



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Fisico-Matemáticas

Anomalía en la Densidad de un Fluido con Partículas
Interactuando con un Potencial Continuo de Coraza Suave

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Rodrigo Cuautle Armas.

asesorado por

Dr. José Eladio Flores Mena

Puebla Pue.
Diciembre del 2015



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Fisico-Matemáticas

Anomalía en la Densidad de un Fluido con Partículas
Interactuando con un Potencial Continuo de Coraza Suave

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Rodrigo Cuautle Armas.

asesorado por

Dr. José Eladio Flores Mena

Puebla Pue.
Diciembre del 2015

Título: Anomalía en la Densidad de un Fluido con Partículas Interactuando con un Potencial Continuo de Coraza Suave
Estudiante: RODRIGO CUAUTLE ARMAS.

COMITÉ

Dra. Honorina Ruiz Estrada.
Presidente

Dr. Benito Flores Desirena.
Secretario

Dr. Juan Nieto Frausto.
Vocal

Dra. Olga Leticia Fuchs Gómez
Vocal

Dr. José Eladio Flores Mena
Asesor

Índice general

Resumen	IV
Introducción	VII
1. Antecedentes del Agua	1
1.1. Importancia	1
1.2. Anomalías	4
1.3. Enlaces Moleculares	5
1.4. Métodos de Estudio	16
1.5. Formalismo de Ecuaciones Integrales.	19
1.5.1. Funciones de correlación.	19
1.5.2. La Ecuación de Ornstein-Zernike.	22
1.5.3. Aproximaciones HNC, PY y MSA.	22
2. Formulación del Problema	25
2.1. El Modelo del Sistema	25
2.1.1. Análisis del Potencial Gaussiano	26
2.1.2. Análisis del Potencial de Lennard-Jones	26
2.1.3. Análisis del Potencial Doble	27
2.2. Ecuaciones Integrales	28
2.2.1. Aproximación Rogers-Young (RY)	30
2.2.2. Aproximación Percus-Yevick (PY)	33
2.2.3. Aproximación Cadena Hipertejida (HNC)	33
2.3. Adaptación del Programa en Force	33
2.4. Relación Termodinámica entre Isobaras e Isocoras	34
3. Anomalía en la Densidad	39
3.1. Resultados de la Aproximación Roger-Young	39
3.2. Resultados de la Aproximación Percus-Yevick	40
3.3. Resultados de la Aproximación HNC	40
Conclusiones	43
Apendice A	44
Apendice B	45
Bibliografía	50

Resumen

En este trabajo estudiamos, desde el punto de vista de la teoría clásica de fluidos, el fenómeno conocido como la anomalía en la densidad de un sistema constituido por partículas que interactúan por medio de un potencial continuo de coraza suave. El potencial continuo coraza suave está constituido por dos contribuciones, una de la forma Lennard-Jones y otra de forma Gaussiana. La contribución de Lennard-Jones toma en cuenta la repulsión a corto alcance debido a la repulsión de Pauli y la interacción debido a dipolos inducidos, mientras que, la contribución Gaussiana toma en cuenta en promedio la interacción de corto alcance de tipo orientacional [10].

El agua (H_2O) se percibe como normal, ya que es transparente, inodora, insípida y ubicua. Es el compuesto más simple de los dos elementos reactivos más comunes, que consiste en sólo dos átomos de hidrógeno unidos a un solo átomo de oxígeno. De hecho, pocas moléculas son más pequeñas o más ligeras. El agua líquida, sin embargo, es la sustancia más extraordinaria [2].

Un fenómeno bien conocido que presenta el agua es su comportamiento anómalo, en la densidad del agua cuando se disminuya la temperatura, alrededor de los cuatro grados centígrados. El estudio de dicho fenómeno se realiza en la actualidad empleando métodos experimentales y de dinámica molecular. En el presente trabajo de tesis presentamos el estudio del fenómeno conocido como anomalía en la densidad de un fluido constituido por partículas que interactúan por medio de un potencial isotrópico de coraza suave. Este sistema de partículas presenta el comportamiento que está presente en el agua cuando se enfria de la fase líquida a la fase sólida [2].

Para el estudio de el sistema mencionado nos basamos en la teoría de ecuaciones integrales, que se basa en resolver la ecuación Orstein-Zernike que es posible resolver con ayuda de una aproximación entre las funciones de correlación, llamadas cerraduras. La ecuación Orstein-Zernike la resolvemos numéricamente, para lo cual nos basamos en un programa en fortran el cual adaptamos para implementar las aproximaciones Roger-Young (RY), Percus-Yevick (PY) y Cadena Hipertejida (HNC) [13].

En la aproximación Roger Young, que es una interpolación entre las aproximaciones de Percus Yevick y Cadena Hipertejida, se emplea un parámetro de ajuste el cual se elige de modo que la inconsistencia termodinámica en el cálculo de la compresibilidad se elimina, la inconsistencia consiste en que cuando se calcula la compresibilidad por medio de la expresión del virial y por la expresión de fluctuaciones se obtienen valores diferente.

Con el calculo de las funciones de distribución obtenemos la termodinámica del sistema, en particular presentamos el diagrama de estados termodinámico presión vs temperatura. En dicho diagrama de estados termodinámico calculamos la curva Temperatura de Máxima Densidad (TMD), que es la evidencia de que esta presente la anomalía en la densidad. Para el calculo de la curva TMD hemos construido un programa en Mathematica para obtener la curva. El diagrama de estados termodinámico lo hemos calculado en tres aproximaciones RY, PY y HNC. Se encuentra que solo la curva TMD se presenta en las aproximaciones RY y PY, en la HNC no aparece lo cual atribuimos a que ésta aproximación toma la información de la interacción de las partículas a distancias grandes.

Introducción

El estudio de los líquidos es uno de los tópicos de gran relevancia y actualidad en la física estadística. La complejidad de los fenómenos relacionados con estos fluidos y la innumerable variedad de tecnologías y aplicaciones basadas en estos, hacen de la teoría de líquidos un campo de la física sumamente atractivo y que presenta un enorme número de interrogantes para la ciencia básica. Se considera que los líquidos se encuentran en un estado intermedio entre los estados de gas ideal y sólido cristalino, que son los dos límites de agregación de la materia. Las fuerzas de cohesión que se dan en los líquidos producen en los mismos la adopción de un volumen propio que varía con la forma del recipiente que los contiene y que no se ve influenciado de modo notable, por las modificaciones de los valores de presión y temperatura, como sucede con los gases [3].

Para el estudio de los líquidos neutros se han desarrollado diversas técnicas, desde las que son aplicables a gases imperfectos hasta las técnicas aplicables a sólidos como la teoría estructura para líquidos. Una de las teorías más aceptada para el estudio del estado líquido es conocida como la teoría de ecuaciones integrales que se basa en la ecuación de Ornstein-Zernike [4], esta última la empleamos en el desarrollo de esta tesis.

En la naturaleza existen dos tipos de líquidos, los líquidos monoatómicos que están conformados por un solo tipo de átomo y los líquidos moleculares que están constituidos por más de dos tipos de átomos. El agua es un líquido molecular que está constituido por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. El agua es la sustancia más importante para la vida: refresca, transporta, estabiliza, reacciona, lubrica, diluye y mucho más. A pesar de esto, muchas de sus características aún no son bien entendidas. Mientras que la mayoría de los líquidos se contraen cuando se enfrían, el agua se expande abajo de $T = 4^{\circ}C$ a presión ambiente. Esto es conocido como una anomalía en la densidad del agua. El comportamiento anómalo del agua fue observado hace 300 años la observación está confirmada por una serie de experimentos. Además de las anomalías de la densidad el agua exhibe entre $0,1MPa$ y $190MPa$ un aumento muy grande de la compresibilidad y a presión atmosférica un aumento en la capacidad calorífica al enfriarse. El agua, sin embargo, no es un caso aislado. Experimentos para Te, Ga, Bi, S, y $Ge_{15}Te_{85}$, y simulaciones para silica, silicio y BeF_2 , muestran anomalías en la densidad [1].

Además de las anomalías citadas arriba la literatura describen 63 anomalías para el agua [1]. No solo la termodinámica del agua es anómala, también lo es su dinámica. Experimentos para el agua muestran que la constante de difusión, D , aumenta bajo compresión para bajas temperaturas, T , hasta un máximo $D_{max}(T)$ en $P = P_{D_{max}}(T)$. El comportamiento de los líquidos normales, donde D decrece bajo compresión, es reestablecido en el agua solo para altas presiones, por ejemplo para $P > P_{D_{max}} \approx 1,1kbara10^{\circ}C$ [2].

Es razonable pensar que la estructura y anomalías están profundamente relacionadas. Establecer una conexión entre estructura y termodinámica y el comportamiento dinámico del

agua es un paso fundamental en el sentido de entender la fuente de estas anomalías. A esta altura, una cuestión surge: cómo podemos definir (medir) estructura en líquidos. Además, de los métodos experimentales para avanzar en el entendimiento de estos comportamientos anómalos las técnicas de simulaciones por computadoras es una alternativa más viable. Varios modelos de simulación para el agua han sido propuestos, con tres, cuatro o cinco cargas parciales localizadas, algunas teniendo interacciones del tipo Lennard-Jones entre los centros de los oxígenos estas aproximaciones reproducen muy bien las anomalías presentes en el agua. No obstante, estos modelos son complicados, lo que hace difícil entender la física que hay tras de las anomalías. En este sentido, los modelos isotrópicos son una alternativa para entender la física de las anomalías del estado líquido. Por otro lado, el uso de un potencial efectivo es particularmente conveniente el extender nuestro estudio a fluidos más complejos.

Las simulaciones numéricas para el modelo Simple Puntual Charge/ Extended (SPC/E) del agua recobran los resultados experimentales y, algunos de estos, muestran que el comportamiento anómalo de D se extiende a la región metaestable del agua donde esta es líquida bajo presiones negativas. Las presiones negativas son complicadas para ser obtenidas experimentalmente. En esta región la difusión, D , decrece para presiones decrecientes hasta un valor mínimo, $D_{min}(T)$, en alguna presión $P_{D_{min}}(T)$, y el comportamiento normal, con D aumentando para presiones decrecientes, es reestablecido, solo para $P < P_{D_{min}}(T)$. El modelo más exitoso en la actualidad en las simulaciones es conocido como Potencial Intermolecular transferible (TIP, Transferable Intermolecular Potential), debido que es el que más reproduce las propiedades termodinámica y dinámicas del agua [2].

Por qué desarrollar modelos esféricamente simétricos?, esto se puede hacer debido a que el agua es un fluido complejo, es decir, un fluido en el cual la dinámica y termodinámica no están asociadas a una escala molecular, sino a una escala de agregación mesoscópica, es decir, la escala de longitud en la que se puede discutir razonablemente las propiedades de un material o fenómeno, sin tener que discutir el comportamiento de los átomos individuales. Por qué el agua puede ser considerada un fluido complejo? Las anomalías termodinámicas y dinámicas del agua están relacionada al hecho de que el agua forma enlaces de hidrógeno. Estos enlaces ocurren, pues los electrones del hidrógeno permanecen localizados próximos al oxígeno polarizando localmente a la molécula del agua. En este sentido, el hidrógeno de una molécula de agua permanece atraída por el oxígeno de la molécula vecina. Esta interacción es más débil que un enlace covalente, pero es más fuerte que la interacción de Van der Waals. Por lo que, debido a la estructura angular de la molécula del agua, este enlace intermolecular de hidrógenos solo ocurre para una determinada distancia y ángulo. El balance energético entre los enlaces de hidrógeno que solo ocurre en determinada distancia y ángulo y las interacciones de Van der Waals que son isotrópicas y de corto alcance llevan a formación de aglomerados de moléculas de agua de diferentes densidades. En particular surgen octómeros más estructurados de baja densidad y menos estructurados de alta densidad. Los primeros tienen un número máximo de enlaces de hidrógeno y, por lo tanto, son menos densos, y los segundos tienen enlaces de hidrógeno rotos y, por lo tanto, son más densos. En este sentido el agua sería formado por agregados transitorios [2].

En el intento de construir un potencial de pares isotrópicos simples, capaz de describir las anomalías del agua, innumerables modelos en que un sistema simple de partículas interactuando vía potenciales de coraza con atenuación han sido propuestos. Ellos poseen una coraza repulsiva que exhibe una región de atenuación, donde un cambio de curvatura aparece, Esta región puede ser de forma de un hombro discreto o de un hombro continuo o todavía una rampa. En estos casos de hombro y rampa, anomalías en la densidad, una difusión y estructura son observadas.

En este trabajo de tesis proponemos un potencial isotrópico simétrico constituido por un potencial Lennard-Jones y una contribución de tipo gaussiana. La primera contribución toma

en cuenta la interacción dipolar debido a que el agua es una sustancia polar y una que toma en cuenta la repulsión de Pauli debida al traslape de las nubes electrónicas. Mientras que, la segunda contribución toma en cuenta la interacción orientacional presente en el agua. Para intentar comprender la naturaleza de las anomalías presentes en el agua analizaremos los diagramas de fase de estos potenciales esféricamente simétricos usando ecuaciones integrales.

OBJETIVO GENERAL: Estudiar el fenómeno llamado anomalía en la densidad, para un fluido con partículas que interactúan por medio de un potencial continuo de coraza suave, dicho fenómeno es importante porque se presenta en el agua que es vital para la vida, basándonos en las aproximaciones de ecuaciones integrales Rogers-Young (RY), Percus-Yevick (PY) y Cadena Hipertejida (HNC), utilizando el potencial que proponemos de coraza suave.

Objetivos Particulares:

- Revisar el estado del arte de las anomalías del agua, con esto definir el contexto del presente trabajo.
- Estudio de la teoría de ecuaciones integrales, para entender el marco teórico y como son calculadas las cantidades termodinámicas.
- Entender cómo funciona el algoritmo que resuelven numéricamente las ecuaciones integrales.
- numéricamente el diagrama de las fase Presión-Temperatura, para determinar la anomalía en la densidad.

Todos estos objetivos se han cumplido.

El material contenido en esta tesis está organizado de la siguiente forma. En el capítulo 1 revisamos las teorías y conceptos necesarios para el desarrollo de la presente trabajo. En la primera sección revisamos los conceptos importantes acerca de las características básicas del agua, esto para tener un conocimiento básico de las propiedades físicas del agua. En la segunda sección damos un breve repaso al concepto anómalo de las características principales del agua, para tener una noción básica de las propiedades termodinámicas anómalas que presenta el agua. En la sección tres estudiamos los enlaces moleculares, lo que es esencial para tener noción de las interacciones presentes en el agua y poder hacer la propuesta de un potencial isotrópico que tome en cuenta lo relevante de este sistema. Mientras que, en la sección cuatro revisamos los métodos y modelos empleados para el estudio del comportamiento del agua, esto para ubicar el presente trabajo de tesis. Y finalmente en la última sección presentamos los elementos básicos de la teoría de ecuaciones integrales, teoría que es la base para obtener los resultados numéricos importantes del presente trabajo de tesis.

