Facultad de ciencia y tecnología

Departamento de física

Monografía de pregrado:

Diseño de un software por medio de dinámica molecular para la explicación del comportamiento de gases clásicos

Documento de monografía para optar por el título de licenciado en física

Autor:
Andrés Garzón Mayorga

Dirigido por:
Néstor Fernando Méndez Hincapié

Bogotá, noviembre de 2014.

Dedicatoría

Dedicado a
Rocio: mi madre, aquella luchadora de mil batallas, la que con su valeroso ejemplo me brinda la fuerza para levantarme y seguir adelante cada día, la persona que me ha llenado de alegría en mis momentos de aflicción, gracias a ella por hacer de mí una gran persona.

Agradecimientos

Agradezco profundamente a todos y a cada uno de los docentes del departamento de física de la Universidad Pedagógica Nacional (U.P.N) por las grandes enseñanzas y lecciones que recibí, gracias a ellos he crecido como profesional y como persona.

Especial agradecimiento al profesor Néstor Fernando Méndez Hincapié, por su enorme dedicación, sin él y sus grandes enseñanzas no se hubiese podido llevar a cabalidad el presente trabajo.

Y por supuesto, a mi familia, sin su sabiduría no hubiese llegado a donde hoy me encuentro.

UNIVERSIDAD PEDAGOGICA NACIONAL	**FORMATO**
	RESUMEN ANALÍTICO EN EDUCACIÓN - RAE
Código: FOR020GIB	**Versión: 01**
Fecha de Aprobación: 10-10-2012	**Página 1 de 4**

1. Información General	
Tipo de documento	Trabajo de grado
Acceso al documento	Universidad Pedagógica Nacional. Biblioteca Central
Titulo del documento	Diseño de un software por medio de dinámica molecular (DM) para la explicación del comportamiento de gases clásicos.
Autor(es)	Andrés Garzón Mayorga
Director	Néstor Fernando Méndez Hincapié
Publicación	Bogotá, Universidad Pedagógica Nacional, 2014. 48p
Unidad Patrocinante	Universidad Pedagógica Nacional.
Palabras Claves	Dinámica molecular, mecánica estadística, gases.

2. Descripción

El continuo crecimiento de los ordenadores, el cual se ha dado desde la década de los 50, así como su aplicación a la solución de diversos problemas científicos, ha originado un hecho que algunos han denominado una tercera metodología de investigación científica: *la simulación por ordenador*. Generalmente, cualquier fenómeno físico se puede estudiar haciendo uso de tres metodologías: la experimentación, la formulación de modelos teóricos y el uso de las simulaciones. El fin de una simulación por ordenador es dar solución a modelos teóricos de gran complejidad, mediante el uso de los métodos numéricos.

En el área de la física, la simulación por ordenador fue introducida en la década de los 50 con el fin de estudiar y analizar sistemas compuestos por muchos cuerpos con el trabajo de Metropolis, el cual se realizó en el ordenador de "Los Alamos". La primera simulación numérica la cual modeló el comportamiento de un líquido se hizo mediante un método que consistió en generar números aleatorios, a este método se le dio el nombre de MonteCarlo, nombre inspirado en los casinos existentes en aquella ciudad. En esa misma década, en el año 1957, Alder y Wainright realizaron una investigación sobre el diagrama de fases de esferas duras mediante una simulación por dinámica molecular, a diferencia del método de Montecarlo, este método es de corte determinístico y se basa en la solución de las ecuaciones de Newton del movimiento. Para esto se utilizaron ordenadores UNIVAC e IBM 704.

A partir de aquel momento, los métodos de dinámica molecular y Montecarlo han tenido una enorme aplicación a una gran cantidad de problemas, siendo empleados con éxito para simular sistemas compuestos por una gran cantidad de partículas (gases, líquidos, solidos), extendiéndose mediante el desarrollo de nuevos algoritmos en forma paralela al avance tecnológico de los ordenadores.

3. Fuentes

Allen, M., Tildesley, D. (1987). Computer simulation of liquid. *Clarendon Press, Oxford*.

Alonso, M., Finn, E. (1995). Física Vol III: Fundamentos cuánticos y estadísticos. *Addison-Wesley Iberoamérica*.

Amaya R, Sebastián. (2011). Modelación y simulación de propiedades mecánicas de multicapas de Cr/CrN: Tesis presentada como requisito parcial para optar por el título de magister en física. *Universidad Nacional de Colombia*.

Campos, D. (2004). Elementos de mecánica estadística. *Universidad Nacional de Colombia.*

Casares A, Nidia Del Carmen (2011). La dinámica molecular y la termodinámica estadística: una propuesta pedagógica para abordar los conceptos básicos de la termodinámica en cursos de media vocacional. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia.

Frenkel, D., Smit, B. (2002). Understanding molecular simulation from algorithms to applications. *Amsterdam: Academic Press.*

García Colín, L. (2002). temas selectos de física estadística 1. *El Colegio Nacional, Mexico DF*.

Gould, H., Tobochnik, J. (2007). An Introduction to computer simulation methods: Applications to physical systems, third edition. *Pearson addison-Wesley*.

Landau, L., Lifshitz, E. (1950). Cusrso de física teórica: Vol V, física estadística. *Reverté S.A.*

Levich, B. G. (1985). Curso de física teórica: Vol II, fisíca estadística. *Reverté S.A.*

Muller, I. (2006). A history of thermodynamics. *Springer*.

Raffi-Tabbar, H., Mansoori, G. (2003). Interatomic potential models for microstructures. *In ensiclopedia of Nanoscience and Nanotecnology (pp. 1-17). Chicago: H.S.Nalwa*.

Reif, F. (1965). Fundamentos de física estadística y térmica. *McGraw Hill Book Company*.

Salinger, G. L., Sears, F. W. (1978). Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística. *Reverté S.A.*

4. Contenidos

1. Ideas fundamentales de los gases

Se inicia este capítulo hablando brevemente del concepto de gas, para luego entrar a definir el sistema estadístico más simple: *el gas ideal* (o en algunas obras denominado: el gas perfecto), abarcado el anterior concepto se deduce la ecuación de estado de dicho sistema. Posterior al estudio de los gases ideales, se estudian los sistemas de partículas interactuantes, los gases reales (en algunas obras llamado: el gas imperfecto) y similar a la sección anterior se hace énfasis en su ecuación de estado: *la ecuación de Van Der Waals* y la ecuación de virial.

2. Fundamentos de mecánica estadística clásica

Este capítulo inicia con el concepto de equilibrio estadístico, abarcado este concepto se deduce una relación muy importante: *la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann* (caso general), para luego entrar a estudiar una aplicación del gas ideal: el concepto de *distribución de velocidades*. Después de estudiar los casos generales, se hace estudio del caso particular de dicha distribución de velocidades: caso en 2D, parte que se tendrá en cuenta en este trabajo en el capítulo de análisis y resultados.

3. Dinámica molecular

Este capítulo constituye la parte fundamental de este trabajo, se inicia hablando sobre dicho simulación, posterior a ello se hablan sobre los elementos que constituyen tal simulación: el potencial intermolecular y el algoritmo de integración en el tiempo, se finaliza este capítulo hablando del uso de las unidades reducidas en una simulación de DM y se presenta una tabla de unidades reducidas para un gas de argón.

4. Análisis y resultados

Abordado el marco teórico que comprende los tres capítulos mencionados anteriormente, ya se está preparado para hablar sobre la simulación por dinámica molecular realizada por el autor.
En la parte de análisis, se habla sobre la construcción de las dos simulaciones: la de gas ideal y la de un gas bajo interacciones moleculares y se tienen en cuenta aspectos como: el lenguaje de programación en que se diseñó, las variables que se tuvieron en cuenta y las diferentes rutinas y subrutinas principales.
Finalmente, en la parte de resultados se realizan los diagramas de presión VS temperatura para las dos simulaciones, un diagrama de presión VS volumen para la simulación de gas ideal y las distribuciones de velocidades, los resultados que arrojan ambas simulaciones son comparados y contrastados con la teoría en general.

Documento Oficial. Universidad Pedagógica Nacional

5. Metodología

La metodología usada en este trabajo es de corte *cuantitativo-comparativo*, ya que no solo tiene como objetivo medir, sino comparar. Inicialmente se hace una revisión extensa de la literatura para luego observar los datos arrojados por el programa de computo (simulación por dinámica molecular construida por el autor), abarcados estos dos aspectos se realizan los respectivos procesos de comparación y se observa finalmente si la simulación arroja los resultados esperados, acorde con los modelos teóricos.

6. Conclusiones

1. Se diseñó un programa de cómputo que simula la interacción molecular en dos dimensiones de partículas que interactúan bajo el potencial de Lennard-Jones, mostrando específicamente el comportamiento de la distribución de velocidades que permite contrastarse con la del gas ideal.

2. El programa calcula la presión asumiendo choques completamente elásticos con las paredes del recipiente arrojando resultados estables acorde a lo esperado.

3. El programa utilizó como integrador de movimiento el método de velocidad de Verlet optimizado, pero es posible utilizar otros más sencillos o más complejos dependiendo de los objetivos que se quieran alcanzar.

4. Con el programa diseñado y la metodología expuesta en este Trabajo, para realizar las gráficas de presión contra temperatura y de los histogramas, pueden ser utilizadas para la enseñanza de la física estadística en los temas de gases reales. Se sugiere que en la medida que se tengan computadoras más potentes se trabaje con un mayor número de partículas que permitan obtener histogramas más finos.

Elaborado por:	Andrés Garzón Mayorga
Revisado por:	Néstor Fernando Méndez Hincapié

Fecha de elaboración del Resumen:	3	12	2014

Índice general

1. Ideas fundamentales de los gases **13**
- 1.1. Introducción . . . 13
- 1.2. Gas ideal: el sistema estadístico más simple . . . 13
  - 1.2.1. Hipótesis básicas . . . 14
  - 1.2.2. Presión de un gas ideal: ecuación de estado . . . 15
- 1.3. Sistemas de partículas interactuantes: Gases reales . . . 17
  - 1.3.1. Ecuación de estado de Van Der Waals . . . 18

2. Fundamentos de mecánica estadística clásica **21**
- 2.1. Introducción . . . 21
- 2.2. Equilibrio estadístico . . . 22
- 2.3. Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann . . . 23
  - 2.3.1. El parámetro β: La temperatura . . . 26
- 2.4. Distribución de velocidades . . . 26
  - 2.4.1. Cálculo de valores medios . . . 28
- 2.5. Caso particular: distribución de velocidades de un gas en 2D . . . 29

3. Dinámica molecular **33**
- 3.1. Sobre el método . . . 33
- 3.2. El potencial intermolecular . . . 34
  - 3.2.1. Potencial de Lennard-Jones . . . 34
- 3.3. Algoritmos de integración en el tiempo . . . 35
- 3.4. Unidades . . . 36

4. Análisis y resultados **39**
- 4.1. Implementación de la simulación . . . 39
- 4.2. Resultados . . . 41
  - 4.2.1. Resultados de la simulación: gas ideal . . . 41
  - 4.2.2. Resultados de la simulación: gas real . . . 44
  - 4.2.3. Distribución de velocidades . . . 46

Introducción

El continuo crecimiento de los ordenadores, el cual se ha dado desde la década de los 50, así como su aplicación a la solución de diversos problemas científicos, ha originado un hecho que algunos han denominado una tercera metodología de investigación científica: *la simulación por ordenador*. Generalmente, cualquier fenómeno físico se puede abordar haciendo uso de tres metodologías: la experimentación, la formulación de modelos teóricos y el uso de las simulaciones. El objetivo de una simulación por ordenador es dar solución a modelos teóricos de gran complejidad, mediante el uso de los métodos numéricos.

En el área de la física, la simulación por ordenador fue introducida en la década de los 50 con el fin de abordar sistemas compuestos por muchos cuerpos con el trabajo de Metropolis, el cual se realizó en el ordenador de "Los Alamos". La primera simulación numérica la cual modeló el comportamiento de un líquido se hizo mediante un método que consistió en generar números aleatorios, a este método se le dio el nombre de MonteCarlo, nombre inspirado en los casinos existentes en aquella ciudad. En esa misma década, en el año 1957, Alder y Wainright realizaron una investigación sobre el diagrama de fases de esferas duras mediante una simulación por *dinámica molecular*[1], a diferencia del método de Montecarlo, este método es de corte determinístico y se basa en la solución de las ecuaciones de Newton del movimiento. Para esto se utilizaron ordenadores UNIVAC e IBM 704.

A partir de entonces, los métodos de dinámica molecular y Montecarlo han tenido una enorme aplicación a una gran cantidad de problemas, siendo empleados con éxito para simular sistemas compuestos por una gran cantidad de partículas (gases, líquidos, solidos), extendiéndose mediante el desarrollo de nuevos algoritmos en forma paralela al avance tecnológico de los ordenadores.

