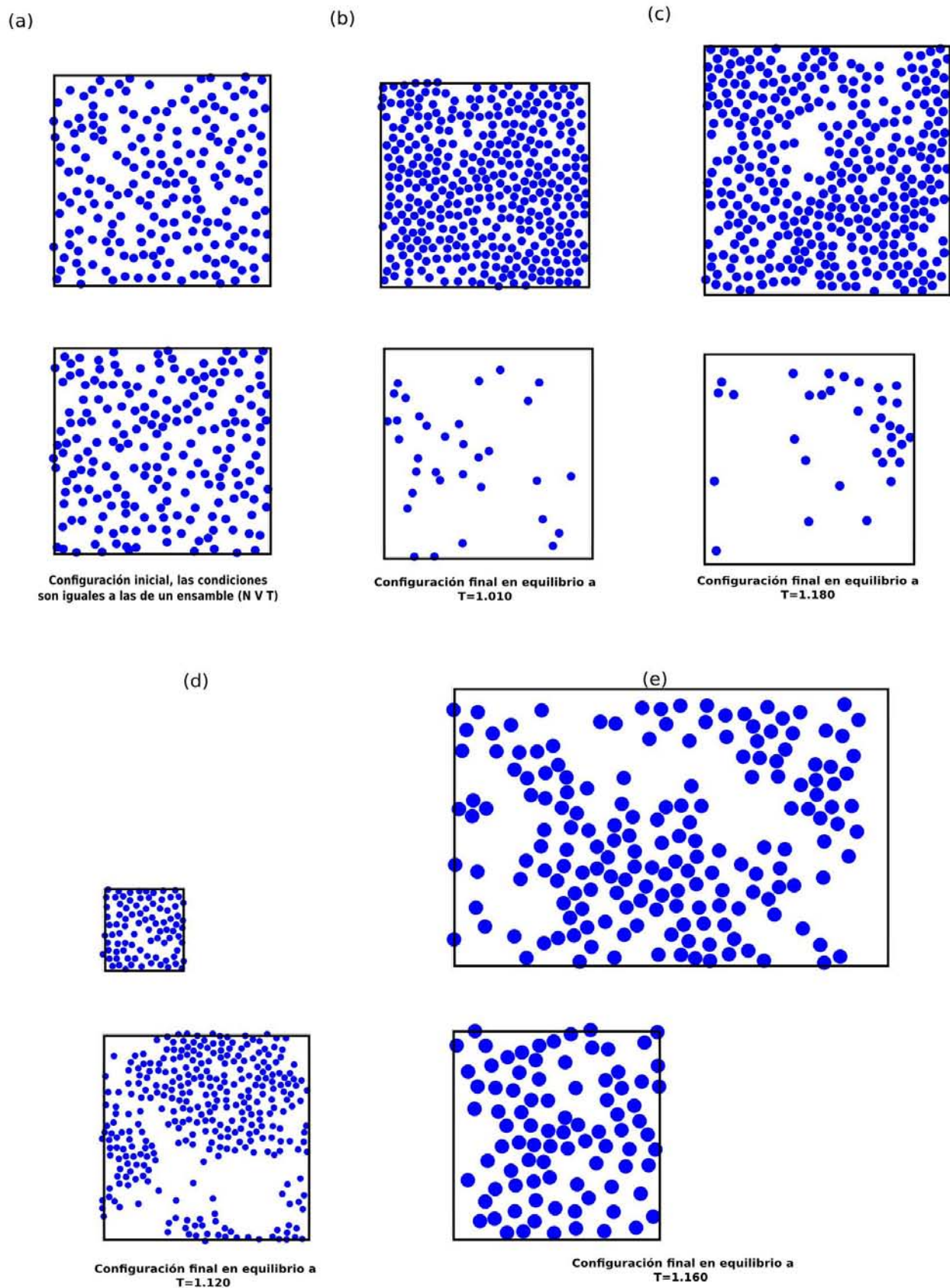


Figura 4.15: Imagen de configuración correspondiente a $\lambda = 3.0$

Capítulo 5

Discusión y Conclusiones

Fue posible obtener diagramas de fase para cada uno de los parámetros que modelan la parte atractiva en el potencial Jagla. En todos ellos se muestran las curvas de coexistencia líquido-vapor, además de que es posible estimar temperaturas a las cuales ocurren transiciones de fase de primer y segundo orden.

