



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

Tesis de Licenciatura

“Efectos de no-conformalidad sobre propiedades termofísicas de fluidos modelo”

Para Obtener el Título
de Licenciado en Física

Presenta:

Manuel Fuentes Herrera

Bajo la Dirección de:

Dr. Benjamín Ibarra Tandi

Dra. Alicia Lucrecia Lira Campos

5 de enero de 2014

A mis padres

Agradecimientos

Es necesario agradecer a todos los que de manera directa o indirecta contribuyeron para que este trabajo se realizara, primero quiero agradecer a mis padres por apoyarme incondicionalmente a lo largo de mi carrera y por soportar sin queja alguna las penalidades que se presentaron a lo largo de este tiempo. También quiero agradecer al Dr. Benjamín por la oportunidad que me dio para trabajar y por mostrarme lo que realmente es el quehacer científico, a la Dra. Alicia por sus oportunos comentarios y el animo que contagiaba en sus platicas, al Dr. Jorge por sus importantes aportaciones a este trabajo. Además a Carlos, Octavio y Alejandro por hacer de la vida dentro de la facultad más relajada y por sus comentarios constructivos. Así mismo deseo agradecer al COMECYT por el apoyo otorgado mediante la beca de tesis de licenciatura en la promoción 2013 y

Índice general

Introducción	1
1. Potenciales Efectivos	3
1.1. Potenciales efectivos y el problema de la termodinámica molecular.	12
1.2. Modelos de potenciales intermoleculares	13
1.3. Potenciales efectivos ANC	18
2. Diagramas de fase para una sustancia pura y función de distribución radial de fluidos modelo	21
2.1. Superficie PVT	26
2.2. Diagrama presión temperatura	28
2.3. Diagrama presión volumen	30
2.4. Diagrama temperatura densidad	34
2.5. Diagrama temperatura volumen	36
2.6. Función de distribución radial	37
3. Metodología de Simulación	40
3.1. Dinámica Molecular.	40
3.2. Monte Carlo	46
3.3. Monte Carlo Gibbs Ensemble $GEMC$	49
4. Resultados	53
4.1. Efecto de S_r y S_a sobre las curvas de coexistencia y los puntos críticos.	53
4.2. Conformalidad del modelo de potencial ANC con fluidos modelo de Lennard-Jones	57
Conclusiones y Perspectivas	61
Apéndice	62

Índice de figuras

1.1. Interacción entre dipolos	6
1.2. El potencial de Mie	11
1.3. Potencial ANC-1s con distintas suavidades	18
1.4. Potencial ANC-2s con distintos valores para S_r cuando S_a es fija	19
1.5. Potencial ANC-2s con distintos valores para S_a cuando S_r es fija	19
2.1. Superficie PVT	26
2.2. Proyección de la superficie PVT sobre el plano PT	27
2.3. Diagrama PT	28
2.4. Diagrama PV	30
2.5. Diagrama PV : región sólida	32
2.6. Diagrama $T\rho$	34
2.7. Diagrama TV	36
2.8. Función de distribución radial para (i) un líquido, (ii) un sólido y (iii) un gas	39
3.1. Condiciones de frontera periódica	42
3.2. Representación esquemática del método $GEMC-NVT$	52
4.1. Curva de coexistencia líquido-vapor: S_a fija y S_r variable	54
4.2. Variación de (a) ρ_c^* vs S_r y (b) T_c^* vs S_r cuando $S_a = 1.0$	55
4.3. Curva de coexistencia líquido-vapor: S_r fija y S_a variable	56
4.4. Variación de (a) ρ_c^* vs S_a y (b) T_c^* vs S_a cuando $S_r = 1.0$	57
4.5. Comparación de las curvas de coexistencia calculadas con ANC- 2s y la familia de potenciales Lennard-Jones.	59
4.6. Comparación de las $g(r)$ calculadas con ANC-2s y la familia de potenciales Lennard-Jones	60

Introducción

Uno de los principales problemas en la teoría de fluidos ha sido tratar de reproducir adecuadamente propiedades termodinámicas a partir de información microscópica. La mecánica estadística clásica utiliza funciones potenciales que representan a las interacciones entre las moléculas de algún sistema dado. La idea básica de utilizar funciones de potencial es reproducir de manera efectiva y con cierto grado de aproximación las propiedades termofísicas que sean de interés. Una de las características que presentan dichos modelos de interacción es la flexibilidad que tienen debido a sus parámetros moleculares los cuales pueden tener o no significado físico y que están relacionados en gran medida con la sustancia que se estudia. La mayoría de estos modelos de interacción permiten calcular diferentes propiedades termofísicas para un conjunto relativamente grande de sustancias sin cambiar la forma analítica del modelo mismo. Por otra parte existen otros modelos que son expresamente contruidos para alguna sustancia en particular, de tal forma que sus parámetros moleculares son ajustados del experimento [1].

La desventaja que pueden presentar dichas interacciones es que el valor numérico asociado a los parámetros moleculares de alguna sustancia dada, no necesariamente reproducirá las diferentes propiedades termodinámicas de la misma, es decir, en general el valor asociado a dichos parámetros dependerá de la propiedad termofísica que se quiera calcular. La forma analítica del potencial también juega un papel muy importante al momento de determinar dichas propiedades. Actualmente existe una gran variedad de información acerca de dichas funciones de potencial, algunas de las cuales son contruidas a partir de cálculos de mecánica cuántica. Estos modelos son complicados y dependen en general de muchos parámetros [1],[2],[3] otros son realmente simples y dependen de pocos parámetros.

Recientemente se ha propuesto en esta dirección una teoría para líquidos denominada ANC (Approximate Non Conformal Theory), que introduce una familia de potenciales tri-paramétricos U_{ANC} capaz de reproducir dentro del error experimental las propiedades de más de sesenta sustancias en la fase gaseosa, específicamente el segundo y tercer coeficiente virial de sustancias puras y algunas de sus mezclas [4],[5],[6],[7],[8]. También han mostrado ser adecuados cuando se usaron para predecir propiedades críticas e interfaciales de sustancias simples reales, tales como el argón, metano, propano y hexano [9]. La familia de potenciales U_{ANC} dependen del diámetro molecular δ , la energía ϵ la cual representa la profundidad del pozo de potencial y además de un parámetro S , llamado suavidad, el cual toma en cuenta la forma del potencial en sus partes atractiva y repulsiva.

Existe una versión extendida de la teoría ANC en donde el parámetro de suavidad es considerado independiente en la parte repulsiva y atractiva de la interacción, de manera que en esta versión de la teoría se tienen cuatro parámetros: el tamaño molecular δ , la profundidad del pozo de potencial ϵ , la suavidad atractiva S_a y la suavidad repulsiva S_r . Debido al éxito que han tenido los potenciales ANC para predecir de manera efectiva propiedades termodinámicas resulta atractiva la idea de estudiar y entender el poder predictivo de la teoría cuando el parámetro suavidad presenta esta flexibilidad, el objetivo de esta investigación es estudiar el efecto por separado de los parámetros de suavidad sobre propiedades estructurales e interfaciales.

El presente trabajo de tesis es organizado como sigue. En el capítulo uno damos una descripción del origen de los potenciales intermoleculares y se presentan diferentes modelos de potencial que comúnmente son empleados en la literatura para calcular diferentes propiedades termofísicas, adicionalmente hacemos una descripción de la familia de potenciales ANC.

En el capítulo dos describimos y definimos los diagramas de fase para una sustancia pura, además definimos la función de distribución radial que es la propiedad estructural que estudiamos. En el capítulo tres hacemos una revisión de las metodologías de simulación utilizadas para calcular las propiedades estructurales e interfaciales de interés. Por último en el capítulo cuatro presentamos los resultados obtenidos cuando estudiamos los efectos de la suavidad atractiva S_a y la suavidad repulsiva S_r sobre las curvas de coexistencia líquido-vapor del diagrama de fases temperatura vs densidad y sobre sus correspondientes puntos críticos, en el mismo capítulo se muestra también que para valores adecuados de las suavidades, los potenciales ANC son capaces de reproducir cualitativamente las curvas de coexistencia líquido-vapor y la función de distribución radial para un fluido de Lennard-Jones 9-6, 12-6 y 18-6. Finalmente presentamos las conclusiones obtenidas de este trabajo de investigación así como las perspectivas que resultarían interesantes explorar y que son una extensión natural de esta tesis.

Capítulo 1

Potenciales Efectivos

De la observación cotidiana podemos distinguir a simple vista tres estados de agregación de la materia: sólido, líquido y gas; siendo posible clasificar estos dos últimos en la categoría de fluidos.

Del experimento se pueden observar y medir las propiedades de dichos estados de agregación en diferentes condiciones termodinámicas. La termodinámica es la ciencia que se encarga de estudiar las propiedades de la materia desde el punto de vista macroscópico sin tomar en cuenta su composición interna. Además caracteriza las propiedades de la materia fenomenológicamente haciendo uso de ecuaciones de estado que generalmente son construidas de forma empírica lo cual no nos permite tener un buen entendimiento del comportamiento de dichas propiedades desde el punto de vista microscópico.

Por otra parte, si hacemos un viaje al mundo microscópico veremos que la materia como la conocemos no es continua, esta formada por pequeñas entidades llamadas átomos, los cuales a su vez se unen para formar moléculas, dada la forma a veces compleja de las mismas, por simplicidad conviene concebirlas con una simetría esférica que es la más sencilla. Según la teoría clásica estas moléculas están bien definidas por sus posiciones y sus momentos. De hecho es posible a través de la mecánica estadística entender y estudiar propiedades termodinámicas macroscópicas a través de información microscópica.

Esta conexión esta determinada a través del potencial termodinámico de interés y la función de partición correspondiente de acuerdo a los grados de libertad elegidos y justo en la función de partición es donde esta contenida la interacción entre las moléculas del sistema a estudiar. Para el caso cuando los grados de libertad elegidos son el número de moléculas, el volumen y la energía (NVE , ensamble microcanónico) la conexión entre la parte macroscópica y microscópica esta determinada por la entropía y el número de microestados.

Cuando dos moléculas están cerca una de la otra a una cierta distancia experimentan entre ellas fuerzas de atracción y repulsión las cuales son responsables de los estados de agregación de la materia. Si las fuerzas de atracción no existieran, la fase líquida no tendría lugar, por otra parte las fuerzas de repulsión son las responsables de la incompresibilidad que caracteriza a dicho estado de agregación. De este modo queda claro la importancia que juegan las interacciones moleculares en el estudio de propiedades termodinámicas. Una clasificación de las fuerzas intermoleculares más importantes es la siguiente [10]

1. Fuerzas electrostáticas: entre moléculas cargadas (iones), dipolos y otros multipolos de orden superior.
2. Fuerzas de inducción: entre un dipolo permanente (o cuadripolo) y una molécula con electrones polarizables (dipolo inducido).
3. Fuerzas de atracción y repulsión: entre moléculas no polares.
4. Fuerzas específicas químicas: responsables de la formación de enlaces químicos.

Las moléculas poseen energía cinética debido a sus velocidades y energía potencial debido a las posiciones que ocupan, en ambos casos con respecto a una molécula de referencia. La fuerza de interacción entre dos moléculas no polares y con simetría esférica, en el caso más simple, es función de la separación intermolecular denominada r . Para muchos propósitos es necesario usar la 'energía potencial de interacción $U(r)$ ' en lugar la 'fuerza de interacción $F(r)$ ' además estas cantidades se relacionan entre si a través de:

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr} \quad (1.1)$$

y

$$U(r) = \int_r^{\infty} F(r)dr \quad (1.2)$$

Por convención una fuerza de atracción es negativa y una fuerza de repulsión es positiva. El conocimiento de las fuerzas intermoleculares es obtenido de observaciones experimentales y consideraciones teóricas. La teoría propone una forma funcional para el potencial de interacción, mientras que los datos

experimentales se usan para determinar empíricamente los parámetros ajustables en la función de potencial.

Por otra parte, cuando las moléculas no tienen simetría esférica la energía potencial depende de otras variables independientes como pueden ser los ángulos de orientación; y entonces una forma más general de la relación entre fuerza y energía potencial puede ser escrita como:

$$F(r, \theta, \phi, \dots) = -\nabla U(r, \theta, \phi, \dots); U(r, \theta, \phi) = \int_r^\infty F(r, \theta, \phi, \dots) dr d\theta d\phi \quad (1.3)$$

Donde ∇ es el gradiente y θ, ϕ, \dots son coordenadas adicionales que especifican la energía potencial U . Antes de definir lo que es un potencial intermolecular hablemos brevemente de las fuerzas que hemos clasificado anteriormente.

FUERZAS ELECTROSTÁTICAS.

Antes de comenzar a explicar este tipo de fuerzas, es necesario suponer por simplicidad, que los iones, átomos o moléculas están en el vacío cuya constante dieléctrica es ϵ_0 . La generalización a otros medios distintos de este, se realiza introduciendo la constante dieléctrica del medio deseado ϵ .

Las fuerzas debidas a cargas puntuales son fáciles de interpretar y describir cuantitativamente. Si consideramos dos cargas eléctricas puntuales cuyas magnitudes son respectivamente q_i y q_j separadas a una distancia r , la fuerza existente entre ambas cargas esta dada por la ley de Coulomb también llamada "ley de los cuadrados inversos", cuya expresión matemática en el sistema internacional SI esta dada por:

$$F(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.4)$$

Para obtener la energía potencial para este caso, integramos la fuerza, de acuerdo a la ecuación (1.2) obteniendo como resultado:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + c \quad (1.5)$$

donde c es una constante de integración. Por convención $U(r) = 0$ cuando hay una separación infinita $r = \infty$. La energía potencial de Coulomb calculada según la expresión (1.5) es de gran magnitud y largo alcance. Las fuerzas

electrostáticas entre los iones son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia intermolecular r y por consiguiente tienen un alcance mayor a otras fuerzas intermoleculares que dependen de potencias mayores de r . Pero las fuerzas electrostáticas no son exclusivas de las moléculas dotadas de carga eléctrica neta, pueden presentarse también entre moléculas que son moléculas neutras.

Podemos considerar una molécula constituida por dos cargas eléctricas de la misma magnitud y de signos opuestos pero separadas entre si una distancia d . Esta posee una propiedad denominada momento dipolar, el cual se define como:

$$\mu = ed \quad (1.6)$$

donde e es la magnitud de la carga eléctrica. Tales moléculas las llamamos asimétricas. Las moléculas asimétricas poseen un momento dipolar permanente como consecuencia de la antisimetría de la distribución de sus nubes electrónicas en torno a sus núcleos cargados positivamente. El momento dipolar es proporcional a la separación entre las cargas de la molécula entonces las moléculas poco simétricas, es decir, con una separación pequeña entre cargas tienen momentos dipolares pequeños.

La energía potencial de los dipolos permanentes i y j se obtienen considerando las fuerzas de Coulomb entre las cuatro cargas de los dos dipolos. La energía de interacción depende de la distancia de los centros de los dipolos y de su orientación relativa, donde los ángulos θ y ϕ indican la orientación de los ejes dipolares como se muestra a continuación en la figura 1.1.

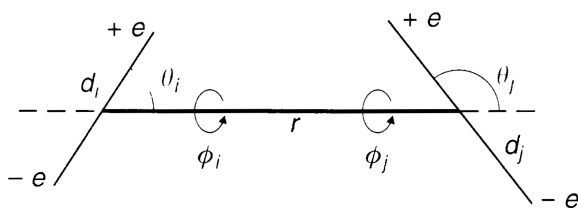


Figura 1.1: Interacción entre dipolos

Si la distancia r entre los dipolos es grande comparada con d_i y d_j , la energía potencial es dada por:

$$U_{ij} = \frac{-\mu_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2\text{Cos}\theta_i \text{Cos}\theta_j - \text{Sen}\theta_i \text{Sen}\theta_j \text{Cos}(\phi_i - \phi_j)] \quad (1.7)$$

En un conjunto de moléculas polares las orientaciones relativas dependen de dos factores: la presencia de un campo eléctrico y la temperatura; mientras el campo el eléctrico tiende a alinear las cargas, la temperatura tiende a disponerlas desordenadamente. Si aumentamos la temperatura en el sistema formado por todo este conjunto de partículas las posiciones serán cada vez más desordenadas hasta que a una cierta temperatura, muy alta por cierto, el promedio de la energía potencial debido a la polaridad provocada por el campo eléctrico será casi nulo.

La dependencia angular para las funciones de energía potencial es algo complicada al considerar interacciones entre multipolos. Para un valor dado de la separación intermolecular, hay orientaciones relativas de las moléculas para las cuales la energía potencial es un máximo $(U_{ij})_{max}$ y para los cuales es un mínimo $(U_{ij})_{min}$. Es útil definir funciones de energía potencial simétricamente esféricas, en donde mantenemos la separación intermolecular fija y promediamos U_{ij} sobre todos los ángulos, en este proceso introducimos el factor de peso de Boltzmann $\exp[\frac{-U_{i,j}}{kT}]$ para tomar en cuenta el hecho de que las moléculas pasan más tiempo en aquellas orientaciones donde la energía es mínima.