✍ En este trabajo se hace uso del método de dinámica molecular para modelar un gas ideal (en donde se dan por despreciables las interacciones moleculares) y un gas real, siendo escogido un potencial intermolecular: *el potencial de Lennard Jones* y un algoritmo de integración en el tiempo: *el algoritmo de Verlet*.

[1] Tema abordado en el presente trabajo

Capítulo 1

Ideas fundamentales de los gases

1.1. Introducción

Se define un gas como un sistema de partículas en los cuales, bajo unas ciertas condiciones de densidad, por lo general, muy baja (en promedio unas mil veces menor que los líquidos y los sólidos) la separación de las partículas es tan grande que se puede llegar a suponer que las partículas se mueven libremente unas de otras, de modo que las fuerzas intermoleculares (entre moléculas) pueden llegar a ser un factor despreciable. Del estudio del comportamiento de estos sistemas en condiciones muy variadas de presión y temperatura se han podido proponer algunos modelos sobre la estructura de un gas.

✍ En este capítulo se abordará una breve noción sobre el gas ideal y gas real y sus respectivas ecuaciones de estado.

1.2. Gas ideal: el sistema estadístico más simple

Se inicia este capítulo hablando del **sistema estadístico** más simple: el gas ideal (en algunas obras también llamado, *el gas perfecto*).

En estado gaseoso la densidad de la materia es pequeña, de modo que la distancia que existe entre partículas es grande si se compara con las dimensiones de las mismas. debido a ello, durante gran parte del tiempo del movimiento, las partículas del gas se encuentran bastante alejadas unas de otras.

Por otro lado, las fuerzas intermoleculares disminuyen rápidamente con la distancia y tienden a ser un factor despreciable cuando las moléculas se encuentran bastante separadas unas de otras (a distancias que superan sus dimensiones geométricas), debido a esto la característica fundamental del movimiento de las moléculas en un gas es la leve interacción (o nula) de las mismas en la mayor parte del tiempo. Debido a esa falta de interacción, las moléculas del gas se mueven con movimiento rectilíneo y uniforme mientras no se produzca una colisión entre las mismas o entre una molécula y una de las paredes del recipiente. Puede suponerse que las moléculas no sufrirán deformaciones como resultado de las continuas colisiones, esto quiere decir que los choques entre moléculas siguen los mismos principios de los choques entre esferas solidas ordinarias. En una colisión entre moléculas se tiene lugar a un intercambio de energía cinética y momentum. Análogamen-

te, en la colisión de una molécula con una de las paredes del recipiente, o dicho de otra manera, con una molécula del material de las paredes, se admite que la molécula de gas es reflejada elásticamente por las mismas hacia el interior del recipiente.

☞ Se define **gas ideal** (o gas perfecto) al sistema estadístico en el cual sus componentes individuales (átomos, moléculas) interactúan entre si solo cuando existen choques entre estos, mientras que el resto del tiempo se mueven libremente. (Levich, 1985).

1.2.1. Hipótesis básicas

Desde el punto de vista microscópico (molecular) un gas ideal se define con base a las siguientes hipótesis, algunas mencionadas anteriormente

A1 Todo volumen macroscópico de gas se encuentra constituido por un gran número de moléculas. En condiciones normales (presión y temperatura ambiente) hay aproximadamente 3×10^{25} moléculas por metro cubico.

A2 Las moléculas se encuentran separadas grandes distancias, comparadas con sus propias dimensiones y se encuentran en estado de continuo movimiento. Esto significa que el volumen ocupado por las moléculas es una fracción muy pequeña del volumen ocupado por el gas.

A3 Las moléculas no ejercen fuerza alguna, *excepto* cuando chocan. Entre los choques con otras moléculas o con las paredes del recipiente, y en ausencia de fuerzas externas, las moléculas poseen movimiento rectilíneo y uniforme.

A4 Los choques de moléculas entre sí, y con las paredes del recipiente son completamente elásticos y tienen duración despreciable. Se considera que las paredes del recipiente son perfectamente lisas y por lo tanto en las colisiones de las moléculas con las paredes, no existe variación en la velocidad tangencial.

A5 Cuando no existen fuerzas externas, las moléculas se encuentran distribuidas uniformemente por todo el recipiente. Sea N el número total de moléculas en un recipiente de volumen V, el número de moléculas por unidad de volumen está definido como

$$\mathbf{n} = \frac{N}{V} \tag{1.1}$$

A6 Todas las direcciones de las velocidades de las moléculas son igualmente probables, ya que las mismas poseen un movimiento aleatorio y obedecen las leyes de Newton del movimiento.

Luego, debido al gran número de moléculas, las cuales poseen un movimiento aleatorio, a las continuas colisiones entre partículas y entre las partículas y las paredes del recipiente, se puede suponer que la velocidad en todas las direcciones es la misma, es decir que las velocidades moleculares se encuentran distribuidas isotrópicamente. Dicho lo anterior, se puede afirmar que las propiedades macroscópicas de un gas se encuentran determinadas por el comportamiento "ázaroso" (o mejor "al azar") de sus constituyentes individuales o microscópicos, a continuación se analizará cómo la presión no es ajena a dicho comportamiento aleatorio.

1.2.2. Presión de un gas ideal: ecuación de estado

Considérese un gas ideal compuesto por N moléculas contenidas en un recipiente de volumen V. Las moléculas se mueven en distintas direcciones y chocan entre ellas en numerosas ocasiones y con las paredes del recipiente ejerciendo una fuerza sobre las mismas.

En cuanto a los choques con las paredes se refiere, hay una transferencia de cantidad de movimiento entre la pared y cada una de las moléculas que impactan con ellas. La fuerza estará dada por la cantidad de movimiento entregada en cada choque por el número de colisiones por unidad de tiempo que las moléculas realizan con la pared (Casares, 2011).

Por hipótesis, como las colisiones son totalmente elásticas, si una molécula llega a la pared con cierta velocidad $\vec{v}$ rebotará invirtiendo su componente de velocidad normal $v_n\,\hat{\mathbf{n}}$, no afectando la componente tangencial. Por lo tanto, el cambio en la cantidad de movimiento lineal está dado por

$$\Delta p \;=\; m\,v_n - (-\,m\,v_n)$$

$$\Delta p \;= 2\,m\,v_n \tag{1.2}$$

Donde p es la cantidad de movimiento y m es la masa de la molécula. La fuerza normal F ejercida por una molécula sobre la pared está dada por

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

Si se toma Δt como el tiempo que tarda una mólecula con velocidad v_n en viajar a través del recipiente y devolverse, una distancia igual a $2\,l$, entonces $\Delta t = \dfrac{2\,l}{v_n}$, donde l es la longitud del recipiente que contiene el gas.

De este modo la presión está definida por la suma de la fuerza de todas las partículas que chocan con la pared del recipiente

$$P = \sum \frac{F}{A} = \sum \frac{2\,m\,v_n^2}{2\,A\,l}$$

Donde A es el área de la pared sobre la cual impacta la molécula, siendo así, el volumen V del recipiente puede ser expresado como $V \;=\; A\,l$, la ecuación anterior se puede escribir en la forma

$$P = \frac{m}{V} \sum v_n^2 \tag{1.3}$$

La sumatoria se hace sobre todas las partículas. Ahora, el módulo o magnitud de la velocidad de una partícula está dada por la suma de los cuadrados de las componentes de la velocidad

$$v_n^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

La suma de las distintas velocidades en una determinada dirección debe ser independiente de la misma, ya que las moléculas no tienen un movimiento preferencial por ninguna dirección (Casares, 2011). De este modo, la expresión anterior se puede escribir de la forma

$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$$

Como v_n es la velocidad normal a cualquier pared, entonces v_n puede ser cualquiera de las componentes v_x, v_y y v_z. Por otro lado, la velocidad cuadrática media se define como

$$\bar{v^2} = \frac{1}{N}\sum v^2 = \frac{1}{N}[\sum v_x^2 + \sum v_y^2 + \sum v_z^2] = \frac{3}{N}\sum v_n^2$$

$$\sum v_n^2 = \frac{N\,\bar{v^2}}{3} \tag{1.4}$$

Sustituyendo en la expresión (1.3) se tendría

$$P = \frac{m}{3\,V}\,N\,\bar{v^2} \tag{1.5}$$

La expresión anterior muestra que la presión es proporcional al número de moléculas, a la velocidad cuadrática media e inversamente proporcional al volumen. Haciendo uso de la relación entre la energía cinética promedio ($\bar{E_C}$) de las moléculas con la temperatura T se obtiene, sustituyendo en la expresión (1.5)

$$\bar{E_C} = \frac{1}{2}\,m\,\bar{v^2} = \frac{3}{2}\,k\,T \tag{1.6}$$

$$P = \frac{m}{3\,V}\,N\,\frac{3\,k\,T}{m}$$

$$P\,V = N\,k\,T \tag{1.7}$$

Esta expresión se conoce como *ecuación de estado del gas ideal*. En esta expresión, T es la temperatura del gas y k es *la constante de Boltzmann* que tiene el valor de $k \approx 1{,}3805 \times 10^{-23}\,J\,K^{-1} \approx 8,6178 \times 10^{-5}\,eV\,K^{-1}$. Existe otra manera de exhibir la ecuación de estado (1.7), realizando algunas operaciones algebraicas triviales se obtiene el siguiente resultado

$$P\,V = \mathbf{n}\,R\,T \tag{1.8}$$

donde $R = k\,N_A$ se conoce como *constante universal de los gases*[1] y $\mathbf{n} = \dfrac{N}{N_A}$, donde N_A se conoce como *la constante de Avogadro* [2].

1.3. Sistemas de partículas interactuantes: Gases reales

En la sección anterior, se realizó un breve estudio de las propiedades de un gas ideal, sistema en el cual se consideraban despreciables o nulas las interacciones entre sus moléculas. En esta sección se abordará el estudio de los gases reales (en algunas obras, llamado gas imperfecto), en los cuales existe interacción entre sus constituyentes microscópicos (moléculas).

Cuando las moléculas se encuentran separadas grandes distancias, la interacción entre las mismas queda reducida a debiles fuerzas de atracción que decrecen rapidamente al aumentar la distancia entre sus centros. Luego, a distancias muy pequeñas, cuando las moléculas entran en contacto, de modo que se produce una penetración mutua entre sus capas electrónicas, se da lugar a una fuerza de repulsión muy fuerte. debido a esta repulsión, no es posible que una molécula penetre apreciablemente en la otra y que se deforme debido a una colisión o choque con otra molécula (Levich, 1985).

Una posible gráfica de la energía potencial de interacción de dos moléculas es la presentada en la figura 1.1. Supóngase que las fuerzas de atracción son tan débiles que el mayor valor de la energía potencial de atracción se alcanza cuando las moléculas se acercan hasta entrar en contacto (distancia entre los centros igual al diámetro d) (Levich, 1985).

Ahora, para un análisis más riguroso desígnese una distancia ρ en la cual no se dependa de la interacción molecular. A esta magnitud se le denominará radio de interacción. Siendo así la gráfica de la energía potencial mostrada en la figura, se puede sustituir por la siguiente expresión

$$u = \begin{cases} 0 & \text{Si } r \geq \rho \\ -\,u(r) & \text{Si } \rho > r > d \\ \infty & \text{Si } d \geq r \end{cases} \tag{1.9}$$

Donde r representa la distancia entre los centros de la i-esima y la j-esima partícula. Esto quiere decir que la interacción es igual a cero o nula cuando la distancia entre los centros de cada molécula es mayor que ρ, es una atracción (signo negativo de $u(r)$) cuando la distancia entre los centros es menor que ρ, pero mayor que d, de modo que las moléculas no están en contacto, y finalmente se transforma en una repulsión muy fuerte

[1] $R \approx 8,3143\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}$

[2] El número de Avogadro se define como el número de átomos en $0,012\,Kg$ de carbón 12; esto es $6,023 \times 10^{23}$. Un mol de sustancia se define como la cantidad de materia constituida por un número de Avogadro de componentes microscópicos que conforman la sustancia (átomos, móleculas)

(infinitamente intensa) cuando las moléculas entran en contacto o se produce la colisión entre las mismas. El valor de ρ es en promedio igual a tres o cuatro diámetros moleculares (Levich, 1985).

Por otra parte, si la densidad del gas es suficientemente pequeña, la separación entre molécula y molécula es grande si se comparan con sus dimensiones geométricas. Admítase debido a esto que, a la distancia de interacción no se acercan simultáneamente entre si más de dos moléculas a la vez, lo que quiere decir que las moléculas solo interactúan a pares. Los eventos en los que se da lugar interacciones de agrupaciones de tres, cuatro o más partículas se darán por despreciables (Levich, 1985).