Para $\lambda=1.6$, el valor mínimo del parámetro de orden se obtiene a $T=0.390$; para $\lambda=1.7$, la diferencia de densidades es mínima en $T=0.410$; en el caso de $\lambda=1.75$, el parámetro de orden alcanza un valor mínimo en $T=0.450$; para $\lambda=2.0$, en $T=0.5$ y, por último, para $\lambda=3.0$, el parámetro de orden adquiere su valor más bajo a $T=1.140$. Para cada valor de λ el parámetro de orden disminuye al aumentar la temperatura. Y mientras mayor sea el valor de λ , son necesarias temperaturas más elevadas para lograr una transición de fase de segundo orden. Esto último tiene su fundamento en el área del potencial Jagla ya que ésta representa la parte atractiva del potencial. Las áreas correspondientes a cada parámetro λ son las siguientes: (se toma como profundidad del potencial $\epsilon=1$)

Parámetro λ	Área
1.6	0.625
1.7	0.687
1.75	0.720
2.0	0.866
3.0	1.414

Cuadro 5.1: Áreas correspondientes al parámetro λ para potencial Jagla

De la tabla anterior se observa que aumentando el parámetro λ del potencial Jagla el área también aumenta y, por tanto, se requieren temperaturas mayores para alcanzar los valores críticos y obtener una transición de fase de segundo orden.

Resulta conveniente comparar los resultados obtenidos mediante el potencial Jagla con aquellos en los cuales se aplicó el potencial de Lennard-Jones. De la referencia [15], se tomaron las temperaturas de la tabla II para un fluido Lennard-Jones bidimensional en un ensamble de Gibbs donde el número de partículas fue de $N = 512$, la forma del potencial es la de la ecuación (2.29); no obstante, en la simulación se trunca a un radio de corte $r = R^c$, donde $R^c = 2.5\sigma$ y toma la siguiente forma:

$$\mathbf{U}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) & \text{si } r \leq R^c \\ 0 & \text{si } r > R^c \end{cases} \quad (5.1)$$

además, el potencial es desplazado, y en la simulación se considera como:

$$\mathbf{U}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(R^c) & \text{si } r \leq R^c \\ 0 & \text{si } r > R^c \end{cases} \quad (5.2)$$

A continuación se exhiben las temperaturas y las densidades obtenidas de las fases líquido y vapor para un potencial Lennard-Jones extraídas de la referencia [15].

Temperatura	ρ_{vapor}	$\rho_{líquido}$
0.420	0.037±0.005	0.72±0.02
0.431	0.040±0.002	0.68±0.02
0.435	0.052±0.006	0.676±0.006
0.440	0.055±0.007	0.64±0.02
0.445	0.07±0.01	0.66±0.02
0.455	0.11±0.01	0.60±0.03
0.456	0.11±0.02	0.62±0.02
0.457	0.12±0.03	0.60±0.03

Cuadro 5.2: Temperaturas y densidades para las fases líquido y vapor de un fluido LJ. Comparando con Jagla para $\lambda = 1.7$ y $\lambda = 1.75$.

Temperatura	ρ_{vapor}	$\rho_{líquido}$
0.450	0.030 ±0.009	0.722 ±0.009
0.460	0.036 ±0.009	0.72 ±0.01
0.470	0.05 ±0.02	0.70 ±0.01
0.480	0.053 ±0.006	0.68 ±0.02
0.490	0.064 ±0.008	0.65 ±0.01
0.495	0.07 ±0.02	0.65 ±0.04
0.500	0.09 ±0.02	0.65 ±0.01
0.505	0.09 ±0.01	0.64 ±0.01
0.515	0.28 ±0.02	0.43 ±0.02

Cuadro 5.3: Temperaturas y densidades para las fases líquido y vapor de un fluido LJ. Comparando con Jagla para $\lambda = 2.0$.