FUERZAS DE INDUCCIÓN.

Una molécula no polar no posee un momento dipolar permanente, sin embargo, cuando se expone a un campo eléctrico la nube electrónica se desplaza de su posición habitual, y por lo tanto, aparece un momento dipolar inducido μ_i , para campos no muy intensos μ_i es proporcional a la intensidad del campo eléctrico E . El momento dipolar inducido se define como:

$$\mu_i = \alpha E \quad (1.8)$$

el factor de proporcionalidad α se denomina polarizabilidad e indica la facilidad con la cual se desplaza la nube electrónica de una molécula bajo la acción de un campo eléctrico, esta constante es característica de cada sustancia. Para moléculas asimétricas, la polarizabilidad no es una constante, depende de la orientación de la partícula respecto de la dirección de campo eléctrico.

Cuando una molécula no polar i se encuentra situada en el campo eléctrico generado por una molécula polar cercana j , se induce un momento dipolar

en la molécula no polar. La fuerza ejercida entre ambos dipolos es siempre atractiva, entonces la energía potencial promedio esta dada por:

$$\bar{U}_{ij} = -\frac{\alpha_i \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (1.9)$$

donde μ_j es el momento dipolar de la molécula j . Las moléculas polares y no polares pueden tener dipolos inducidos bajo un campo eléctrico. Entonces la energía potencial debido a la inducción por dipolos permanentes es:

$$\bar{U}_{ij} = -\frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (1.10)$$

Un momento cuadripolar permanente puede generar un campo eléctrico, en este caso la energía potencial de inducción entre un cuadripolo j y una molécula no polar i es también atractiva; si ambas moléculas, i y j , tienen momentos cuadripolares permanentes podemos escribir:

$$\bar{U}_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{(\alpha_i Q_j^2 + \alpha_j Q_i^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^8} \quad (1.11)$$

donde Q_i y Q_j son los momentos cuadripolares de las moléculas i y j respectivamente. Para moléculas con momento dipolar permanente, la energía potencial debida a la inducción suele ser pequeña respecto de la energía potencial debida a los dipolos permanentes.

De igual forma, para moléculas con momento cuadripolar permanente, la energía potencial de inducción es pequeña respecto de la energía potencial debida a los cuadripolos permanentes.

FUERZAS DE ATRACCIÓN Y REPULSIÓN

F. London demostró que las moléculas no polares se atraen, ya que en instantes muy pequeños de tiempo y debido a las fluctuaciones en la distribución de la nube electrónica de las moléculas, se convierten en un dipolo instantáneo, el cual tiene un momento dipolar que es en promedio nulo para tiempos pequeños. Dicho dipolo instantáneo es capaz de generar un campo eléctrico el cual a su vez induce un momento dipolar a las moléculas que están en las inmediaciones. De la interacción entre el dipolo instantáneo y el dipolo inducido surge una fuerza de atracción lo que explica entonces porque dos

partículas no polares se atraen. London demostró que la energía potencial entre moléculas no polares i y j a distancias grandes puede expresarse como:

$$U_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 \frac{h\nu_{0i}h\nu_{0j}}{h\nu_{0i}+h\nu_{0j}}} \quad (1.12)$$

donde h es la constante de Planck y ν_0 es una frecuencia electrónica característica de una molécula en su estado fundamental. La frecuencia esta asociada con la variación del índice de refracción η y con la frecuencia de la luz, ν , según:

$$\eta - 1 = \frac{c}{\nu_{0i} + \nu_{0j}} \quad (1.13)$$

donde c es una constante. Es debido a esta relación que a las fuerzas de atracción se las denomina fuerzas de dispersión. Para una molécula $h\nu_0$ es aproximadamente igual al trabajo que se tiene que hacer para arrancar un electrón a un átomo neutro y se le denomina potencial de ionización I_i . Podemos entonces reescribir la ecuación (1.12) en términos del potencial de ionización como sigue:

$$U_{ij} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_i^2 I_i}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (1.14)$$

Podemos ver de estas dos ecuaciones, que para el caso de moléculas no polares la energía potencial no depende de la temperatura y varia según la sexta potencia de la separación intermolecular r entre ambas, entonces la fuerza varia como el inverso de la séptima potencia de r . Para mostrar la magnitud relativa de las fuerzas de inducción, dispersión y dipolares (para casos representativos), London presento cálculos de energías potenciales para algunas moléculas sencillas, estos resultados son representados de manera general a través del término:

$$U_{ij} = -\frac{B}{r^6} \quad (1.15)$$

Esta expresión no es valida para distancias muy pequeñas donde las nubes electrónicas de los átomos se traslapan y las fuerzas predominantes son de repulsión y no de atracción. Las fuerzas repulsivas entre moléculas no polares

a distancias pequeñas no se conocen tan bien como las fuerzas atractivas a distancias grandes. Teóricamente la forma de un potencial repulsivo corresponde a una función de forma exponencial [10] que depende de la distancia intermolecular r , sin embargo, es más conveniente expresar al potencial repulsivo de la forma [11]:

$$U_{rep} = \frac{A}{r^n} \quad (1.16)$$

donde A es una constante positiva y n un número que suele tomar, en los cálculos, valores entre 9 y 18. Para tener en cuenta las interacciones repulsivas y atractivas que están presentes cuando las moléculas interactúan, podemos suponer que la fuerza de interacción total entre dos moléculas es la suma de las fuerzas atractivas y repulsivas:

$$U_{total} = U = U_{repulsiva} + U_{atractiva} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \quad (1.17)$$

La ecuación (1.17) expresa la energía potencial entre dos moléculas como función de su separación, esta función fue propuesta por Gustav Mie en 1903. Es evidente que a cierta distancia r_{min} , U_{total} alcanzará un valor mínimo. Podemos re-escribir esta ecuación como sigue para obtener una nueva expresión para el potencial de Mie[13].

$$U_{total} = \left(\frac{\epsilon(n^n/m^m)^{1/(n-m)}}{n-m} \right) \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right] \quad (1.18)$$

donde ϵ es el mínimo de la energía potencial (o como se verá adelante la profundidad del pozo de potencial), σ es la distancia intermolecular cuando $U = 0$ (o el diámetro molecular). Además A, B, n, m son constantes positivas con $n > m$. Esta función constituye la base de algunos modelos de potencial que se verán más adelante.

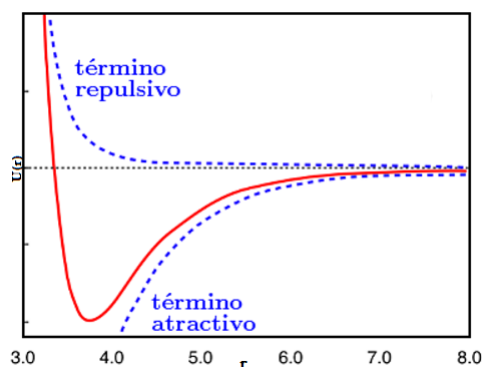


Figura 1.2: El potencial de Mie

FUERZAS QUÍMICAS

Existen ciertas fuerzas específicas de atracción responsables de la formación de nuevas especies moleculares las cuales se denominan fuerzas químicas. Las fuerzas químicas pueden llegar a tener importancia decisiva en la determinación de las propiedades termodinámicas de disoluciones, sin embargo, a diferencia de las fuerzas intermoleculares, no es posible escribir relaciones cuantitativas sencillas para las energías potenciales de moléculas químicamente reactivas. Los efectos químicos en una disolución se clasifican en asociaciones y solvataciones:

1. Asociaciones: es la tendencia de las moléculas a formar polímeros.
2. Solvataciones: es la tendencia a formar moléculas de distinta especie.

Este último efecto, el de solvatación, es importante en la determinación de las propiedades termodinámicas de las disoluciones. La capacidad de una molécula para asociarse o solvatarsé depende de su estructura electrónica.

1.1. Potenciales efectivos y el problema de la termodinámica molecular.

Un potencial efectivo es una función de energía potencial simétricamente esférica cuya forma analítica es simple y permite reproducir de manera efectiva propiedades termodinámicas para un conjunto de sustancias. Al medir una propiedad termodinámica en algún estado caracterizado por dos variables termodinámicas experimentales digamos $[\rho, T]$, de manera implícita esta contenida la interacción real de las moléculas presentes en el fluido, conocer dicho potencial en general no resulta trivial, de manera que es conveniente construir un modelo de potencial efectivo que imite al potencial real.

La idea básica en la termodinámica molecular es que exista concordancia entre las propiedades termodinámicas experimentales con las calculadas utilizando el potencial efectivo que se proponga, mostrando de esta manera que la interacción efectiva es la adecuada, es decir [12].

$$X_{exp}[\rho, T, [U_{real}]] = X_{calc}[\rho, T, [U_{ef}]] \quad (1.19)$$

donde X es alguna propiedad termodinámica de interés medida en algún estado termodinámico $[\rho, T]$, $U_{real} = U^{(2)}, U^{(3)}, \dots$, es el potencial de interacción real y U_{ef} es la interacción efectiva. Los términos $U^{(2)}, U^{(3)}$ en el potencial real representan las interacciones de tres o más cuerpos, sin embargo, se sabe que las interacciones que son de más importancia son las interacciones por pares cuando el fluido no es muy denso. Para fluidos densos, la interacción entre tres cuerpos se vuelve importante.

El hecho de que un potencial efectivo pueda imitar a un potencial real significa que este constituye una simplificación al problema real, dicho potencial es binario y simétricamente esférico y puede tomar en cuenta efectos como las rotaciones y vibraciones moleculares de manera implícita. Es deseable tener funciones de potencial efectivos analíticamente simples que nos permitan reproducir una gran cantidad de propiedades termodinámicas en un amplio intervalo termodinámico y que además sean aplicables a una gran cantidad de sustancias.

1.2. Modelos de potenciales intermoleculares

A continuación se muestran algunos modelos de potenciales de interacción reportados en la literatura:

Gas Ideal: el caso más simple que pueda existir es cuando $U(r) = 0$ para cualquier valor de la distancia intermolecular r , en este caso a las moléculas que constituyen al fluido son consideradas puntuales y no existe atracción entre ellas.

Potencial de Esferas Duras: en este modelo consideramos que las moléculas tienen tamaño y volumen, sin embargo, no se consideran fuerzas de atracción entre ellas. Las moléculas son consideradas indeformables como si fuesen bolas de billar cuyo diámetro es σ . La expresión analítica de este potencial es representada por:

$$U(r, \sigma) = \begin{cases} 0 & \text{para } r > \sigma \\ \infty & \text{para } r \leq \sigma \end{cases} \quad (1.20)$$

La fuerza intermolecular es cero cuando los centros de las moléculas están separados a una distancia mayor al diámetro de la esfera σ y se vuelve infinita cuando estas justo colisionan. Este modelo sólo depende de un parámetro molecular y además constituye una imagen muy simplificada de las moléculas reales.

Potencial de Sutherland: según F. London, la energía potencial atractiva varía con la sexta potencia inversa de la separación intermolecular r . Al combinar esta idea con la de moléculas tipo 'Esferas Duras', se obtiene el modelo de Sutherland, cuya expresión analítica es representada por:

$$U(r, K) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ \frac{-K}{r^6} & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (1.21)$$

donde K es una constante que depende de la naturaleza de la moléculas.

Potencial de Lennard-Jones: este potencial es derivado del potencial de Mie [13] el cual considera la suma de los términos atractivo y repulsivo en el potencial de interacción. F. London, a partir de la teoría de las fuerzas de

dispersión encontró que m (exponente de la parte atractiva) tiene un valor de 6. Sin embargo, no se dispone de un valor teórico para n . En los cálculos suele ser conveniente hacer $n = 12$ dando lugar al potencial de Lennard-Jones [10]. La Forma analítica del potencial de Lennard-Jones es representada por:

$$U(r, \sigma, \epsilon) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.22)$$

donde ϵ es la profundidad del pozo de potencial (mínimo de energía potencial) y σ es el diámetro molecular. En este modelo la pared repulsiva no es vertical, tiene pendiente finita, lo cual significa físicamente que si dos moléculas tienen energía lo suficientemente alta y colisionan, pueden deformarse hasta el punto de solaparse casi totalmente. Además n puede tomar los valores de 9 y 18

Potencial de Pozo Cuadrado: una simplificación del potencial de Lennard-Jones es propuesta a través de un modelo de interacción llamado de ‘‘Pozo Cuadrado’’ el cual es representado por:

$$U(r, \sigma, \lambda) = \begin{cases} \infty & \text{para } r \leq \sigma \\ -\epsilon & \text{para } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{para } r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (1.23)$$

donde σ es el tamaño molecular, ϵ es la profundidad del pozo (mínimo de energía potencial) y λ es el ancho del pozo de potencial. Este modelo tiene una pared repulsiva infinita.

Potencial Exp-6: según hemos visto una función de potencial general debe tener un término atractivo y uno repulsivo. Para el término repulsivo Mie y después Lennard-Jones utilizaron un término inversamente proporcional a la distancia intermolecular elevado a alguna potencia. Sin embargo, el término repulsivo puede presentarse a través de función exponencial de r . A las funciones que usan una forma exponencial para la repulsión y en la parte atractiva una potencia inversa de la separación elevada a la sexta potencia se les denomina ‘‘potencial exponencial 6’’, como el caso particular del potencial llamado ‘‘Buckingham modificado’’ que tiene la siguiente forma analítica:

$$U(r, \epsilon, \gamma) = \frac{\epsilon}{1 - (6/\gamma)} \left\{ \frac{6}{\gamma} \exp \left[\gamma \left(1 - \frac{r}{r_{min}} \right) \right] - \left(\frac{r_{min}}{r} \right)^6 \right\} \quad (1.24)$$

sus parámetros moleculares son, ϵ que es la profundidad del mínimo del potencial y r_{min} que es la distancia al mínimo del potencial, γ determina la pendiente de la pared repulsiva. En el límite cuando $\gamma = 0$ el potencial Exp-6 toma la forma del "potencial de Sutherland".

Potencial de Kihara: de acuerdo con el modelo de Lennard-Jones dos moléculas pueden interpenetrarse, incluso totalmente, si colisionan con una energía lo suficientemente alta. Kihara propuso un modelo similar al de Lennard-Jones salvo que en éste las moléculas no se interpenetran completamente, el límite de interpenetración esta dado por el tamaño de un "core" o núcleo rígido en el interior de la molécula. Por tanto podríamos pensar a las moléculas en el modelo de Kihara como pelotas de billar envueltas en goma. La forma analítica del modelo de kihara es representada por:

$$U(r, \sigma, \epsilon) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < a \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma-a}{r-a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma-a}{r-a} \right)^6 \right] & \text{para } r \geq a \end{cases} \quad (1.25)$$

donde a es el diámetro molecular del "core", ϵ es la profundidad del pozo de potencial (mínimo de energía potencial) y σ es el tamaño molecular. Este modelo de potencial considera unicamente un núcleo rígido con simetría esférica, sin embargo, también existe una generalización en cuanto a la geometría del núcleo.

Potencial de Stockmayer: para moléculas que tienen momento dipolar permanente Stockmayer propuso un modelo de potencial que consiste en la suma del modelo de potencial Lennard-Jones y un término que toma en cuenta las interacciones dipolo-dipolo. La forma analítica de este potencial esta representada por:

$$U(r, \sigma, \epsilon) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{\mu^2}{r^3} F_\theta(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \quad (1.26)$$

donde F_θ es una función conocida de los ángulos. $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ son los ángulos que definen la orientación relativa de los dipolos, σ es el tamaño molecular, ϵ es la profundidad del pozo de potencial y μ es el momento dipolar de las moléculas.

Término de Axilrod-Teller-Muto o potencial del triple dipolo: en el estado líquido de la materia las densidades son altas por lo tanto una molécula en tal fase se encuentra todo el tiempo muy cerca de otras moléculas. Se ha encontrado que cuando las moléculas están muy cerca su energía total no es exactamente igual a la suma de las energías por pares, las cuales podrían ser observadas si cada par fuera aislado. La presencia de moléculas cercanas perturban las interacciones por lo que la energía de un grupo de N partículas debe ser escrita como[15]:

$$U_N = \sum_{j>i} U_{ij} + \sum_{i>j>k} U_{ijk} + \dots \quad (1.27)$$

donde el primer término es la contribución por pares al potencial y el segundo término es la contribución por ternas al mismo. Se sabe que el potencial por pares contribuye en un 95 % al potencial total, sin embargo, el no considerar la contribución por ternas en las fases densas podría no dar resultados precisos en el cálculo de ciertas propiedades.