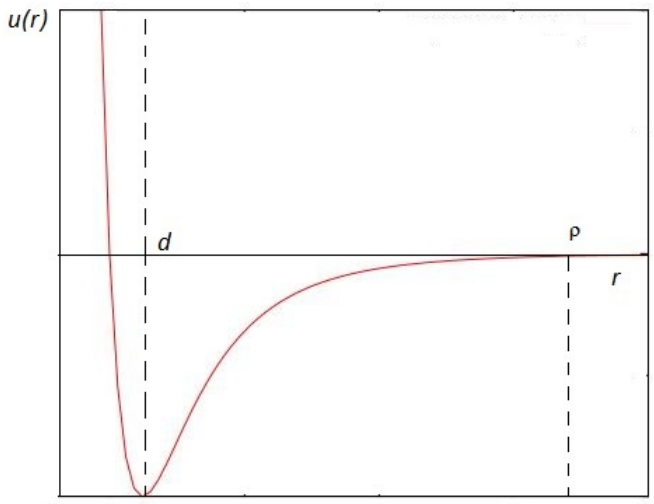

Figura 1.1:

1.3.1. Ecuación de estado de Van Der Waals

Desde hace mucho tiempo se encontró la relación entre las variables termodinámica del gas ideal. Pero esta ecuación de estado no predice la transición gas-líquido. El estudio inicial del comportamiento de un gas en su camino a convertirse en líquido y viceversa, fue realizado por el físico T. Andrews en el año 1869. En este trabajo se mostró como el gas de bioxido de carbono se comporta en sus fases vapor-líquido.

Cuatro años después, en 1873, el físico Johannes Diderick van der Waals en su tesis doctoral que él tituló *"On the continuity of the gaseous and the liquid state"* propusó una teoría para explicar el comportamiento de una sustancia en la región de coexistencia líquido-vapor. Usando argumentos basados en el tamaño de las moléculas de un gas, así como tomando en cuenta que las fuerzas de interacción lejos de las paredes del recipiente son fuerzas atractivas entre moléculas, llegó, de forma empirica, al resultado de la ecuación de estado de un mol de gas no ideal (o imperfecto).

La expresión a la que llegó tiene la forma

$$(P + \frac{a}{v^2})(V - n\,b) = n\,R\,T \tag{1.10}$$

Donde V es el volumen del recipiente en el cual se encuentra encerrado el gas, n el número de moles, P es la presión que las partículas ejercen sobre las paredes del recipiente y T es la temperatura del gas. a y b son parámetros fenomenologicos que se explicarán a continuación.

El modelo de Van Der Waals propone las siguientes hipótesis

B1 Respecto al volumen, se considera a las partículas o moléculas como esferas y que el volumen de la ecuación de estado debe ser el volumen "accesible" a las partículas, el cual correspondería al del recipiente menos el volumen propio de las moléculas, este volumen propio se denomina **co-volumen**, y se denota con el parámetro b.

B2 Respecto a la presión, de acuerdo con los razonamientos de van der Waals, debe ser proporcional a la fuerza ejercida por las moléculas que se encuentran en el interior del gas, y que será mayor cuanto mayor sea el número de moléculas por unidad de volumen. Por tanto, la presión se ha de reducir en una cantidad proporcional a $\mathbf{n}^2$ o igual a $\alpha\,\mathbf{n}^2$ en donde α es una constante o factor que depende de la intensidad de la fuerza de atracción. Como el número de moléculas N está dado por $n\,N_A$ siendo n el número de moles, resulta

$$\alpha\,\mathbf{n}^2 \;=\; \alpha\,(\frac{N}{V})^2 \;=\; \alpha\,{N_A}^2\,\frac{n^2}{V^2} \;=\; \frac{\alpha\,{N_A}^2}{v^2} \;=\; \frac{a}{v^2} \tag{1.11}$$

Donde se ha sustituido el producto de $\alpha\,{N_A}^2$ por el parámetro a, el cual se encuentra relacionado con las fuerzas intermoleculares de atracción y depende de las caracteristicas de cada gas, la variable v es el **volumen específico molar** y no debe ser confundido con alguna velocidad molecular. En el siguiente cuadro se muestran las correciones a la ecuación de estado del gas ideal

	Gas ideal	**Gas de van der Waals**
Corrección de volumen	v	$v-b$
Corrección de presión	P	$P-\frac{a}{v^2}$

Cuadro 1.1: Corrección de la ecuación de estado de gas ideal.

Otra forma de expresar la ecuación de estado de un gas real es en *forma virial*, como sigue

$$P \;=\; \frac{nRT}{V} \;+\; \frac{n^2\,B}{V^2} + \frac{n^3\,C}{V^3} + \frac{n^4\,D}{V^4} \;+\; \cdots \tag{1.12}$$

donde las cantidades A, B, C son cantidades características de cada gas, denominadas segundo, tercer, ETC, *coeficiente virial*. En el gas ideal se verifica que $A = B = \cdots = 0$.), estas cantidades están definidas como siguen

$$A \;=\; RT \quad B \;=\; RT\,b \;-\; a \quad C \;=\; RT\,b^2, \cdots \tag{1.13}$$

Resumen y comentarios

En el primer capítulo de este trabajo se abordó en el estudio del gas ideal y el gas real y sus respectivas ecuaciones de estado. Realizado el recorrido por este capítulo, se verá en el siguiente una aplicación general y particular (en dos dimensiones) del gas ideal, uno de los conceptos fundamentales de este trabajo: *la distribución de velocidades*.

Capítulo 2

Fundamentos de mecánica estadística clásica

2.1. Introducción

La física estadística, conocida también como mecánica estadística o termodinámica estadística es aquella área de la física que tiene como objetivo realizar una conexión entre el mundo microscópico (el cual está conformado por partículas o unidades elementales y sus interacciones) con el mundo macroscópico, objeto de estudio de la termodinámica.

♠ Microscópicamente, un sistema se compone de una gran cantidad de partículas (átomos, moléculas) cuyo comportamiento está regido o gobernado por las leyes de la mecánica clásica o cuántica. Debido al gran número de partículas que componen los sistemas, no es posible hacer una descripción adecuada usando solamente las leyes de la mecánica.

♠ Macroscópicamente, un sistema conformado por una gran cantidad de partículas se trata como un continuo el cual puede describirse en función de variables macroscópicas (aproximadamente $3 \backsim 8$), como por ejemplo: la presión, la temperatura, el volumen, ETC (Campos D, 2004).

☞ La física estadística surge al combinarse dos elementos: las leyes de la mecánica (clásica o cuántica) y las hipótesis estadísticas, dichas hipótesis son introducidas con el objetivo de tratar con el gran número de partículas que conforman un sistema. Dicho lo anterior, no es posible realizar el estudio de un sistema que tenga muchas partículas, por ejemplo del orden del número de Avogadro de partículas, si se hace uso, solamente de las leyes de la mecánica (Campos, 2004).

✍ El presente capítulo tiene por objetivo abordar brevemente algunos conceptos de la mecánica estadística clásica.

2.2. Equilibrio estadístico

Considérese un sistema aislado[1] compuesto por N partículas.

C1 A cada partícula se le asocian varios estados de energía E_1, E_2, E_3, $\cdots$ Los cuales pueden estar discretizados o bien, formar un continuum.

C2 Transcurrido un determinado tiempo, las partículas pueden estar distribuidas entre los estados de energía existentes, esto quiere decir que n_1 partículas tienen una energía E_1, n_2 partículas tienen energía E_2, n_3 partículas tienen E_3, ETC.

El número total de partículas está dado por

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots + = \sum_{n=1} n_i \tag{2.1}$$

La energía total del sistema es

$$U = n_1E_1 + n_2E_2 + n_3E_3 + \cdots + = \sum_{n=1} n_iEi \tag{2.2}$$

Las expresiones anteriormente mencionadas se cumplen para un sistema de partículas no interactuantes o de muy leve interacción, ya que de lo contrario se tendría que considerar la energía potencial de interacción entre pares de partículas.

Por hipótesis, como se está considerando un sistema aislado, la energía total U debe ser constante. Sin embargo, la distribución de las partículas entre los diferentes estados de energía varía constantemente debido a los continuos choque entre las mismas. Por ejemplo, en un gas, una partícula muy "rápida" puede chocar con otra muy "lenta" y hacer que la primera disminuya su rapidez y la segunda en contraste la aumente, en este ejemplo las dos partículas cambian sus estados de energía después del choque. En otras palabras, los números n_1, n_2, n_3, $\cdots$ que definen la distribución de las N partículas entre los diversos estados de energía están variando. Ahora, supóngase que para cada estado macroscópico del sistema existe una distribución que es más probable que cualquier otra. De modo que: *dadas las condiciones físicas de un sistema de partículas* (el número total de las mismas, la energía total y la estructura de cada partícula) *hay una partición mucho más probable*. Una vez que se da esta condición, se dice que el sistema se encuentra en *equilibrio estadístico* (Alonso & Finn, 1995).

Un sistema en equilibrio estadístico está caracterizado por no apartarse de la partición más probable (excepto por algunos cambios o fluctuaciones muy leves) a menos que sobre el sistema actué un agente externo, esto significa que los números n_1, n_2, n_3 pueden cambiar y tomar valores aproximados a la partición más probable sin que esto produzca efecto alguno (Alonso & Finn, 1995).

En este capítulo se estudiará como llegar a la partición (ley de distribución) más probable) en un sistema aislado. Actualmente se manejan tres leyes de distribución o sea

[1] Es un sistema termodinámico rodeado por paredes rígidas caracterizado por no tener contacto alguno con el resto del universo.

tres estadísticas. Una es la que se denomina ley de distribución de Maxwell-Boltzmann (la que se estudiará en este capítulo) que es la base de la mecánica estadística clásica, las otras dos, que no son de interés en el presente trabajo son las leyes de distribución de Fermi-Dirac y Bose-Einstein que pertenecen a la estadística cuántica.

2.3. Ley de distribución de Maxwell-Boltzmann

Considérese ahora un sistema el cual, está compuesto de N partículas identicas, entendiéndose por idénticas a aquellas partículas que poseen la misma composición y estructura.

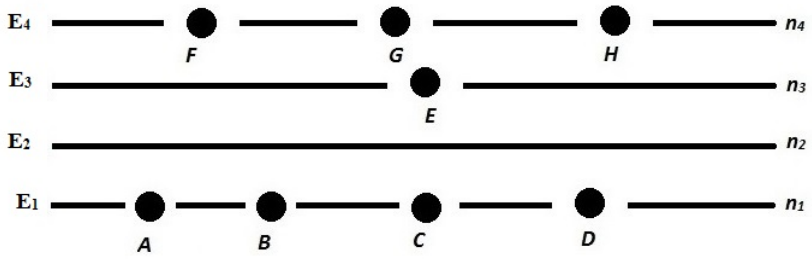

Figura 2.1: Distribución de un sistema de N partículas entre diversos estados de energías

Obsérvese ahora, la partición dispuesta en el esquema mostrado en la figura 1.1. En esta figura las líneas horizontales denotan un estado de energía E_i y los puntos el número n_i de partículas que ocupan dicho estado. En el ejemplo ilustrado $n_1 = 4$, $n_2 = 0$, $n_3 = 1$ y $n_4 = 3$.

De entrada, supóngase que todos los estados de energía son igualmente habitables por las partículas; palabras más, palabras menos, *todos los estados tienen igual probabilidad de ser ocupados por la partículas del sistema*. Con este supuesto se observará el número de maneras diferentes en que se puede obtener la partición exhibida en la figura (1.1)

D1 Para llenar el estado de energía E_1 se puede tomar la primera partícula de entre N posibles, ya que existen N modos diversos de escoger la primera partícula. Después de esto, si se quiere escoger la segunda partícula, existen ahora $N-1$ modos de elección, ya que restan $N-1$ partículas. Para la tercera existen $N-2$ modos disponibles y para la cuarta $N-3$ modos diferentes. Dicho lo anterior, el número de modos diversos en que se pueden elegir las cuatro primeras partículas para disponerlas en el estado E_1 está dado por

$$N(N-1)(N-2)(N-3) = \frac{N!}{(N-4)!} \tag{2.3}$$

Dividiendo (2.3) por 4! se tendía

$$\frac{N!}{4!(N-4)!}$$

La expresión general que resulta al colocar n_1 partículas en el estado E_1 es

$$\frac{N!}{n_1(N-n_1)!} \tag{2.4}$$

La expresión (2.4) corresponde al número de permutaciones de N objetos (partículas) tomados de n_1 a la vez.