Para el parámetro $\lambda = 1.7$, Jagla adquiere valores mínimos en su parámetro de orden a temperaturas mayores de $T=0.400$ presentando una posible transición de fase de segundo orden acercándose a una vecindad de los parámetros críticos mientras que para el potencial de LJ a temperaturas de $T>0.420$ apenas se forma la curva de coexistencia, la diferencia de densidades entre las dos fases es mayor que para el potencial Jagla a esa misma temperatura, solo se concluye que existe una transición de fase de primer orden. Ver figura 5.1

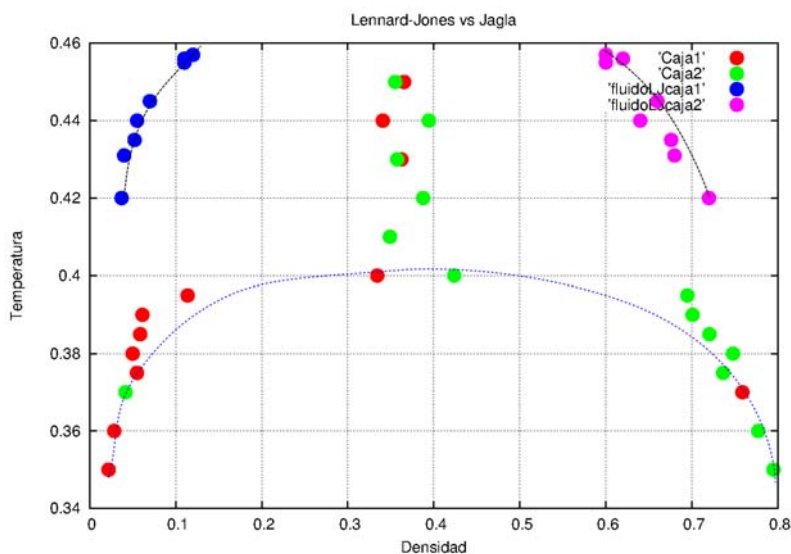


Figura 5.1: PUNTO AZUL: densidad de la fase de vapor para potencial de Lennard-Jones; PUNTO MORADO: densidad de la fase líquido para potencial de Lennard-Jones; PUNTO ROJO: densidad de la fase de vapor para potencial Jagla; PUNTO VERDE: densidad de la fase líquido para potencial Jagla.

Nuevamente, usando los valores de la tabla 5.2 y comparándolos con el parámetro $\lambda = 1.75$, resulta un comportamiento semejante al de la gráfica 5.1. Mientras que a temperaturas mayores a $T=0.420$, el potencial Jagla se acerca a los parámetros críticos, en el potencial LJ la diferencia de densidades entre las fases es del orden de 20 veces mayor la densidad del líquido que la del vapor; a esa misma temperatura, para el potencial de Jagla, la diferencia en densidades es del orden de 4.5. En Jagla se bosqueja completa la curva de coexistencia, exhibiendo transiciones de fase de primer y segundo orden; para LJ se muestra el comienzo de la curva de coexistencia y un intervalos de temperaturas correspondientes a la transición de fase de primer orden, este intervalo es aproximado de $(0,420, 0,460)$. Ver gráfica 5.2.

De la referencia [15] pero usando los valores de la tabla 5.3 y un parámetro de $\lambda = 2.0$, se obtiene la gráfica 5.3; se trazan completas la curvas de coexistencia, estando la de LJ desplazada ligeramente hacia arriba.

El potencial LJ tiene un valor mínimo del parámetro de orden de 0.15 en $T=0.515$, mientras que para el potencial Jagla, el valor mínimo del parámetro de orden es de 0.045 en $T=0.50$; de esta manera, en una vecindad de esa temperatura es posible la existencia de una transición de segundo orden. Por otro lado, es probable que para el caso de LJ, esa vecindad sea a temperaturas ligeramente mayores.

Para este parámetro de $\lambda = 2.0$, se obtuvo un comportamiento semejante al modelado mediante el potencial de LJ bajo las condiciones aplicadas en la referencia [15].