En el capítulo 2, presentamos el desarrollo analítico de nuestro trabajo de tesis, donde se presenta la hipótesis la estrategia para estudiar la anomalía en la densidad de un sistema de partículas que interactúan por medio de un potencial isotrópico de coraza suave. En la primera sección se argumenta sobre la propuesta del potencial de interacción. En las siguientes tres secciones se presentan las aproximaciones de ecuaciones integrales y como están relacionadas. Finalmente, se describe como se ha adaptado el programa en Fortran que resuelve numéricamente la ecuación Ornstein-Zernike para obtener los resultados numéricos para el diagrama de estados termodinámicos que muestran la evidencia de la anomalía en la densidad. En el capítulo 3, presentamos los resultados numéricos, donde se describen y se comentan los resultados numéricos y hacemos una discusión sobre los aspectos relevantes de los resultados.

Finalmente, presentamos las conclusiones que a nuestro parecer son las de mayor relevancia y hacemos algunos comentarios.

Capítulo 1

Antecedentes del Agua

En este capítulo revisamos toda la teoría necesaria para abordar este tema de tesis por tal motivo esta dividido en las siguientes secciones: En la sección 1.1 la nombramos importancia del agua, énfatisamos por que es un tema para un estudio complejo dada sus características y propiedades que son vitales para cualquier tipo de sistema en nuestro planeta, debido a la gran y extensa aplicación y uso del agua en cualquier tipo de vida. En la sección 1.2 revisamos el marco teórico sobre este fenómeno importante por que sabemos que cuando una sustancia aumenta o disminuye su temperatura, ésta sufre variaciones en su volumen (dilatación o contracción). En la sección 1.3 revisamos el marco teórico de temas como, que es un enlace, enlace iónico, enlace covalente, enlace de vander walls, enlace de hidrógeno, puente de hidrógeno, enlace de hidrógeno en el agua y la interacción dipolo dipolo y su energía. En la sección 1.4 revisamos el marco teórico a la parametrización del los modelos del agua, una descripción de los modelos del agua. En la sección 1.5 revisamos el marco teórico de la Ecuación de Ornstein-Zernike la cual es la base principal de este tema de tesis, así como las HNC (hiper-netted-chain approximation), Percus-Yevick, MSA (aproximación esférica media) y el formalismo de las ecuaciones integrales.

1.1. Importancia

Todos creemos conocer el fluido que gobierna nuestro planeta **el agua**, figura 1.1, omnipresente y con características que nos parecen comunes y básicas, si miramos a cualquier sitio y observamos con detalle el comportamiento del agua está llena de misterios, la investigación de las autenticas características del agua mezclan hechos y misterio.

El cuerpo humano que dependiendo de la edad esta compuesto de un 70% hasta un 90% de agua, las plantas, los animales, la mayor parte de la tierra esta cubierta de agua, así que no es extraño que la ciencia este interesada en ella, el agua tiene influencia por su entorno por ejemplo: por los materiales que tiene cerca, por radiación y vibraciones es capaz de cambiar ciertas características de una manera extraña y misteriosa que sigue siendo un misterio para la ciencia.

El agua ha sido extensamente estudiada de sobra es conocido que tiene propiedades inusuales, propiedades físicas y químicas al compararlo con otros líquidos. El agua ha mostrado fascinantes fenómenos dentro de la física, muchas sustancias se dilatan cuando aumenta la temperatura y cuando disminuye se contrae, no sucede así con el agua que es más densa o pesada a $4^{\circ}C$ que a $0^{\circ}C$, así en invierno el agua más fría esta en la superficie y por esta razón un lago se congelara hacia abajo y no a la inversa cuando el agua se congela y se convierte en hielo también se vuelve menos densa se expande y flota en la superficie sino fuera así nuestro mundo sería totalmete

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA

1.1. IMPORTANCIA



Figura 1.1: Burbujas en Agua Líquida

diferente no habría iceberg flotantes, ver figura 1.2(a) y los cubos de hielo se hundirían al fondo en nuestras bebidas, en las moléculas aunque el agua se compone de dos gases oxígeno e hidrógeno a diferencia de muchas combinaciones similares que permanecen como un gas esta se convierte en un fluido, esto sucede porque las moléculas individuales de agua encuentran otras moléculas y juntas forman grandes estructuras y así es como fluye, ver figura 1.2(b), aunque nadie ha visto en realidad los diferentes grupos de moléculas, aparecen para formarse y volverse a disolver muy rápido y dota al agua de un orden temporal [1].

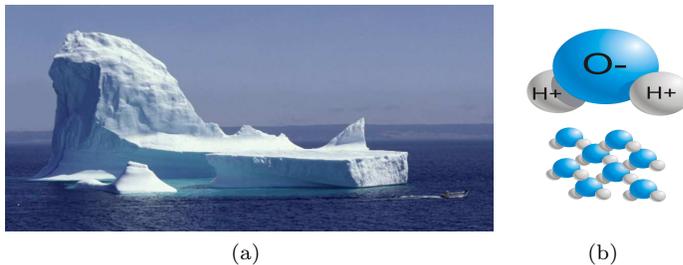


Figura 1.2: En (a) hielo flotando sobre agua líquida. Mientras que, en (b) Agregados de moléculas de agua.

El agua como se ha mencionado es una sustancia notable que es esencial para la vida de los seres vivos en nuestro planeta, además de regular la temperatura de nuestro cuerpo el agua de mar regula la temperatura de nuestro planeta. Es bien conocido que existen 63 comportamientos anómalos en las cantidades termodinámicas, y hoy en día aun no se cuenta con el modelo que permita describir de manera integral las 63 anomalías del agua que ninguna otra sustancia las presenta tales características.

La exclusión de una de las 63 anomalías afectarían la misma vida sobre el planeta y este dejaría de existir, cada una de las propiedades es única. Nos preguntamos entonces, ¿Por qué el agua es la única sustancia sobre el planeta que puede existir en tres estados en diferentes momentos para mantenerse siempre como uno de los elementos más importantes del planeta, el ciclo del agua es muy complejo que sucede a partir de la interacción de reacciones químicas con reacciones biológicas y geográficas, sino existiera este proceso natural se volvería un recurso agotable estando en un sólo estado. Este ciclo es continuo que no tiene un principio o fin, por lo que deducimos que el agua se encuentra en tres posibles estados: sólido, líquido y gas.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA

1.1. IMPORTANCIA

Estructura de la molécula de agua: Las moléculas de agua son pequeñas, tiene forma de V con fórmula molecular H_2O , y un diámetro molecular aproximadamente de $2,75\text{Å}$, ver figura 1.3(a). La molécula de agua es mucho más pequeña que casi todas las otras moléculas. Por ejemplo tiene un volumen muy pequeño, y es mucho más ligera que las otras cuatro moléculas atmosféricas, oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), argón (Ar) y dióxido de carbono (CO_2), la densidad del vapor de agua es el 62 % de la densidad del aire seco [2].

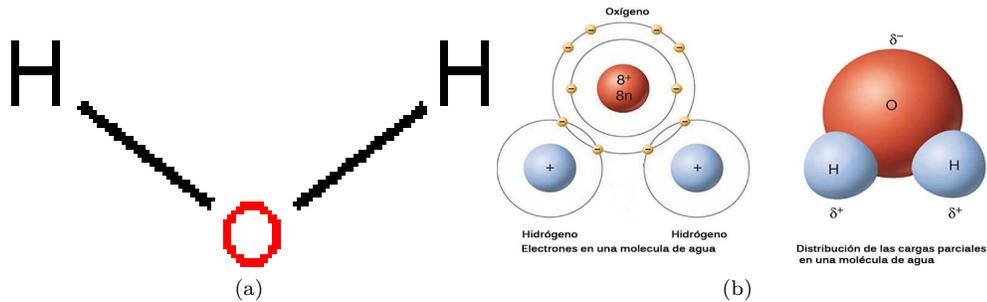


Figura 1.3: En (a) forma de la molécula de agua. Mientras que, en (b) molécula de agua.

Cada átomo de hidrógeno consta de un solo protón de carga positiva rodeado por una nube de un solo electrón de carga negativa y en el átomo de oxígeno en su núcleo tiene ocho protones con carga positiva y ocho neutrones sin carga rodeado por una nube de ocho electrones de carga negativa figura 1.3(b).

Las moléculas de agua (H_2O) son simétricas (del grupo C_{2v}) con dos planos de simetría y dos ejes de rotación ver figura 1.4. Los átomos de hidrógeno poseen spin paralelo o antiparalelo. Como el agua consiste de dos átomos de hidrógeno ligeros (H) y un átomo de oxígeno (O) relativamente pesado, la diferencia de aproximadamente 16 veces su masa da lugar la facilidad de rotación y de movimientos de los núcleos de hidrógeno, los cuales están en movimientos constantes y relativos.

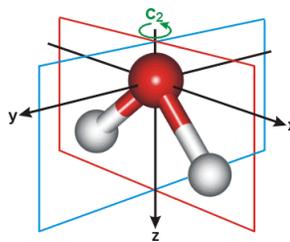


Figura 1.4: Planos de simetría y rotación

La molécula de agua se describe en la escuela y los libros de texto como un arreglo tetrahédrico que contiene cuatro electrones híbridos sp^3 , dos de los cuales están asociados con átomos de hidrógeno dejando a los dos restantes como pares libres. Un arreglo tetrahédrico perfecto es: enlace-enlace, enlace-pares libres y pares libres-pares libres en todos los casos tienen ángulos de $109,47^\circ$ y tales patrones de enlace se encuentran en las fases condensadas como el caso del hielo hexagonal. El átomo de oxígeno tiene dos pares de electrones no compartidos, lo cual causa que el extremo del oxígeno de la molécula de agua tenga una leve electrificación negativa neta. Los átomos de hidrógeno dan al otro extremo de la molécula de agua, una leve electrificación positiva

neta [2].

Los calculos Ab initio se hacian con moléculas aisladas, sin embargo, no reportaban la presencia de la densidad de electrónes en donde se esperaban los pares libres. La carga negativa se extiende uniformemente a lo largo de la línea entre donde se espera que esten estos pares libres y el centro del átomo de oxígeno (O) que de los centro de carga positiva que tienen los átomos de hidrógeno.

En los primeros cinco modelos moleculares, se propuso que los pares libres tuvieran explícitamente carga negativa, esto fallo en la descripción del enlace de hidrógeno, pero los modelos recientes mostraron algo prometedor. La descripción de pares libres en el híbrido sp^3 quizá debería evitarse en la molécula de agua aislada, una estructura del híbrido sp^2 (plus del orbital p_z) es la indicada. Esto racionaliza la formación de enlaces de hidrógeno trigonales (casi planos) que se pueden encontrar alrededor de algunos sitios retringidos en la hidratación de proteínas y donde el número de enlaces de hidrógeno de los donores y aceptores son iguales.

Muestra de lo contrario es el potencial electrostático asociado con la estructura del agua. Aunque los pares libres de electrones no aparecen da diferente densidad electrónica en las moléculas aisladas, hay un mínimo en el potencial electrostático en las posiciones esperadas, colocado fuera del tetrahédro a $1,22\text{\AA}$. El uso de los mínimos de tal potencial electrostático molecular son la mejor propuesta en la definición de los pares libres [2].

1.2. Anomalías

Incrementar la temperatura del agua causa que la fase sólida (hielo) se derrita y forme un líquido, después causa que la fase líquida hierva para llegar a la fase del gas. Hasta aquí el agua se comporta de manera normal. Pero el agua es anómala en formas más sutiles. Las propiedades físicas del agua son comparadas con otros líquidos y sólidos. Tiene una alta constante dieléctrica, en parte porque los enlaces de hidrógeno se polarizan. Como el agua es el mejor solvente por los iones que muchos otros líquidos, es mucho más cohesivo que otros líquidos del mismo tamaño molecular porque puede formar enlaces de hidrógeno. La cual muestra el alto punto de ebullición y temperaturas de fusión de agua muestra su alta entalpía relativa de vaporización del agua, también tiene alto punto de fusión y temperaturas críticas, y una alta tensión superficial (cerca de 70 dinas cm^{-1}) comparada con la tensión superficial de los alcalinos (alrededor de 30 dinas cm^{-1}) [2]

Las propiedades anómalas del agua son aquellos en los que el comportamiento del agua líquida es muy diferente de lo que se encuentra con otros líquidos. El agua congelada (hielo) también muestra anomalías cuando se comparan con otros sólidos. A pesar de que es una molécula aparentemente simple (H_2O), tiene un carácter altamente complejo y anómalo debido a sus enlaces de hidrógeno intramoleculares. Como un gas, el agua es más ligera como ya es conocido, como un líquido es mucho más densa de lo esperado y como un sólido que es mucho más ligero de lo esperado en comparación con su forma líquida.

Como el agua líquida es tan común en nuestra vida cotidiana, a menudo se considera como un líquido típico. En realidad, el agua es más atípica que un líquido, comportándose como un material bastante diferente a bajas temperaturas que cuando está caliente. A menudo se ha dicho por ejemplo, que la vida depende de estas propiedades anómalas del agua. En particular, la alta cohesión entre moléculas le da un alto punto de congelación y el punto de fusión, tal manera que nosotros y nuestro planeta nos bañamos en agua líquida. La gran capacidad térmica, alta conductividad térmica y alto contenido de agua en los organismos contribuyen a la regulación térmica y evitar fluctuaciones locales de temperatura, lo que nos permite controlar más fácilmente la temperatura

de nuestro cuerpo. El elevado calor latente de evaporación da la resistencia a la deshidratación y una considerable enfriamiento por evaporación. El agua es un disolvente excelente debido a su polaridad, su pequeñez pero alta constante dieléctrica, en particular para los compuestos y sales polares e iónicos. Tiene únicas propiedades de hidratación hacia macromoléculas biológicas (en particular proteínas y ácidos nucleicos) que determinan sus estructuras tridimensionales, y por lo tanto sus funciones, en solución. Esta hidratación forma geles que pueden sufrir de forma reversible las transiciones de fase-sol-gel que subyacen a muchos mecanismos celulares, ioniza el agua y permite fácil intercambio de protones entre moléculas, por lo que contribuye a la riqueza de las interacciones iónicas en la biología [2].

La gran capacidad calorífica de los océanos y los mares permite actuar como reservorios de calor de tal manera que la temperatura del mar varía sólo un tercio, tanto temperaturas de la tierra y así regula el clima (por ejemplo, la corriente del Golfo lleva calor tropical para el noroeste de Europa). La compresibilidad del agua reduce el nivel del mar en unos 40m que nos da un 5% más de tierra. La alta tensión superficial del agua más mas su expansión al congelarse alienta a la erosión de las rocas para dar tierra para nuestra agricultura.