D2 Luego, si se quiere colocar n_2 partículas en el estado E_2 se debe modificar (2.4) con $(N-n_1)$ en vez de N, que es el número restante de partículas y n_2 en vez de n_1, obteniéndose

$$\frac{(N-n_1)!}{n_2(N-n_1-n_2)!} \tag{2.5}$$

D3 Para llenar el tercer estado E_3 se dispone de $(N-n_1-n_2)$ partículas y se desea situar n_3 partículas en él, luego (2.4) se expresa como

$$\frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3(N-n_1-n_2-n_3)!}$$

Y así sucesivamente se puede seguir el proceso hasta llenar todos los estados de energía. El número de modos diferentes de obtener la distribución o partición n_1, n_2, n_3,$\cdots$ se da multiplicando las expresiones (2.4) y (2.5) y las que corresponden a los estados de energía faltantes.

$$\frac{N!}{n_1(N-n_1)!}\cdot\frac{(N-n_1)!}{n_2(N-n_1-n_2)!}\cdot\frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3(N-n_1-n_2-n_3)!}\cdots$$

Cancelando términos se obtendría

$$P=\frac{N!}{n_1!n_2!n_3!} \tag{2.6}$$

Donde (2.6) corresponde al número de modos en que se puede obtener la distribución n_1, n_2, n_3, $\cdots$,.

En el caso en que un estado de energía tenga más probabilidad de ser ocupado (2.6) cambia. Sea g_i, la probabilidad de encontrar una partícula en el estado E_i, defínase la probabilidad de encontrar n_i partículas como $gi\times gi\times\cdots=g_i^{n_i}$, esto significa que

$$P=\frac{N!g_1^{n_1}g_2^{n_2}g_3^{n_3}\cdots}{n_1!n_2!n_3!\cdots} \tag{2.7}$$

lo cual es equivalente a

$$P = N! \prod_{i=1} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{2.8}$$

La expresión (2.8) corresponde a la probabilidad de una distribución en la estadística de Maxwell-Boltzman (estadística clásica).

A partir de la expresión anterior, se puede obtener el estado de equilibrio, que como se ha definido es el que se da cuando el sistema alcanza la *distribución más probable*, esto se logra determinando por el máximo de P en la expresión (2.8) y teniendo en cuenta que el número de partículas N y la energía del sistema U deben ser constante (relaciones (2.1) y (2.2)). La partición la cual tiene la máxima probabilidad está definida como sigue [2]

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta E_i} \tag{2.9}$$

Donde α y β son variables que se relacionan con las propiedades físicas del sistema.

Se puede expresar el parámetro α en función de N (el número total de partículas), de la siguiente forma

$$N = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots +$$

$$N = g_1 e^{-\alpha - \beta E_1} + g_2 e^{-\alpha - \beta E_2} + \cdots$$

$$N = e^{-\alpha} \left(g_1 \, e^{-\beta E_1} + g_2 \, e^{-\beta E_2} + \cdots \right)$$

$$N = e^{-\alpha} \left(\sum_{i=1} g_i \, e^{-\beta \, E_i} \right)$$

Donde

$$Z = \sum_{i=1} g_i \, e^{-\beta \, E_i} \tag{2.10}$$

La variable Z se conoce como la *función de partición* o suma de estados (esta letra Z viene de la palabra de origen alemana *Zustandssumme*, que traduce suma de estados), esta cantidad depende de la temperatura y de los parámetros que determinan los niveles de energía, al sustituir (2.10) en (2.9) se obtiene la siguiente expresión

$$n_i = \frac{N}{Z} \, g_i \, e^{-\beta E_i} \tag{2.11}$$

La expresión (2.11) se conoce como la *ley de distribución de Maxwell Boltzmann*, el parámetro β representa la energía del sistema o más precisamente, la energía media de una partícula, como se abordará a continuación.

[2] El procedimiento matemático para llegar a este resultado es muy complejo, por este hecho se remite al lector a que lo consulte en la obra [2].

2.3.1. El parámetro β: La temperatura

El parámetro β de las expresiones (2.10) y (2.11) está relacionado directamente con una cantidad física: *la temperatura*, la cual juega un papel central en la termodinámica y está relacionada con la sensación de "frio", "caliente" o "tibio" que experimentan los sentidos, más que como una propiedad cuantitativa o medible. Nótese en las expresiones mencionadas que el parámetro β debe tener unidades inversas de energía (J^{-1}).

Defínase este parámetro β como sigue

$$k\,T = \frac{1}{\beta} \tag{2.12}$$

Donde T se conoce como temperatura absoluta del sistema y k es la *constante de Boltzmann*, que tiene el valor de

$$k \approx 1{,}3805 \times 10^{-23}\, J\, K^{-1} \approx 8,6178 \times 10^{-5}\, eV\, K^{-1}$$

Téngase en cuenta que el parámetro T de la temperatura dado en la expresión (2.15) corresponde a una definición estadística, esto significa que se debe aplica a sistemas que se encuentren en equilibrio estadístico y por lo tanto, no es válida para partícula individules o para sistemas que no estén en dicho estado de equilibrio. Esto se da ya que β solo aparece en la expresión relacionada con la distribución más probable de un sistema, que por definición corresponde a un estado de equilibrio (Alonso & Finn, 1995). La función de partición Z se puede expresar, en función del parámetro T de la forma

$$Z = \sum_{i=1} g_i e^{-\frac{E_i}{KT}} \tag{2.13}$$

Ahora, la expresión (2.11) que corresponde a los números de ocupación se puede expresar en función de la definición (2.15)

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{E_i}{KT}} \tag{2.14}$$

(2.14) es la distribución de Maxwell Boltzmann en función de la temperatura.

2.4. Distribución de velocidades

Las partículas en un gas se suponen en movimiento aleatorio, partiendo de este hecho, no es posible plantearse la cuestión de cuantas partículas poseen exactamente una velocidad dada v. Sin embargo, puede plantearse la cuestión de determinar el número de partículas que cuyas velocidades se encuentran comprendidas en un determinado intervalo de las mismas, por ejemplo, aquellas cuyo valor se encuentran entre dos velocidades v_1 y v_2. La ley de distribución de velocidades fue deducida por James Clerk Maxwell, quien valiéndose del cálculo de probabilidades, determinó el número de partículas ΔN,

cuyas velocidades se encuentran en el intervalo existente entre una velocidad dada v y otra $v + \Delta v$.

Según Maxwell, el número de partículas ΔN cuyas velocidades relativas se encuentran comprendidas entre u y $u + \Delta u$, (donde Δu debe tomarse muy pequeño con relación a u) está definido por

$$\Delta N = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N e^{-u^2} u^2 \Delta u \tag{2.15}$$

Donde la variable u se conoce como *velocidad relativa*, la cual está dada por

$$u = \frac{v}{v_{mp}} \tag{2.16}$$

Donde v es la velocidad dada y v_{mp}, la velocidad más probable de las partículas del gas en cuestión a una temperatura dada.

☞ La velocidad más probable Es aquella, que como su nombre lo indica, tiene más posibilidad de ocurrencia, segun los cálculos de Maxwell se define como

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2\,k\,T}{m}} \tag{2.17}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, m la masa de una partícula y T la temperatura absoluta del gas. Como se observa esta cantidad es proporcional a la temperatura absoluta del gas

Tomándose como abscisas los valores de la velocidad relativa de las partículas u y como ordenadas el valor de la magnitud $\frac{\Delta N}{N\,\Delta u}$ (definido como función de distribución), se obtiene la curva representada en la figura (2.2). Esta curva tiene su máximo para $u = 1$, lo que corresponde a un valor de la velocidad v igual a la velocidad más probable v_{mp}.

El número relativo de partículas $\frac{\Delta N}{N}$, cuyas velocidades se encuentran comprendidas en el intervalo u y $u + u + \Delta u$ es igual al producto de la ordenada de la curva por Δu, esto significa que puede representarse como el área de la franja mostrada en la figura (2.3).

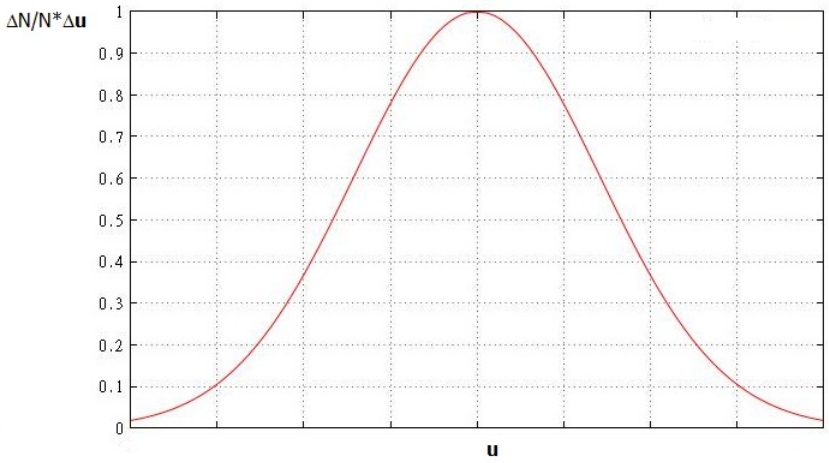

Figura 2.2: La función de distribución de Maxwell.

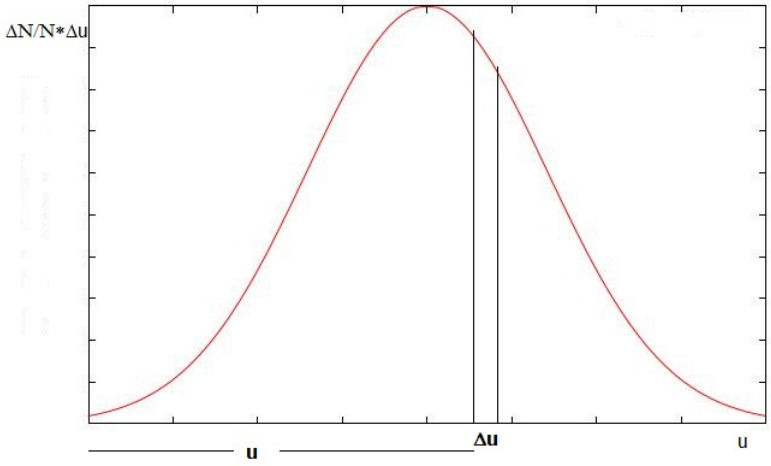

Figura 2.3: El área de la franja representa el número relativo de partículas cuyas velocidades se encuentran comprendidas en el intervalo de velocidades dado Δu

2.4.1. Cálculo de valores medios

Velocidad promedio: El valor promedio de cualquier variable o cantidad se encuentra al multiplicar cada valor de esta variable o cantidad (en este caso, la velocidad) por el número de partículas que tienen este valor, luego se suman todos estos valores y se dividen entre N (el número total de partículas).

Lo anteriormente dicho, se expresa como

$$\bar{u} = \frac{1}{N}\int_0^\infty u\, dN = \frac{1}{N}\int_0^\infty u\,\frac{dN}{du}\, du$$

Teniendo en cuenta que $\dfrac{dN}{du} = \dfrac{4}{\sqrt{\pi}}\, N\, e^{-u^2}\, u^2$, entonces la integral se transforma en

$$\bar{u} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty u^3 \, e^{-u^2} \, du$$

Al realizar el cálculo de la integral y las respectivas operaciones algebraicas se llega al resultado siguiente

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{m}} \approx 1{,}6 \sqrt{\frac{kT}{m}} \tag{2.18}$$

Por ultimo, los velocidad más probable y la velocidad promedio se pueden relacionar de la siguiente manera

$$v_{mp} : \bar{u} = 1 : 1,128$$

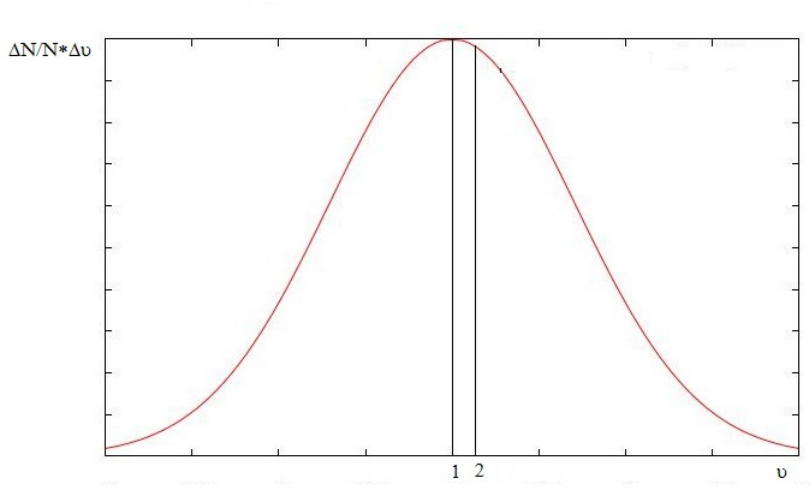

Figura 2.4: En este gráfico: 1. Velocidad más probable v_{mp}, 2. Velocidad promedio.

2.5. Caso particular: distribución de velocidades de un gas en 2D

En esta sección se presentará el análisis de un gas ideal en dos dimensiones, particularmente en la obtención de distribución de velocidades.