Concluyendo, una transición de fase de segundo orden se alcanza a temperaturas más elevadas para un sistema monoatómico estando las partículas sometidas a un potencial Lennard-Jones; mientras que para un potencial Jagla, la transición de fase se logra a temperaturas más bajas.

5.1. Perspectivas

Del análisis de las gráficas de coexistencia T versus ρ , se puede ver que las curvas de densidad baja y alta (izquierda y derecha), muestran puntos de ambos colores. Esto implica que el gas y el líquido migran entre las cajas de simulación. Esto requiere de grandes fluctuaciones en el sistema, lo cual no tendría nada de particular, sin embargo, este fenómeno aumenta al aumentar el alcance de potencial Jagla. Por lo que este detalle tendrá que ser analizado usando otro método de simulación.

Se requiere hacer un análisis más completo en la comparación de la coexistencia líquido-vapor proveniente de los potenciales Jagla y Lennard-Jones. Para ello se va a tomar en cuenta no solo el alcance de las atracciones sino también el área que subtiende esta contribución. En continuación de esta tesis, se realizará la comparación incluyendo el potencial de pozo cuadrado.

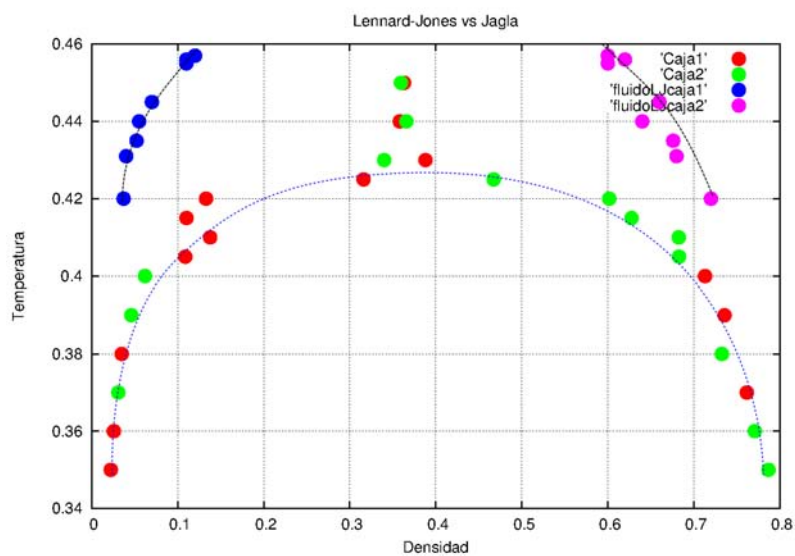


Figura 5.2: PUNTO AZUL: densidad de la fase de vapor para potencial de Lennard-Jones; PUNTO MORADO: densidad de la fase líquido para potencial de Lennard-Jones; PUNTO ROJO: densidad de la fase de vapor para potencial Jagla; PUNTO VERDE: densidad de la fase líquido para potencial Jagla.