Notablemente las anomalías del agua son propiedades del agua cuando se enfría o se calienta, con el comportamiento anómalo más acentuado a bajas temperaturas, donde las propiedades del agua superfría a menudo divergen a un estructura de hielo hexagonal. A medida que se calienta el agua congelada se encoge las moléculas individualmente, el volumen se contrae y se vuelve más difícil de comprimir, sus índices de refracción aumenta, la velocidad del sonido en su interior aumenta, los gases se vuelven menos solubles y es más fácil de calentar y conduce mejor el calor. En contraste agua líquida que se calienta se expande, se hace más fácil comprimir, su índice de refracción reduce, la velocidad del sonido dentro de ella disminuye, los gases se vuelven más solubles y es más difícil de calentar y es un pobre conductor de calor. Con el aumento de la presión, las moléculas de agua fría se mueven más rápido, pero las moléculas de agua caliente se mueven más lentas. El agua caliente se congela más rápido que el agua fría y el hielo se derrite cuando se comprime, excepto a altas presiones cuando el agua líquida se congela cuando se comprime. Ningún otro material es comúnmente encontrado como sólido, líquido y gas [2].

A veces las propiedades aparentemente imprevisibles o inesperadas de agua líquida pueden deberse a variaciones en las concentraciones de gases disueltos, un factor que es difícil de controlar y fácil de pasar por alto. Gases atmosféricos se disuelven en agua y luego se forman microburbujas, nanoburbujas y algunos de los cuales pueden ampliar y subir de nuevo a la superficie. Este proceso hace que continúe, pero caóticamente, los cambios en las concentraciones de gases durante períodos de tiempo significativos ($\gg 100s$) y consecuentemente los continuos cambios en la estructuración de enlaces de hidrógeno en el agua. Tales artefactos se cree que están ausentes en las propiedades anómalas que se describieron anteriormente [2].

1.3. Enlaces Moleculares

Una molécula estable es un arreglo de un grupo de núcleos y electrones. El arreglo exacto lo determinan las fuerzas electromagnéticas y las leyes de la mecánica cuántica, este concepto de molécula es un extensión natural del concepto de átomo. Otro punto de vista considera a la molécula como una estructura estable formada por la asociación de dos o mas átomos. De esta manera los átomos retienen su identidad, mientras que el primer punto de vista mencionado no lo hacen. Pero por lo general la estructura y propiedades de las moléculas se describe mejor por una combinación de ambos puntos de vista. Cuando una molécula se forma de dos átomos, los electrones de las capas internas de cada átomo permanece fuertemente ligado al núcleo original y casi no son perturbados, sin embargo, los electrones más externos ligados debilmente, son perturbados

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA

1.3. ENLACES MOLECULARES

fuertemente e influenciados por todas las partículas del sistema (iones + electrones). Al acercarse los átomos entre sí, sus funciones de onda se modifican significativamente y es esta integración que conduce al enlace, es decir, a una energía total menor cuando los núcleos o iones se encuentran muy próximos entre sí, esta interacción, llamada fuerza interatómica, es de origen, electromagnético, por lo tanto se puede ver que los electrones de valencia tienen la importancia principal en el enlace molecular [5].

Los mecanismos de enlace en una molécula se deben fundamentalmente a las fuerzas eléctricas entre átomos (iones). Las fuerzas entre los átomos del sistema están relacionadas con una función de energía potencial. Se esperaría una molécula estable en una configuración para la cual la función de energía potencial tiene su valor mínimo. Una función de la energía potencial que se usa para modelar una molécula explica dos características conocidas de los enlaces moleculares:

1. La fuerza entre átomos es de repulsión en separaciones muy pequeñas. Cuando dos átomos se acercan uno al otro, algunas de sus capas electrónicas se traslapan y se genera una repulsión entre las capas. Esta repulsión es parcialmente de origen electrostática y también en parte es resultado del principio de exclusión. Dado que todos los electrones deben obedecer el principio de exclusión, algunos electrones de las capas que se traslapan son forzados a pasar a estados de energía más altos, y la energía del sistema aumenta, como si existiera una fuerza de repulsión entre los átomos.
2. A separaciones un poco mayores, la fuerza entre átomos es de atracción. Si esto no se cumpliera, los átomos de una molécula no se ligarían.

Si estas dos características o requisitos se cumplen, la energía potencial en un sistema de átomos se puede representar por una expresión de la forma:

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (1.1)$$

donde r es la distancia de separación internuclear entre los dos átomos, n y m son enteros pequeños. El parámetro A está asociado con la fuerza de atracción y el parámetro B con la fuerza de repulsión.

Enlace Iónico. Cuando dos átomos se combinan en forma tal que uno o más electrones exteriores se transfieren de un átomo al otro, el enlace formado se denomina enlace iónico figura 1.5(a). Los enlaces iónicos se deben fundamentalmente a la atracción de Coulomb entre iones de cargas contrarias. Un ejemplo conocido de un sólido enlazado en forma iónica es el cloruro de sodio, $NaCl$, que es la sal de mesa común. El sodio, que tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, se ioniza con relativa facilidad, al ceder su electrón $3s$ para formar un ion Na^+ . La energía necesaria para ionizar el átomo para formar Na^+ es $5,1eV$. El cloro, que tiene la configuración $1s^2 2s^2 2p^5$, tiene un electrón menos que la estructura de capa completa del argón. Si compara la energía de un sistema de un electrón libre y un átomo de Cl con uno en el que el electrón se une al átomo para formar un ion Cl^- , encontrará que la energía del ion es menor. Cuando el electrón hace una transición del estado $E = 0$ al estado de energía negativa asociada con la capa disponible en el átomo, se libera energía. Esta cantidad de energía recibe el nombre de afinidad electrónica del átomo. Para el cloro, la afinidad electrónica es de $3,6eV$. Por lo tanto, la energía necesaria para formar Na^+ y Cl^- de átomos aislados es $5,1 - 3,6 = 1,5eV$, lo que quiere decir que son necesarios $5,1eV$ para refinar el electrón del átomo de Na , pero se recuperan $3,6eV$ al permitir que ese electrón se una con el átomo de Cl [5].

Enlace Covalente. Un enlace covalente entre dos átomos es aquel en el que los electrones proporcionados por cualquiera de los átomos, o por ambos, son compartidos por los dos átomos. Considerense átomos de hidrógeno, a medida que se aproximan entre sí, se van haciendo notar las fuerzas que atraen a cada electrón al núcleo del otro átomo, hasta que dichas fuerzas de atracción

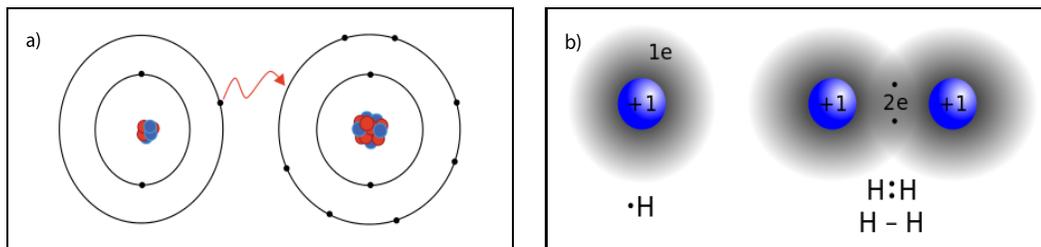


Figura 1.5: En (a) se muestra el enlace Iónico. Mientras que, en (b) representación grafica de una molécula diatómica de hidrógeno: tanto los dos átomos de hidrógeno comparten un electrón cada uno para formar un enlace

se llegan a compensar con la repulsión que los electrones sienten entre sí. En ese punto, la molécula presenta la configuración más estable.

Lo que ha sucedido es que los orbitales de ambos electrones se han traslapado, de modo que ahora es imposible distinguir a que átomo pertenece cada uno de los electrones. Según los químicos S. Seese y G. William Daub, en la molécula de hidrógeno como en todas las sustancias se deben de tomar cuatro aspectos: Primero: las propiedades de todos los átomos individuales sin combinar son muy distintos a las propiedades de las moléculas. Por ello cuando se escribe la fórmula química del hidrógeno se debe escribir como H_2 , debido a que una molécula diatómica figura 1.5(b). Segundo: los dos núcleos positivos atraen a los dos electrones con el fin de producir una molécula más estable que la de los átomos separados, en consecuencia se forma un enlace y con ello resulta una molécula más estable a comparación de la anterior. Debido a la atracción que ejercen los núcleos sobre los dos electrones se equilibra la repulsión que hay entre ellos, debido a esto es mayor la probabilidad de encontrar electrones en algún lugar situado entre dos núcleos.

Enlace Van Der Waals. Entre átomos se presentan enlaces iónicos y covalentes para formar moléculas o sólidos iónicos, de modo que se pueden describir como enlaces dentro de las moléculas. Hay dos tipos adicionales de enlaces, los enlaces van der Waals y los de hidrógeno, que pueden presentarse entre moléculas. Podría esperar que dos moléculas neutras no interactúen mediante fuerza eléctrica porque cada una de ellas tiene carga neta cero. No obstante, son atraídas mutuamente por fuerzas electrostáticas débiles denominadas fuerzas Van der Waals, ver figura 1.6. Del mismo modo, los átomos que no forman enlaces iónicos o covalentes son atraídos entre sí por estas fuerzas. Los átomos de gases inertes, por ejemplo, debido a su estructura de capa llena, por lo general no forman moléculas o enlaces entre sí para formar líquidos. De cualquier modo, debido a las fuerzas van der Waals, a temperaturas suficientemente bajas, en las cuales las excitaciones térmicas son insignificantes, los gases inertes primero se condensan en su forma líquida y luego se solidifican (con la excepción del helio, que no se solidifica a la presión atmosférica) [8].

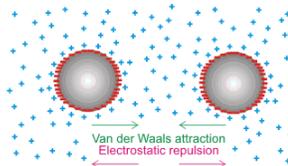


Figura 1.6: Fuerzas de Van der Waals

La fuerza van der Waals se debe al hecho de que, si bien es eléctricamente neutra, una molécula tiene una distribución de carga con centros positivos y negativos en diferentes posiciones en la molécula. Como un resultado, puede actuar como dipolo eléctrico. Debido a los campos del dipolo

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA

1.3. ENLACES MOLECULARES

eléctrico, dos moléculas pueden interactuar en forma tal que exista una fuerza de atracción entre ellas.

Hay tres tipos de fuerzas Van der Waals. El primer tipo, llamado fuerza de dipolo-dipolo, se trata de una interacción entre dos moléculas donde cada una tiene un momento de dipolo eléctrico permanente. Por ejemplo, moléculas polares como el HCl tienen momentos de dipolo eléctrico permanentes y atraen otras moléculas polares. El segundo tipo, la fuerza de dipolo-dipolo inducido, resulta cuando una molécula polar que tiene un momento de dipolo eléctrico permanente induce un momento de dipolo en una molécula no polar. En este caso, el campo eléctrico de la molécula polar crea el momento de dipolo en la molécula no polar, que resulta en tal caso una fuerza de atracción entre las moléculas. El tercer tipo se denomina fuerza de dispersión, que es una fuerza de atracción que se presenta entre dos moléculas no polares. En este caso, aun cuando el momento de dipolo promedio de una molécula no polar es cero, el promedio del cuadrado del momento de dipolo es diferente de cero debido a las fluctuaciones de carga. Dos moléculas no polares cerca una de otra tienden a tener momentos de dipolo que están correlacionados en el tiempo para producir una fuerza de atracción de Van der Waals [8].

Enlace de hidrógeno. El enlace de hidrógeno se produce cuando un átomo de hidrógeno es atraído por fuerzas bastante fuertes a dos átomos en vez de sólo uno, de modo que puede considerarse que actúa un vínculo entre ellos. Típicamente los enlaces de hidrógeno se producen donde se encuentra el átomo de hidrógeno parcialmente cargado positivamente entre los átomos de oxígeno y nitrógeno en parte con carga negativa, pero también se encuentra en otros lugares. En los estudios teóricos, los enlaces fuertes de hidrógeno producen los átomos de hidrógeno en hidruros metálicos (por ejemplo, $LiH \cdots HF$), la fuerza del enlace de hidrógeno viene dada por la más débil de las dos interacciones de los átomos que flanquean con el átomo de hidrógeno central y es más fuerte cuando estas interacciones son iguales. La fuerza del enlace de hidrógeno quizá estimada teóricamente por la teoría cuántica de los átomos en moléculas. El enlace de hidrógeno se caracteriza por sus dimensiones preferidas, la orientación molecular, la linealidad aproximada y cambios en la frecuencia y la intensidad de infrarrojos [2].

Los enlaces de hidrógeno son una característica de las moléculas de agua. Esta compuesta de solamente tres átomos, el agua es pequeña y muy compacta, como una primera aproximación esta es esférica. Dos átomos de hidrógeno y dos pares libres de electrones están arreglados simétricamente cerca del tetraedro alrededor de un átomo de oxígeno (ver figura 1.7). El agua no tiene carga neta o se dice que es neutra es por esto que tiene un momento dipolar permanente, el cual se describe como una carga parcialmente negativa sobre el oxígeno y cargas parcialmente positivas cerca de los hidrógenos. Las moléculas de agua pueden formar enlaces de hidrógeno uno con el otro [6].

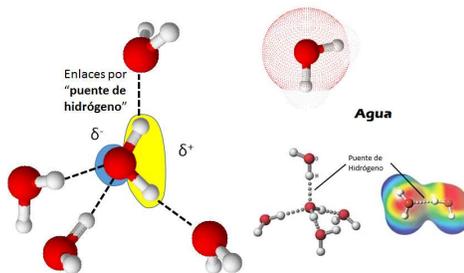


Figura 1.7: El puente de hidrógeno

Otro enfoque es que los enlaces de hidrógeno se forman cuando un átomo de hidrógeno es el donador está cerca de un átomo que es el aceptor en una orientación apropiada. Algunos

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA

1.3. ENLACES MOLECULARES

tipos de átomos que son buenos donantes, algunos son buenos aceptores, y no lo hacen, las moléculas de agua pueden actuar como donores o aceptores en los enlaces de hidrógeno. El enlace oxígeno-hidrógeno es un donador: se puede estirar para compartir su hidrógeno con un aceptor. Cada par libre de electrones en el oxígeno de la molécula de agua puede ser un aceptor, y el enlace de hidrógeno puede ser un donador. Una molécula de agua debe participar en algún número de enlace de hidrógeno desde cero a cuatro. La figura 1.7 muestra una molécula en un arreglo tetrahedrico de enlace de hidrógeno que es comun en el hielo y en el agua líquida [6].

La formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua da lugar a grandes cambios energéticos en entalpía (convirtiéndose más negativo) y entropía (llegando a ser menos positiva). Ambos cambios son particularmente grandes, basado en las bases por-masa o por-volumen, debido al pequeño tamaño de la agua molécula. Esta compensación entalpía-entropía es casi completa, sin embargo, con la consecuencia de que muy pocos efectos entálpicos o entrópicos imponen pueden ejercer una influencia considerable en sistemas acuosos. Es posible que los enlaces de hidrógeno entre el *para* - H_2O , que no poseen un estado base, son más fuertes y duran más que los enlaces de hidrógeno entre *orto* - H_2O .

Si tenemos dos moléculas de agua, vemos que esta distribución asimétrica hace que el agua sea una molécula polar, por lo tanto establece interacciones dipolo-dipolo. La longitud del puente esta dado por la distancia entre estos dos átomos altamente electronegativos, ver figura 1.8.

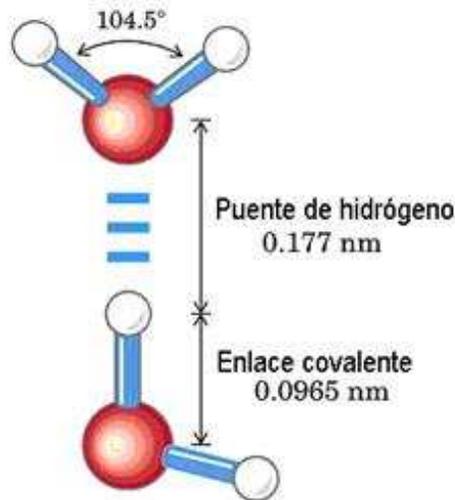


Figura 1.8: El puente de hidrógeno

La energía promedio en un puente de hidrógeno es de 5 a 150 kJmol^{-1} . El puente de hidrógeno es mas debil (20 veces mas debil) que un enlace covalente. En el agua tiene una longitud aproximada de 0.2 nm dependiendo de la temperatura y presión. Una molécula de agua líquida puede establecer simultaneamente 3.6 puentes de hidrógeno. La energía de interacción varia con la diferencia de electronegatividad del enlace covalente del Donador y de la electronegatividad del Aceptor.

La fuerza del puente de hidrógeno esta relacionada con la linealidad de este, de manera que si el ángulo entre el Donor y el Aceptor es de 180° , la fuerza máxima es mayor que la fuerza en un puente cuyo ángulo es menor de 180° . El puente de hidrógeno no solo ocurre entre dos moléculas, a veces puede ocurrir en una sola (por ejemplo; ácido salicilico). La fuerza misma de un puente de hidrógeno no es muy alta pero si tomamos todas las fuerzas de los puentes de hidrógeno en una cierta cantidad de sustancia el efecto es significativo. Muchas propiedades son afectadas, en un

compuesto que presenten estas interacciones observaremos.

Diferencia entre enlace covalente y puente (fuerza intermolecular). Cuando dos átomos están suficientemente cerca uno del otro para experimentar atracción o repulsión electrostática, se dice que hay una fuerza entre ellos que los mantiene próximos en el espacio; esto es la fuerza interatómica. ver figura 1.9

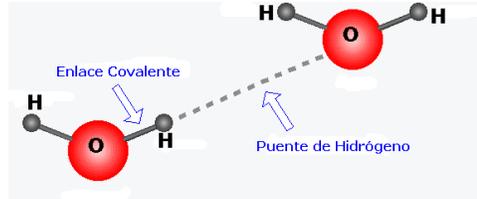


Figura 1.9: El puente de hidrógeno.

El enlace consiste en la superposición de orbitales de ambos átomos de manera que el mismo electrón participa en la nube electrónica de ambas, este es el enlace covalente.

Interacción Dipolo-Dipolo. El dipolo eléctrico es un sistema formado por dos cargas puntuales en magnitud pero de signo opuesto $+q$ y $-q$ separadas por una distancia muy pequeña $2a$ en comparación con la distancia de las cargas al punto donde se determina el campo eléctrico.

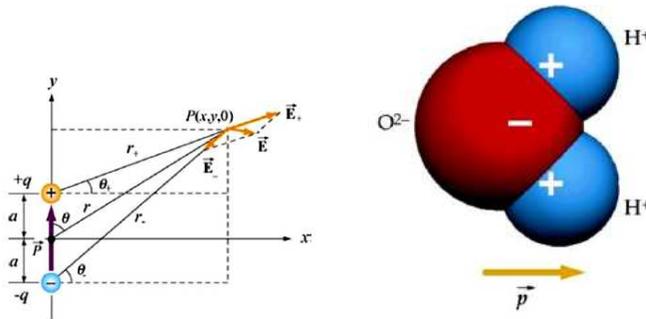


Figura 1.10: (a) Esquema de un dipolo eléctrico; (b) Molécula de agua la cual tiene un carácter dipolar.

La figura 1.10(a), muestra un dipolo eléctrico mientras que la figura 1.10(b) muestra a una molécula de agua la cual se comporta como un dipolo. La molécula en conjunto es eléctricamente neutra pero sus enlaces químicos ocasionan un desplazamiento de carga dando como resultado una carga neta negativa en un extremo (oxígeno) y una carga neta positiva en el extremo del hidrógeno. Esta característica ocasiona que el agua sea un buen disolvente de sustancias iónicas como la sal (NaCl). Al disolverse en el agua, la sal se disocia en un ión positivo (Na^+) y en uno negativo (Cl^-) que tienden a ser atraídos a los extremos positivos y negativos de las moléculas del agua, manteniendo los iones en solución [9].

1. *Dipolo Eléctrico.* El momento dipolar \vec{p} , es una cantidad vectorial dirigida desde la carga negativa $-q$ a la carga positiva $+q$; su magnitud es igual producto de la carga q por la distancia de separación entre cargas $2a$. Por tanto el momento dipolar es

$$\mathbf{p} = 2qa\mathbf{e}_p, \quad (1.2)$$

donde \mathbf{e}_p , es un vector unitario dirigido desde la carga negativa a la positiva. La magnitud del momento dipolar es $p = 2qa$ para $q > 0$. Para un sistema de carga promedio neutra el cual tiene N dipolos, el vector momento dipolar es definido como

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i, \quad (1.3)$$

en ésta expresión \mathbf{r}_i , es el vector de posición de la carga q_i . Entre otros ejemplos de dipolos eléctricos incluyen al HCl, CO y otras moléculas polares. En principio pueden considerarse dipolos a las moléculas en las cuales los centros de las cargas positivas y negativas no coinciden. Más adelante demostraremos que cuando se aplica un campo eléctrico externo a moléculas no polarizadas, estas se polarizan bajo la acción de dicho campo [9].

2. *El campo eléctrico de un dipolo.* A modo de aplicación en esta sección se procederá a determinar el campo eléctrico de un dipolo en un punto arbitrario tal como se muestra en la figura. Aquí las componentes se determinan independientemente, esto es:

$$E_x = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\cos\theta_+}{r_+^2} - \frac{\cos\theta_-}{r_-^2} \right), \quad (1.4)$$

donde,

$$r_{\pm} = r^2 + a^2 \mp 2ra \cos\theta = x^2 + (y \mp a)^2. \quad (1.5)$$

Similarmente se determina la componente y , es decir

$$E_y = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\sin\theta_+}{r_+^2} - \frac{\sin\theta_-}{r_-^2} \right), \quad (1.6)$$

para el caso de que $r \gg a$, se puede verificar que las expresiones anteriores se reducen a

$$E_x = \frac{3p}{4\pi\epsilon_0 r^3} (\sin\theta \cos\theta) \quad (1.7)$$

y

$$E_y = \frac{p}{4\pi\epsilon_0 r^3} (3\cos^2\theta - 1), \quad (1.8)$$

donde $\sin\theta = x/r$ y $\cos\theta = y/r$. Con $3pr \cos\theta = \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}$ y un poco de álgebra se puede demostrar que

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{\mathbf{p}}{r^3} + \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} \right) \quad (1.9)$$

Esta ecuación nos indica que el campo de un dipolo varía con la inversa de la distancia al cubo $1/r^3$, a diferencia del campo debido a un dipolo el cual varía con $1/r^2$. Las líneas de campo de un dipolo eléctrico finito y para un dipolo puntual se muestran en la figura 1.11 [9].

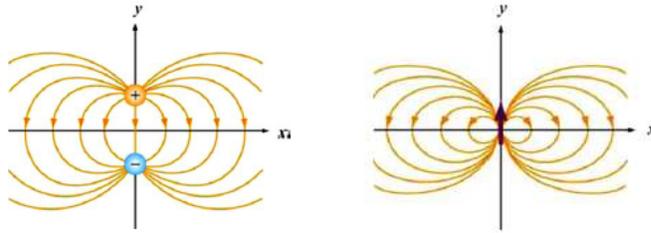


Figura 1.11: Líneas de campo eléctrico para: (a) un dipolo finito; (b) un dipolo puntual.

3. *Dipolo en un campo eléctrico.* ¿Qué sucede cuando colocamos el dipolo en un campo eléctrico uniforme $\mathbf{E} = E\mathbf{i}$ con el vector momento dipolar haciendo un ángulo θ con el eje x ? De la figura 1.12 vemos que el vector unitario que proporciona la dirección de \mathbf{p} es: $\cos\theta\mathbf{i} + \sin\theta\mathbf{j}$. Entonces el momento dipolar se escribe [9].

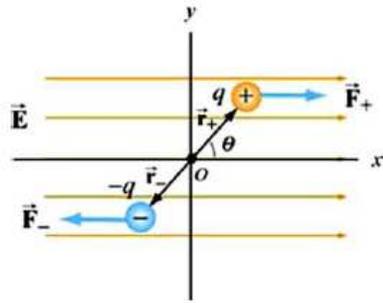


Figura 1.12: Dipolo eléctrico en el interior de un campo uniforme.

$$\mathbf{p} = 2qa(\cos\theta\mathbf{i} + \sin\theta\mathbf{j}) \quad (1.10)$$

Como se ve en la figura 1.12, debido a que cada carga experimenta una fuerza igual pero opuesta al campo, la fuerza neta sobre el dipolo es:

$$\mathbf{F}_{neta} = \mathbf{F}_+ + \mathbf{F}_- = 0 \quad (1.11)$$

Aún cuando la fuerza neta es nula, el campo eléctrico ejerce un torque o momento sobre el dipolo. El momento con respecto al punto medio O es:

$$\mathbf{M} = \mathbf{r}_+\mathbf{F}_+ + \mathbf{r}_-\mathbf{F}_- = -2aF\sin\theta\mathbf{k} \quad (1.12)$$

Para llegar a este resultado se hacen las sustituciones pertinentes y algebra, ahora, donde se ha usado $F_+ = F_- = F$. La dirección del momento es $-\mathbf{k}$, o entrando a la página. El efecto del torque es hacer rotar al dipolo en sentido horario hasta que el dipolo momentáneamente se alinee con el campo eléctrico \mathbf{E} , la magnitud del torque ejercido sobre el dipolo puede ser escrita como

$$M = 2aF\sin\theta = 2a(qE)\sin\theta = pE\sin\theta \quad (1.13)$$

Una expresión general para el torque sobre el dipolo es:

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA
1.3. ENLACES MOLECULARES

$\mathbf{M} = \mathbf{p} \times \mathbf{E}$ Esto indica que el torque es igual al producto vectorial del momento dipolar por el campo eléctrico.

Energía potencial de un dipolo eléctrico. El trabajo hecho por el campo eléctrico para rotar el dipolo en un ángulo $d\theta$, es

$$dW = -M d\theta = -pE \sin \theta d\theta \quad (1.14)$$

El signo negativo indica que el torque se opone a un incremento en θ . Por lo tanto, la cantidad total de trabajo hecho por el campo eléctrico para rotar al dipolo de un ángulo θ_0 a θ es:

$W = -pE \int_{\theta_0}^{\theta} \sin \theta d\theta = -pe(\cos \theta - \cos \theta_0)$ El resultado muestra que el campo realiza un trabajo positivo cuando $\cos \theta < \cos \theta_0$. El cambio en la energía potencial del dipolo, es el negativo del trabajo realizado por el campo, esto es:

$$\Delta U = U - U_0 = -pE(\cos \theta - \cos \theta_0) \quad (1.15)$$

donde $U_0 = -pE \cos \theta_0$, es la energía potencial en un punto de referencia. Podemos asumir que la energía potencial es nula cuando $\theta = \frac{\pi}{2}$. Es decir, en la presencia de un campo eléctrico externo el dipolo eléctrico tiene una energía potencial.

$$U = -pE \cos \theta = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \quad (1.16)$$

Un sistema está en equilibrio estable cuando su energía potencial es mínima. Esto ocurre cuando el momento dipolar \mathbf{p} , está alineado paralelamente a \mathbf{E} , en este caso U toma un mínimo $U_{min} = -pE$. Por otro lado cuando \mathbf{p} y \mathbf{E} son anti-paralelos, $U = +pE$ es un máximo y el sistema es estable. Si el dipolo está localizado en un campo no uniforme, podría aparecer una fuerza neta sobre el dipolo sumado al torque, y el movimiento resultante podría ser una combinación de aceleración lineal y una rotación. En la figura 1.13, suponemos que el campo eléctrico \mathbf{E}_+ en la carga q difiere del campo eléctrico \mathbf{E}_- en la carga $-q$.

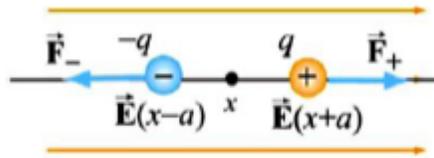


Figura 1.13: Fuerza sobre un dipolo en un campo no uniforme.

Asumiendo que el dipolo es muy pequeño, expandimos el campo alrededor de x [9]:

$$E_+(x+a) \approx E(x) + a\left(\frac{dE}{dx}\right) : E_-(x-a) \approx E(x) - a\left(\frac{dE}{dx}\right) \quad (1.17)$$

La fuerza sobre el dipolo llegará a ser

$$\mathbf{F}_e = q(\mathbf{E}_+ - \mathbf{E}_-) = 2qa\left(\frac{dE}{dx}\right)\mathbf{i} = p\left(\frac{dE}{dx}\right)\mathbf{i} \quad (1.18)$$

4. *Energía de interacción entre dos dipolos.* La información básica de las fuerzas intermoleculares son simples. La existencia de fases condensadas implica que las fuerzas intermoleculares son atractivas a distancias largas y la información de que la materia no se colapsa implica que las fuerzas intermoleculares son repulsivas a distancias cortas. En principio, podemos aprender que las fuerzas intermoleculares se resuelven con la ecuación de Schrodinger para una colección de moléculas. Desafortunadamente esto no es práctico [12].

Consideramos una interacción par. Para darnos una idea consideramos un modelo unidimensional de un par de moléculas que interactúan entre sí. Asumimos que los electrones en una molécula forman un dipolo. Esto induce un dipolo en la segunda molécula. Por simplicidad, consideramos solo un electrón en cada molécula ver figura 1.14.