Número de estados

Se parte del hecho que la energía de una caja de potencial bidimensional de dimensiones $a \times a$ es

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\,m\,a^2}\,({n_1}^2 + {n_2}^2) \tag{2.19}$$

Donde n_1^2 y n_2^2 son enteros positivos. Sea $k^2 = \xi^2 + \eta^2$ para el cual ξ y η son variables de un espacio abstracto donde los enteros coinciden con n_1^2 y n_2^2 respectivamente. En este espacio cada punto representa un estado. Para hallar el número de estados $N(E)$ con energía entre 0 y E, se debe hallar el área del primer cuadrante de la circunferencia de radio k, ya que solo se permiten valores positivos. En este espacio

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\,m\,a^2}\,k^2 \tag{2.20}$$

$$k^2 = \frac{8\,m\,a^2\,E}{\hbar^2} \tag{2.21}$$

Entonces el número de estados será un cuarto del area de la circunferencia de radio k

$$N(E) = \frac{1}{4}\,\pi\,k^2 \tag{2.22}$$

$$N(E) = \frac{2\,\pi\,m\,a^2\,E}{\hbar^2} \tag{2.23}$$

De tal manera que el número de estados con energías entre E y $E + d\,E$ es el diferencial de la anterior expresión

$$dN(E) = \frac{2\,\pi\,m\,a^2}{\hbar^2}\,dE \tag{2.24}$$

Ahora recuérdese que para la distribución de Maxwell-Boltzman

$$n_i = \frac{N}{Z}\,g_i\,e^{-\frac{E_i}{k\,T}} \tag{2.25}$$

donde N es el número total de partículas, Z es la función de partición, g_i es el número de estados con energía E_i, k es la constante de Boltzman y T la temperatura del sistema. Pasando al límite continuo:

$$dn = \frac{N}{Z}\,e^{-\frac{E_i}{k\,T}}\,\frac{2\,\pi\,m\,a^2}{\hbar^2}\,dE \tag{2.26}$$

Ahora recordando

$$Z = \int_0^\infty e^{-\frac{E_i}{k\,T}}\,dN(E) \tag{2.27}$$

Sustituyendo en las ecuaciones (2.24) en (2.27) se obtiene

$$Z = \frac{2\,\pi\,m\,a^2\,k\,T}{\hbar^2} \tag{2.28}$$

Reemplazando este resultado en (2.26) se obtiene

$$\frac{dn}{dE} = \frac{N}{k\,T}\,e^{-\frac{E_i}{k\,T}} \tag{2.29}$$

En lo que resulta en la distribución de energías de Maxwell-Boltzman para un sistema bidimensional. Haciendo $E = \frac{1}{2}\,m\,v^2$ se encuentra la distribución de velocidades:

$$\frac{dn}{dv} = \frac{N\,m}{k\,T}\,v\,e^{-\frac{m\,v^2}{2\,k\,T}} \tag{2.30}$$

Se puede determinar ahora, la velocidad más probable diferenciando (2.30) e igualando a cero

$$\frac{d(dn/dv)}{dv} = \frac{N\,m}{k\,T}\,(e^{-\frac{m\,v^2}{2\,k\,T}} - \frac{m\,v^2}{kT}\,e^{-\frac{m\,v^2}{2\,k\,T}})$$

$$\frac{N\,m}{k\,T}\,(e^{-\frac{m\,v^2}{2\,k\,T}} - \frac{m\,v^2}{kT}\,e^{-\frac{m\,v^2}{2\,k\,T}}) = 0$$

$$1 - \frac{m\,v^2}{k\,T} = 0$$

De lo que se obtiene

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{k\,T}{m}} \tag{2.31}$$

Resumen y comentarios

Se ha hecho un recorrido por los conceptos fundamentales de la termodinámica estadística, se llegó a uno de los conceptos importantes en este trabajo: la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzman, además de ello, se estudió el caso de dicha distribución en un gas ideal en dos dimensiones. Con esto se han abarcado dos capítulos que constituyen el soporte teórico de este trabajo, en el capítulo siguiente se estudiará la parte fundamental y esencial del mismo: la simulación por dinámica molecular.

Capítulo 3

Dinámica molecular

3.1. Sobre el método

En toda simulación de dinámica molecular (léase abreviadamente como DM) se tiene como fin modelar o simular el movimiento de muchas partículas, ya sea por efectos de interacción entre ellas o por fuerzas externas, el movimiento de las partículas obedece a las leyes del movimiento de Newton, de las cuales, la segunda ley es la más acertada para la descripción del movimiento de las partículas en el sistema (Amaya, 2011).

Dicho movimiento molecular obedece a la expresión

$$\frac{d^2\vec{r_i}}{dt^2} = \frac{\vec{f_i}}{m_i} \tag{3.1}$$

Donde $\vec{f_i}$ corresponde a la fuerza que actúa sobre la i-esima partícula que tiene de masa m_i y $\vec{r_i}$ hace referencia al desplazamiento de la i-esima partícula con respecto a un marco de referencia. Esto quiere decir que este método es de índole determinístico, donde dadas las condiciones iniciales (conjunto de posiciones y velocidades), la evolución temporal del sistema, después de un intervalo de tiempo, está en principio completamente determinado.

La resolución de este problema no puede exhibirse mediante métodos analíticos, dado la gran cantidad de constitutentes individuales que componen el sistema (del orden del número de Avogadro: 6,023 $\times$ 10^{23}), dada esta situación, se hace necesario el uso de métodos numéricos y herramientas computacionales, dando al método de DM un papel muy importante en la solución de problemas en los cuales las interacciones sean de ordenes de magnitud como los anteriormente mencionados (Amaya, 2011).

☞ Los elementos principales que conforman el método de dinámica molecular son los siguientes

F1 Los potenciales intermoleculares

F2 Un algoritmo de integración en el tiempo.

✍ A continuación se describirán de manera detallada cada uno de estos elementos.

3.2. El potencial intermolecular

Uno de los elementos que se tienen en cuenta para la simulación en DM es el potencial intermolecular, ya que gracias a este es posible calcular las fuerzas intermoleculares que gobiernan el sistema conformado por partículas de manera exacta, y modelar el movimiento de los constituyentes del sistema de forma más acertada y precisa (Amaya, 2011).

Siendo así, defínanse los potenciales intermoleculares como las funciones que expresan la energía potencial entre pares de partículas; esto quiere decir que la energía potencial intermolecular del sistema sobre una determinada molécula i, está definida como la sumatoria de la energía potencial de dicha partícula con respecto a las restantes que conforman el sistema.

En términos generales, y al igual que con la energía, la fuerza total sobre una determinada partícula i, está definida como la sumatoria de la derivada de la energía potencial o potencial intermolecular con respecto a la posición de dicha partícula i, dicha fuerza se expresa de la siguiente forma

$$\vec{F_i} = -\sum \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \tag{3.2}$$

En esta expresión, $\vec{F_i}$ representa la fuerza total sobre la i-esima partícula $V(r_{ij})$ representa el potencial intermolecular que describe las interacciones del sistema y r_{ij} representa la distancia entre la partícula i y la partícula j.

✍ El potencial intermolecular que se estudiará en este trabajo será *el potencial de Lennard-Jones* o L-J, a continuación en la siguiente sección.

3.2.1. Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard Jones o LJ es un potencial intermolecular muy utilizado en las simulaciones de DM, fue propuesto por Jhon Lennard Jones en 1924 inicialmente para átomos de argón. En este potencial se considera la interacción entre pares de átomos ya sea a grandes o a pequeñas distancias, dichos átomos son considerados como esferas solidas e indeformables. La expresión del potencial LJ es la exhibida en (3.3) y su gráfica se muestra en la figura (3.1)

$$U(r_{ij}) = 4\,\epsilon[(\frac{\sigma}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma}{r_{ij}})^{6}] \tag{3.3}$$

G1 El parámetro ϵ se denomina energía de disociación o energía de enlace, este describe la energía de contacto entre pares de átomos de un determinado material a una distancia de equilibrio (Amaya, 2011).

G2 El parámetro σ es la distancia a la que se pueden acercar un par de moléculas sin que las repulsiones sean muy fuertes, o lo que es lo mismo, es un parámetro que provee información del "tamaño" de una molécula en relación con las que la rodean. Por eso muchas veces se identifica σ con el diámetro molecular.

r_{ij} es la distancia entre la partícula i y la partícula j

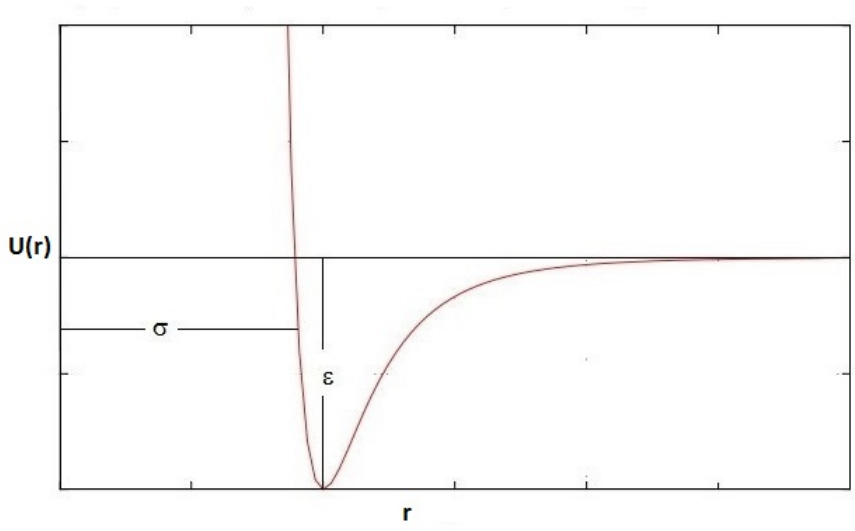

Figura 3.1: Gráfica del potencial de Lennard-Jones

Los dos términos de este potencial tienen el siguiente significado:

H1 El término $\frac{1}{r^{12}}$ domina en las distancias cortas para un modelo de repulsión entre átomos cuando se encuentran muy próximos. Su origen está relacionado con el principio de exclusión de Pauli.

H2 El término $\frac{1}{r^{6}}$ prevalece para las interacciones atractivas entre dos átomos a largas distancias.

ℹ Nótese que $u(r) = 0$ en $r = \sigma$, el parámetro ϵ define la profundidad del potencial en el mínimo de $u(r)$; este valor mínimo ocurre en $r = 2^{\frac{1}{6}}\,\sigma$. Los parámetros ϵ y σ del potencial de L-J los cuales dan una buena aproximación con las propiedades experimentales del argón liquido son $\epsilon = 1{,}65 \times 10^{21}\,J$ y $\sigma = 3{,}4\,A$ (Gould & Tobochnik 2006).

☞ Finalmente la fuerza sobre la i-esima partícula, debido al potencial de L-J está definida de la siguiente forma.

$$\mathbf{F}(r) = \nabla\, u(r) = \frac{24\,\epsilon}{r}[2(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^{6}]\,\hat{\mathbf{r}} \tag{3.4}$$

Donde $\hat{\mathbf{r}}$ hace referencia al vector unitario.

3.3. Algoritmos de integración en el tiempo

Una vez se ha escogido el potencial intermolecular del sistema, este es utilizado para el cálculo de la fuerza intermolecular, que como consecuencia de la segunda ley de Newton

hará que las partículas del sistema se muevan de sus posiciones actuales. Para poder utilizar estos valores de manera útil en el desarrollo temporal del sistema, es necesario hacer uso de métodos numéricos que ubiquen a la partícula en una nueva posición de equilibrio después de un instante de tiempo al que se le conoce como *paso de tiempo* (*timestep*), denotado como Δt. (Amaya 2011).

El algoritmo comúnmente usado tiene la forma

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2 \tag{3.5}$$

$$y_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} (a_{n+1} + a_n) \Delta t^2 \tag{3.6}$$

Para simplificar la notación se ha escrito el algoritmo solamente para una componente del movimiento de la partícula. La nueva posición se usa para realizar el cálculo de la nueva aceleración a_{n+1} la cual es a su vez usada junto con la variable a_n para obtener la nueva velocidad v_{n+1}. El algoritmo representado en el juego de ecuaciones corresponde a una forma del conocido algoritmo de Verlet (véase apéndice A de este trabajo) (Gould & Tobochnik 2006).

3.4. Unidades

En cualquier simulación resulta a menudo conveniente expresar cantidades tales como la temperatura, la densidad, la presión, velocidad y otras en algo denominado **unidades reducidas**. Esto significa que se deben escoger unidades convenientes para la energía ϵ, la longitud σ y la masa m para, posteriormente expresar las otras cantidades en términos de estas unidades básicas.