El término para tres cuerpos más extensamente estudiado corresponde a la energía de triple dipolo de Axilrod-Teller-Muto[14]. Si consideremos la energía potencial de interacción para tres átomos a, b, c , separados a distancias r_{ab}, r_{bc}, r_{ac} formando un triángulo, y donde $\theta_a, \theta_b, \theta_c$ son los ángulos internos de este triángulo, entonces podemos escribir la energía de dispersión para este sistema de tres átomos como:

$$U_{disp}^{abc} = +\frac{C_6^{ab}}{r_{ab}^6} + \frac{C_6^{bc}}{r_{bc}^6} + \frac{C_6^{ac}}{r_{ac}^6} + \frac{\nu_{abc}(3\cos\theta_a\cos\theta_b\cos\theta_c + 1)}{(r_{ab}r_{bc}r_{ac})^3} \quad (1.28)$$

donde los tres primeros términos de la ecuación (1.28) representan la energía de interacción entre las moléculas tomados por pares, el cuarto término es conocido como término de triple dipolo de Axilrod-Teller-Muto. Para sistemas simples podemos calcular ν_{abc} con bastante precisión a través de:

$$\nu_{abc} = -\frac{3}{4}\alpha C_6 \quad (1.29)$$

donde α es la polarizabilidad y C_6 es el coeficiente principal en la energía de dispersión. El signo de este término depende de la geometría del triángulo formado por las tres moléculas. Para ángulos agudos el término del triple

dipolo es positivo, mientras que para ángulos más obtusos es negativo, por lo tanto para arreglos casi lineales la configuración de las partículas es más estable que para arreglos triangulares.

Existen muchos otros modelos de potenciales de interacción reportados en la literatura, algunos de ellos podrían ser considerados como el potencial 'real' para algunas sustancias dadas, en el sentido que han sido construidos a partir de datos experimentales y consideraciones teóricas específicamente para tales sustancias, tal es el caso del potencial de Slaman-Aziz [1], [3] para el argón y el kriptón. Otros potenciales son construidos mediante la aplicación directa de los principios de la mecánica cuántica, estas interacciones también son conocidas como potenciales *ab initio* [2]. Estos modelos de potencial a pesar de ser muy precisos, suelen ser funciones analíticas complicadas lo cual desde el punto de vista computacional representa una desventaja en términos de tiempos de cómputo. Además pueden contener parámetros moleculares sin significado físico.

1.3. Potenciales efectivos ANC

Recientemente se ha propuesto una nueva teoría llamada ANC (Approximate Non Conformal Theory)[5],[7],[12] la cual introduce una familia de potenciales no conformales tri-paramétricos que dependen de los parámetros ϵ para la energía (profundidad del pozo de potencial), δ para el diámetro molecular, y un parámetro adicional que toma en cuenta la forma o conformalidad del potencial denominado suavidad S , la expresión analítica de esta familia de potenciales es representada por la función:

$$U_{ANC}(z, s) = \epsilon \left\{ \left[\frac{1-a}{\xi(z, s) - a} \right]^{12} - 2 \left[\frac{1-a}{\xi(z, s) - a} \right]^6 \right\} \quad (1.30)$$

donde $z = r/\delta$, $a = 0.09574$ y $\xi^3(z, s) = 1 - \frac{1}{s} + \frac{z^3}{s}$. Los potenciales $U_{ANC}(z, S)$ tienen un valor mínimo $-\epsilon$ en $z = 1$, el parámetro a fue elegido de manera que cuando $S = 1$, $\xi = z$, entonces el potencial ANC se reduce al conocido potencial de Kihara para el argón el cual es considerado como referencia en esta teoría.

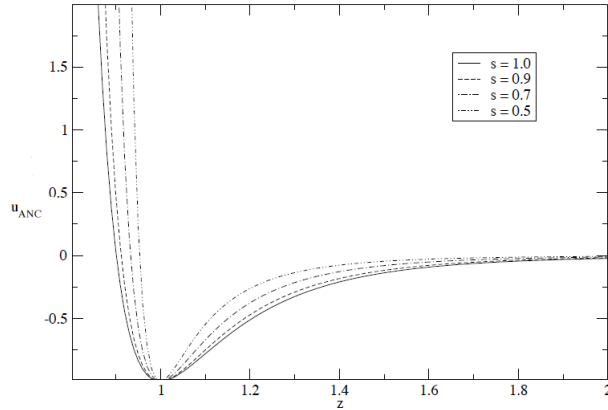


Figura 1.3: Potencial ANC-1s con distintas suavidades

La suavidad como se mencionó toma en cuenta la conformalidad o no conformalidad, según sea el caso, entre diferentes potenciales: dos potenciales de interacción U y U' son conformales si tienen la misma suavidad $S = S'$ y son no conformales cuando $S \neq S'$. En una versión más refinada la función de potencial ANC es usada con diferentes valores de S para la parte atractiva ($z > 1$) y para la parte repulsiva ($z < 1$), a esta versión de la teoría se le ha

llamado aproximación-2s (ANC-2s).

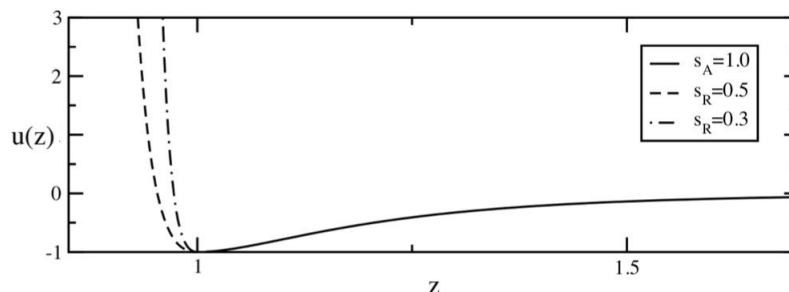


Figura 1.4: Potencial ANC-2s con distintos valores para S_r cuando S_a es fija

La figura 1.4 muestra el potencial ANC en su versión ANC-2s para cuando la suavidad atractiva $S_a = 1$ y la suavidad repulsiva S_r tiene dos valores distintos, físicamente lo que ocurre es que variamos el grado de suavidad de las moléculas mientras que el alcance es el mismo. La figura 1.5 muestra el caso donde fijamos la suavidad repulsiva $S_r = 1$ y variamos la suavidad atractiva S_a :

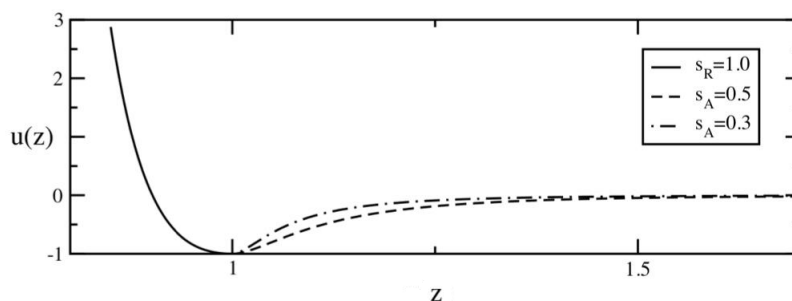


Figura 1.5: Potencial ANC-2s con distintos valores para S_a cuando S_r es fija

Para este caso, lo que hacemos es variar el alcance del potencial S_a y fijar la suavidad de las moléculas en un valor $S_r = 1$. El poder utilizar la versión ANC-2s de la teoría se vuelve atractivo pues nos permite variar la parte repulsiva del modelo sin modificar el alcance del mismo y viceversa. Con lo cual tenemos un grado más de libertad en el modelo. Es importante resaltar que el parámetro de suavidad ahora para la parte repulsiva y atractiva sigue teniendo significado físico: dureza / suavidad de las moléculas y el alcance intermolecular respectivamente.

Una de las bondades de tener dos parámetros de forma es que podemos con

mayor facilidad hacer conformal a las interacciones ANC con otros modelos de potencial que existen en la literatura, lo cual lo vuelve un modelo general.

Capítulo 2

Diagramas de fase para una sustancia pura y función de distribución radial de fluidos modelo

En termodinámica definimos un "sistema" como aquella porción del universo que nos interesa estudiar, y lo que no constituye al sistema lo denominamos alrededores [16]. Para estudiar al sistema es necesario aislarlo, la forma de hacerlo es utilizando fronteras que podríamos definir como mecanismos que separan al sistema del resto del universo, existen diferentes tipos de estos mecanismos.

- Aislantes: son aquellos que no permiten la interacción entre el sistema y los alrededores.
- Adiabáticos: no permiten intercambio de calor entre el sistema y los alrededores.
- Diatérmicos: permiten distinguir al sistema de los alrededores pero no lo aísla térmicamente.

Asociados a los sistemas termodinámicos están los denominados estados termodinámicos. Un estado termodinámico es aquella condición de existencia de un sistema en un punto particular y en un determinado instante de tiempo, el cual es definido por variables termodinámicas correlacionadas que se pueden medir mediante el experimento, tales como la presión, la temperatura, la densidad, el volumen, etc. En termodinámica podemos distinguir

entre sistemas que están en un estado de equilibrio termodinámico o fuera de equilibrio termodinámico. Los sistemas que están en estado de equilibrio tienen la característica de que sus variables termodinámicas no cambian con el tiempo, mientras que los que no cumplen con esta condición se dice que están fuera de equilibrio. Al hablar de un sistema en equilibrio termodinámico nos referimos a aquel que satisface tres condiciones:

- **Equilibrio Mecánico:** ocurre cuando no existe desequilibrio de fuerzas en el interior de un sistema e igualmente cuando no existe desequilibrio entre el sistema y su entorno. Cuando no se satisface esta condición ya sea en el sistema por sí sólo o entre el sistema y sus alrededores, se experimenta un cambio de estado, el cual cesará cuando las fuerzas, dentro o fuera del sistema, vuelvan a equilibrarse entre sí.
- **Equilibrio Químico:** ocurre cuando un sistema que está en equilibrio mecánico no experimenta un cambio espontáneo en su estructura interna, tal como una reacción química o una transferencia de materia de una parte del sistema a otra.
- **Equilibrio Térmico:** ocurre cuando un sistema que está en equilibrio químico y mecánico, no experimenta cambios en la temperatura. En este equilibrio todas las partes del sistema se encuentran a la misma temperatura.

Si alguna de estas condiciones no se cumple, entonces se dice que el sistema se encuentra fuera de equilibrio. Es importante decir que la variación en el tiempo para estados en equilibrio no es muy importante y por esta razón las variables termodinámicas no dependen del tiempo de manera explícita. Por otra parte, también es necesario definir lo que es un sistema "hidrostático" o "sistema PVT " como aquel sistema de masa constante que ejerce una presión hidrostática uniforme sobre sus alrededores, en ausencia de efectos de superficie, gravitatorios, eléctricos y magnéticos. Tales sistemas se dividen en las siguientes categorías:

- **Sustancia pura:** es un componente en estado sólido, líquido o gaseoso.
 - **Mezcla homogénea:** es una mezcla de dos o más sustancias puras en las que la composición es la misma en toda la muestra. Sus componentes no se pueden distinguir a simple vista. A este tipo de mezcla también se le denomina disolución.
-

- Mezcla heterogénea: es una mezcla de dos o más sustancias puras en las que la composición de la muestra varía de un punto a otro. Sus componentes se pueden reconocer a simple vista.

El estado de equilibrio para tales sistemas puede definirse por las variables: presión P , volumen V y temperatura T , correlacionadas a través de una ecuación de estado. Habíamos dicho que en la naturaleza existen diferentes estados de agregación de la materia (sólido, líquido y el gas) cada estado de agregación tiene características únicas por ejemplo los sólidos se caracterizan por una gran resistencia a la deformación, así como el hecho de tener una forma definida a nivel macroscópico, además que a nivel microscópico sus moléculas están fuertemente unidas entre si y tienden a formar estructuras. En este estado de agregación las fuerzas de atracción son más grandes que las fuerzas de repulsión. La energía potencial de las moléculas que lo componen es mucho mayor que la energía cinética, y esto provoca que los átomos que componen al sistema únicamente se limiten a vibrar alrededor de posiciones bien definidas.

Los líquidos se caracterizan por su capacidad de fluir y adaptar su forma al recipiente que los contiene, a nivel microscópico sus átomos están unidos pero con una fuerza de cohesión menor que en los sólidos. Presentan además resistencia a la compresión. La energía potencial y cinética de las moléculas que los componen tienen igual magnitud y esto se ve reflejado en la mayor libertad de movimiento que tienen sus moléculas con respecto de las moléculas en sólidos.

Los gases, también tienen la característica de fluir. Las moléculas en este estado se encuentran prácticamente libres y son capaces de distribuirse por todo el espacio, su volumen es variable. A nivel microscópico las moléculas del gas tienen una energía cinética mayor que la energía potencial de ahí su gran libertad de movimiento. Otro concepto importante por definir es el de *fase*. Una fase se define como una porción homogénea del sistema con características físicas uniformes [10]. Es importante no confundir los conceptos de estado de agregación y el de fase. El cambio en las variables termodinámicas que definen al sistema ya sea de forma espontánea o por acción del exterior sobre el sistema tiene como resultado un cambio de fase. Por lo tanto en el estado de equilibrio no existe ninguna tendencia de cambio de fase en el sistema. En un sistema aislado los cambios de fase se producen la mayoría de las veces por la interacción del sistema con sus alrededores[17].

Por otra parte, si partimos de la idea de que en un sistema pueden coexistir dos o más fases, es necesario considerar dos importantes cuestiones sobre este hecho, las cuales tienen que ver con el equilibrio y las transiciones de fase. Aunque el estado de equilibrio de un sistema homogéneo se determi-

na dando el valor de dos propiedades extensivas cualquiera, no hay ningún fundamento que permita afirmar que para todo par dado de valores de estas propiedades, sólo exista un estado homogéneo del sistema en el estado de equilibrio. Esto es, los criterios de estabilidad deben ser satisfechos por la ecuación fundamental del sistema para que deba permanecer homogéneo y estable. Si no se satisfacen tales criterios el sistema se separara en dos o más estados de agregación diferentes los cuales pueden coexistir simultáneamente en equilibrio mutuo. Tal separación se le denomina transición de fase, aunque también una transición de fase puede ser el paso de un estado de agregación a otro. Macroscópicamente percibimos una transición de fase cuando existe un cambio apreciable en las propiedades del sistema como puede ser un estado de agregación, así como también un cambio en su magnetización o en su conductividad como resultado de la variación de algún parámetro termodinámico.

El equilibrio entre dos fases I y II es el mismo que para dos sistemas cualesquiera en equilibrio, y de acuerdo a lo que hemos discutido antes, debe cumplirse:

- El equilibrio térmico $T_I = T_{II}$
- El equilibrio mecánico $P_I = P_{II}$
- El equilibrio químico $\mu_I = \mu_{II}$

donde μ es el potencial químico. Las condiciones de equilibrio provienen del hecho de que los potenciales termodinámicos tienen que ser extremos (máximos o mínimos), en las condiciones de equilibrio. El equilibrio térmico es una condición absoluta que todos los sistemas deben cumplirla. Los criterios de equilibrio expresados en términos de las variables intensivas T, P, μ conducen directamente a la regla de las fases de Gibbs [18]. La regla de las fases de Gibbs nos define los grados de libertad que posee el sistema dependiendo del tipo de variables que consideremos, su expresión matemática es la siguiente:

$$F = C - P + 2 \tag{2.1}$$

donde F es el número de grados de libertad, C es el número de componentes, P es el número de fases presentes y 2 es el número de variables de estado del sistema (temperatura y presión). Los diagramas de fase constituyen una representación gráfica de la regla de las fases de Gibbs, dicha regla también permite calcular el número de fases que pueden coexistir en equilibrio en cualquier sistema, si y sólo si, el equilibrio entre las fases no está influenciado

por la gravedad, fuerzas eléctricas o magnéticas y sólo se afecta por la temperatura, presión y/o volumen. Los grados de libertad representan el número de variables intensivas (aquellas que no dependen de la masa del sistema) que pueden ser alteradas independientemente y arbitrariamente sin provocar la desaparición o formación de una nueva fase. El número de componentes más dos ($C+2$), representa el número máximo de fases que pueden coexistir al equilibrio.

2.1. Superficie PVT

No podemos definir el estado de un sistema sin definir los parámetros de estado (la presión, el volumen y la temperatura) del mismo, los cuales son propiedades que podemos medir de forma directa y podemos relacionarlos entre si en las distintas fases y en el estado de equilibrio que existe entre ellas. Los resultados obtenidos los podemos representar en un sistema coordenado de tres dimensiones, el resultado de esto es una superficie conocida como "superficie PVT " [19]. Esta superficie resume las propiedades PVT de una sustancia pura [20].