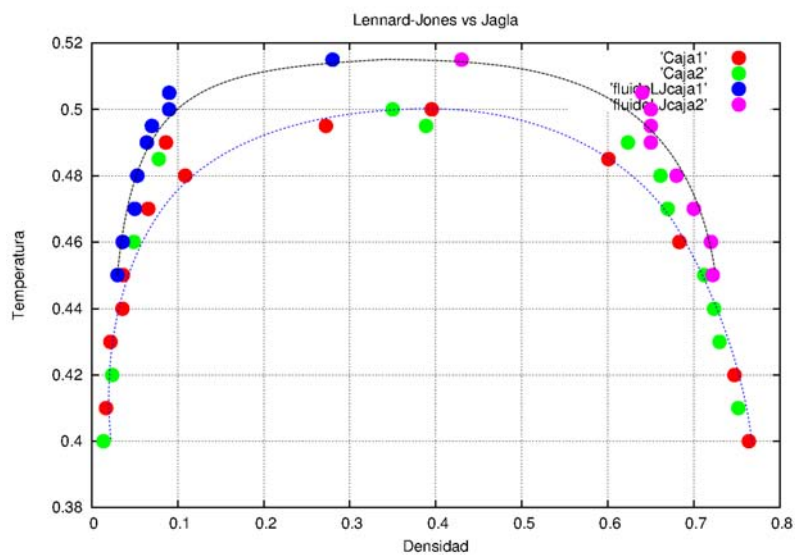


Figura 5.3: PUNTO AZUL: densidad de la fase de vapor para potencial de Lennard-Jones; PUNTO MORADO: densidad de la fase líquido para potencial de Lennard-Jones; PUNTO ROJO: densidad de la fase de vapor para potencial Jagla; PUNTO VERDE: densidad de la fase líquido para potencial Jagla.

Apéndice A

Descomposición del Hamiltoniano

El siguiente desarrollo puede estudiarse de manera más exhaustiva en el OpenCourseWare de la Universidad de Valencia, del departamento de Química Física (ver referencia [16]).
Sea el hamiltoniano de un sistema de N partículas idénticas:

$$\mathcal{H}_N(\vec{r}) = \mathcal{K}_N(\vec{p}) + \mathcal{U}_N(\vec{x}) \quad (\text{A.1})$$

Considerar el término exponencial de la ecuación 3.5 y renombrándolo como Q :

$$Q = \int \exp^{-\beta\mathcal{H}_N(\vec{r})} = \int \int \exp^{-\beta(\mathcal{K}_N(\vec{p}) + \mathcal{U}_N(\vec{x}))} d\vec{p}d\vec{x} \quad (\text{A.2})$$

Simplificando la notación mediante los vectores:

$$d\vec{x} = dx_1 dx_2 \dots dx_N \quad ; \quad d\vec{p} = dp_1 dp_2 \dots dp_N \quad (\text{A.3})$$

Entonces el término Q se reescribe como:

$$Q = C \int \exp^{-\beta(\mathcal{K} + \mathcal{U})} dp_1 dp_2 \dots dp_N dx_1 dx_2 \dots dx_N = C \int \exp^{-\beta(\mathcal{K} + \mathcal{U})} \prod_i dp_i dr_i \quad (\text{A.4})$$

Donde C es una constante de proporcionalidad que considera el número de microestados que hay en el elemento de volumen $d\vec{p}d\vec{r}$. La integral anterior se lleva a cabo sobre todos los posibles valores de los vectores de posición y momento. Esta integral se separa en dos terminos; uno debido a la energía cinética función de los momentos y el otro, es el término referente a la energía potencial que depende de las posiciones de las partículas. Entonces:

$$Q = C \int \exp^{-\beta\mathcal{K}} dp_1 \dots dp_N \int \exp^{-\beta\mathcal{U}} dr_1 \dots dr_N \quad (\text{A.5})$$

Tomando en cuenta un sistema como el del gas ideal de moléculas monoatómicas sin niveles electrónicos de baja energía, es posible calcular la constante de proporcionalidad. La función de partición cuántica llevada al límite clásico es:

$$Q = \frac{(2\pi mkT)^{\left(\frac{3N}{2}\right)}}{N!h^{3N}} V^N \quad (\text{A.6})$$

En un gas ideal $\mathcal{U}=0$, por tanto, el término $\exp^{-\beta\mathcal{U}} = 1$, y la función de partición clásica queda:

$$Q = C \int dr_1 \dots dr_N \int \exp^{-\beta\mathcal{K}} dp_1 \dots dp_N = CV^N \int \exp^{-\beta\mathcal{K}} dp_1 \dots dp_N \quad (\text{A.7})$$

Sustituyendo la expresión de la energía cinética en la ecuación anterior y siendo que los momentos de las partículas 1, 2, ..., N son iguales, resulta:

$$\begin{aligned}
Q &= CV^N \int \exp^{-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m}} dp_1 \dots dp_N \\
&= CV^N \left[\int \exp^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} dp_1 \dots \int \exp^{-\beta \frac{p_N^2}{2m}} dp_N \right] \\
&= CV^N \left[\int \exp^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} dp_1 \right]^N \\
&= CV^N \left[\int \exp^{-\frac{\beta}{2m}(p_{x1}^2 + p_{y1}^2 + p_{z1}^2)} dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \right]^N \\
&= CV^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp^{-\frac{\beta}{2m} p_{x1}^2} dp_{x1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp^{-\frac{\beta}{2m} p_{y1}^2} dp_{y1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp^{-\frac{\beta}{2m} p_{z1}^2} dp_{z1} \right]^N
\end{aligned} \tag{A.8}$$