Los valores de ϵ y σ para el argón están definidos en la tabla 2. Se escoge la unidad de masa para ser la masa de un átomo m. Así por ejemplo, se mide las velocidades en unidades de $(\frac{\epsilon}{m})^{\frac{1}{2}}$ y el tiempo en unidades de $\sigma (\frac{m}{\epsilon})^{\frac{1}{2}}$. Si se toma $m = 6{,}69 \times 10^{-26} Kg$, la masa de un átomo de argón, entonces la unidad de tiempo será $t = 2{,}17 \times 10^{-12} S$. Las unidades de algunas de las cantidades físicas de estudio se exhiben en la tabla 2. Todas las variables en una simulación de DM están expresadas en unidades reducidas, por ejemplo, el tiempo en una simulación de DM viene expresado en unidades de $\sigma (\frac{m}{\epsilon})^{\frac{1}{2}}$. Como ejemplo, supóngase que se pone en marcha (lo que se conoce como compilar y correr) un programa de DM para 2000 pasos de tiempo con un paso de tiempo de $\Delta t = 0{,}01$. El tiempo que tardaría la marcha del programa estaría definido por $2000 \times 0{,}01 = 20$ en unidades reducidas de $t = 4{,}34 \times 10^{-11} S$ para el argón. El tiempo total de un simulación en DM se encuentra en el rango de $10\, S - 10^4\, S$ en unidades reducidas, que corresponde a una duración aproximada de $10^{-11}\, 10^{-9}\, S$ (Gould & Tobochnik 2006).

Cantidad	Unidad	Valor para el argón
Longitud	σ	$3{,}4 \times 10^{-10}\, m$
Energía	ϵ	$1{,}65 \times 10^{-21}\, J$
Masa	m	$6{,}69 \times 10^{-26}\, Kg$
Tiempo	$\sigma\,(\frac{\sigma}{\epsilon})^{\frac{1}{2}}$	$2{,}17 \times 10^{-12}\, S$
Velocidad	$(\frac{\epsilon}{m})^{\frac{1}{2}}$	$1{,}57 \times 10^{2}\, \frac{m}{S}$
Fuerza	$\frac{\epsilon}{\sigma}$	$4{,}85 \times 10^{-12}\, N$
Presión	$\frac{\epsilon}{\sigma^2}$	$1{,}43 \times 10^{-2}\, N \cdot m^{-1}$
Temperatura	$\frac{\epsilon}{k}$	$120\, K$

Cuadro 3.1: Tabla de unidades reducidas usadas en una simulación de dinámica molecular de partículas interactuando vía el potencial de Lennard-Jones. la cantidad k representa la constante de Boltzmann, la cual tiene un valor de $1{,}38 \times 10^{-23}\, \frac{J}{K}$. La unidad de presión se presenta para un sistema bidimensional. (Gould & Tobochnik 2006).

Resumen y comentarios

Este capítulo constituye el cierre de lo que se denomina *el marco teórico* de este trabajo, en este se ha hecho un recorrido abarcando la simulación por DM y los elementos que constituyen dicha simulación y que serán de aplicación en este trabajo. Ya se está preparado para la aplicación de los conceptos que se han estudiado en estos tres capítulos.

A continuación, se pasará a la parte de análisis y resultados de la simulación realizada por el autor de este trabajo.

Capítulo 4

Análisis y resultados

4.1. Implementación de la simulación

Se llevó a cabo el diseño de dos simulaciones usando el método de DM. En la primera se modeló un gas ideal *(Gasideal.cpp)* y en la segunda un gas real o bajo interacciones moleculares, en esta se ha escogido un potencial intermolecular: el potencial de Lennard Jones *(LJ.CPP)*. Estas simulaciones fueron realizadas en el lenguaje de programación C++ (véase sus respectivos códigos en el anexo B) haciendo uso de la librerías "vector"[1] y "Random"[2] realizadas por el grupo de simulación de sistemas físicos de la Universidad Nacional de Colombia (U.N).

Para comenzar en las dos simulaciones, se declaran las siguientes variables de entrada:

✏ El paso de tiempo o timeStep, simbolizado como "Deltat"

✏ La aceleración de la gravedad (g) y la temperatura del gas (T). Para las dos simulaciones, el valor de $g = 0$

✏ se definen las dimensiones del recipiente mediantes las variables Lx y Ly.

✏ y por último se define el número de partículas del sistema por trabajar, mediante las variables N = Nx*Ny.

Algunas rutinas principales en la implementación de la simulación son las siguientes:

➢ Inicialmente, se crea la clase para las partículas *(class cparticle)*, con las siguientes propiedades: masa (m), radio (R), un vector de posición (vector 3D r), la velocidad (V), la fuerza (F) y propiedades rotacionales como la posición angular (Theta), la velocidad angular (omega), el momento de torsión o torque (tau) y el momento de inercia (I).

➢ En la subrutina *void Inicie(double x0,double y0,double Vx0,double Vy0,double theta0,double omega0,double m0,double R0);* se asignan a las partículas de propiedades como la posición inicial en x (x0), las posición inicial en y (y0), la velocidad inicial en x (Vx0),

[1]Con esta librería se pueden efectuar operaciones vectoriales como la suma, la resta, el producto (punto o escalar y vectorial o cruz), así como calcular la norma de un vector.

[2]Esta librería sirve para la generación de números aleatorios.

la velocidad inicial en y (Vy0), la posición angular inicial (theta0), la velocidad angular inicial (omega0), la masa inicial (m0) y el radio inicial (r0). Estas variables están incluidas en una función "public", esto significa que el usuario puede manipular los valores de estas variables.

➢ Luego, se crea la clase colisionador *(class Colisionador)* en la que se define las interacciones moleculares entre y paredes del recipiente.

➢ En la subrutina *void Colisionador::CalculeFuerzas(Cuerpo *Grano,double dt)* se calculan las fuerzas de interacción que actúan entre las partículas del sistema.

✔ Para la simulación de gas ideal, no se cargan las fuerzas, ya que para este tipo de gases no se tienen en cuenta las fuerzas de interacción entre las partículas del sistema, esto lo hace la línea

```
void Colisionador::CalculeFuerzas(Cuerpo *Grano,double dt){
  int i,j;
  for(i=0;i<N+4;i++)
      {Grano[i].F.cargue(0,0,0); Grano[i].tau=0;}
  for(i=0;i<N;i++)
    for(j=i+1;j<N+4;j++)
      Choque(Grano[i],Grano[j],dcontacto[i][j],hold[i][j],dt);
```

✔ En la simulación del gas bajo interacciones moleculares, se declara la fuerza debido al potencial de Lennard Jones, esto se hace con la subrutina

```
void Colisionador::CalculeFuerzas(Cuerpo *Grano,double dt){
  vector3D Rij, Normal;
  double normRij;
  int i,j;
  for(i=0;i<N+4;i++) {Grano[i].F.cargue(0,0,0); Grano[i].tau=0;}
  for(i=0;i<N-1;i++){
    for(j=i+1;j<N;j++){
      Rij = Grano[i].r - Grano[j].r;
      normRij = norma(Rij);
      Normal = Rij/normRij;
      Grano[i].F+=(24*Normal/normRij)*(2/pow(normRij,13)-1/pow(normRij,7));
      Grano[j].F-=Grano[i].F;
```

➢ Por último, en la subrutina *void InicieAnimacion(void)* se genera la animación, en el cual se observa el movimiento de todas las partículas en un instante de tiempo. Dicha animación se hace con ayuda del software gráfico de *GNPLOT*.

4.2. Resultados

4.2.1. Resultados de la simulación: gas ideal

Se implementó el programa *GasIdeal.cpp* que simula el movimiento aleatorio de un sistema de partículas de un gas de Argón en dos dimensiones. El programa produce dos archivos, en uno crea las velocidades del sistema de partícula durante 60 pasos de tiempo, (vmean.txt) y en el otro las distribuciones de velocidades mediante histogramas (histograma.txt).

El sistema de trabajo consta de 36 partículas, posee una temperatura absoluta de 120 K y se encuentra confinado en una caja de dimensiones $100 \times 100\,(unidades\,de\,longitud)^2$. Se hace uso de las unidades reducidas para el argón, todas las partículas poseen una masa de 1 unidad de masa (que para el argón equivale a $6{,}69 \times 10^{-26}\,kg$) y un diámetro σ de 1 unidad de longitud (que equivale a $3{,}4 \times 10^{-10}\,kg$). Además del número de partículas y las dimensiones del recipiente, se declara otra variable de entrada: la constante de Boltzman Bm. Teniendo esta variable, se calcula la presión en el sistema (P) usando la ecuación de estado del gas ideal y también la velocidad más probable (*VEL0*). A continuación se exhibirá un diagrama P-T y P-V.

Diagrama P-T

Se realizó un diagrama de presión (P) VS temperatura (T) dejando como constante las dimensiones del recipiente (100×100), se tomaron los valores de la temperatura desde 100 K hasta 600 K (véase cuadro 4.1), obteniéndose la siguiente grafica

Temperatura	**Presión**
$100\,K$	$3{,}47413 \times 10^{-22}$
$150\,K$	$5{,}2119 \times 10^{-22}$
$200\,K$	$6{,}94825 \times 10^{-22}$
$250\,K$	$8{,}6853 \times 10^{-22}$
$300\,K$	$10{,}4224 \times 10^{-21}$
$350\,K$	$12{,}1594 \times 10^{-21}$
$400\,K$	$13{,}8965 \times 10^{-21}$
$450\,K$	$15{,}6336 \times 10^{-21}$
$500\,K$	$17{,}3706 \times 10^{-21}$
$550\,K$	$19{,}1077 \times 10^{-21}$
$600\,K$	$20{,}8448 \times 10^{-21}$

Cuadro 4.1: Diagrama P-T a volumen constante, para un sistema con 36 partículas.

En este grafica se puede observar como la presión crece linealmente con la temperatura, esto tiene la siguiente explicación: La ecuación de estado para el gas ideal(como se dedujo en el capítulo 1 relaciona a la presión (P) con la temperatura (T) de la siguiente forma

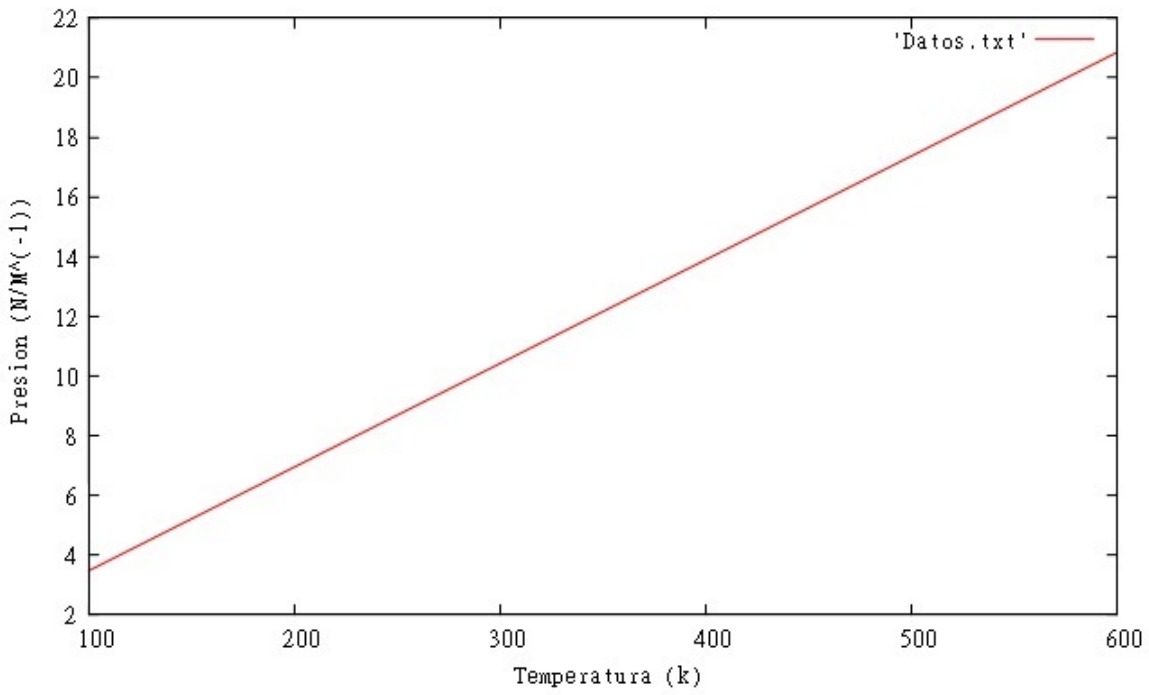

Figura 4.1: Diagrama P-T a volumen constante, para un sistema con 36 partículas.

$$P = \frac{N\,k\,T}{V}$$

Si se toma $\frac{N\,k}{V}$ como constantes, se observa la proporcionalidad (crecimiento lineal) de P con T, se podría decir entonces que $\frac{N\,k}{V}$ es la pendiente de la recta mostrada en la gráfica P-T.