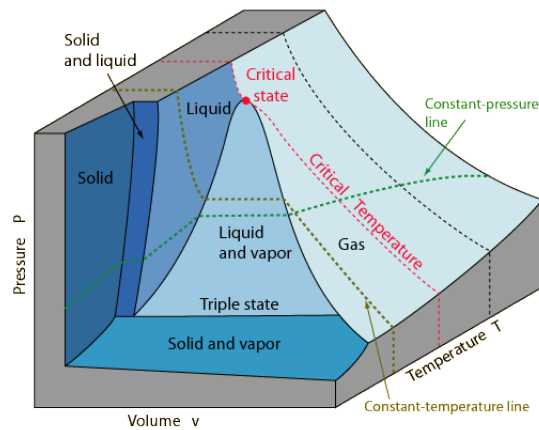


Figura 2.1: Superficie PVT

En la superficie PVT hay regiones donde existe únicamente una fase y regiones donde coexisten dos fases. Las condiciones bajo las cuales dos o más fases de una sustancia pura pueden coexistir en equilibrio reciben el nombre de condiciones de saturación, más aun, definimos un "estado saturado" como aquel estado en el que comienza un cambio de fase. En estos puntos la presión y la temperatura se conocen como presión de saturación y temperatura de saturación. Cualquier fase de una sustancia que exista bajo estas condiciones se conoce como fase saturada, por ejemplo, en el equilibrio líquido-vapor a estas fases se les llama líquido saturado y vapor saturado respectivamente. La coexistencia de tres fases en este diagrama es representada por una línea la cual a su vez delimita dos regiones donde coexisten las fases, la región de coexistencia sólido-vapor y la región de coexistencia líquido-vapor.

Mucho más importantes que la superficie PVT , son los diagramas de fase, que además de ser representaciones de la regla de las fases de Gibbs también pueden verse como proyecciones de la superficie PVT sobre un plano

específico que describiremos a continuación.

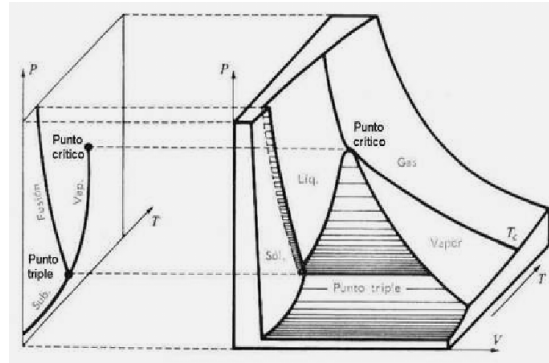


Figura 2.2: Proyección de la superficie PVT sobre el plano PT

2.2. Diagrama presión temperatura

Este diagrama es resultado de la proyección de la superficie PVT sobre el plano PT . También puede considerarse como una proyección de las curvas de separación del sólido, el líquido y el vapor sobre tal plano. En este diagrama los puntos que se encuentran sobre cada curva representan la coexistencia de dos fases, así los puntos que están sobre la curva de fusión representan la coexistencia del sólido y líquido, los puntos que están sobre la curva de vaporización representan la coexistencia líquido y vapor. En este caso al vapor que esta en contacto con el líquido cuando el sistema esta en equilibrio termodinámico se denomina vapor saturado, mientras que al líquido en condiciones similares se denomina líquido saturado, las condiciones bajo las cuales estos existen se denominan condiciones de saturación. Para este diagrama las condiciones de saturación son la presión de saturación y la temperatura de saturación. Por otro lado los puntos que se encuentran sobre la curva de sublimación, representan la coexistencia sólido y vapor.

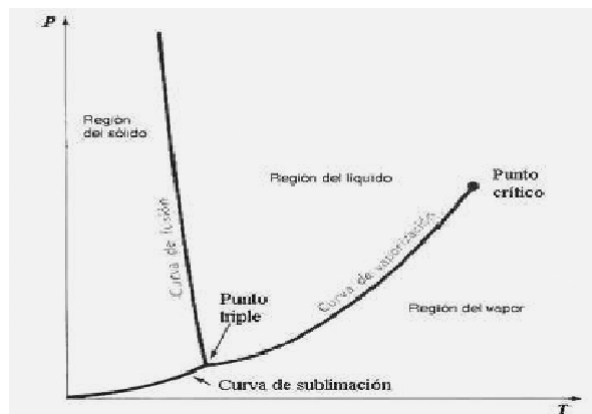


Figura 2.3: Diagrama PT

En la curva de sublimación podemos encontrar el paso de una sustancia directamente de la fase sólida a la fase del vapor sin pasar por la fase del líquido. Podemos además distinguir estados particulares del líquido como líquido denominado líquido comprimido, o bien otro estado denominado líquido sobreenfriado, así mismo también podemos encontrar estados particulares para el vapor como el estado de vapor recalentado. En este diagrama existe un punto particular, donde se interceptan las curvas de fusión, de sublimación y de vaporización denominado punto triple, este representa la coexistencia de las tres fases. Algo importante es el hecho de que si una sustancia puede existir en más de tres fases tiene más de un punto triple[21]. En este caso como el

número máximo de fases que coexisten es tres, únicamente tendremos un solo punto triple. Las pendientes de las curvas de sublimación y vaporización son siempre positivas en cambio la pendiente de la curva de fusión dependiendo de la naturaleza de la sustancia que se está estudiando puede ser positiva o negativa. Supongamos que la pendiente de la curva de fusión es negativa, esto implica que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v < 0 \quad (2.2)$$

Supongamos ahora que se produce un aumento de temperatura en una sustancia sólida que se encuentra en condiciones tales que el punto que describe al sistema está justo sobre la curva de fusión. Si $\Delta T > 0$, entonces se funde. Pero para que la derivada sea negativa, entonces tendría que pasar que $\Delta P < 0$. Pero como los líquidos son prácticamente incompresibles, una disminución en la presión trae también una disminución en el volumen correspondiente, lo que significa que la misma masa de sustancia ocupa un volumen menor, entonces, la sustancia se contraerá al fundirse, por lo que el estado sólido para este tipo de sustancias tiene una menor densidad que su correspondiente estado líquido, por ejemplo el agua. Para un gran número de sustancias esto no ocurre, por ejemplo las sustancias orgánicas[20], por lo tanto la pendiente en su curva de fusión es positiva, por lo que se infiere en estos casos que el sólido se contrae al solidificarse. Estos dos casos dan lugar a dos diagramas de fase PT típicos.

En la curva de vaporización, el punto máximo que se puede alcanzar, recibe el nombre de "punto crítico". Para las otras dos curvas del diagrama PT , la evidencia experimental parece indicar que no existe un máximo para el caso de la curva de fusión o un mínimo para la curva de sublimación, por lo que en principio ambas curvas pueden extenderse de manera indefinida.

2.3. Diagrama presión volumen

De la misma forma en que el diagrama PT , los estados sólido, líquido y gas están representados por distintas regiones. Sin embargo, a diferencia del diagrama PT , el equilibrio de dos fases está representado por un área y el equilibrio de tres fases está representado por una línea. La curva de saturación del líquido (también llamada curva de puntos burbuja) separa la región homogénea del líquido de la región de coexistencia líquido-vapor y la curva de saturación del vapor (también llamada curva de puntos de rocío) separa a la región homogénea del vapor y a la región de coexistencia líquido-vapor. La región de coexistencia líquido-vapor se conoce también como "región húmeda" [22] y la cima de esta región la constituye el "punto crítico". A presiones y temperaturas mayores que la presión y la temperatura crítica existe una fase denominada "fase fluida", en donde la distinción entre la fase líquida y la fase del vapor es imposible.

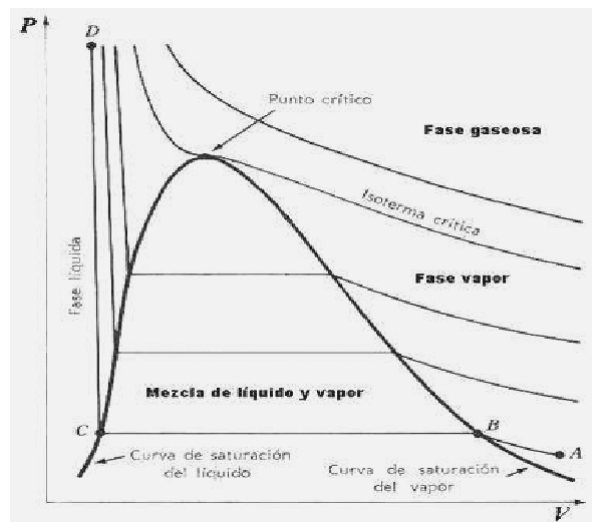


Figura 2.4: Diagrama PV

El vapor que se encuentra en equilibrio con su líquido se conoce también como vapor húmedo, esto es, aquel vapor que se encuentra dentro de la región de coexistencia. El vapor que se encuentra situado a la derecha de los puntos de rocío se denomina "vapor recalentado o vapor seco". El vapor sobre la curva de puntos de rocío como habíamos dicho se suele llamar vapor saturado. La curva formada por las curvas de puntos de rocío y puntos de burbuja es denominada "curva de Andrews".

Experimentalmente pueden construirse de forma isotérmica estas curvas si se dispone de un pistón dotado con una "camisa" refrigerante para enfriar

el gas a medida que se comprime. Entonces, supongamos que tenemos un sistema cuyo estado corresponde al punto A del diagrama. Se comienza a comprimir el vapor hasta el punto B en el que comienza a aparecer algo de líquido dentro del vapor en forma de finas gotas algo parecido a la niebla. La cantidad y tamaño de las gotas aumenta a medida que se aumenta la presión a lo largo de la trayectoria desde el punto B hasta el punto C . En este último punto todo el vapor se ha convertido en líquido. A partir de aquí por más que se intente comprimir el líquido, no se logra disminuir su volumen debido a lo pequeño del coeficiente de compresibilidad para los líquidos. Por tal motivo, la curva CD es prácticamente vertical.

Si nos ubicamos sobre un punto en la curva del líquido saturado tendremos líquido puro a temperatura de ebullición (líquido saturado). Supongamos que disminuimos la presión a volumen constante; la evolución del sistema vendría representada por una recta casi vertical imaginaria dirigida hacia abajo, de forma que cualquiera que sea su punto final de esa evolución, el sistema contiene líquido y vapor debido a que en este punto debe estar situado la coexistencia de fases. De manera análoga, si nos situamos en un punto situado en la curva de vapor saturado y disminuimos la presión a volumen constante el resultado final es una mezcla líquido y vapor. En cambio un aumento de presión a volumen constante, en ambos casos produce como resultado un sistema homogéneo.

Si nos encontramos en un punto sobre la curva del líquido saturado, el aumento de presión a volumen constante produce líquido sobre-enfriado o comprimido y el aumento del volumen a presión constante, líquido comprimido, si el punto ahora se encuentra sobre la curva del vapor saturado, el aumento de presión a volumen constante produce primero un vapor recalentado y si eventualmente supera la isoterma crítica (correspondiente al punto crítico) se alcanza la región fluida.

La temperatura y presión en este punto se denominan temperatura crítica T_c y presión crítica P_c respectivamente, mientras que el volumen en este punto se denomina volumen crítico V_c y otras variables asociadas a este punto reciben el calificativo de "críticas" como por ejemplo la densidad crítica ρ_c . Es importante destacar que las condiciones en este punto son bastante anormales. Por ejemplo, la forma en como se comporta la isoterma crítica. En cualquier otra zona, las isothermas en este diagrama parecieran tener una forma similar a la de una curva hiperbólica cuya pendiente en PV es negativa siempre. La isoterma crítica en cambio tiene un punto de inflexión en el punto crítico, donde su pendiente se hace *cero*. En consecuencia sólo en el punto crítico se cumplen las siguientes condiciones:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (2.3)$$

Si definimos la compresibilidad isotérmica como:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (2.4)$$

podemos notar que en el punto crítico la ecuación (2.4) tiene valor infinito lo cual produce grandes variaciones del volumen aún con pequeñas variaciones de la presión. Por lo que es sumamente difícil calcular el volumen crítico debido a las fluctuaciones rápidas y de gran magnitud que se registran en el sistema. Estas variaciones también afectan al calor específico por que el sistema oscila rápida y violentamente del estado gaseoso al líquido. En consecuencia el calor específico es muy grande y de hecho tiende a infinito a medida que nos acercamos al punto crítico.

Por otro lado, también existen dos formas típicas para este diagrama según se contraiga o no la sustancia correspondiente al momento de solidificarse. Además podemos distinguir sobre este diagrama la región donde coexiste el sólido y el líquido como en la figura 2.5.

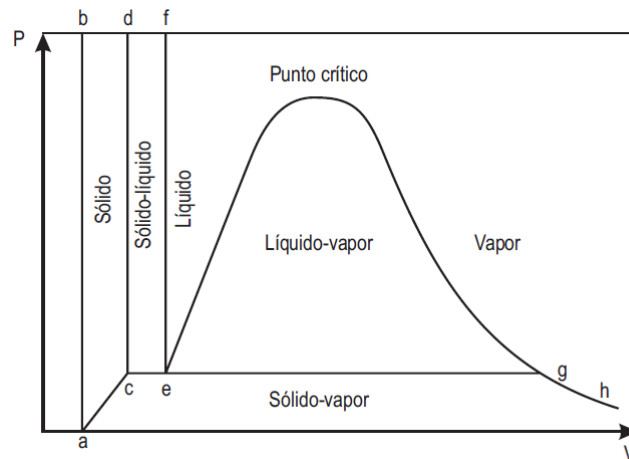


Figura 2.5: Diagrama PV : región sólida

La línea a-b representa los estados de volumen mínimo para el sólido a diferentes presiones, el sólido no puede comprimirse más allá de esta línea. El área delimitada por los puntos a-b-c-d representa la región sólida y el área delimitada por los puntos c-d-e-f representa la mezcla de sólido y líquido. La

línea e-f se conoce como línea de líquido en congelación. Habíamos mencionado que mientras que en el diagrama PT , la coexistencia de tres fases es representada por un punto, en este diagrama la coexistencia de tres fases se representa por una línea, entonces por debajo de la presión del punto triple o línea del punto triple c-e-g no pueden existir líquidos, el área encerrada por los puntos a-c-e-g-h representa mezclas de sólido y vapor (la línea a-c representa el sólido saturado y la línea g-h representa los estados de vapor saturado). Por otra parte dado que la vaporización a temperatura constante se efectúa también a presión constante, una línea de temperatura constante dentro de la región del vapor húmedo constituye también una línea de presión constante. Esto último debido a que en un cambio de fase la temperatura y la presión no son independientes una de la otra. La línea c-e-g representa los estados en los que pueden coexistir las tres fases.

2.4. Diagrama temperatura densidad

Hemos dicho que existe cierta dificultad al determinar las propiedades termodinámicas en el punto crítico debido a las rápidas y violentas oscilaciones que el sistema experimenta. Entre las propiedades críticas, el cálculo del volumen crítico V_c es el más difícil, esto nos conduce al diagrama temperatura densidad que nos facilita un poco la determinación del volumen crítico.

Este diagrama utiliza como su nombre lo indica, las coordenadas densidad ρ y temperatura T (en este trabajo de tesis las variables ρ y T de los diagramas de fase calculados se encuentran en unidades reducidas). Por lo tanto en este diagrama quedan definidas dos curvas, la curva situada a la derecha corresponde al líquido saturado, y la de la izquierda corresponde al vapor saturado.

Cailletet y Mathias [23] descubrieron una ley empírica que relaciona las densidades del líquido y el vapor con la temperatura. Esta ley es conocida como "ley de los diámetros rectilíneos", y es un promedio aritmético de dichas densidades con la temperatura. Esta dependencia es lineal. La recta que se forma al trazar los promedios aritméticos antes citados se denomina diámetro rectilíneo y se prolonga hasta el punto crítico mediante extrapolación. Esta extrapolación nos da un valor aproximado de la densidad crítica ρ_c e indirectamente del volumen crítico V_c .

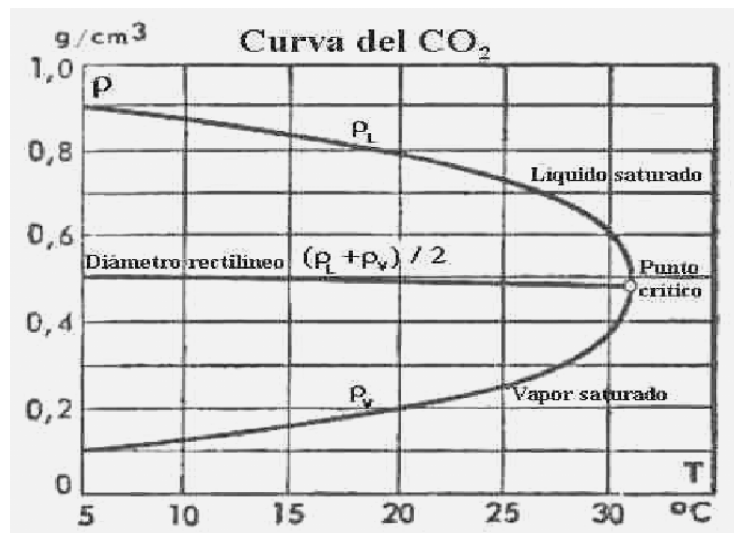


Figura 2.6: Diagrama $T\rho$

En el presente trabajo de tesis calculamos las curvas de coexistencia líquido-vapor para este diagrama y también calculamos los puntos críticos utilizando

la ley de los diámetros rectilíneos citada antes junto con la teoría de exponentes críticos (ver apéndice).