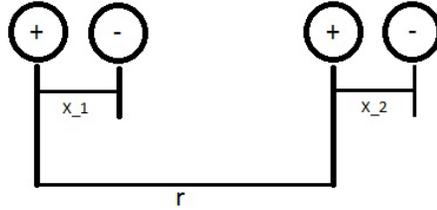


Figura 1.14: Interacción de dos moléculas

La fuerza armónica sobre los electrones es;

$$V_h = \frac{1}{2}f(x_1^2 + x_2^2) \quad (1.19)$$

y la fuerza electrostática es:

$$V_e = \exp(2) \left[\frac{1}{r} + \frac{1}{r + x_2 - x_1} - \frac{1}{r - x_1} - \frac{1}{r - x_2} \right] \quad (1.20)$$

usando $r \gg x_1$ y x_2 y expandiendo

$$V_e = -\frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3} + \dots \quad (1.21)$$

La ecuación de Schödinger es

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{8\pi\mu}{h^2} \left[E - \frac{1}{2}f x_1^2 - \frac{1}{2}f x_2^2 + \frac{2e x_1 x_2}{r^3} \right] \psi = 0 \quad (1.22)$$

Las variables se pueden separar dado un cambio de variables

$$z_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \quad (1.23)$$

y

$$z_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) \quad (1.24)$$

Entonces

$$\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial z_i^2} + \frac{8\pi\mu^2}{h^2} \left[E - \frac{1}{2} f_i z_i^2 \right] \psi_i = 0 \quad (1.25)$$

donde

$$\psi = \psi_1(z_1)\psi_2(z_2), f_1 = f - \frac{2e^2}{r^3}, f_2 = f + \frac{2e^2}{r^3} \quad (1.26)$$

Esta es la ecuación del oscilador armónico. Entonces

$$E_i = (n_i + \frac{1}{2})h\nu_i \quad (1.27)$$

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_i}{\mu}} \quad (1.28)$$

el estado base es

$$E_0 = \frac{1}{2}h(\nu_1 + \nu_2) \quad (1.29)$$

Entonces

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 \left[\left(1 - \frac{2e^2}{fr^3}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(1 + \frac{2e^2}{fr^3}\right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.30)$$

$$= \frac{1}{2}h\nu_0 + \frac{1}{2}h\nu_0 - \frac{h\nu_0 e^4}{2f^2 r^6} + \dots \quad (1.31)$$

Entonces la energía par es:

$$U(r) = -\frac{h\nu_0 e^4}{2f^2 r^6} + \dots \quad (1.32)$$

la cual es atractiva, en tres dimensiones:

$$U(r) = -\frac{3h\nu_0 e^4}{4f^2 r^6} + \dots \quad (1.33)$$

ahora si hacemos un par de consideraciones como:

$h\nu_0 = I$ esto es potencial de ionización, $\alpha = \frac{e^2}{f}$ polarizabilidad de la molécula y $\nu = e x = \alpha E$ aquí E es el campo eléctrico instantaneo sobre x , entonces la ecuación de la fuerza es $f x = eE$. Sustituimos [12]

$$U(r) = -\frac{3I\alpha^2}{4r^6} + \dots \quad (1.34)$$

si las moléculas son de diferentes sustancias

$$U(r) = -\frac{3}{2} \left[\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right] \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} + \dots \quad (1.35)$$

1.4. Métodos de Estudio

Modelos moleculares para el agua han sido desarrolladas con el fin de ayudar a descubrir la estructura del agua, para un análisis de agua supercrítica, para una comparación de algunos modelos no-polarizables, y un análisis de los progresos recientes del método *ab initio*. Son útiles dada la base de que si el modelo (conocido pero hipotético) (es decir, agua computacional) puede predecir las propiedades físicas del agua líquida, entonces se determina la estructura del agua líquida (desconocida). Hay una compensación entre la complejidad computacional del modelo y su tamaño, y la complejidad, del sistema que puede ser calculada en un período de tiempo real. A pesar de que aumenta la potencia considerablemente año tras año, los límites impuestos por el tamaño del sistema, la complejidad del modelo y las restricciones de tiempo se ponen a prueba. Los modelos simples se pueden utilizar en sistemas grandes ($> 10,000$ moléculas) y/o durante períodos largos de simulación ($> 10ns$), mientras que los modelos complejos, pero más precisos sólo pueden utilizarse para sistemas relativamente pequeños ($< 1,000$) y/o los períodos de tiempo de simulación. En la actualidad, no hay un modelo de agua que pueda ser utilizado en las simulaciones que implican $100nm$ cubos de agua o para el período de simulación de milisegundos o más [2].

Los Modelos implicados con efectos electrostáticos y los sitios de Lennard-Jones pueden o no coincidir con uno o más de los modelos de sitios cargados. La interacción de Lennard-Jones representa el tamaño de las moléculas. Es repulsiva a distancias cortas, esto asegura que la estructura no se colapsa completamente debido a las interacciones electrostáticas. A distancias intermedias es significativamente atractiva pero no direccional y compite con las interacciones electrostáticas atractivas direccionales. Esta competencia asegura una tensión entre una red tetraédrica y una colapsada no direccional (por ejemplo, similar a la encontrada en los gases nobles líquidos) [2].

Generalmente cada modelo está desarrollado para satisfacer en particular con la estructura física o parámetro (por ejemplo, la anomalía de densidad, función de distribución radial o los parámetros críticos) y que no es sorpresa cuando un modelo desarrollado se adapta a ciertos parámetros que cumplan con estos mismos parámetros. También en el caso que, a pesar del uso computacional para los cálculos pesados, el acuerdo final (o no) con los datos experimentales, es a menudo al azar y no es estadísticamente probados o verificado por una susceptibilidad paramétrica, por lo que muchos trabajos utilizan el ajuste de distribución radial con datos de difracción como el principal patrón, a pesar de los picos principales a medida (cuando el acuerdo parece tan impresionante al azar) se deriva de la naturaleza tetraédrica del agua que está integrado en todos los modelos e irresistible a cualquier desacuerdo en el detalle fino [2].

En particular, la función de distribución radial no puede distinguir entre los modelos, que realizan de manera diferente. De hecho, los datos actuales de difracción de rayos X y de neutrones son incapaces de distinguir entre los modelos más populares. También, por desgracia, la pureza, la mezcla isotópica y tal vez incluso el estado del espín orto /para presente en agua pueden causar dificultad sobre la elección del valor del parámetro físico, como los modelos sólo utilizan una forma isotrópica e ignoran el estado de espín y la presencia de otras entidades tales como iones. También ignoró, en todos los modelos descritos aquí, la facilidad de salto de protones entre moléculas de agua, y el efecto positivo que tiene la estabilidad del clúster y su formación.

Existen aun desacuerdos en cuanto a que valores utilizar para algunos parámetros físicos, por ejemplo, para el momento dipolar. Si los resultados del modelo coinciden con otras propiedades físicas del agua entonces actúa como la prueba de su utilidad. Un modelo de 15 parámetros basados en un monómero de agua y un dímero muestra propiedades bien comportadas en la línea de líquido-vapor coexistiendo (claramente influenciada por las propiedades del monómero-dímero) y la curva de tensión-temperatura pero el desacuerdo con una baja presión en la estructura de hielo y posiblemente el desacuerdo con propiedades dinámicas no declaradas, sin embargo,

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA

1.4. MÉTODOS DE ESTUDIO

demuestran sorprendentemente un buen comportamiento con la no relacionada temperatura de densidad máxima. Algunos modelos muestran una falta de solidez debido a su susceptibilidad a los parámetros precisos del modelo, el tamaño del sistema o el método de cálculo. Un estudio en la susceptibilidad del comportamiento del agua con respecto a cambios en los parámetros utilizando el TIP4P (Potencial Intermolecular transferible con 4 puntos) potencial modelo mostró que ρ , seguido por la longitud del enlace $O-H$, tenía los principales efectos sobre la densidad, la entalpía de vaporización y ajustes en la función de distribución radial. Un análisis por separado mostró que las propiedades termodinámicas de los modelos de agua eran más susceptibles a las de van der Waals de repulsión, el rango corto de Coulomb y los componentes de polarización de la potencial [2].

Cabe señalar que varios de estos modelos utilizan moléculas de agua con un ángulo más ancho en $H-O-H$ (más tetrahédrica) y en $H-O$ una longitud más larga de enlace de los esperados en el agua en estado gaseoso o líquido e indica la importancia de incluir parámetros de tal forma que el enlace enlace de hidrógeno sea mas fuerte. Las moléculas de agua en agua líquida son no-equivalentes (difieren en sus orbitales moleculares, su geometría y vibraciones moleculares, por ejemplo un dímero de agua) debido a sus enlaces de hidrógeno, que está influenciada por la disposición de las moléculas de agua que la rodean. Algunos modelos son polarizables para mantenerlo fijos, mientras que otros modelos más sencillos tratan de reproducir las estructuras medias.

Una revisión reciente enlista 46 modelos distintos, por lo que indirectamente indica su falta de éxito en reproducir cuantitativamente las propiedades del agua. Podrán, sin embargo, ofrecer información útil sobre el comportamiento del agua.

Algunos de los modelos sencillos más exitosos son opuestas con sus parámetros que se indica a continuación. Tipos de modelos a, b y c son planas mientras que el tipo d es casi tetrahédrica. El sitio de punto medio (M) en c y los sitios delos pares libres (L) en d se etiquetan q_2 ver figura 1.15

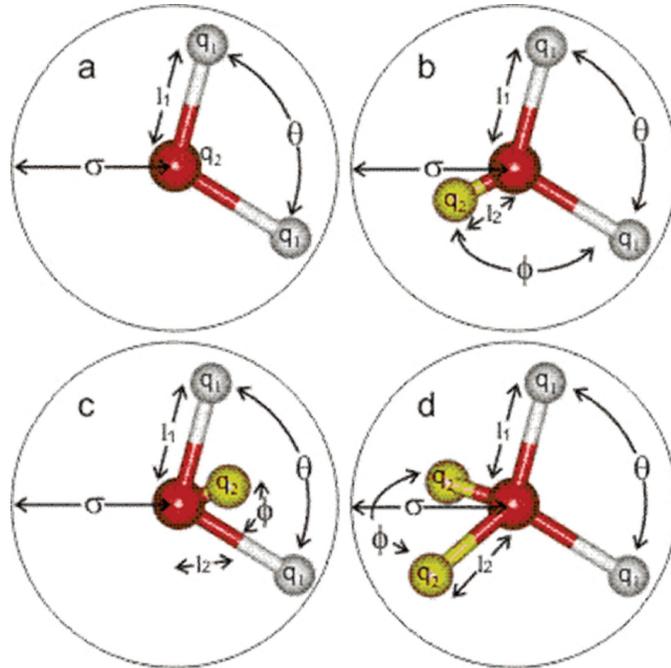


Figura 1.15: Modelos Sitio-Sitio

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA

1.4. MÉTODOS DE ESTUDIO

Es claro que la molécula de agua es una molécula flexible con polarización electrónica y modelos que no incluyen estas dos características, junto con sus tres interacciones son poco probable que sea un buen modelo predictivo.

El arreglo del modelo clúster icosaédrico de agua con $O \cdots O$ la función de distribución radial y la estructura de largo alcance evidentes a partir de difracción de rayos X son los que marcan el contraste del uso de muchos modelos polarizables y no polarizables para agua, que no muestran ninguna estructura fina. El popular modelo TIP4P subestima la tetrahedricidad del entorno de la molécula de agua, lo que explica su pobre estimación de la permitividad relativa (constante dieléctrica). Es, sin embargo, notablemente bueno en describir cualitativamente diagrama de fases del agua y esto se ha desarrollado aún más en TIP4P/Ice y TIP4PQ/2005, el cual necesita 16 CPU y años de cálculo [2].

El SPC/E (Simple Puntual Charge/ Extended), TIP4P, el BSV, CC, DC, SPC/E y TIP4P, los modelos que se reportaron no describen adecuadamente la función de distribución radial experimental. El TIP3P y SPC muestran particularmente pobre arreglo, el TIP4P, SPC/E y PPC muestran un mejor arreglo, pero los modelos recientes TIP4P-FQ y el cada vez más utilizado TIP5P dan mejoras adicionales en un mayor costo computacional. Los modelos populares SPC, SPC/E, TIP3P y TIP4P reproducen malos datos con el punto de fusión del agua (dando puntos de fusión de $190K$, $215K$, $146K$ y $232K$, respectivamente) y SPC, SPC/E, TIP3P y TIP5P No reproduce el hielo hexagonal *ice1h* como una fase estable, reemplazándolo estos con hielo hexagonal sintético (hielo II) o estructuras cristalinas poco realistas improbables y muchos modelos predicen erróneamente caracteres antiferroeléctricos para las fases ordenadas de hielo (por ejemplo, hielo XI) [2].

Los populares modelos SPC/E, TIP4P y TIP4P-EW también fallan en predecir los datos críticos correctos, la presión del vapor o el segundo coeficiente del virial. Los modelos comúnmente usados SPC/E y TIP3P se probó no ser fiables, incluso en la fase líquida [?]. Diferentes modelos también dan muchas diferencias en la estructura con energía bajas para pequeños grupos de agua.

También es cierto que modelos de agua líquida tienen poca relación con la realidad (por ejemplo, la suposición de sólo dos dimensiones o arreglos cúbicos de 8-moléculas) se pueden utilizar para calcular de manera similar resultados para un pequeño número de propiedades del agua. La mayoría de los modelos no tienen en cuenta que predomina p_z^2 la característica del más alto orbital molecular ocupado (*HOMO*; $1b_1$), o consecuentemente el gran cuadrupolo del agua [2].

Modelos no polarizables han demostrado ser inherentemente incapaces de predecir de forma simultánea ciertas propiedades físicas, tales como la temperatura de fusión y la temperatura de densidad máxima, lo valores de los parámetros se eligen debido al número limitado de parámetros variables. Ninguno de los 40 modelos rígidos, flexibles, polarizables y ab initio eran capaces de ponerse de acuerdo de manera simultánea tanto con el modelo de distribución radial experimental y la energía interna experimental. Las discrepancias graves, en relación con la primera capa de coordinación de enlace de hidrógeno, se han observado entre las simulaciones de dinámica molecular utilizando estos modelos y la espectroscopia de absorción de rayos X.

Otros estudios de modelos no han logrado reproducir partes del espectro vibracional del agua, incluso cualitativamente. Los artefactos, como las transiciones de fase no naturales, se pueden producir de forma inesperada en las simulaciones del agua, o peor aún, pasar desapercibido. Un arreglo más completo puede requerir parámetros de muchos cuerpos como han demostrado los efectos de tres cuerpos de contribuir 14,5% (o más) a la energía interna y éstos no pueden ser representados adecuadamente por los potenciales que distorsionan el efecto de dos cuerpos. Un modelo reciente (GCPM) utiliza cargas polarizables, en lugar de las cargas puntuales de otros

modelos, sin embargo, ha mostrado una promesa considerable. Otros pasos recientes incluyen lo cuántico, que demuestra que tiene importantes consecuencias en la estructura del agua [16], y la necesidad de componentes multipolares de orden superior, hasta hexadecapolos, a fin de lograr las estructuras ferroeléctricas correctas para las fases de hielo [2].