Diagrama P-V

Se realizó un diagrama de presión (P) VS volumen (V)[3] dejando como constante la temperatura del sistema ($120\,K$), se tomaron los valores de las dimensiones del recipiente, partiendo desde $Lx \times Ly = 10 \times 10 = 100$ hasta $100 \times 100 = 10000$ (ver cuadro 4.2), obténiendose la siguiente gráfica

Área	**Presión**
$100\,m^2$	$4{,}16895 \times 10^{-20}$
$400\,m^2$	$1{,}04224 \times 10^{-20}$
$900\,m^2$	$0{,}463217 \times 10^{-20}$
$1600\,m^2$	$0{,}260559 \times 10^{-20}$
$2500\,m^2$	$0{,}166758 \times 10^{-20}$
$3600\,m^2$	$0{,}115804 \times 10^{-20}$
$4900\,m^2$	$0{,}0850806 \times 10^{-20}$
$6400\,m^2$	$0{,}0651399 \times 10^{-20}$
$8100\,m^2$	$0{,}0514685 \times 10^{-20}$
$10000\,m^2$	$0{,}0416895 \times 10^{-20}$

Cuadro 4.2: Diagrama P-V a temperatura constante ($120\,K$) constante, para un sistema con 36 partículas.

En esta gráfica se puede observar cómo la presión decrece a medida que crecen las dimensiones del recipiente, esto tiene la siguiente explicación: la ecuación de estado para el gas ideal relaciona la presión con las dimensiones del recipiente (teóricamente el volumen) de la siguiente forma

$$P = \frac{N\,k\,T}{V}$$

Si se toma $N\,K\,T = \beta$ como constante, se observa

$$P = \frac{\beta}{V}$$

.

la proporcionalidad inversa de P con V.

[3]En este caso, como el sistema de trabajo se considera en dos dimensiones, entonces se toma no el volumen, sino el área del recipiente

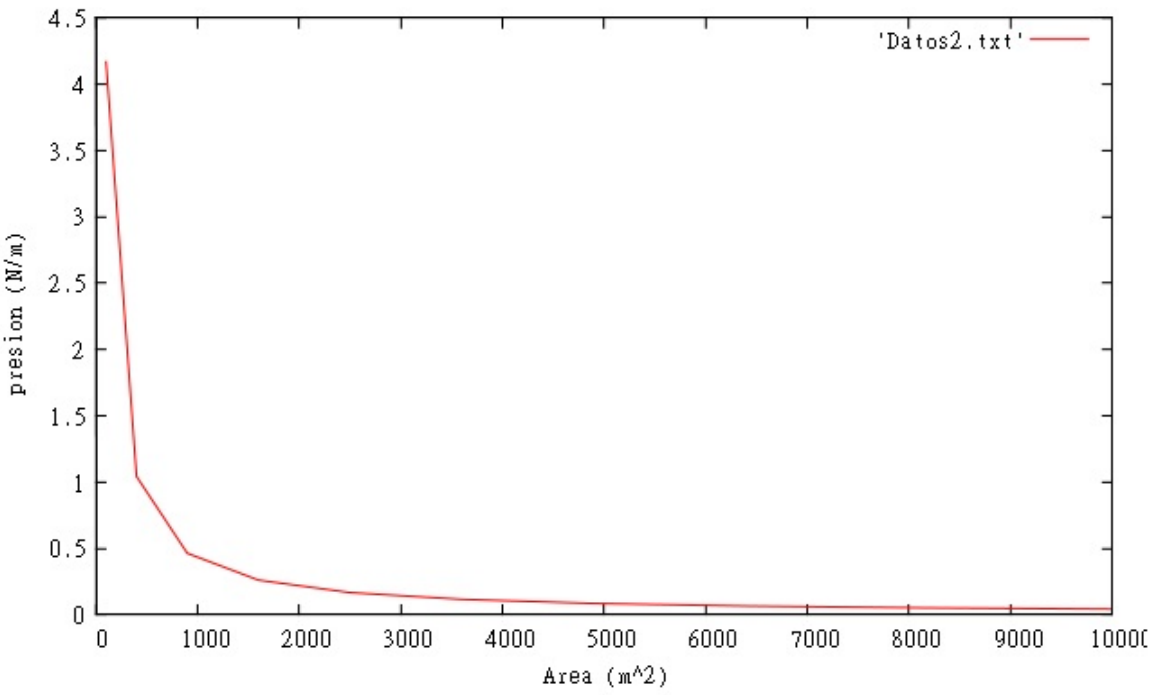

Figura 4.2: Diagrama P-V a temperatura constante ($120\,K$) constante, para un sistema con 36 partículas.

4.2.2. Resultados de la simulación: gas real

Se implementó el programa (*LJ.CPP*) que a diferencia del anterior, simula el movimiento aleatorio de un sistema de partículas bajo interacciones moleculares en un gas de argón. Al ser compilado, este programa produce dos archivos en extensión .txt". En uno arroja los valores de las velocidades, la presión y la corrección de la ecuación de estado del gas ideal, al que se le denomina *virial*, el cual es el producto de las respectivas fuerzas entre partículas y las posiciones de las mismas, esto lo produce en un archivo llamado (datos.txt"), todo esto se hace en 60 pasos de tiempo. En el otro archivo se produce la distribución de velocidades mediante histogramas.

El sistema de trabajo consta de un total de 36 partículas y se encuentra confinado en un recipiente cuyas dimensiones son 100×100 (unidades de longitud cuadradas). Se hace uso de las unidades reducidas para el argón, todas las partículas tienen 1 unidad de masa (que para el argón equivale a $6,69 \times 10^{-26}\,Kg$) y un diámetro σ de 1 unidad de longitud (que equivale a $3,4 \times 10^{-10}\,m$ en unidades reducidas para el argón). La presión se calcula como el promedio de los choques (fuerzas) de las partículas sobre las paredes del recipiente. La fuerza de una partícula sobre una pared es $\dfrac{2\,m\,v}{\Delta t}$.

Diagrama P-T

Se realizó un diagrama de presión P vs T dejando constantes las dimensiones del recipiente (100×100), se tomaron los valores de la temperatura desde $100\,K$ hasta $600\,K$ (véase cuadro 4.3) obteniéndose la siguiente gráfica

Temperatura	Presión
100 K	0,00450
150 K	0,00325
200 K	0,005625
250 K	0,00750
300 K	0,00850
350 K	0,01
400 K	0,011
450 K	0,01375
500 K	0,01475
550 K	0,017
600 K	0,01875

Cuadro 4.3: Diagrama P-T a volumen constante, para un sistema con 36 partículas.

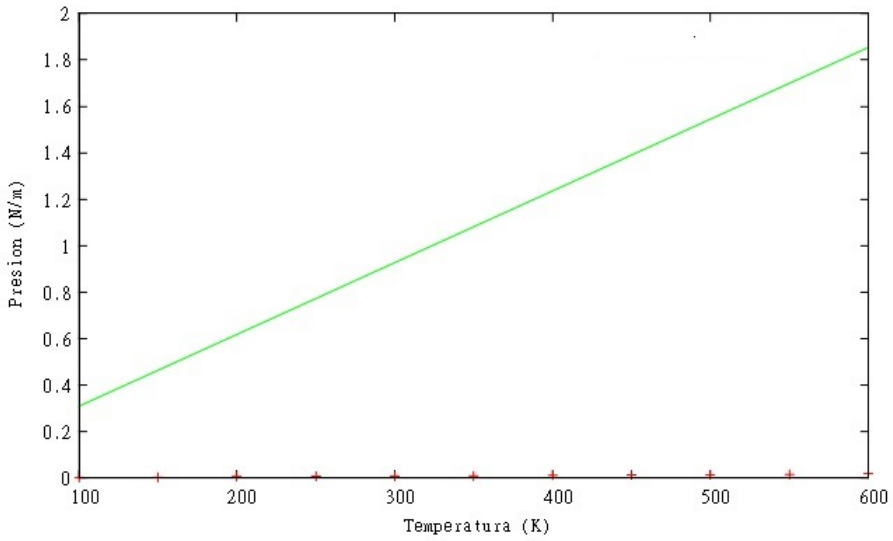

Figura 4.3: Diagrama P-T a volumen constante, para un sistema con 36 partículas.

En esta gráfica se puede observar la proporcionalidad directa que existe entre la temperatura y la presión en un gas real, esta grafica tiene la siguiente explicación.

Como se dedujo en el capítulo 1, la ecuación de estado del gas real en forma virial, tomando hasta el segundo coeficiente, tiene la forma

$$P = \frac{n\,R\,T}{V} + \frac{n^2(R\,T\,b - a)}{V^2}$$

Si se toman $\frac{n\,R}{V}$, b y a como constantes, la expresión toma la forma de una ecuación de primer grado ($y = m\,x + \phi$), donde en este caso $\frac{n\,R}{V}$ sería la pendiente de una recta y el segundo término sería el y intercepto.

4.2.3. Distribución de velocidades

En esta sección, se hará una comparación de las distribuciones de velocidades en la simulación de gas ideal y en la del gas bajo interacciones moleculares, en cada simulación se han tomado cinco temperaturas diferentes, siendo 100 K la más baja y 900 K la más alta. Se hará una comparación en la cual se observará como se distribuyen las velocidades del sistema de partículas a medida que se eleva la temperatura del gas.

En los histogramas producidos, el eje de las abscisas (eje x) representa las velocidades de las partículas y el eje de las ordenadas (eje x) representa la población o número total de partículas.

Distribución de velocidades a 100 K

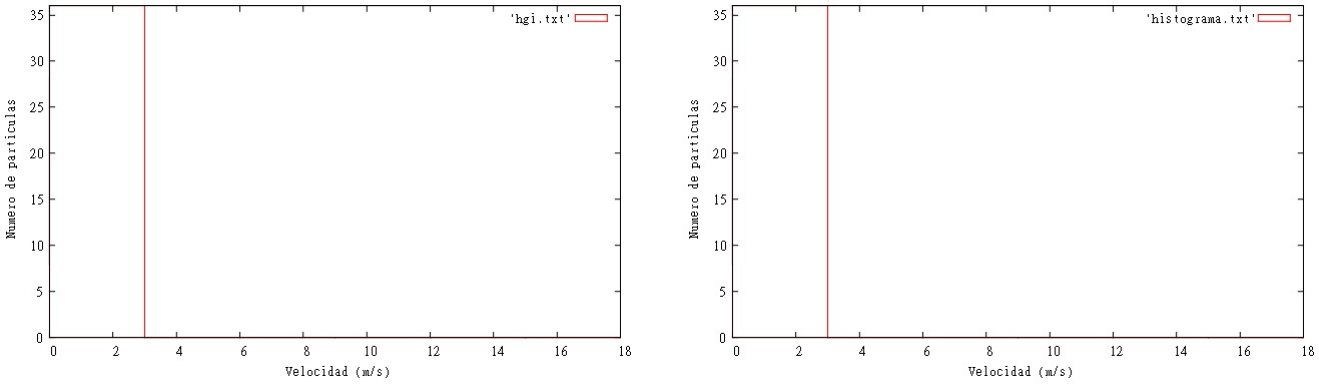

Figura 4.4: Distribución de velocidades en un sistema de 36 partículas a 100 K. Izquierda: gas ideal, derecha: gas bajo interacciones moleculares

Explicación: A una temperatura de 100 K se puede observar en los histogramas que el 100 % de las población de partículas (36 partículas) poseen velocidades comprendidas de $0 < V < 2{,}5$, siendo V la velocidad. Acá se puede inferir que a 100 K o a temperaturas más bajas la distribución de velocidades en un gas ideal tiene la misma forma que la de un gas bajo interacciones moleculares.

Distribución de velocidades a 300 K

Explicación: En la simulación de gas ideal el 89 % de la población de las partículas (que corresponde a 32) tienen una velocidad V de $0 < V < 2{,}5$ y el 11 % (que corresponde a 4), una velocidad V de $2{,}6 < V < 6$.

En el gas bajo interacciones moleculares, aproximadamente el 83 % (que corresponde a 30 partículas) tienen una velocidad V de $0 < V < 2{,}5$ y el 17 % (que corresponde a 5 partículas), una velocidad de $2{,}6 < V < 6$.

Con lo arrojado por los histogramas, se puede inferir que la distribución de velocidades a 300 K se comporta de manera similar.