2.5. Diagrama temperatura volumen

El diagrama TV es una proyección de la superficie PVT sobre el plano TV . Sin embargo se considera que es derivado del diagrama ρT por lo que tiene un aspecto un tanto distinto a este. Aquí al igual que en los diagramas anteriores se presenta la curva de campana que indica la región de coexistencia líquido vapor y la región correspondiente a la fase fluida que se localiza por encima de la isobara crítica algo similar al diagrama PV . Aquí también la región de coexistencia de las tres fases es representada por una línea. El comportamiento de las sustancias en la región líquido vapor es muy semejante al examinado en el diagrama PV . El espaciamiento de las líneas de presión constante en la región del líquido-vapor es mucho más pequeño que en la región de vapor. Por esta razón, un estado de líquido comprimido se puede aproximar como un estado de líquido saturado a la misma temperatura y se puede observar también que el cambio de volumen a temperatura constante, debido a un cambio de presión, es mucho mayor para un vapor que para un líquido. Esto es debido a que el vapor es mucho más compresible que el líquido.

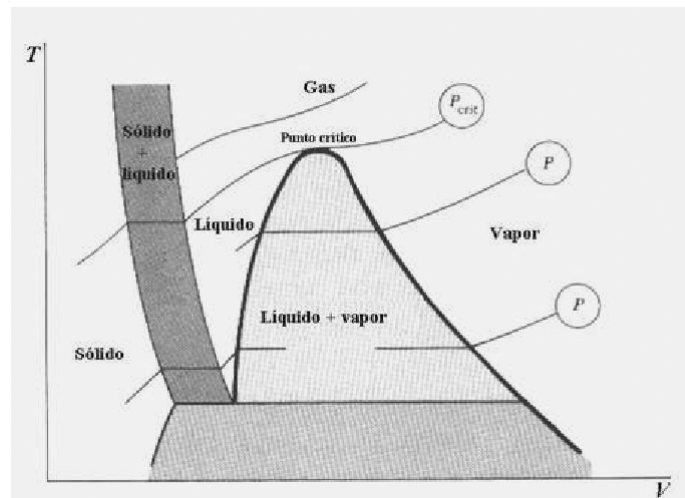


Figura 2.7: Diagrama TV

Además de la superficie PVT y de sus proyecciones en cada uno de los planos, se pueden establecer diagramas con otras propiedades que son útiles en aplicaciones específicas, ejemplos de estos diagramas pueden ser: el diagrama TS , el diagrama HS o diagrama de Mollier, etc [22], donde S representa la entropía y H la entalpía del sistema respectivamente.

2.6. Función de distribución radial

Las funciones que caracterizan la estructura local de un fluido y también de un sólido, se denominan funciones de distribución, la más notable de ellas es la función de distribución radial $g(r)$. Esta es una función importante por dos razones. La primera de ellas es que podemos determinar dicha función de manera experimental. La segunda es que la función de distribución radial juega un papel importante en las teorías del estado líquido. Además los resultados numéricos obtenidos para la $g(r)$ pueden ser comparados con predicciones teóricas y esto nos sirve como criterio para evaluar la validez de una teoría en particular [24].

La función de distribución radial también es conocida como función de distribución por pares y se deriva de la función de distribución para dos moléculas, $g^2(r_1, r_2)$ [25]. Esta función nos da la probabilidad de encontrar otra molécula a una distancia r respecto de una molécula central de referencia [15]. La expresión más conocida para la $g(r)$ es [25]

$$g(r) = \frac{n(r)}{4\pi\rho r^2 dr} \quad (2.5)$$

donde $n(r)$ es el número de centros de moléculas que se encuentran a una distancia $r + \frac{dr}{2}$. Particularmente para un líquido de densidad ρ , se tiene la propiedad de que:

$$(4\pi r^2 dr)\rho g(r) \quad (2.6)$$

es igual al número de moléculas en un "shell" esférico de espesor dr a una distancia r de la molécula de referencia. A través de la función de distribución radial se pueden determinar las propiedades termodinámicas de un sistema. Por ejemplo[24] la energía potencial por molécula:

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2}\rho \int_0^\infty U(r)g(r)dr = 2\pi\rho \int_0^\infty U(r)g(r)r^2 dr \quad (2.7)$$

donde $U(r)$ es el potencial de interacción y $g(r)$ es la función de distribución radial. O la presión:

$$P = \rho k_B T - \frac{2}{3}\pi\rho^2 \int_0^\infty dr \frac{dU(r)}{dr} r^3 g(r) \quad (2.8)$$

En ambos casos ρ es la densidad del sistema, y $U(r)$ es el potencial de interacción por pares. Se puede además relacionar el potencial químico y la

función de distribución radial[26] mediante la siguiente expresión:

$$\mu = K_B T \ln(\rho \Lambda^3) + 4\pi\rho \int_0^1 d\xi \int_0^\infty r^2 U(r) g(r, \xi) dr \quad (2.9)$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie. Vemos que para el potencial químico existe cierto cambio, ya que la formula considera una $g(r)$ que depende de un parámetro adicional ξ , el cual tiene que ver con el acoplamiento de un par de átomos, por lo que es necesario integrar sobre este parámetro. Las expresiones de arriba solo son aplicables si la energía potencial es considerada aditiva por pares.

Las moléculas de un sólido se encuentran arregladas en una lattice, se dice que el sólido tiene un orden de largo alcance ya que las posiciones de sus moléculas respecto a alguna de referencia es esencialmente la misma por grandes tiempos. Esta característica se manifiesta en la $g(r)$ como picos, figura 2.8(ii).

La fase líquida, por otro lado, tiene sólo orden de corto alcance que se manifiesta a nivel de la $g(r)$ con dos picos separados por un diámetro molecular esto también nos muestra los efectos de la agitación térmica y que los líquidos, a pesar de su densidad que es alta, no tienen un arreglo periódico como los sólidos. La descripción de la estructura de un sistema puede desarrollarse convenientemente mediante la $g(r)$ y considerando moléculas esféricas [15]. En la figura 2.8 pueden verse diferentes funciones de distribución radial para diferentes fases, nótese que en todas ellas son cero para pequeñas distancias, esto se debe a que a estas distancias la parte repulsiva del potencial por pares es muy grande y las moléculas no se traslapan. En valores cercanos al diámetro molecular, σ , la $g(r)$ se incrementa rápidamente y alcanza un valor máximo. Para el caso de la fase líquida, figura 2.8(i), dicho valor máximo tiene un valor de 2 – 3 cerca de $r = r_{min}$. Entonces la probabilidad de encontrar una molécula a tal distancia respecto de una molécula de referencia es muy grande, esto es el significado del primer pico de la función de distribución radial. Después a grandes distancias de separación la $g(r)$ decae a un mínimo, y luego para el caso del líquido este mínimo es seguido de un pequeño máximo, para después volver a decaer y por ultimo oscilar alrededor de 1, mostrando además que a grandes distancias la influencia de una molécula central se va debilitando cada vez más. Para el caso del gas, figura 2.8(iii), la $g(r)$ tiene un valor de 1 a casi cualquier separación.

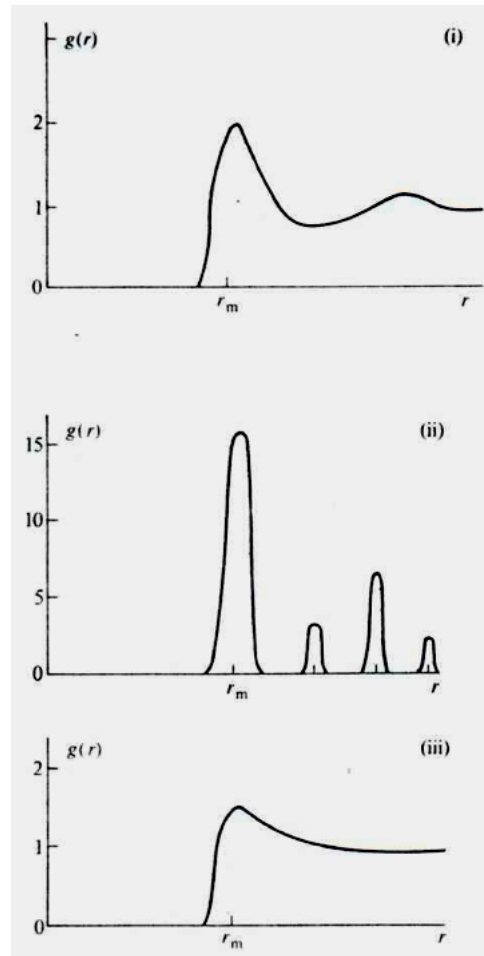


Figura 2.8: Función de distribución radial para (i) un líquido, (ii) un sólido y (iii) un gas

Capítulo 3

Metodología de Simulación

Las fases de la materia contienen gran variedad de propiedades interesantes lo cual es resultado de las fuerzas intermoleculares que se desarrollan entre las moléculas del sistema. Entender y predecir estas propiedades colectivas a partir de las interacciones moleculares ha sido uno de los mayores retos que enfrenta la mecánica estadística. Es a través de las simulaciones numéricas que se ha logrado un avance significativo en esta dirección [27]. Ejemplos claros de estas simulaciones lo constituyen los métodos de Dinámica Molecular y Monte Carlo.

3.1. Dinámica Molecular.

Los métodos numéricos constituyen un medio importante para estudiar el comportamiento molecular de los sistemas de interés en varios procesos físicos. La Dinámica Molecular junto con el método de Monte Carlo constituye lo que se denomina como métodos de simulación numérica [26]. El desarrollo de la física computacional en años recientes ha permitido aplicar las simulaciones numéricas al estudio de problemas que se presentan en la naturaleza dentro de los sistemas físicos [28].

El método de Dinámica Molecular se refiere al estudio de las propiedades de la materia que requieren integración directa de las ecuaciones de movimiento para un sistema de N -moléculas para sistemas que están en equilibrio y fuera de él. La primera simulación molecular empleando el método de Dinámica Molecular fue desarrollada por Alder y Wainwright [29] utilizando un sistema de esferas duras. Debido a la simplicidad del modelo era posible tener de manera exacta la solución de las ecuaciones de movimiento. Fue Rahman [30], el que logró obtener las propiedades de un sistema cuyas interacciones eran

modeladas por el potencial de Lennard-Jones. Algo importante que hay que resaltar es que las fuerzas de este sistema cambian continuamente a medida que las moléculas se mueven, es entonces que se vuelve necesario integrar las ecuaciones de movimiento de forma aproximada mediante un algoritmo numérico. Después de los resultados obtenidos para sistemas monoatómicos, se ha extendido el estudio a sistemas más complejos tales como sistemas con moléculas diatómicas [31], [32] e incluso a sistemas poliatómicos [33], [34] y es tal el poder de esta herramienta que también se ha extendido al estudio de proteínas y sistemas biológicos en años recientes [35],[36].

Es necesario hacer una distinción en el método de la Dinámica Molecular: el método clásico (cuyas ecuaciones de movimiento son tomadas de la mecánica clásica) y el método *ab-initio* [37]. En este último, se acoplan la mecánica clásica y la mecánica cuántica tal que es posible simular sistemas que no pueden ser estudiados empleando modelos de potencial convencionales.

Para poder emplear la metodología de Dinámica Molecular, es necesario que conozcamos las posiciones y velocidades (o momentos) de todas las moléculas de nuestro sistema. Entonces suponiendo que la descripción clásica es la adecuada, tenemos que el hamiltoniano para un sistema de N -moléculas es la suma de las energías cinética y potencial:

$$H = k(p) + U(q) \quad (3.1)$$

donde $q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ son las posiciones y $p = (p_1, p_2, \dots, p_N)$ son los momentos. En general la energía cinética toma la forma:

$$k = \sum \sum_{i=1, \alpha}^N \frac{P_{i,\alpha}^2}{2m_i} \quad (3.2)$$

donde m_i es la masa molecular y el índice α corre sobre los componentes x, y, z , del momento de la molécula i . En la energía potencial, por otro lado se tiene información acerca de como son las interacciones entre las moléculas de nuestro sistema. Entonces, es posible construir a partir de (3.1), las ecuaciones de movimiento (en forma hamiltoniana, lagrangiana o newtoniana del sistema) que gobiernen la evolución temporal del sistema y sus propiedades dinámicas [38]. Para resolver tales ecuaciones de movimiento, es necesario calcular las fuerzas existentes sobre cada molécula de nuestro sistema f_i a partir de la función de potencial U . Por lo tanto también es necesario conocer a la función de potencial U antes de comenzar con este método de simulación. El potencial más empleado para las simulaciones es el potencial de Lennard-Jones cuyos parámetros ϵ y σ son ajustados a partir del experimento para un sistema particular. Pero como mencionábamos antes, existen también otras funciones de potencial reportadas en la literatura.

Dentro de la metodología de la Dinámica Molecular, un aspecto importante es la cantidad de moléculas con que se hace la simulación molecular. En otras palabras, el tamaño de nuestro sistema esta limitado a la memoria disponible de nuestro sistema de computo y depende además de la velocidad de ejecución del programa de simulación. El tiempo de computo de los sistemas a estudiar es también relevante, la parte de la dinámica molecular donde se consume mucho de este tiempo es al evaluar las fuerzas. El tiempo para evaluar las fuerzas es proporcional a N^2 , donde N es el número de moléculas. Entonces el tiempo de computo esta sujeto al cálculo de las fuerzas de nuestro sistema, por lo que los sistemas grandes serán más costosos en cuanto a tiempo de computo.

Supongamos ahora que queremos simular un sistema de 1000 moléculas puestas en un cubo de $10 \times 10 \times 10$, un cierto número de estas moléculas quedarán sobre la superficie de dicho cubo. Este es un gran obstáculo cuando se intenta simular un líquido o un sólido, ya que para las moléculas que se encuentran sobre la superficie del cubo, las fuerzas que experimentan son diferentes a las que experimentan las moléculas que no están en la superficie. Se puede corregir este problema mediante las llamadas condiciones de frontera periódicas [39]. El procedimiento consiste en colocar varias réplicas de la caja cúbica en las tres direcciones cartesianas de tal forma que se tiene una red periódica infinita, durante la simulación cuando una molécula se mueve en la caja original también lo hacen sus imágenes en cada una de las cajas vecinas. Cuando una molécula sale de la caja central, una de sus imágenes entrará por la cara opuesta a donde sale la molécula. Entonces, de esta forma se eliminan las paredes de la caja cúbica y no hay moléculas en la superficie y la densidad de moléculas en la caja central se mantiene constante. Algo muy importante es que durante la simulación sólo se guardan las coordenadas de las moléculas que se encuentran en la caja central.

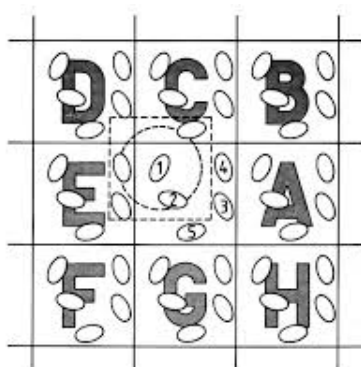


Figura 3.1: Condiciones de frontera periódica

La Dinámica Molecular clásica resuelve ecuaciones de Hamilton para un conjunto de coordenadas q_i y momentos p_i , dadas por:

$$\dot{q}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right) \quad - \dot{p}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (3.3)$$

donde como habíamos dicho el hamiltoniano esta dado por la ecuación (3.1). Como en la mayoría de los casos el potencial es conservativo entonces las velocidades y coordenadas cartesianas pueden usarse de tal forma que las ecuaciones (3.3) se transforman en:

$$m_i \dot{r}_i = p_i \quad \dot{p}_i = f_i \quad (3.4)$$

donde f_i es la fuerza actuando sobre la molécula i , la cual es función de sus coordenadas r_i y está dada por:

$$f_i = -\nabla U_i \quad (3.5)$$

Del sistema de ecuaciones (3.4) puede combinarse para obtener:

$$m_i \ddot{r}_i = f_i \quad (3.6)$$

Esta representa las ecuaciones de Newton para N -cuerpos. La Dinámica Molecular se encarga de resolver las ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas de la ecuación (3.6), lo que implica encontrar la trayectoria y la velocidad de cada molécula como función del tiempo, para ello se necesitan métodos numéricos de integración los cuales se encargan de resolver las ecuaciones paso a paso en el tiempo. El paso de integración es constante normalmente. Existen muchos algoritmos de integración numérica en la literatura, sin embargo, cualquier algoritmo de integración que evalúe más de una vez la fuerza por paso de integración debe ser descartado ya que la evaluación de ésta es demasiado costosa. Otro aspecto para elegir un algoritmo de integración tiene que ver con la estabilidad de las soluciones al resolver las ecuaciones diferenciales [27].