Un estudio intenta combinar datos de la difracción, infrarrojos y de rayos x sobre la absorción, se concluyó que los modelos actuales de agua muestran mal ajuste. También está claro que se debe tener cuidado al combinar la modelización química cuántica (que implica un pequeño número de moléculas) con una escala más grande, pero computacionalmente es más barato, los modelos empíricos como los bien parametrizados (como TIP5P) puede ser inadecuado para simulaciones mixtas. Aunque parezca que la molécula del agua es muy simple, sigue siendo muy difícil para modelar de forma real. En la actualidad, el mejor modelo no polarizable es el modelo de la carga puntual OPC, y el mejor modelo polarizable son iAMOEBA y BK3, ambos parecen ser prometedores [2].

1.5. Formalismo de Ecuaciones Integrales.

Si uno o diferentes núcleos atraen diferentes electrones y forman una entidad, ya sea un átomo o molécula, pero cada entidad individual no se combina con otras, sino que se mueven independientemente, tenemos un *fluido*. Si las entidades no pueden moverse libremente tenemos un sólido. Generalmente se distinguen dos fases fluidas: la fase gaseosa, fluidos enrarecidos, y la fase líquida, fluidos densos.

Para los fluidos neutros, aquellos que están formados por entidades neutras, se cuenta ya con un entendimiento bastante completo de las propiedades físico-químicas, estáticas y dinámicas. A esto han contribuido los avances en la mecánica estadística, las formulaciones fundamentales de Gibbs y Boltzmann, las ecuaciones integrales, las teorías de perturbaciones y las simulaciones numéricas.

Los fluidos densos presentan las siguientes características: la existencia de la fase condensada implica que las fuerzas intermoleculares son atractivas a distancias grandes y, el hecho de que la materia no se colapse, implica que las fuerzas intermoleculares son repulsivas a distancias cortas. Dentro de los fluidos densos tenemos a los llamados fluidos cargados, los cuales se caracterizan por estar constituidos de entidades cargadas que interactúan a través del potencial coulombiano y de un potencial de corto alcance. El potencial coulombiano introduce dificultades, de manera que las teorías perturbativas como el desarrollo del virial no son aplicables, pues los coeficientes divergen para éste potencial, además de que, con este desarrollo se reduce un problema de muchos cuerpos a una serie de problemas de un cuerpo, dos cuerpos, tres cuerpos, y así sucesivamente. Esto esconde la verdadera naturaleza de un fluido denso, a saber que cada molécula en un líquido está en constante interacción con un número grande de vecinos [4]. Así, el estudio de los fluidos cargados se debe hacer a partir de una teoría estadística de muchos cuerpos. Las ecuaciones integrales y simulaciones de computadora, han tenido cierto éxito en la descripción de los fluidos cargados.

1.5.1. Funciones de correlación.

La termodinámica de los fluidos cargados, es decir, la descripción fenomenológica de estos sistemas, se ha desarrollado de manera muy amplia; no así la descripción estadística o microscópica. En este sentido, las teorías de ecuaciones integrales y los experimentos de simulación por

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA
1.5. FORMALISMO DE ECUACIONES INTEGRALES.

computadora representan un avance. La teoría de funciones de distribución desarrollada a partir de los trabajos Orstein-Zernike, Kirwood, Bogoliubov y Born-Green, constituyen la estructura fundamental en la cual se basan las teorías modernas para tratar de describir la fenomenología que presentan los fluidos cargados.

En el ensamble canónico la probabilidad de que el sistema sea encontrado en el estado clásico $d\mathbf{p}d\mathbf{r}$, en torno al punto (\mathbf{p}, \mathbf{r}) está dada por

$$f_0^{(N)} = \frac{e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d\mathbf{p}d\mathbf{r}}{\int_V e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d\mathbf{p}d\mathbf{r}}, \quad (1.36)$$

donde $d\mathbf{p} = d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$, $d\mathbf{r} = d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ y $H(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ es el Hamiltoniano del sistema. Suponiendo que el Hamiltoniano es de la forma $K_N(\mathbf{p}) + U_N(\mathbf{r})$, siendo K_N y U_N la energía cinética y potencial del sistema, respectivamente. Integrando sobre todos los momentos, en la expresión (1.36), se obtiene la probabilidad $P^{(N)}$, de que la molécula 1 esté en $d\mathbf{r}_1$, la molécula 2 en $d\mathbf{r}_2, \dots$, la molécula N en $d\mathbf{r}_N$

$$P^{(N)} = \frac{e^{-\beta U_N(\mathbf{r})} d\mathbf{r}}{Z_N}, \quad (1.37)$$

donde,

$$Z_N = \int_V \dots \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U_N(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)}, \quad (1.38)$$

es la integral de configuraciones. La probabilidad de que la molécula 1 esté en $d\mathbf{r}_1$, la molécula 2 en $d\mathbf{r}_2, \dots$ y la molécula n en $d\mathbf{r}_n$, $n < N$, sin tener en cuenta la configuración de las restantes $N - n$ moléculas, es obtenida de la expresión (1.37) integrando sobre las coordenadas de las moléculas desde $n + 1$ hasta N

$$P^{(n)} = \frac{\int_V \dots \int_V e^{-\beta U_N(\mathbf{r})} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}. \quad (1.39)$$

Ahora, la probabilidad de que cualquier molécula esté en $d\mathbf{r}_1$, cualquiera segunda molécula en \mathbf{r}_2, \dots y cualquiera n -ésima molécula en $d\mathbf{r}_n$, sin tener en cuenta las posiciones de las otras moléculas, es justo $P^{(n)}$, dada por la expresión (1.39), multiplicada por $N!/(N - n)!$

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N - n)!} \frac{\int_V \dots \int_V e^{-\beta U_N(\mathbf{r})} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}. \quad (1.40)$$

Esta es conocida como la *densidad de n-partículas*, el factor $N!/(N - n)!$ se debe a que cualquiera de las N partículas se puede elegir para estar en $d\mathbf{r}_1$, $N - 1$ para estar en $d\mathbf{r}_2$, etc.

La *función de correlación n-partículas* $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$, se define en términos de la densidad n -partículas correspondiente

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \dots \rho^{(1)}(\mathbf{r}_n)}. \quad (1.41)$$

Funciones de distribución para fluidos isotrópicos

En un fluido uniforme donde no actúa fuerza externa, todas las funciones densidad son invariantes traslacionales. Mas aún, el sistema es isotrópico, si el potencial intermolecular es isotrópico, es decir,

$$u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = u(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$$

⇒

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho, \quad \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|), \dots \quad (1.42)$$

Esto trae como consecuencia las siguientes simplificaciones:

Como $\rho^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho$

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) = \frac{\mathbf{V}^n \int_{\mathbf{V}} \dots \int_{\mathbf{V}} e^{-\beta U_N(\mathbf{r})} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\mathbf{Z}_N}. \quad (1.43)$$

En la expresión anterior, se ha supuesto que la energía potencial total, es aditiva por pares.

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (1.44)$$

En particular para $n = 2$ tenemos la *función de correlación par*, también se le denomina *función de distribución radial*, $g^{(2)}(r_{12}) = \rho^{(2)}(r_{12})/\rho^2 = g(r_{12})$, la cual se obtiene de experimentos de dispersión, en los cuales se mide el *factor de estructura* $S(k)$, ambas cantidades se relacionan por medio de la expresión siguiente

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int r_{12}^2 g(r_{12}) \frac{\text{sen}(kr_{12})}{kr_{12}} dr_{12}. \quad (1.45)$$

En la teoría de líquidos, otra función de correlación muy utilizada es la *función de correlación total* $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, que está definida como

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1. \quad (1.46)$$

Esta tiene la propiedad de que decae a cero cuando la separación entre partículas tiende a infinito, por lo cual, la desviación de cero es una medida directa de la influencia de una partícula sobre otra.

Valores Medios

Las funciones de correlación son adecuadas para calcular los valores medios, tanto en el caso homogéneo como en el no homogéneo, de las cantidades microscópicas del tipo. Así, las siguientes expresiones nos permiten calcular las cantidades termodinámicas en términos del potencial interatómico y las funciones de correlación,

$$\frac{P}{k_B T} = \rho - \frac{2\pi\rho^2}{3k_B T} \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} g(r) dr \quad (1.47)$$

y

$$\frac{E}{Nk_B T} = \frac{3}{2} - \frac{2\pi\rho}{k_B T} \int_0^\infty r^2 U(r) g(r) dr \quad (1.48)$$

la presión y la energía del sistema, respectivamente.

1.5.2. La Ecuación de Ornstein-Zernike.

Los resultados experimentales y los obtenidos por simulación, muestran que el alcance de $h(r)$, a altas densidades, es sustancialmente más grande que el del potencial par. Esto se puede ver en un sistema tan sencillo como es el de esferas duras, donde el potencial es cero fuera de la cáscara y $h(r)$ tiene oscilaciones hasta algunos diámetros de esfera dura. Sin embargo, los argumentos anteriores relacionados con el alcance relativo a $h(r)$ y al potencial intermolecular no se aplican a fluidos cargados. El efecto del apantallamiento es la causa de que $h(r)$ decaiga exponencialmente a distancias grandes, mientras que, el potencial intermolecular decae como $1/r$, en esta situación el potencial intermolecular es de alcance más largo que $h(r)$ [3].

Ornstein y Zernike usando argumentos heurísticos, llegan a la conclusión de que la correlación $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ entre las moléculas 1 y 2 es debida a dos influencias: (i) una correlación directa $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ la cual es de alcance comparable al del potencial $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y, (ii) una indirecta, propagada directamente desde 1 a una tercera molécula en \mathbf{r}_3 y ésta última en seguida ejerce su influencia sobre la molécula 2. Integrando sobre \mathbf{r}_3 , obtienen la relación llamada *Ecuación Ornstein-Zernike*.

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_3) c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_3. \quad (1.49)$$

Esta es válida para un sistema en un campo externo. También, la expresión (1.49) es una definición de la función de correlación directa $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

Si el sistema es tanto homogéneo como isotrópico, la relación de Ornstein Zernike es

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r') d\mathbf{r}'. \quad (1.50)$$

Tomando la transformada de Fourier de la expresión anterior, se obtiene

$$h(k) = \frac{c(k)}{1 - \rho c(k)}. \quad (1.51)$$

De la expresión (1.51), es evidente que las singularidades de la ecuación Ornstein-Zernike, ocurrirán para valores de ρ tales que $1 - \rho c(k) = 0$. Para al menos algunos valores de k se tendrá una singularidad que dará diferentes formas analíticas para $h(r)$ en cada fase.

La ecuación de Ornstein-Zernike, expresión (1.50) además de definir la función $c(r)$ en términos de $h(r)$. Contiene la hipótesis oculta, de que el rango de $c(r)$ es comparable con el del potencial par. Todas las evidencias teóricas y experimentales sugieren que a densidades altas $c(r)$ va como $-\beta u(r)$ para r grandes, incluso para potenciales de largo alcance. Es posible escribir una variedad de expresiones aproximadas para $c(r)$, su efecto es convertir la relación de Ornstein-Zernike en una ecuación integral para $h(r)$. Así, cada aproximación, también llamada cerradura, tiene una precisión en sus predicciones, que depende fundamentalmente del tipo de potencial con el cual interactúan las partículas.

1.5.3. Aproximaciones HNC, PY y MSA.

Como puede verse de la expresión (1.45), mediante experimentos de difracción es posible determinar la función de distribución radial $g(r)$. Sin embargo, con este método puede perderse información en los ajustes numéricos, ya que, a diferencia de lo que ocurre para los sólidos cristalinos, el patrón de difracción de los líquidos es muy difuso. Es por esto que, una de las teorías de la física estadística que más se han desarrollado es la teoría de funciones de distribución, donde

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA
1.5. FORMALISMO DE ECUACIONES INTEGRALES.

se intenta derivar la $g(r)$ de primeros principios.

Los métodos discutidos en esta sección son aproximados y las funciones de distribución obtenidas son por lo tanto aproximadas. Como resultado, se pierde la consistencia termodinámica y diferentes rutas termodinámicas darán, en general diferentes resultados.

Para entender el comportamiento molecular de los fluidos es necesario encontrar $h(r)$ y $c(r)$ para todo el espacio de definición. Pero para resolver una ecuación de dos incógnitas, es necesario que se conozca una de ellas, para determinar la otra o bien que se tenga otra ecuación entre $h(r)$ y $c(r)$ para acoplar ambas ecuaciones y obtener una ecuación, por ejemplo para $h(r)$ que podría luego resolverse.

La relación faltante se obtiene haciendo un desarrollo de la función de distribución radial en serie de potencias de la densidad. El desarrollo en serie es representado, generalmente en términos de un conjunto de diagramas, llamados diagramas de Mayer. Sin embargo Barker y Henderson encontraron que es posible obtener las aproximaciones de manera directa y sin usar diagramas. A pesar de que el tratamiento sin diagramas es menos transparente, por su simplicidad lo presentamos aquí.

Barker y Henderson hacen un desarrollo de $g(r)$ en una serie de potencias de ρ de la forma siguiente [4]:

$$e^{\beta u_{12}} g_{12} = 1 + \rho \int f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_3 + \dots \quad (1.52)$$

Tomando la expresión anterior para bajas densidades, se puede sacar el logaritmo en ambos lados de la igualdad y hacer un desarrollo en serie del segundo miembro de la ecuación, obteniendo la relación :

$$\ln g_{12}(r) + \beta u_{12}(r) = \rho \int f_{13} f_{23} d\mathbf{r}_3 + \dots, \quad (1.53)$$

donde $f_{ij} = e^{-\beta u_{i,j}} - 1$, es llamada la función de Mayer, e igualando la ecuación (1.52) con la relación de Ornstein-Zernike se obtiene la llamada *aproximación Percus-Yevick* (PY), que matemáticamente se expresa como :

$$g(r)e^{\beta u(r)} = 1 + h(r) - c(r). \quad (1.54)$$

Además igualando la expresión (1.53) con la ecuación de Ornstein-Zernike se obtiene la *aproximación de cadena hipertejida* (HNC),

$$\ln g(r) + \beta u(r) = h(r) - c(r). \quad (1.55)$$

En el tratamiento de diagramas se retienen más diagramas en la aproximación HNC que en la PY. Por lo tanto en principio, la ecuación HNC es una mejor aproximación que la ecuación PY. Sin embargo, una paradoja aparente se origina aquí, cuando los cálculos son efectuados, resulta que la PY da resultados numéricos mucho mejores, *en fluidos neutros*, que los obtenidos de la aproximación HNC. Esto claramente muestra que en este tipo de expansiones, el grado real de aproximación no es necesariamente mejor al sumar más diagramas. Esta situación es típica de series no convergentes o semiconvergentes. Esto significa también que los diagramas despreciados en la ecuación PY, que corresponden a contribuciones tanto positivas como negativas, se cancelan una a otra en un grado razonable, de modo que el resultado es una aproximación más cercana al valor exacto. Sumando unos pocos términos mas, como en la aproximación HNC, puede resultar en sumar contribuciones de un signo predominante, así que la cancelación ya no ocurre, y el resultado es peor. Por su parte la aproximación HNC es inapropiada para describir esferas duras, pero es muy buena para potenciales de largo alcance, por ejemplo cuando la interacción está representada

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES DEL AGUA
1.5. FORMALISMO DE ECUACIONES INTEGRALES.

por un potencial de Coulomb.