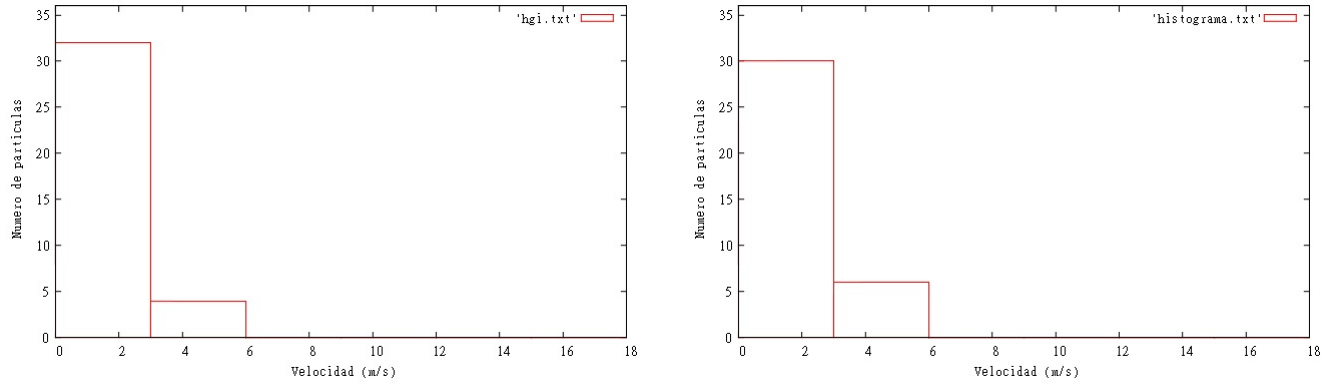

Figura 4.5: Distribución de velocidades en un sistema de 36 partículas a 300 K. Izquierda: gas ideal, derecha: gas bajo interacciones moleculares

Distribución de velocidades a 500 K

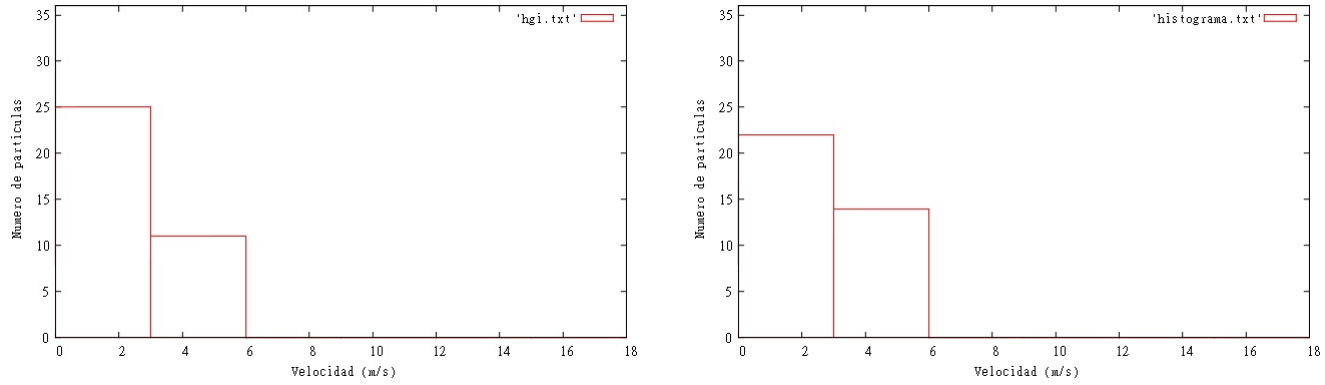

Figura 4.6: Distribución de velocidades en un sistema de 36 partículas a 500 K. Izquierda: gas ideal, derecha: gas bajo interacciones moleculares

Explicación: En la simulación de gas ideal el 69 % de la población de las partículas (que corresponde a 25) tienen una velocidad V de $0 < V < 2{,}5$ y el 31 % (que corresponde a 10), una velocidad V de $2{,}6 < V < 6$.

En el gas bajo interacciones moleculares, aproximadamente el 61 % (que corresponde a 22 partículas) tienen una velocidad V de $0 < V < 2{,}5$ y el 39 % (que corresponde a 5 partículas), una velocidad de $2{,}6 < V < 6$.

Acá ya se podría comenzar a inferir que a medida que la temperatura del gas sube, las población de las partículas que tienen una velocidad V de $0 < V < 2{,}5$ comienza a disminuir y en contraste, la población que tiene una velocidad V entre $2{,}6 < V < 6$ aumenta, en pocas palabras, la velocidad del grupo de partículas comienza a crecer.

Distribución de velocidades a 700 K

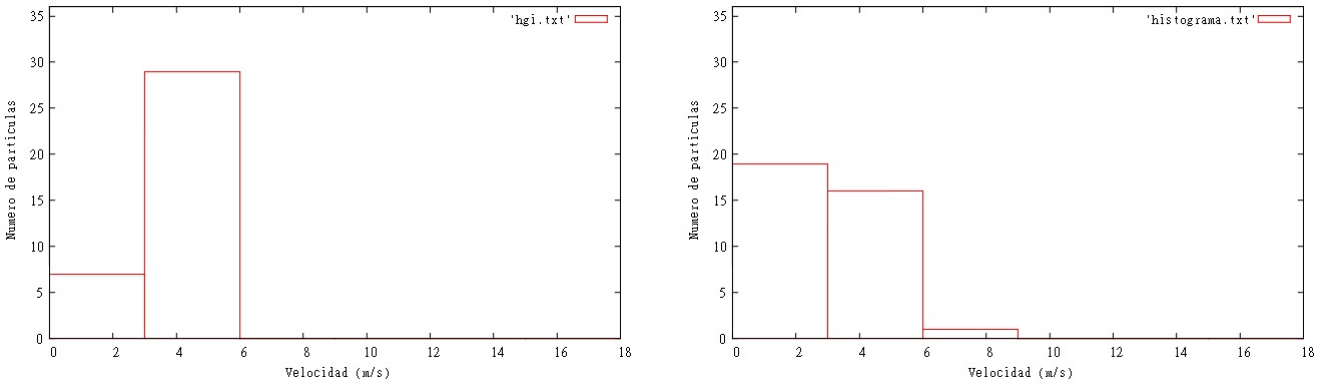

Figura 4.7: Distribución de velocidades en un sistema de 36 partículas a 700 K. Izquierda: gas ideal, derecha: gas bajo interacciones moleculares

Explicación: En la simulación de gas ideal el 19 % de la población de las partículas (que corresponde a 7) tienen una velocidad V de $0 < V < 2{,}5$ y el 31 % (que corresponde a 10), una velocidad V de $2{,}6 < V < 6$.

En el gas bajo interacciones moleculares, la distribución cambia, en el histograma se observa el nacimiento de un tercer grupo de partículas. En este histograma aproximadamente el 53 % (que corresponde a 19 partículas) tienen una velocidad V de $0 < V < 2{,}5$ y el 45 % (que corresponde a 16 partículas), una velocidad de $2{,}6 < V < 6$ y el tercer grupo, que corresponde al 2 % (1 partícula) poseen una velocidad V de $6{,}1 < V < 8{,}5$.

Para esta temperatura, se ve además de la diferente distribución de velocidades en los gases, que la velocidad del sistema de partículas en el gas bajo interacciones moleculares es mayor que la del gas ideal.

Distribución de velocidades a 900 K

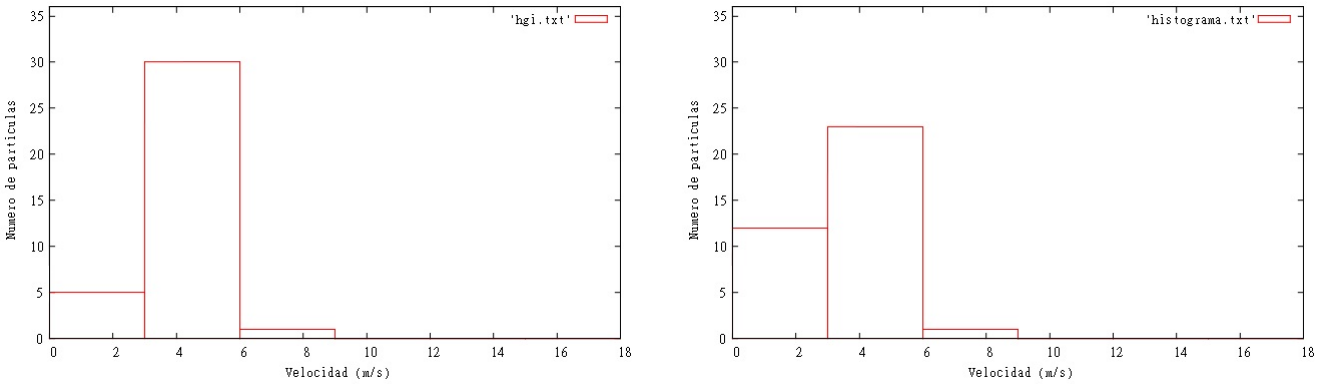

Figura 4.8: Distribución de velocidades en un sistema de 36 partículas a 900 K. Izquierda: gas ideal, derecha: gas bajo interacciones moleculares

Explicación: En la simulación de gas ideal el 14 % de la población de las partículas (que corresponde a 5) tienen una velocidad V de $0 < V < 2{,}5$ y el 84 % (que corresponde a 30), una velocidad V de $2{,}6 < V < 6$, a esta temperatura nace un tercer grupo de partículas con velocidad V de $6{,}1 < V < 8{,}5$ que corresponde al 2 % (1 partícula).

En el gas bajo interacciones moleculares, aproximadamente el 34 % (que corresponde a 12 partículas) tienen una velocidad V de $0 < V < 2{,}5$ y el 64 % (que corresponde a 23 partículas), una velocidad de $2{,}6 < V < 6$ y el tercer grupo, con una velocidad, que corresponde al 2 % (1 partícula) poseen una velocidad V de $6{,}1 < V < 8{,}5$.

Para esta temperatura, se observa que las distribuciones de velocidades para ambos gases son similares, se comienza a ver una distribución de Maxwell-Boltzman.

Conclusiones

Después de haber hecho un amplio recorrido por la teoría de este trabajo, la cual es soportada en los tres primeros capítulos y de observar los resultados arrojados por las dos simulaciones realizadas, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

✍ Se diseñó un programa de cómputo que simula la interacción molecular en dos dimensiones de partículas que interactúan bajo el potencial de Lennard-Jones, mostrando específicamente el comportamiento de la distribución de velocidades que permite contrastarse con la del gas ideal.

✍ El programa calcula la presión asumiendo choques completamente elásticos con las paredes del recipiente arrojando resultados estables acorde a lo esperado.

✍ El programa utilizó como integrador de movimiento el método de velocidad de Verlet optimizado, pero es posible utilizar otros más sencillos o más complejos dependiendo de los objetivos que se quieran alcanzar.

✍ Con el programa diseñado y la metodología expuesta en este trabajo, para realizar las gráficas de presión contra temperatura y de los histogramas, pueden ser utilizadas para la enseñanza de la física estadística en los temas de gases reales. Se sugiere que en la medida que se tengan ordenadores más potentes se trabaje con un mayor número de partículas que permitan obtener histogramas más finos.

Bibliografía

[1] Allen, M., Tildesley, D. (1987). Computer simulation of liquid. *Clarendon Press, Oxford*

[2] Alonso, M., Finn, E. (1995). Física Vol III: Fundamentos cuánticos y estadísticos. *Addison-Wesley Iberoamérica.*

[3] Amaya R, Sebastián. (2011). Modelación y simulación de propiedades mecánicas de multicapas de Cr/CrN: Tesis presentada como requisito parcial para optar por el título de magister en física. *Universidad Nacional de Colombia*

[4] Campos, D. (2004). Elementos de mecánica estadística. *Universidad Nacional de Colombia.*

[5] Casares A, Nidia Del Carmen (2011). La dinámica molecular y la termodinámica estadística: una propuesta pedagógica para abordar los conceptos básicos de la termodinámica en cursos de media vocacional. Tesis de maestría, *Universidad Nacional de Colombia.*

[6] Frenkel, D., Smit, B. (2002). Understanding molecular simulation from algorithms to applications. *Amsterdam: Academic Press.*

[7] García Colín, L. (2002). temas selectos de física estadística 1. *El Colegio Nacional, Mexico DF.*

[8] Gould, H., Tobochnik, J. (2007). An Introduction to computer simulation methods: Applications to physical systems, third edition. *Pearson addison-Wesley.*

[9] Gould, H., Tobochnik, J. (2010). Statistical and thermal physics: with computer applications, third edition. *Pearson addison-Wesley.*

[10] Landau, L., Lifshitz, E. (1950). Cusrso de física teórica: Vol V, fisíca estadística. *Reverté S.A.*

[11] Levich, B. G. (1985). Curso de física teórica: Vol II, fisíca estadística. *Reverté S.A.*

[12] Muller, I. (2006). A history of thermodynamics. *Springer.*

[13] Raffi-Tabbar, H., Mansoori, G. (2003). Interatomic potential models for microstructures. *In ensiclopedia of Nanoscience and Nanotecnology (pp. 1-17). Chicago: H.S.Nalwa.*

[14] Reif, F. (1965). Fundamentos de física estadística y térmica. *McGraw Hill Book Company.*

[15] Salinger, G. L., Sears, F. W. (1978). Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadítica. *Reverté S.A.*