De manera general un algoritmo de integración hace lo siguiente: dadas las posiciones y velocidades moleculares y alguna otra información dinámica en el tiempo t , obtiene las posiciones y velocidades a tiempo $t + dt$ con un grado suficiente de aproximación. Como se mencionó las ecuaciones de movimiento se resuelven paso a paso hasta generar la trayectoria durante un número de

pasos de integración previamente establecido. La elección del paso de integración depende del algoritmo en particular, pero siempre será mucho menor que el tiempo típico que le toma a la molécula viajar su propia longitud. El algoritmo de integración más utilizado es el algoritmo de Verlet [40]. Este algoritmo es una solución directa de las ecuaciones de movimiento (3.6). El método hace uso de las posiciones $r(t)$, las aceleraciones $a(t)$, y las posiciones $r(t - dt)$ en el paso de integración anterior. La expresión a partir de la cual podemos avanzar las posiciones de las moléculas es:

$$r(t + dt) = 2r(t) - r(t - dt) + dt^2 a(t) \quad (3.7)$$

Si observamos bien las velocidades no aparecen en la ecuación anterior, ya que estas se han eliminado al sumarse las expresiones que se obtienen al desarrollar $r(t)$ en series de Taylor. Sin embargo, necesitamos de las velocidades, sin ellas no podemos calcular la energía cinética y por tanto la energía total del sistema. Podemos calcular la velocidad empleando la siguiente expresión:

$$v(t) = \frac{1}{2}[r(t + dt) - r(t - dt)] \quad (3.8)$$

El algoritmo de Verlet calcula la fuerza solo una vez por cada paso de integración y ha demostrado conservar la energía total aún para pasos de integración grandes. Sin embargo, no lo podemos utilizar al principio de la simulación porque necesitaríamos las posiciones de un paso anterior al inicio de la simulación, también existe problema con las velocidades, las cuales pueden ir acumulando errores debido a que se toman diferencias de cantidades muy parecidas. Pero a pesar de todo esto, el algoritmo de Verlet es el más utilizado, ya sea en su forma original o en versiones más elaboradas como 'leap-frog' o 'velocity-verlet'[40]. Una vez encontrado el algoritmo numérico es necesario ir monitoreando durante la simulación la conservación de la energía total del sistema para ver el comportamiento del sistema y los posibles errores, de hecho, el paso de integración se determina al calibrar la conservación de la energía total. Esto encuentra fundamento en el hecho de que como los potenciales de interacción dependen de las coordenadas de las moléculas si el sistema es conservativo la energía debe conservarse. Al obtener la información del sistema que nos provee el algoritmo de integración entonces podemos evaluar con esta información cualquier cantidad física del sistema.

Es importante también al momento de resolver las ecuaciones de movimiento del sistema, conocer las fuerzas que actúan sobre las moléculas y las condiciones iniciales a partir de las cuales comienza el algoritmo. Es muy importante la elección de tales condiciones en toda simulación, estas dependen tanto del

sistema que se va a simular como del fenómeno físico que se estudia. Algunas de estas condiciones iniciales tienen que ver con las posiciones. También las velocidades iniciales de las moléculas son importantes para comenzar el algoritmo de integración. Para determinarlas podemos tomar una distribución al azar, tal que la magnitud de ellas sea consistente con la temperatura previamente establecida. Además debemos tomar en cuenta que el momento lineal total del sistema es cero.

Después de fijar adecuadamente nuestras condiciones iniciales, es necesario que corramos la simulación lo suficiente como para asegurarnos que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio. Debemos tomar en cuenta que el tiempo para que un sistema relaje al equilibrio es muy particular y depende de las características del sistema. No existe un método aplicable en todos los casos el cual nos diga realmente si el sistema ha llegado al equilibrio o no, por esto se monitorean algunas cantidades físicas del sistema que dependen del tiempo hasta que se observe que no cambien, es decir, que se han estabilizado; un ejemplo de tales propiedades son: la energía potencial y la presión. En resumen, en la Dinámica Molecular calculamos promedios temporales de cantidades físicas las cuales son de interés y que dependen de las velocidades y posiciones de las moléculas que constituyen el sistema. Estos promedios temporales pueden ser comparados con mediciones experimentales en el sistema real. Por lo tanto esta metodología permite simular las propiedades macroscópicas de varios sistemas físicos.

3.2. Monte Carlo

El método Monte Carlo se limita a muestrear un conjunto de configuraciones representativas del sistema sin que haya en principio alguna relación dinámica entre ellas. Visto de esta forma, si la Dinámica Molecular reproduce una película del comportamiento del sistema, Monte Carlo toma al azar fragmentos de esta película. Es debido a esto que cuando se estudian propiedades estáticas de un sistema, es preferible emplear el método de Monte Carlo debido a que en esta metodología el muestreo en el espacio configuracional suele ser más eficiente. Además la posibilidad de realizar movimientos sin ninguna base física permite generar cambios configuracionales relativamente grandes en un solo paso, desplazando al sistema de un estado de mínima energía a otro sin mayor problema [41]. El método de Monte Carlo, es un método de carácter probabilista o estocástico, que hace uso de un generador de números aleatorios para su funcionamiento y recibe este nombre en honor a la ciudad de Monte Carlo.

Supongamos que queremos calcular una cierta propiedad A de un sistema en el ensamble canónico NVT . Según las relaciones de la mecánica estadística, el valor promedio de A_{tot} está dado por:

$$\langle A_{tot} \rangle = \frac{\int dp^N dr^N \exp[-\beta H(p^N, r^N)] A(p^N, r^N)}{\int dp^N dr^N \exp[-\beta H(p^N, r^N)]} \quad (3.9)$$

Por otra parte como la energía cinética depende cuadráticamente de los momentos p , estos grados de libertad se pueden integrar analíticamente [42], quedando solo la integral que depende de las posiciones r , es decir

$$\langle A \rangle = \int dr^N A(r^N) Z(r^N) \quad (3.10)$$

con $Z(r^N) = \frac{\exp[-\beta U(r)]}{\int dr^N \exp[-\beta U(r)]}$. El problema original se ha reducido a que dada la energía potencial $U(r^N)$, debemos calcular densidad de probabilidad $Z(r^N)$ y luego hacer la integral, pero como se trata de una integral multidimensional una alternativa es resolverla por el método de Monte Carlo. Entonces, consideremos que por algún método podemos generar puntos en el espacio fase de acuerdo a la densidad de probabilidad $Z(r^N)$. Esto significa que en promedio el número de puntos generados por unidad de volumen alrededor del punto r_i^N es igual a $LZ(r_i)^N$, donde L es el número total de puntos generados, es decir:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^N n_i A(r_i^N) \quad (3.11)$$

Sin embargo, generar puntos en el espacio de configuraciones no es un buen método, porque como $Z(r^N)$ es proporcional al factor de Boltzmann, los puntos con energía mínima contribuirían significativamente mientras que los de alta energía tendrán un bajo peso relativo. La clave es generar números con un alto peso relativo (sampling) y esto fue lo que implemento Metropolis en los años 50's. Consideremos la transición entre los estados a y b , donde la probabilidad de que el sistema este en el estado a es P_a y la probabilidad de que este en el estado b es P_b , por lo tanto:

$$W_{ab}P_a = W_{ba}P_b \quad (3.12)$$

$W_{ab}P_a$ es la probabilidad de que ocurra la transición de a hacia b y $W_{ba}P_b$ es la probabilidad de que la transición ocurra en sentido inverso, es decir de b hacia a . Por otro lado sabemos que en el equilibrio la probabilidad de encontrar al sistema en el estado a ó b es proporcional a $\exp[-\beta U_a]$ ó $\exp[-\beta U_b]$, respectivamente, entonces:

$$\frac{P_a}{P_b} = \exp[-\beta \Delta U_{ab}] \quad (3.13)$$

Entonces la probabilidad de transición entre dos estados posibles esta controlada por el factor de Boltzmann. Esto constituye un punto importante a la hora de escoger la configuración (como hacer el muestreo). Por otro lado si al ir de un punto a a un punto b el cambio en la energía es $\Delta U_{ab} < 0$, entonces la probabilidad $W_{ab} = 1$ y aceptamos el movimiento. Pero si $\Delta U_{ab} > 0$, entonces:

$$W_{ab} \approx \exp[-\beta \Delta U_{ab}] \quad (3.14)$$

En estas condiciones comparamos W_{ab} con un número κ entre $[0, 1]$ escogido al azar, y si $W_{ab} > \kappa$, se acepta el movimiento, de lo contrario se rechaza. En la practica si tenemos un sistema de N -moléculas sometido a una temperatura T , el algoritmo de metrópolis se implementa de la siguiente manera:

1. Se selecciona una molécula n_i al azar y se calcula la energía $U_i(r)$.
2. Se mueve a la molécula de forma aleatoria $r' = r + \Delta r$ y se calcula la nueva energía $U'_i(r)$.

3. Si $\Delta U < 0$ se acepta el movimiento y se regresa al primer paso. De no ser así, se escoge al azar un número κ entre $[0, 1]$ y tenemos dos casos:
 - a) Si $\kappa < \exp[-\beta\Delta U]$, se acepta el movimiento y se vuelve al primer paso.
 - b) Si $\kappa > \exp[-\beta\Delta U]$, se rechaza el movimiento, se conserva la antigua configuración y se vuelve al primer paso.
4. Luego de hacer todo esto con las N -moléculas que componen al sistema, se guarda la configuración obtenida y se regresa al primer paso para comenzar con un nuevo ciclo. Después de un número razonable de ciclos pasamos al paso quinto.
5. Se calculan las propiedades termodinámicas de interés a partir de las configuraciones guardadas y se termina la ejecución del programa.

Técnicamente el algoritmo de metrópolis es un proceso de Markov donde se construye una caminata aleatoria (*Random Walks*) tal que la probabilidad de visitar un punto particular r^N es proporcional al factor de Boltzmann. Cabe destacar que el algoritmo de Metrópolis es una de las muchas formas para construir tal caminata, el método de Monte Carlo no puede determinar propiedades dinámicas, ya que la dinámica que se sigue es ficticia. La ventaja que puede tener depende del sistema a tratar, por ejemplo el caso de sistemas que no poseen una dinámica intrínseca como los modelos en red, sistemas de espines (*Ising, Heisenberg, etc.*). En el caso anterior mencionábamos que el sistema se encontraba a NVT constantes, Sin embargo, es posible extender esta metodología a otros ensambles [43]. A continuación se muestra otro método basado en el método de Monte Carlo denominado Monte Carlo Gibbs Ensemble (*GEMC*), el cual es muy usado cuando se calcula la coexistencia de las fases. Particularmente en el presente trabajo de tesis usamos el método *GEMC-NVT* para calcular propiedades termodinámicas de interés en la coexistencia líquido-vapor.

3.3. Monte Carlo Gibbs Ensemble *GEMC*

El procedimiento para las simulaciones *GEMC* fue propuesto por Panagiotopoulos en 1987. El *GEMC* permite simular directamente el equilibrio de fases de fluidos [43].

Consideremos un sistema de dos fases en equilibrio. Las simulaciones *GEMC* son desarrolladas en dos regiones microscópicas separadas, es decir, sin una interfase, cada una dentro de condiciones de frontera periódicas. La condición termodinámica para la coexistencia de las fases es que cada región debe estar en equilibrio interno, y que la temperatura, presión y el potencial químico (condiciones que fueron enunciadas antes, las cuales satisface un sistema que se encuentra en equilibrio termodinámico) de todos los componentes deben ser el mismo en las dos regiones. La temperatura es fijada de antemano.

El primer paso de *GEMC* requiere poner dos cajas, una para la fase líquida y otra para la fase del gas. Estas cajas tienen una configuración inicial en una estructura cristalina, y cada una modela una región dentro del fluido.

El mantenimiento de las condiciones de equilibrio en el *GEMC* involucra la aplicación de tres tipos de movimiento dentro del sistema de dos cajas. Los movimientos consisten en desplazar una molécula dentro de una caja de simulación (para satisfacer el equilibrio interno), cambiar el volumen de las dos cajas (para satisfacer la igualdad de presiones), y transferir una molécula de una caja a otra (para satisfacer la igualdad de potenciales químicos de todos los componentes). Hay dos versiones de *GEMC*, una de las cuales relaciona los cambios de volumen, tal que el cambio de volumen total del sistema líquido-vapor permanece constante (*NVT*) y una versión en la cual los cambios de volumen no están relacionados pero son usados para asegurar que ambas cajas están a la misma presión (*NPT*). El método *GEMC-NPT*, en el cual la presión de coexistencia es especificada de antemano, es mejor para modelar mezclas, mientras que *GEMC-NVT* es usado para simular fluidos puros. En el presente trabajo de tesis se hace uso del *GEMC-NVT*.

Un sistema de un sólo componente a temperatura constante T , volumen total V y un número total de moléculas N es dividido en dos regiones, con volúmenes V_I y $V_{II} = V - V_I$, y números de moléculas N_I y $N_{II} = N - N_I$.

La función de partición para este caso es Q_{NVT} es:

$$\begin{aligned}
Q_{NVT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{N_I=0}^N \binom{N}{N_I} \int_0^V dV_I V_I^{N_I} V_{II}^{N_{II}} \\
\times \int d\xi_I^{N_I} \exp[-\beta U_I(N_I)] \\
\times \int d\xi_{II}^{N_{II}} \exp[-\beta U_{II}(N_{II})] \quad (3.15)
\end{aligned}$$

donde Λ es la longitud de onda térmica de De Broglie, $\beta = \frac{1}{K_B T}$, K_B es la constante de Boltzmann, ψ_I y ψ_{II} son N moléculas. La ecuación anterior representa un ensamble con densidad de probabilidad $\rho(N_I, V_I; N, V, T)$:

$$\begin{aligned}
\rho(N_I, V_I; N, V, T) \propto \frac{N!}{N_I! N_{II}!} \exp[N_I \ln V_I \\
+ N_{II} \ln V_{II} \\
- \beta U_I(N_I) \\
- \beta U_{II}(N_{II})] \quad (3.16)
\end{aligned}$$

Smit *et al* [44] usaron la función de partición dada por la ecuación (3.15) y el proceso de minimización de energía libre para mostrar que en un sistema con una transición de fase de primer orden, las dos regiones en la simulación *GEMC-NVT* daban valores correctos esperados para las densidades de equilibrio. El criterio de aceptación para los tres tipos de movimiento puede ser inmediatamente obtenido de la ecuación (3.16). Para un paso de desplazamiento interno en alguna de las regiones, la probabilidad de aceptar es la misma que para las simulaciones *Monte Carlo-NVT* convencionales.

$$\wp_{move} = \min[1, \exp(-\beta \Delta U)] \quad (3.17)$$

donde ΔU es el cambio en la energía configuracional resultado de los desplazamientos. Para el cambio de volumen durante el cual el volumen de la región *I* es incrementado en ΔV con una correspondiente disminución del volumen en la región *II*:

$$\begin{aligned} \wp_{volumen} = \min[1, \exp(-\beta\Delta U_I - \beta\Delta U_{II} \\ + N_I \ln \frac{V_I + \Delta V}{V_I} \\ + N_{II} \ln \frac{V_{II} - \Delta V}{V_{II}})] \end{aligned} \quad (3.18)$$

La ecuación anterior implica que el muestreo es desarrollado de manera uniforme en el volumen mismo. Finalmente el criterio de aceptación para transferencia de moléculas, escrito aquí para la transferencia de la región II a la región I , es:

$$\wp_{transferencia} = \min[1, \frac{N_{II}V_I}{(N_I + 1)V_{II}} \exp(-\beta\Delta U_I - \beta\Delta U_{II})] \quad (3.19)$$

La ecuación (3.19) puede ser generalizada a sistemas multicomponentes. Lo único que hay que hacer es que el número de moléculas de las especies j en cada una de las dos regiones, $N_{I,j}$ y $N_{II,j}$, reemplace N_I y N_{II} respectivamente. Las reglas de aceptación en este caso son para simulaciones con número de moléculas, volumen y temperatura constantes para sistemas de un componente puro. La regla de las fases requiere que sólo una variable intensiva (en este caso la temperatura) pueda ser especificada independientemente cuando las dos fases coexisten.

Una interesante extensión de la metodología original fue propuesta por *Lopes y Tildesley* [45] para permitir el estudio de más de dos fases en el equilibrio. Esta se basa en poner tantas cajas como fases se esperen a presentarse dentro del sistema a simular.