Una versión linealizada de la HNC es la conocida como *Aproximación Esférica Media* (MSA), la cual se obtiene suponiendo que fuera de la cáscara dura ($r > \sigma$), $h(r) = g(r) - 1$ es pequeña comparada con la unidad, de esta manera hacemos una expansión de $\ln g(r)$, expresión (1.55). Tomando ahora solamente el término de primer orden en la expansión obtenemos para la función de correlación directa para $r > \sigma$:

$$c(r) = -\beta u(r). \quad (1.56)$$

Dicha aproximación se completa con la condición exacta siguiente

$$g(r) = 0, r > \sigma \quad (1.57)$$

De nuevo observamos que en el límite asintótico $r \rightarrow \infty$ tiene un comportamiento correcto, Al igual que la aproximación HNC, reproduce el valor exacto del segundo y tercer coeficiente del virial. Desde el punto de vista de los desarrollos en serie, la aproximación Percus-Yevick supone despreciar algunas partes de la serie que se consideraban en la aproximación HNC, como corresponde al hecho que estamos linealizando una teoría para obtener la otra. En principio, lo que podemos esperar es que la aproximación HNC sea mejor que la Percus-Yevick y proporcione resultados que concuerden mejor con las simulaciones. Esto es lo que ocurre en caso de potenciales de largo alcance como, por ejemplo, sistemas cargados que interactúan vía el potencial de Coulomb. No es este un resultado sorprendente si tenemos en cuenta que la aproximación Percus-Yevick supone con respecto a la HNC despreciar correlaciones de largo alcance. Sin embargo, para potenciales de corto alcance, como el de esfera dura, la aproximación HNC no es tan buena que la Percus-Yevick. Es interesante el hecho de que para el potencial de esfera dura la aproximación de Percus-Yevick puede resolverse analíticamente.

En resumen, el Formalismo de Ecuaciones Integrales nos presenta una teoría completa para sistemas fluidos, por un lado, nos da expresiones para las cantidades termodinámicas principales en términos de la función de distribución par y, por otra parte, nos proporciona ecuaciones integrales de las cuales podemos en principio determinar la función de distribución par. Además, de éstas ecuaciones integrales podemos encontrar desarrollos en serie [4].

Capítulo 2

Formulación del Problema

En este capítulo se expone la formulación del problema, que consiste en el estudio de un sistema de partículas que interactúan por medio de un potencial intermolecular isotrópico de coraza suave. En la primera sección, se estudia el comportamiento del potencial isotrópico coraza suave por medio de un análisis del comportamiento de sus partes y como un todo. En la segunda sección, se hace un estudio de las aproximaciones de cerradura usadas para el cálculo de la termodinámica del sistema, como se sabe la aproximación Roger-Young es una superposición de la PY y HNC se muestra que está se reduce en los límites de r pequeños a PY y ha r grandes a la aproximación HNC. En la sección 3 se explica brevemente como se adaptó el programa fortran que resuelve la ecuación OZ para realizar los calculos numéricos usando las aproximaciones RY, PY y HNC. Finalmente, en la última sección de este capítulo se muestra la relación existente entre un proceso isobárico y uno isocórico, esto porque en el agua la anomalía en la densidad se presenta en un proceso isobárico, mientras que nuestros calculos de la anomalía en la densidad se realizan en un proceso isocórico.

2.1. El Modelo del Sistema

El modelo que proponemos para estudiar el fenomeno de la anomalía en la densidad para un fluido con partículas que interactua con un potencial continuo de coraza suave, es con el proposito de convertir el estudio de un sistema de un líquido molecular al estudio de un sistema de un líquido átomico, desde este enfoque construimos las características relevantes del sistema.

Consideramos un conjunto de moléculas con diámetro σ que interactúa a través de un potencial continuo de coraza suave que consiste de una combinación de el potencial doble Lennard-Jones (donde ϵ es la profundidad del potencial, σ es la distancia finita en la que el potencial entre partículas es cero y r la distancia entre partículas) mas un potencial gaussiano bien centrado de radio $r = r_0$ con profundidad en la altura a y anchura c , que toma en cuenta las interacciones direccionales, es decir, el potencial gaussiano se caracteriza por la orientacion-depediente de su fuerza y el rango de sus parametros, y sugiere que simplemente usamos estas expresiones en cualquiera de sus dos parametros.

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + a\epsilon \text{Exp} \left[-\frac{1}{c^2} \left(\frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right]. \quad (2.1)$$

Este potencial representa toda la familia de interacciones intermoleculares de dos escalas, desde la profundidad del doble potencial hasta el hombro repulsivo, dependiendo de los valores que se elijan para a , r_0 y c . Elegimos especificamente estos parámetros del doble potencial similares a los estudiados por Cho. La doble atracción ocasiona tanto la transición de fase líquido-gas y las

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.1. EL MODELO DEL SISTEMA

anomalías a altas temperaturas dentro de la región inestable en el diagrama de fase $p - T$.

Con el fin de evitar esta dificultad, aquí investigaremos el comportamiento de la termodinámica y la dinámica de las partículas que interactúan a través de un potencial con una pequeña región atractiva. En la ecuación 2.1 usamos los valores de $a = 5$, $\frac{r_0}{\sigma} = 0,7$ y $c = 1$, estos parametros son arbitrarios pero queremos considerar la interaccion del puente de hidrogeno. Este potencial tiene dos grandes escalas de longitud con una parte repulsiva seguida por una muy pequeña atractiva. Figura 2.1.

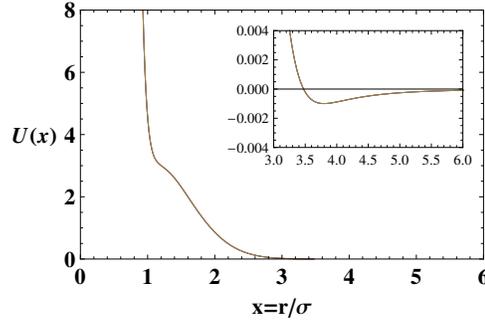


Figura 2.1: El potencial de interacción ecuación 2.1 con parámetros $a = 5$, $\frac{r_0}{\sigma} = 0,7$ y $c = 1$ en unidades reducidas. El recuadro muestra una ampliación de la pequeña sección atractiva de el potencial

Para tener una mejor visión del comportamiento de las partículas que interactúan con este potencial, usamos ecuaciones integrales para estimar las propiedades termodinámicas en el diagrama fase.

Primero hacemos un análisis del potencial de la ecuación (2.1) con motivo de puntualizar su comportamiento por separado, por que este potencial doble esta formado por un potencial del tipo Lennard-Jones y el otro del tipo Gaussiano.

2.1.1. Análisis del Potencial Gaussiano

De la ecuación (2.1) tomamos parte de esta expresión para analizar su evolución, sea entonces

$$U(r) = a\epsilon \text{Exp} \left[-\frac{1}{c^2} \left(\frac{r - r_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (2.2)$$

con la restricción de $x = \frac{r}{\sigma}$, y $x_0 = \frac{r_0}{\sigma}$ esto porque tanto σ como r son distancias, de esta manera obtenemos la ecuación del potencial Gaussiano con forma

$$UGS(x) = \frac{U(r)}{\epsilon} = a \text{Exp} \left[-\frac{1}{c^2} (x - x_0)^2 \right] \quad (2.3)$$

la Figura 2.2, muestra en la primera gráfica la llamada campana de Gauss esta es más ancha conforme va creciendo c , la segunda gráfica muestra como varía la profundidad o altura de la campana al variar a y por ultimo la tercera gráfica muestra que se traslada o recorra el punto de posición de la campana al variar x_0 . En esta secuencia de graficas observamos que siempre es positiva la curva y esto es muy importante.

2.1.2. Análisis del Potencial de Lennard-Jones

Para el Potencial de Lennard-Jones tiene como ecuación

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.1. EL MODELO DEL SISTEMA

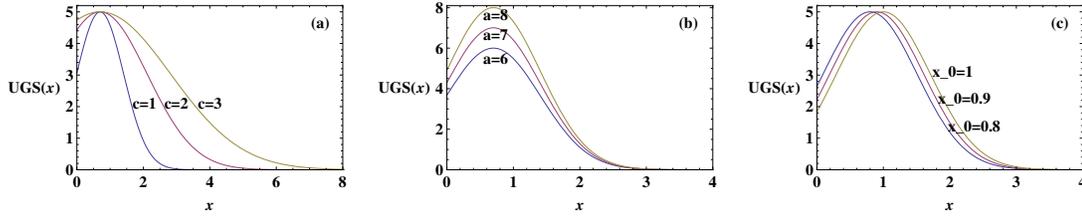


Figura 2.2: (a) $c=1,2,3$, $a=5$ y $x_0 = \frac{r_0}{\sigma} = 0,7$; (b) $c=1$, $a=6,7,8$ y $x_0 = \frac{r_0}{\sigma} = 0,7$; (c) $c=1$, $a=5$ y $x_0 = \frac{r_0}{\sigma} = 0,8, 0,9, 1$

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

la normalizamos de tal manera que nos quede sin unidades así que obtenemos ,

$$ULJ(x) = \frac{U(r)}{\epsilon} = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

en concreto obtenemos el potencial intermolecular en unidades reducidas,i.e,

$$ULJ(x) = 4 \left[\left(\frac{1}{x} \right)^{12} - \left(\frac{1}{x} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

para manejar esta expresión con unidades reducidas tomamo a $x = \frac{r}{\sigma}$, observemos que va a tener siempre la misma gráfica porque solo depende de la posición, en la Figura 2.3, muestra la representación de la función del potencial vs la distancia, la curva empieza en la sección positiva y decae rápidamente después pasa a la sección negativa en la cual de manera más lenta empieza a subir pero lentamente dibujando un pozo en este potencial, este potencial esta formado por dos partes una que representa la parte atractiva la gráfica revela que es cuando la curva esta en la parte negativa (aparece en valores intermedios), la otra parte es repulsiva, que es cuando la curva esta en la parte positiva (que domina a distancias cortas) de la grafica. Y a distancias largas el potencial de interacción se anula. La expresión $\left(\frac{1}{x}\right)^{12}$ es de repulsión debido al potencial de intercambio y que esta regido por el principio de Pauli que permite el traslape de las moléculas, la expresión $-\left(\frac{1}{x}\right)^6$ es de atracción debido a la interacción dipolar entre las moléculas involucradas.

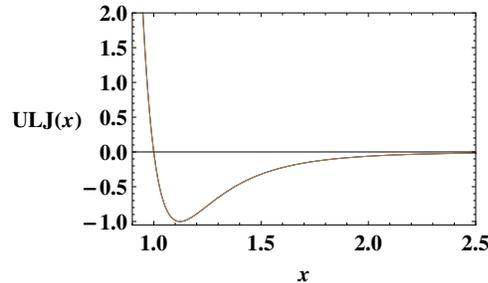


Figura 2.3: El potencial solo depende de la posición

2.1.3. Análisis del Potencial Doble

Por ultimo examinamos el potencial que proponemos para este trabajo que consta de la suma de los Potenciales de Lennard-Jonnes y el Gaussiano lo denotamos como $USh(x)$ ver ecuación (2.1),

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.2. ECUACIONES INTEGRALES

en la Figura 2.4 muestra, que como ya observamos que si graficáramos solo el potencial de Lennard-Jones debido a la parte atractiva y repulsiva una molécula están más junta a otra a una distancia pequeña y si ahora graficamos junto con el potencial gaussiano este hace que la distancia entre una molécula y la otra sea más lejana sin dejar que sea mucha la separación que esto justamente lo que muestra la grafica.

Entonces usamos este potencial doble por que en el sentido físico esto representaría primero: para el potencial de L-J está formado de dos partes una es la que representa la parte atractiva, debido a dipolaridad de la molécula de agua dado por el termino $(\frac{1}{x})^{12}$ y el otra es repulsiva debido al principio de exclusión de Pauli que tiene un origen cuántico dado por el termino $-(\frac{1}{x})^6$, más el potencial gaussiano tendría un campo promedio agregado al sistema, depende de la posición, físicamente. Una observación es que L-J tiene en su grafica una parte positiva (la parte que rechaza su unión) y otra negativa (la parte atractiva) y la gaussiana siempre es positiva y hace que se recorra el punto mínimo que si solo se graficara la parte de L-J donde las moléculas están más cerca en distancia.

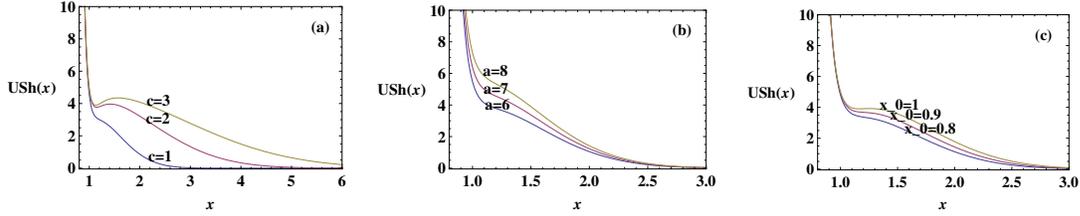


Figura 2.4: (a) $c=1,2,3$, $a=5$ y $x_0 = \frac{r_0}{\sigma} = 0,7$; (b) $c=1$, $a=6,7,8$ y $x_0 = \frac{r_0}{\sigma} = 0,7$; (c) $c=1$, $a=5$ y $x_0 = \frac{r_0}{\sigma} = 0,8,0,9,1$

con este análisis ya tenemos un panorama más explicito de como se comporta este potencial doble.

Un aspecto importante al momento de realizar los calculos es considerar unidades reducidas, que son usadas porque poseen variadas ventajas de como la simplificación de las ecuaciones de movimiento o modelar diferentes sistemas los cuales poseen parámetros como σ y ϵ .