En la última igualdad, se muestran los límites de la integral que van de $-\infty$ a ∞ , ya que se toman en cuenta todos los posibles valores del momento, debido a que la velocidad puede ser negativa o positiva. Las integrales últimas que quedan por resolver son del tipo:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp^{-ax^2} dx \tag{A.9}$$

y la solución es $\left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$ con $a = \frac{\beta}{2m}$, por tanto, la función de partición queda:

$$\begin{aligned}
Q &= CV^N \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \\
&= CV^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}
\end{aligned} \tag{A.10}$$

la constante C tiene un valor de:

$$C = \frac{1}{N! h^{3N}} \tag{A.11}$$

El factor $N!$ contiene la información sobre la indistinguibilidad de N moléculas y h es la constante de Planck. De esta manera, la función de partición clásica para un sistema de N moléculas idénticas interactuando (sin las contribuciones rotacional, vibracional y electrónica) es

$$Q = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp^{-\beta T(p)} dp_1 \dots dp_n \int \exp^{-\beta U(\vec{x})} dx_1 \dots dx_n \tag{A.12}$$

finalmente, resulta la expresión:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int \exp^{-\frac{U(\vec{x})}{kT}} dp_1 \dots dp_N \tag{A.13}$$

La integral por hacer corresponde a las coordenadas espaciales de las partículas, es la integral de configuración o función de partición (Z).

Apéndice B

Criterio de áreas iguales de Maxwell

Una isoterma de la ecuación de van der Waals da lugar a zonas de inestabilidad donde los coeficientes de compresibilidad son negativos y tiene una forma diferente a la presentada por una isoterma experimental, donde hay una caída recta a la presión a la cual se produce la transición [17].

Para hacer compatibles las ecuaciones térmicas de estado teóricas y la experimentación se recurre al criterio o regla de Maxwell o ley de áreas iguales de Maxwell. En una isoterma obtenida a partir de la ecuación teórica, la regla de Maxwell establece que la transición de fase física que se le debe asociar se debe producir a la presión P_t , con volúmenes molares v_1 y v_2 para cada fase, tales que las áreas entre la isoterma y la recta de la presión sean iguales. Esta condición de igualdad de áreas implica que [17] :

$$\int_{v_1}^{v_2} v(P) dP = 0 \quad (\text{B.1})$$

Y se cumple entonces la condición de equilibrio de fases:

$$g(v_1) = g(v_2) \quad (\text{B.2})$$

con g como el potencial de Gibbs molar.