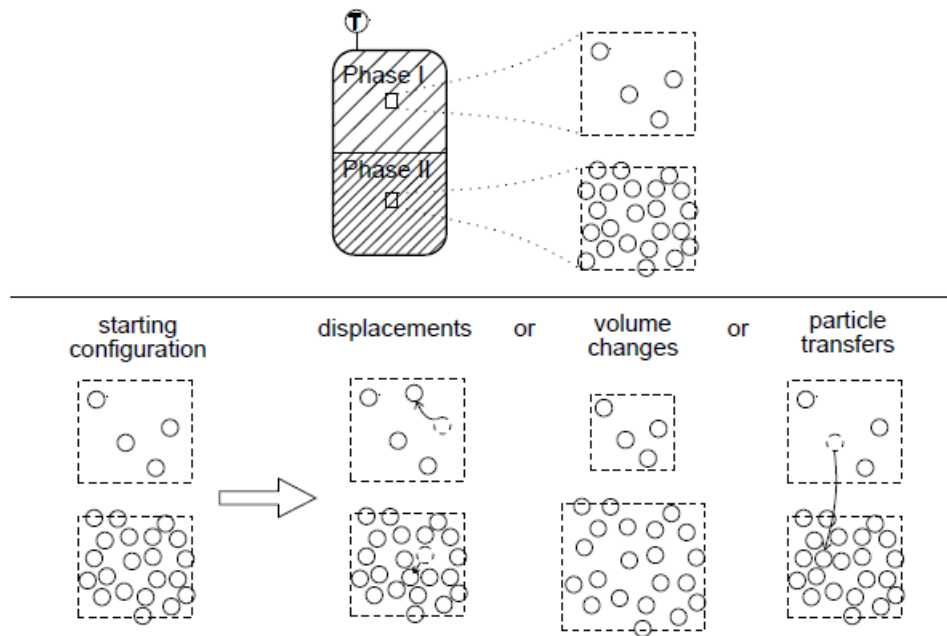


Figura 3.2: Representación esquemática del método *GEMC-NVT*

Capítulo 4

Resultados

En el presente capítulo presentamos los resultados de esta investigación donde mostramos el efecto de la suavidad repulsiva y atractiva sobre la curva de coexistencia líquido-vapor del diagrama de fases T^* vs ρ^* . Adicionalmente mostramos el comportamiento de la densidad crítica y la temperatura crítica cuando variamos las suavidades atractiva S_a y repulsiva S_r . Finalmente hacemos una comparación entre el modelo de potencial ANC y el modelo de Lennard-Jones a nivel de la curva de coexistencia líquido-vapor y de la función de distribución radial. Los valores de las suavidades repulsivas y atractivas en el modelo ANC fueron ajustadas de tal forma que éste fuera conformal con el modelo de Lennard-Jones 9-6, 12-6 y 18-6.

4.1. Efecto de S_r y S_a sobre las curvas de coexistencia y los puntos críticos.

Para calcular las curvas de coexistencia líquido-vapor del diagrama de fases T^* vs ρ^* se desarrollaron simulaciones del tipo Monte Carlo en el ensamble de Gibbs- NVT ($GEMC-NVT$) en donde se simularon 2000 moléculas. De acuerdo con lo explicado en el capítulo anterior, en cada caja de $GEMC-NVT$ se colocaron 1000 moléculas ordenadas en una laticce con un arreglo FCC . Se corrieron 400 bloques de $GEMC-NVT$ de 2000 ciclos cada uno y se promedió sobre los últimos 300 bloques esto para asegurarnos que el sistema había relajado al equilibrio.

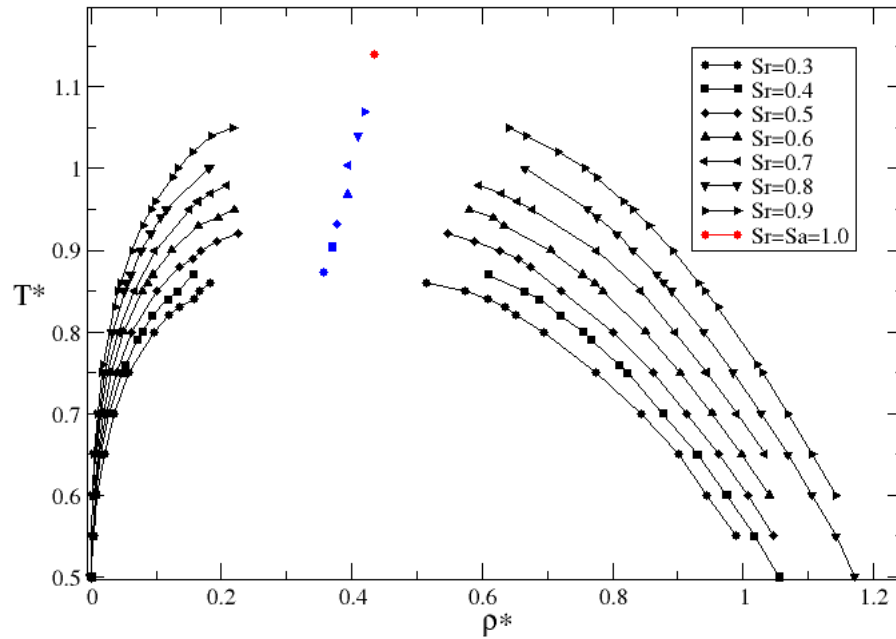


Figura 4.1: Curva de coexistencia líquido-vapor: S_a fija y S_r variable

En la figura 4.1 mostramos los resultados de la simulación para la curva de coexistencia del diagrama de fase T^* vs ρ^* manteniendo la suavidad atractiva S_a fija y variando la suavidad repulsiva S_r . Las suavidades repulsivas que se estudiaron fueron: $S_r = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ y 0.9 mientras que el valor para $S_a = 1.0$. Mostramos además en la misma figura los puntos críticos los cuales fueron estimados utilizando la metodología de los diámetros rectilíneos y a través del principio de los exponentes críticos. Como referencia también en la figura aparece el punto crítico cuando $S_r = S_a = 1.0$. En la figura 4.1 vemos que conforme aumenta el valor de la suavidad repulsiva la densidad crítica también aumenta, lo cual nos hace pensar que la región del líquido disminuye.

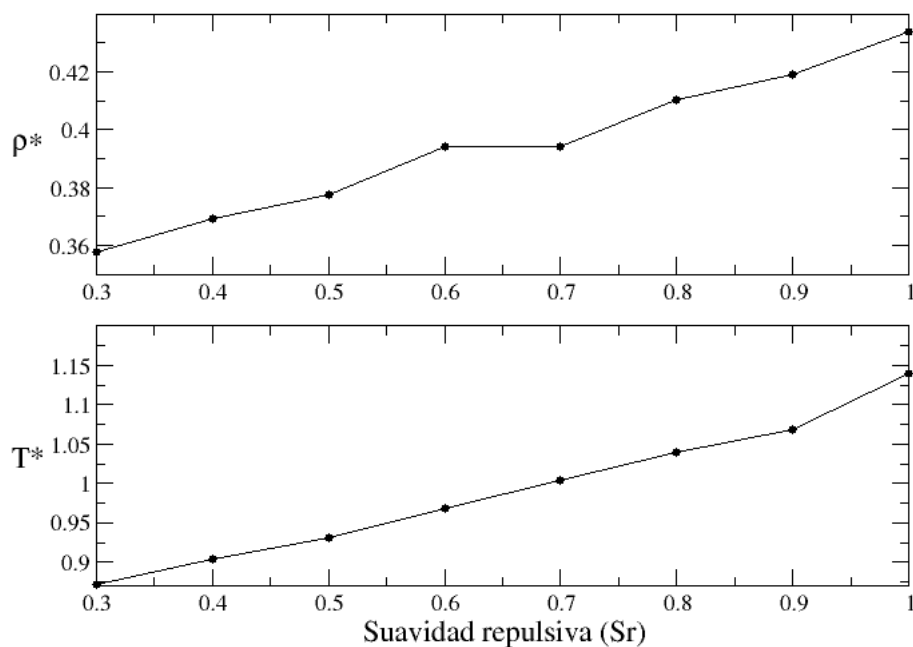


Figura 4.2: Variación de (a) ρ_c^* vs S_r y (b) T_c^* vs S_r cuando $S_a = 1.0$

En la figura 4.2 mostramos que el comportamiento de la densidad crítica ρ_c^* , figura 4.2(a), y la temperatura crítica T_c^* , figura 4.2(b), respecto de la suavidad repulsiva S_r manteniendo S_a fija e igual a 1.0.

En contraparte en la figura 4.3 mostramos la curva de coexistencia líquido-vapor del diagrama de fases T^* vs ρ^* cuando $S_a = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y $S_r = 1.0$, de nuevo en la figura 4.3 aparece el punto crítico cuando $S_r = S_a = 1.0$ como referencia. La figura también muestra los puntos críticos de cada una de las curvas conforme aumentamos el valor de la suavidad atractiva. En este caso la densidad crítica disminuye lo cual hace pensar que la región del líquido también lo hace.

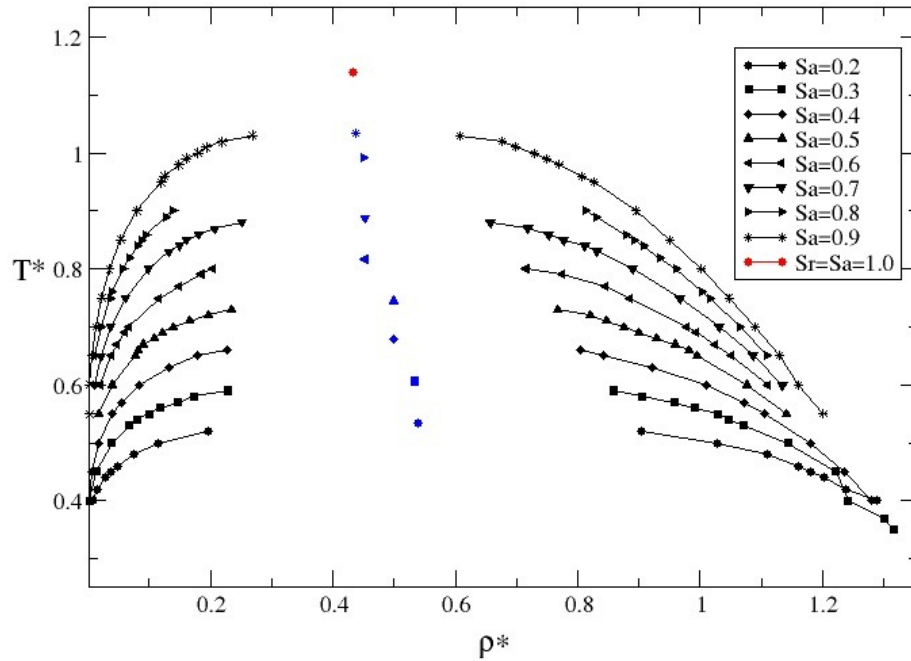


Figura 4.3: Curva de coexistencia líquido-vapor: S_r fija y S_a variable

En la figura 4.4 mostramos la variación de la densidad crítica ρ_c^* , figura 4.4(a), y la variación de la temperatura crítica T_c^* , figura 4.4(b), respecto de la suavidad atractiva S_a , la dispersión en los puntos que aparecen en la figura 4.4(a) es debido a que posiblemente para estimar mejor la densidad ρ_c^* y la temperatura T_c^* sea necesario calcular más puntos cercanos a la región crítica, si observamos la figura 4.3 las curvas de coexistencia cerca de los puntos críticos, se "aplanan" considerablemente, de manera que tener al menos un punto más sobre la curva de coexistencia estimaría mejor el punto crítico.

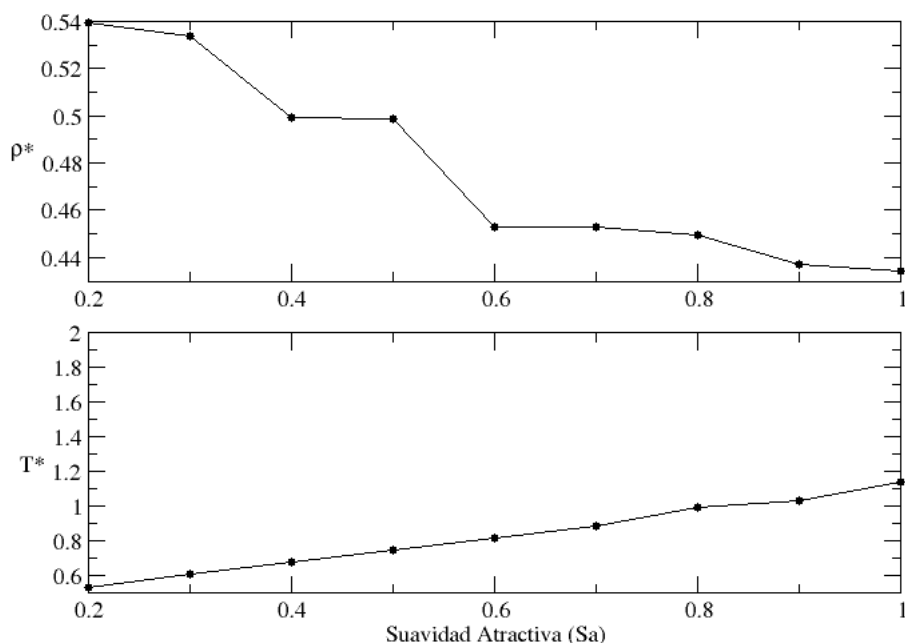


Figura 4.4: Variación de (a) ρ_c^* vs S_a y (b) T_c^* vs S_a cuando $S_r = 1.0$

4.2. Conformalidad del modelo de potencial ANC con fluidos modelo de Lennard-Jones

Para mostrar la capacidad predictiva de las interacciones ANC respecto de otros modelos de potencial, en esta sección del presente trabajo mostramos que las interacciones ANC reproducen de manera efectiva propiedades termodinámicas para un fluido de tipo Lennard-Jones a nivel de la curva de coexistencia líquido-vapor del diagrama de fases T^* vs ρ^* y de la función de distribución radial. Las interacciones de Lennard-Jones con las cuales comparamos nuestro modelo fueron: Lennard-Jones 9-6, 12-6, 18-6 [46].

Para hacer conformales las interacciones ANC con las de Lennard-Jones ajustamos las suavidades (S_r y S_a), los valores correspondientes son mostrados en la tabla 4.1.

Potencial	S_r	S_a
LJ 9-6	1.225	1.350
LJ 12-6	1.087	1.130
LJ 18-6	0.912	0.915

Cuadro 4.1: Valores de S_a y S_r del ANC-2s

La curva de coexistencia fue construida a partir de simulaciones *GEMC-NVT*, simulamos 2000 moléculas, desarrollamos 400 bloques de 2000 ciclos cada uno y promediamos sobre los últimos 300 bloques. En la figura 4.5 mostramos la comparación entre nuestras predicciones y los datos desarrollados por Okumura [46], las diferencias que se observan en la figura son debidas fundamentalmente a dos razones. Primero la metodología usada en nuestro trabajo corresponde a simulaciones tipo Monte Carlo mientras que Okumara construye las curvas de coexistencia para la familia de potenciales Lennard-Jones empleando la metodología de Dinámica Molecular. Segundo las diferencias marcadas en la curva correspondiente al líquido saturado de estos diagramas es debida a que el alcance de los modelos ANC y los de la familia Lennard-Jones no corresponden exactamente aún cuando los potenciales sean casi conformales.

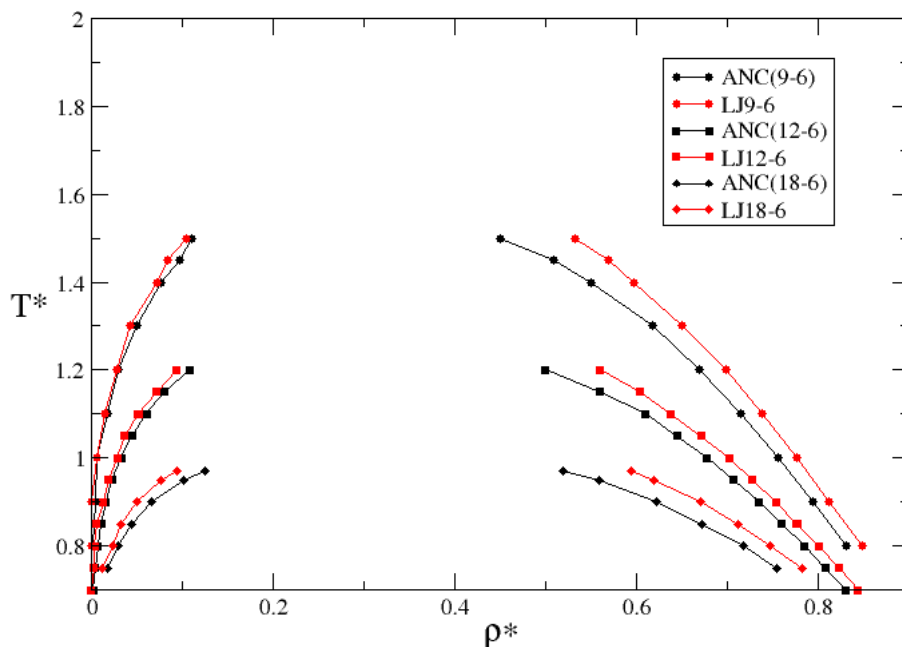


Figura 4.5: Comparación de las curvas de coexistencia calculadas con ANC-2s y la familia de potenciales Lennard-Jones.