Bibliografía

- [1] H. E. Stanley, (1971); *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press. Pre-dates Wilson renormalization theory.
- [2] Armas Pérez, Julio César, (2007) *Estudio del empaquetamiento bidimensional del modelo p-q por el método de Monte Carlo*. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, pp. 15-22.
- [3] B. Callen Herbert, (1960); *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. University of Pennsylvania, John Wiley & Sons.
- [4] García-Colín Scherer, Leopoldo, (1976); *Introducción a la Termodinámica Clásica*. Editorial Trillas.
- [5] B. Widom, (1967); *Intermolecular forces and the Nature of the Liquid State*. Science, New Series, vol. 157, No. 3787, pp. 375-382, American Association for the Advancement of Science.
- [6] P. Sanders, David, *Introducción a las transiciones de fase y a su simulación*. Departamento de Física, Facultad de Ciencias UNAM.
- [7] Felix Francisco Betancourt Cárdenas, (2008); *Tesis Doctoral: Desarrollo de una nueva ecuación de estado para fluidos puros y mezclas reales*. IPN, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.
- [8] F. F. Betancourt-Cárdenas, L. A. Galicia-Luna and S. I. Sandler, (2007); *Thermodynamic properties for the triangular-well fluid*. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics. 105:23-24, pp. 2987-2998.
- [9] Gould, Harvey and Tobochnik, Jan, (2014); *Thermal and Statistical Physics*. Princeton University Press.
- [10] Tuckerman, M. E., (2010); *Advanced Statistical Mechanics*. G25.2651, Oxford University.
- [11] Cai, Wei, (2011); *Introduction to Statistical Mechanics*. ME346A, Stanford University.
- [12] M. Grinstead, Charles and Snell J. Laurie, (1997) *Introduction to probability*. American mathematical Society, pp. 405 - 407.
- [13] K. Binder (1986); *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [14] Z. Panagiotopoulos, Athanassios, (1987); *Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble*. Molecular Physics, vol. 61, N° 4, pp. 813-826, Oxford University.
- [15] B. Smith, D. Frenkel, (1991) *Vapour-liquid equilibria of the two dimensional Lennard-Jones fluid(s)*. The Journal of Chemical Physics, Vol. 94. N° 8, pp. 5663 - 5668.
- [16] I. Tuñón, E. Ortí, C. Gómez, J.L. Pascual-Ahuir, I.S. Monzó, (2010) *OpenCourseWare: Química Física Avanzada*. Universidad de Valencia, Depto. de Química Física.
- [17] J. Güémez, (2003) *Aplicaciones de Termodinámica. Gases Reales*. Departamento de Física Aplicada, Universidad de Cantabria. E-39005 Santander. pp. 13-14.
- [18] Jagdish Chandra, R. P. Gairola and B. D. Indu (1983); *Theory of spherically symmetric potentials*. International Journal of Mathematical Education in Science and Technology vol. 14, N° 4, pp. 431 - 435, Department of Physics, Garhwal University.

- [19] Limei Xu, Sergey V. Buldyrev, C. Austen Angell, and H. Eugene Stanley (2006); *Thermodynamics and dynamics of the two-scale spherically symmetric Jagla ramp model of anomalous liquids*. Physical Review E 74, 031108.
- [20] Steinbrecher T, Joung I, Case DA (2011); *Soft-core potentials in thermodynamic integration: comparing one- and two-step transformations*. Journal of Computational Chemistry, pp. 3253-63.
- [21] Limei Xu, Francesco Mallamace, Zhenyu Yan, Francis W. Starr, Sergey V. Buldyrev and H. Eugene Stanley (2009); *Appearance of a fractional Stokes–Einstein relation in water and a structural interpretation of its onset: Definition and properties of the Jagla model potential*. Nature Physics 5, pp. 565 - 569.
- [22] E. Lomba, N. G. Almarza, C. Martín, and C. McBride (2007); *Phase behavior of attractive and repulsive ramp fluids: Integral equation and computer simulation studies*. The Journal of Chemical Physics, 126 244510.
- [23] Moumita Maiti, Saul Weiner, Sergey V. Buldyrev, H. Eugene Stanley, and Srikanth Sastry (2012); *Potential of mean force between hydrophobic solutes in the Jagla model of water and implications for cold denaturation of proteins*. The Journal of Chemical Physics, 136 044512.
- [24] Elie Lévy (1988), *Diccionario Akal de Física, Dictionnaire de Physique*. Presses Universitaires de Frances, Ediciones Akal (1992), pp. 300-301
- [25] E. Ugalde (2007); *De la mecánica estadística a la teoría ergódica*. Revista Mexicana de Física 53 (2), pp. 191 - 194.
- [26] Daan Frenkel and Berend Smit (2002); *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications* Academic Press.
- [27] Haret C. Rosu (1999); *Mecánica Clásica*. IFUG. Los Alamos Electronic Archives: physics/9906066.
- [28] Largo Maeso Julio, (2003); *Teoría y simulación de las propiedades de equilibrio de fluidos de pozo cuadrado*. Universidad de Cantabria.
- [29] A. Z. Panagiotopoulos, M. Baus, L. R. Rull and J. P. Ryckaert, (1995); *Observation, prediction and simulation of phase transitions in complex fluids*. NATO ASI Series C, vol. 460, pp. 463 - 501, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.