Para hacer la comparación de las interacciones ANC vs Lennard-Jones a nivel de la función de distribución radial desarrollamos simulaciones del tipo Dinámica Molecular con 2048 moléculas a una temperatura y densidad reducidas $T^* = 1.05$ y $\rho^* = 0.75$ respectivamente. En este estado termodinámico se garantiza que el cálculo de la función de distribución radial se sitúa en la fase líquida. Se corrieron 400 bloques de 20000 ciclos. En la figura 4.6 mostramos la comparación entre ambas familias de potenciales.

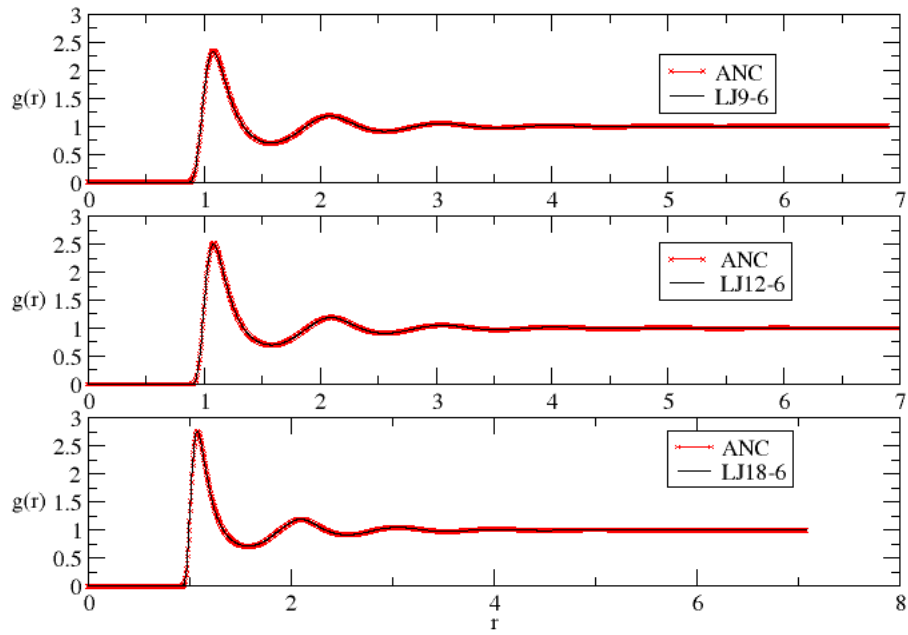


Figura 4.6: Comparación de las $g(r)$ calculadas con ANC-2s y la familia de potenciales Lennard-Jones

Conclusiones y Perspectivas

En el presente trabajo de investigación se estudio el efecto de la suavidad repulsiva y atractiva de manera independiente sobre el diagrama de coexistencia T^* vs ρ^* y sus correspondientes puntos críticos. Cuando variamos la suavidad repulsiva y mantuvimos constante la suavidad atractiva se encontró en el diagrama de coexistencia una aparente disminución en la región homogénea del líquido, esta aseveración es reforzada por el aumento observado en la densidad crítica conforme aumentamos la suavidad repulsiva.

En contraparte cuando variamos la suavidad atractiva y mantuvimos constante la suavidad repulsiva, en la curva de coexistencia se mostró un aparente aumento en la región homogénea del líquido, en este caso la densidad crítica disminuyó conforme la suavidad atractiva fue aumentando. La temperatura crítica en ambos casos aumenta línealmente.

Por otra parte se ajustaron los valores de la suavidad repulsiva y atractiva del potencial ANC para hacerlo conformal con la familia de potenciales Lennard-Jones 9-6, 12-6, 18-6 y se mostró que la familia de potenciales ANC reproduce cualitativamente las curvas de coexistencia construidas con los potenciales de interacción Lennard-Jones, las diferencias que se encontraron son consecuencia de las diferentes metodologías usadas, ya que en nuestros cálculos usamos simulaciones del tipo *GEMC-NVT* mientras que los datos reportados en la literatura para la familia de potenciales Lennard-Jones fueron desarrollados a partir de simulaciones de Dinámica Molecular. En el caso de la función de distribución radial dichas diferencias no fueron observadas pues ambos cálculos, para los potenciales ANC y los potenciales Lennard-Jones, fueron desarrollados empleando la misma metodología de Dinámica Molecular.

Como una extensión de este trabajo de tesis esta estudiar el efecto de S_r y S_a sobre la curva de coexistencia del diagrama de fases P vs T , la tensión superficial y los perfiles de densidad. El trabajo también puede ser extendido al caso de mezclas multicomponentes en donde habría que proponer una regla de combinación para el parámetro de suavidad. También resulta interesante encontrar valores para S_r y S_a tal que las interacciones ANC sean conformales con otros modelos de potencial, mostrando de esta manera que la familia de potenciales intermoleculares ANC son interacciones generales.

Apendice: Transiciones de Fase y el Punto Crítico

La materia como habíamos mencionado en capítulos anteriores aparece comúnmente en cualquiera de los tres estados de agregación: sólido, líquido o gas. Entre tales estados ocurren cambios como la fusión, la evaporación, la condensación, etc. los cuales implican cambios en la estructura de las sustancias, pero además también hay cambios a nivel de sus propiedades termodinámicas y se dan fenómenos como la superconductividad, la ferroelectricidad, el ferro y antiferromagnetismo. Tales cambios se denominan "transiciones de fase". Podemos tener varias fases coexistiendo bajo las mismas condiciones termodinámicas y en equilibrio. Sin embargo, puede pasar que al variar un parámetro determinado se alcance un punto en el cual la diferencia entre tales fases desaparezca dando lugar a una fase homogénea. Tales puntos se denominan "puntos críticos", el más conocido de ellos es el que diferencia las fases del líquido y el vapor. En este punto la diferencia entre estas fases desaparece y surge una fase denominada "fase fluida". En el punto crítico tenemos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (1)$$

Por lo que propiedades como el coeficiente de compresibilidad

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty \quad (2)$$

Entonces, debido a que las propiedades de un sistema son altamente singulares en este punto se hace necesario un estudio más detallado de ellas [16]. Por otro lado, se pensaba que las transiciones de fase se podían clasificar con base en los cambios de determinadas variables termodinámicas como los son el volumen y la entropía o con sus derivadas al ocurrir la transición. Supongamos que tenemos un sistema que durante su transición de fase ocurre un cambio de entropía, si tal cambio se desarrolla a temperatura constante entonces existe una emisión o absorción de calor el cual es conocido como "calor latente de transición", esta propiedad es muy importante para describir una transición de fase.

La ecuación que representa la pendiente de una curva de coexistencia es:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{fi}}{T(V_f - V_i)} \quad (3)$$

donde $l_{fi} = T(s_f - s_i)$ es el *calor latente de transición*. Esta ecuación es conocida como la ecuación de *Clausius-Clapeyron* la cual se consideró como base para caracterizar las transiciones de fase.

Dos ejemplos de las transiciones de fase lo constituyen:

- El paso de un gas a la fase líquida
- El paso de un material imantado a su fase paramagnética normal.

las cuales parecen tener un comportamiento similar, este hecho fue observado en 1870 por el físico J. Hopkinson, incluida la existencia un punto crítico. Para estudiar el comportamiento de estos y otros sistemas en la vecindad del punto crítico es conveniente elegir un conjunto de parámetros o variables termodinámicas fácilmente medibles con significado físico simple. Las cuatro cantidades elegidas (para la transición líquido-vapor) son[16]:

a) La forma para la curva de coexistencia

$$\frac{\rho_l(T) - \rho_v(T)}{2\rho_c} = B \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta (1 + \dots) \quad (4)$$

donde ρ_l y ρ_v es la densidad del líquido y el vapor respectivamente a una temperatura T , ρ_c es la densidad en el punto crítico, β es una constante.

b) La compresibilidad isotérmica κ_T :

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} = \begin{cases} C'(-\epsilon)^{-\gamma'} [1 + \dots] & \text{a } T < T_c \\ C(\epsilon)^{-\gamma} [1 + \dots] & \text{a } T > T_c \end{cases} \quad (5)$$

donde $\kappa_T^0 = 1/\rho_c^0 = m/KT_c\rho_c$ es la compresibilidad de un gas ideal en el punto crítico, $\epsilon = T - T_c/T_c$ y K es la constante de Boltzmann. En el primer caso ρ puede ser igual a $\rho_l(T)$ o $\rho_v(T)$. Es decir la densidad del líquido o del vapor a una cierta temperatura T

c) La forma de la isoterma crítica

$$\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c^0} = D \left| \frac{\rho}{\rho_c} - 1 \right|^\delta \text{sgn}(\rho - \rho_c) \text{ a } T = T_c \quad (6)$$

donde D es una constante y $sgnx$ es una función especial, llamada función signo, la cual es 1 para $x > 0$ y -1 para $x < 0$.

d) El calor específico a volumen constante:

$$C_v = \begin{cases} A'(-\epsilon)^{-\alpha'}[1 + \dots] & \text{a } T < T_c\rho \\ A(\epsilon)^{-\alpha}[1 + \dots] & \text{a } T > T_c\rho = \rho_c \end{cases} \quad (7)$$

donde A y A' son constantes. En el primer caso al igual que en el inciso b) ρ puede ser igual a $\rho_l(T)$ o $\rho_v(T)$. Es decir la densidad del líquido o del vapor a una cierta temperatura T .

Los exponentes $\beta, \delta, \gamma, \gamma', \alpha, \alpha'$ de las expresiones propuestas se denominan "exponentes críticos" y han sido el aspecto central del estudio de las transiciones de fase en los últimos 25 años. Específicamente el exponente β , en este trabajo nos es de gran interés.

Por otra parte se ha encontrado que a temperaturas por debajo de la temperatura crítica, la semi-suma de las densidades del líquido ρ_l y del vapor ρ_v sigue un comportamiento rectilíneo, a esto se le denomina "diámetros rectilíneos" [23].

$$\frac{\rho_l + \rho_v}{2} = \rho_c + m(T_c - T) \quad (8)$$

A su vez, la semi-diferencia de densidades del líquido y del vapor tiene la siguiente forma:

$$\frac{\rho_l - \rho_v}{2} = |T_c - T|^\beta \quad (9)$$

Esta expresión pareciera en principio derivarse de la forma algebraica propuesta para la curva de coexistencia. En este trabajo de tesis se determinaron los puntos críticos empleando una metodología que hace uso en principio de las ecuaciones (8) y (9). El valor para el exponente β fue calculado por J.W. Verschaffelt a partir de sus experimentos con el CO_2 , encontrando que el valor de β es 0.3337.[16]

Bibliografía

- [1] Aziz, R. A.; Slaman, M.J.; *J. Chem. Phys.*, 92, 1030, **1990**.
- [2] Nasrabad, A.E.; Laghaei, R.; Deiters, U.K.; *J. Chem. Phys.*, 121, 6423, **2004**.
- [3] Aziz, R.A.; Slaman, M.J.; *Mol. Phys.*, 58, 679, **1986**.
- [4] McLure, I.A.; Ramos, J.E.; del Río, F.; *J. Phys. Chem. B*, 103, 7019, **1999**.
- [5] del Río, F.; Ramos, J.E.; McLure, I.A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 4937, **1999**.
- [6] Ramos, J.E.; del Río, F.; McLure, I.A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2731, **2000**.
- [7] Ramos, J.E.; del Río, F.; McLure, I.A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 2634, **2001**.
- [8] Guzmán, O.; del Río, F.; *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40, 3989, **2007**.
- [9] del Río, F.; Díaz-Herrera, E.; Ávalos, E.; *J. Chem. Phys.*, 122, 34504, **2005**.
- [10] Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Gomez de Azevedo, E; *Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases*; Prentice Hall, Madrid, **2000**.
- [11] Amdur I.; Harkness A.L.; *J. Chem. Phys.* 22, 664; Amdur I.; Mason E.A.; *ibid*, 670; Amdur,I.; Mason E.A.; Harkness A.L.; *ibid*, 1071, **1954**.
- [12] Ibarra, B.; *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma Metropolitana, México, **2008**.

- [13] Lichtenthaler R.N.; Schäfer K.; Ber, Bunsenges *Phys. Chem.*, 73, 42, **1969**.
 - [14] Marcelli G.; Sadus R.J.; *J. Chem. Phys*, 111,1533, **1999**.
 - [15] Maitland, G. C.; Rigby, M.; Smith, E.B.; Wakeham, W.A.; *Intermolecular Forces*; Clarendon Press: Oxford, **1981**.
 - [16] García-Colín Scherer, L.; *Introducción a la termodinámica clásica*, Trillas, **1995**.
 - [17] Zemansky, M.W.; Dittman, R.H.; *Calor y Termodinámica*, McGraw-Hill, **1981**.
 - [18] Güémez J.; *Notas:Aplicaciones de termodinámica. Transiciones de fase*, Universidad de Cantabria, **2003**.
 - [19] Alonso Hoyos B.; Mejía Cecilia M.; *Fundamentos de termodinámica clásica para ingeniería*, Universidad Nacional de Colombia, **2009**.
 - [20] Rodriguez J.A; *Introducción a la termodinámica con algunas aplicaciones de ingeniería*, Universidad Tecnológica Nacional, **2011**.
 - [21] Morning Faires V.; *Termodinámica*, UTEHA, **1980**.
 - [22] Wark K.; Reichard D.E.; *Termodinámica*, McGraw-Hill, **2001**.
 - [23] Reif-Acherman, S.; *Quim. Nova.*, 33, 2003-2010, **2010**.
 - [24] Frenkel, D.; Smit, B.; *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, London, **2002**.
 - [25] Heyes, D.M.; *The liquid state, applications of molecular simulations*, John Wiley & Sons, England, **1988**.
 - [26] Allen, M.P.; Tildesley D.J.; *Computer simulation of liquids*, Clarendon-Press:Oxford, **2003**.
 - [27] García-Colín Scherer, L.; Ramos Gómez,F.; Rechtman, R.; *Temas Seleccionados de Mecánica Estadística*, El Colegio Nacional, **1993**.
 - [28] Ciccoti, G.; Hoover W.G.; *Molecular Dynamics Simulation of statistical mechanical systems, proceedings of the international school of physics "Enrico Fermi"*, North Holland, Amsterdam, **1986**. Hoover W.G.; *Molecular Dynamics, Lecture Notes in Physics, vol. 258*, Springer-Verlag, **1986**.
-

- [29] Alder B.J.; Wainwright T.E.; *J. Chem. Phys.* 27, 1208. **1957**; *J. Chem. Phys.*, 31, 459, **1959**.
- [30] Rahman, A.; *Phys. Rev.* 136A, 405, **1964**.
- [31] Harp G.D.; Berne B.J.; *J. Chem. Phys.*, 49, 1249, **1968**.
- [32] Barojas J.; Levesque D.; Quentrec, B.; *Phys. Rev.*, A7, 1092, **1973**.
- [33] Rahman A.; Stillinger F.H.; *J. Chem. Phys.*, 55, 3336, **1971**.
- [34] Morse M.D.; Rice S.A.; *J. Chem. Phys.*, 76, 650, **1982**.
- [35] Zohdi, T.I.; *An Introduction to Modeling and Simulations of Particulate Flows*, siam, **2007**.
- [36] Preziosi, L.; *Cancer Modeling and Simulations*, CHAPMAN & HALL/CRC, **2003**.
- [37] Car R.; Parrinello M.; *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2471, **1985**.
- [38] Goldstein, H.; *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, **1980**.
- [39] Born M.; Von Karman T.; *Physik. Z.*, 13, 297, **1912**.
- [40] Verlet L.; *Phys. Rev.*, 159, 98, **1967**
- [41] Gonzáles L.; *Memorias. Termodinámica Estadística de Moléculas Flexibles: Teoría y Simulación*, Universidad Complutense de Madrid, España, **2000**.
- [42] Guzmán, O.; *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma Metropolitana, México, **2001**.
- [43] Panagiotopoulos A.Z.; *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, **2000**.
- [44] Smit B.; De Smedt P.; Frenkel D.; *Mol. Phys.*, 68, 931-950, **1989**.
- [45] Lopes J.N.C.; Tildesley D.J.; *Mol. Phys.*, 92, 187-195, **1997**.
- [46] Okumura H.; Yonezawa F.; *J. Chem. Phys.*, 113, 9162-9168, **2000**.
-