2.2. Ecuaciones Integrales

Una de las teorías mas usadas para describir la estructura de fluidos simples son las ecuaciones integrales [13], y ciertamente una de las más famosas es la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ), para fluidos isotrópicos puros de densidad ρ , da la relación exacta entre la función de correlación directa $c(r)$, y una función de correlación total $h(r)$ y esta dada por:

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) = \rho \int h(r)c(|\vec{r} - \vec{r}'|)d\vec{r}', \quad (2.7)$$

donde $h(r) = g(r) - 1$ y $g(r)$ es la función de distribución par, $g(r)$ es la probabilidad de encontrar a una partícula a un distancia r cuando la otra partícula esta en el origen.

La transformación de Fourier de la ecuación (2.7) está dada por:

$$\gamma(k) = \frac{\rho C(k)^2}{1 - \rho C(k)}, \quad (2.8)$$

donde $\gamma(k)$ y $C(k)$ son las transformaciones de Fourier para $\gamma(r)$ y $c(r)$, y la definición de la función de correlación.

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.2. ECUACIONES INTEGRALES

$$c(r) = h(r) - \ln [g(r)\exp[\beta U(r)]] + B(r). \quad (2.9)$$

Aquí $\beta = \frac{1}{k_B T}$ y $B(r)$ es la suma de todas las funciones puente (bridge) del potencial interpartícula. La ecuación (2.8) junto con la ecuación (2.9) se resuelven para un potencial interpartícula dado. Para obtener $B(r)$ muchas aproximaciones (relaciones de cerradura) se han propuesto a largo de estos años. Desafortunadamente estas aproximaciones tienen inconsistencias termodinámicas como:

La presión se calcula por fluctuaciones:

$$\beta P_{fluc} = \rho - 4\pi \int_0^\rho \rho' \int_0^\infty r^2 c(r, \rho') dr d\rho', \quad (2.10)$$

ésta difiere de la presión calculada por el teorema del virial,

$$\beta P_{virial} = \rho - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \beta \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} g(r) dr, \quad (2.11)$$

usando la definición de la compresibilidad que se define como,

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (2.12)$$

calculamos las compresibilidades termodinámicas por fluctuaciones,

$$\frac{\beta}{\rho} \chi_{fluc}^{-1} = 1 - 4\pi \rho \int_0^\infty r^2 c(r) dr. \quad (2.13)$$

y también difiere de la compresibilidad calculada por el teorema del virial,

$$\frac{\beta}{\rho} \chi_{virial}^{-1} = 1 - \frac{4\pi}{3} \rho \beta \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} g(r) dr - \frac{2\pi}{3} \rho^2 \beta \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} \frac{\partial g(\rho, r)}{\partial \rho} dr. \quad (2.14)$$

Mientras que una definición general de $c(r)$ está dada por:

$$c(r) = h(r) - \ln[g(r)\exp\{\beta U(r)\}] + B(r), \quad (2.15)$$

donde $g(r)$ es una función par, además $g(r) = h(r) + 1$ observemos que según la forma que tenga $B(r)$ será el tipo de aproximación;

Percus-Yevick

$$B(r) = \ln[1 + \gamma(r)] - \gamma(r), \quad (2.16)$$

HNC,

$$B(r) = 0, \quad (2.17)$$

Des demostración de la ecuación (2.8). Partimos de la definición,

$$h(r) = c(r) + \rho \int h(r) c(|\vec{r}' - \vec{r}''|) d\vec{r}', \quad (2.18)$$

donde $c(r)$ es la función de correlación entre nuestras dos moléculas y $\rho \int h(r) c(|\vec{r}' - \vec{r}''|) d\vec{r}'$ nos da la correlación con las demás moléculas, entonces $h(r)$ es la función de correlación total de nuestro sistema de muchas partículas. Esta ecuación es precisamente la ecuación de Ornstein-Zernike la cual es isotrópica, homogénea y par, además de que nos da la correlación total entre todas las moléculas nos dice como la molécula a influye a la molécula b así como la molécula c , este efecto es medido por la densidad y promediado en todas las posiciones de las moléculas.

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.2. ECUACIONES INTEGRALES

$$\gamma(r) = h(r) - c(r) = \rho \int h(r)c(|\vec{r} - \vec{r}'|)d\vec{r}', \quad (2.19)$$

si definimos de esta forma a γ , en esta ecuación aplicamos la transformada de Fourier, si denotamos las transformadas de Fourier de $h(r)$, $c(r)$ y $\gamma(r)$ por $\tilde{h}(k)$, $\tilde{c}(k)$ y $\tilde{\gamma}(k)$ respectivamente,

$$\tilde{\gamma}(k) = \rho \tilde{h}(k) \tilde{c}(k), \quad (2.20)$$

y

$$\tilde{\gamma}(k) = \tilde{h}(k) - \tilde{c}(k) \rightarrow \tilde{h}(k) = \tilde{\gamma}(k) + \tilde{c}(k). \quad (2.21)$$

Esta ecuación la sustituimos en $\tilde{\gamma}(k)$ y obtenemos lo siguiente,

$$\tilde{\gamma}(k) = \rho(\tilde{\gamma}(k) + \tilde{c}(k))\tilde{c}(k) = \rho\tilde{\gamma}(k)\tilde{c}(k) + \rho(\tilde{c}(k))^2, \quad (2.22)$$

Despejamos $\tilde{\gamma}(k)$:

$$\tilde{\gamma}(k)[1 - \rho\tilde{c}(k)] = \rho(\tilde{c}(k))^2 \rightarrow \tilde{\gamma}(k) = \frac{\rho(\tilde{c}(k))^2}{[1 - \rho\tilde{c}(k)]}. \quad (2.23)$$

2.2.1. Aproximación Rogers-Young (RY)

La aproximación de Rogers-Young une las dos relaciones de cerradura mediante un parámetro ajustable α . Este parámetro se determina proponiendo que la presión se calcule con la ecuación (2.10) que de el mismo resultado que el cálculo de presión con la ecuación (2.11) (esto enmarca la consistencia del criterio). Este metodo tiene una inconveniencia en la integral sobre ρ' . En lugar de calcular α mediante la propuesta que la presión debe dar el mismo valor numérico al calcular por las ecuaciones (2.10) y (2.11), sabemos en general que para las comprensibilidades χ_{fluc} ecuación (2.13) y χ_{virial} ecuación (2.14) no arrojan el mismo resultado numérico, así que de manera análoga nosotros buscamos el parámetro α calculando de tal forma que las comprensibilidades sean numéricamente iguales o aproximadamente similares con el fin de garantizar la consistencia termodinámica, la función de cerradura de RY es:

$$c(r) = \exp\{-\beta U(r)\} \left[1 + \frac{\exp\{\gamma(r)f(r)\} - 1}{f(r)} \right] - \gamma(r) - 1, \quad (2.24)$$

donde la función $f(r)$ de esta combinación está dada por

$$f(r) = 1 - \exp\{-\alpha r\}. \quad (2.25)$$

Note que para $r = 0$ la ecuación (2.24) se reduce a la aproximación de PY y cuando $r \rightarrow \infty$ la ecuación (2.24) se reduce la aproximación de la HNC.

En este trabajo, usamos la aproximación dual RY para describir la estructura de los sistemas cuyas partículas interactúan con un potencial par repulsivo.

Desmostración de la reducción de la ecuación RY

1. La ecuación (2.24) se reduce a la aproximación de Percus-Yevick cuando $r = 0$
2. La ecuación (2.24) se reduce a la aproximación de HNC cuando $r \rightarrow \infty$

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.2. ECUACIONES INTEGRALES

Vamos a verificar que esto así ocurre, tomemos primero la aproximación Percus-Yevick que es muy interesante, de la ecuación (2.24) vemos como se comporta cuando $r = 0$

$$f(0) = 1 - \exp\{-\alpha(0)\} = 1 - \exp\{0\} = 1 - 1 = 0, \quad (2.26)$$

al sustituir este valor en la ecuación (2.24) observamos que se indefine el valor para $\exp\{\gamma(r)f(r)\} - 1/f(r)$ al tener un valor indefinido podemos aplicar el teorema L'Hopital, ahora como calculamos la derivada en la parte del numerador y en el denominador nos queda de esta forma:

$$\frac{\frac{d(\exp\{\gamma(r)f(r)\}-1)}{dr}}{\frac{df(r)}{dr}}. \quad (2.27)$$

Veamos entonces la aplicación de esta técnica:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\exp\{\gamma(r)f(r)\}(\gamma(r)\frac{df(r)}{dr} + f(r)\frac{d\gamma(r)}{dr})}{\frac{df(r)}{dr}}, \quad (2.28)$$

ahora para calcular la derivada $\frac{df(r)}{dr}$ tomamos la función $f(r)$, ecuación (2.25),

$$\frac{df(r)}{dr} \frac{d[1 - \exp\{-\alpha r\}]}{dr} = -\exp\{-\alpha r\} \frac{d[-\alpha r]}{dr} = -\exp\{-\alpha r\}(-\alpha), \quad (2.29)$$

obtenemos que $\frac{df(r)}{dr} = \alpha \exp\{-\alpha r\}$ lo sustituimos en la ecuación (2.28),

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\exp\{\gamma(r)f(r)\}(\gamma(r)(\alpha \exp\{-\alpha r\}) + f(r)\frac{d\gamma(r)}{dr})}{\alpha \exp\{-\alpha r\}}, \quad (2.30)$$

ahora tomamos el limite cuando $r \rightarrow 0$

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\exp\{0\}(\gamma(r)(\alpha \exp\{0\}) + (0)\frac{d\gamma(r)}{dr})}{\alpha \exp\{0\}} = \gamma(r), \quad (2.31)$$

la cual sustituimos en la ecuación (2.24)

$$c(r) = [1 + \gamma(r)]\exp\{-\beta U(r)\} - \gamma(r) - 1. \quad (2.32)$$

Con esto demostramos que se cumple que la ecuación (2.24) se reduce a la aproximación de Percus-Yevick cuando $r = 0$.

Ahora el caso que es más claro y directo que es cuando la ecuación (2.24) se reduce a la de HNC si $r \rightarrow \infty$, entonces de la ecuación 2.20 vemos como se comporta cuando $r \rightarrow \infty$.

Observemos que pasa con el factor $\exp\{-\alpha r\}$ si $r \rightarrow \infty$, este factor tiende a cero, entonces:

$$f(r \rightarrow \infty) = 1 - 0 = 1, \quad (2.33)$$

la $f(r \rightarrow \infty) = 1$ al sustituir este valor en la ecuación (2.24) nos queda de esta manera,

$$c(r) = \exp\{-\beta U(r)\} \left[1 + \frac{\exp\{\gamma(r)(1)\} - 1}{(1)} \right] - \gamma(r) - 1, \quad (2.34)$$

finalmente la $c(r) = \exp\{-\beta U(r)\}[\exp\{\gamma(r)\}] - \gamma(r) - 1$ o escrito de manera equivalente $c(r) = \exp\{\gamma(r) - \beta U(r)\} - \gamma(r) - 1$. Esta es exactamente la función de correlación de la aproximación HNC.

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.2. ECUACIONES INTEGRALES

Estas son las funciones de correlación que buscamos en este trabajo, estas funciones $c(r)$, son las aproximaciones que usaremos para dar solución a la ecuación de Ornstein-Zernike y que nos interesa.

Observemos también que para la aproximación de Percus-Yevick, de la definición general para la función de correlación la ecuación (2.9) sustituimos la ecuación (2.16), obtenemos:

$$c(r) = h(r) - \ln[g(r)\exp\{\beta U(r)\}] + \ln[1 + \gamma(r)] - \gamma(r), \quad (2.35)$$

$$h(r) = \gamma(r) + c(r) \wedge h(r) = g(r) - 1 \rightarrow g(r) = h(r) + 1 \quad (2.36)$$

y

$$g(r) = \gamma(r) + c(r) + 1; \quad (2.37)$$

sustituimos esta última ecuación y también $h(r) = \gamma(r) + c(r)$ en la ecuación (2.35),

$$c(r) = \gamma(r) + c(r) - \ln[(\gamma(r) + c(r) + 1)\exp\{\beta U(r)\}] + \ln[1 + \gamma(r)] - \gamma(r), \quad (2.38)$$

simplificamos

$$c(r) = \gamma(r) + c(r) + \ln\left[\frac{(1 + \gamma(r))\exp\{-\beta U(r)\}}{\gamma(r) + c(r) + 1}\right] - \gamma(r), \quad (2.39)$$

$$\ln\left[\frac{(1 + \gamma(r))\exp\{-\beta U(r)\}}{\gamma(r) + c(r) + 1}\right] = 0, \quad (2.40)$$

aplicando la exponencial de los dos lados de la igualdad

$$\frac{(1 + \gamma(r))\exp\{-\beta U(r)\}}{\gamma(r) + c(r) + 1} = 1, \quad (2.41)$$

despejamos a $c(r)$

$$(1 + \gamma(r))\exp\{-\beta U(r)\} = \gamma(r) + c(r) + 1, \quad (2.42)$$

$$-\gamma(r) - 1 + (1 + \gamma(r))\exp\{-\beta U(r)\} = c(r) \Rightarrow c(r) = -(\gamma(r) + 1) + (1 + \gamma(r))\exp\{-\beta U(r)\}. \quad (2.43)$$

Por lo tanto encontramos que nuestra $c(r)$ para la aproximación de Percus-Yevick está dada de la siguiente forma:

$$c(r) = [1 + \gamma(r)]\exp\{-\beta U(r)\} - \gamma(r) - 1. \quad (2.44)$$

Veamos el desarrollo para encontrar nuestra función de correlación $c(r)$ para la aproximación HNC. De la ecuación (2.9) sustituimos la ecuación (2.17), obtenemos:

$$c(r) = h(r) - \ln[g(r)\exp\{\beta U(r)\}] + 0, \quad (2.45)$$

usando las ecuaciones (2.36) nos queda:

$$c(r) = \gamma(r) + c(r) - \ln[(\gamma(r) + c(r) + 1)\exp\{\beta U(r)\}], \quad (2.46)$$

$$\gamma(r) - \ln[(\gamma(r) + c(r) + 1)\exp\{\beta U(r)\}] = 0, \quad (2.47)$$

$$\gamma(r) = \ln(\gamma(r) + c(r) + 1) \exp\{\beta U(r)\}, \quad (2.48)$$

$$\exp\{\gamma(r)\} = (\gamma(r) + c(r) + 1) \exp\{\beta U(r)\}, \quad (2.49)$$

$$\exp\{\gamma(r) - \beta U(r)\} = \gamma(r) + c(r) + 1, \quad (2.50)$$

y

$$c(r) = \exp\{\gamma(r) - \beta U(r)\} - \gamma(r) - 1. \quad (2.51)$$

De esta manera encontramos la función de correlación de manera específica para la aproximación HNC. Otras cerraduras se propusieron donde uno o mas parámetros ajustables necesitaban garantizar la consistencia.

2.2.2. Aproximación Percus-Yevick (PY)

Como ya mencionamos anteriormente esta aproximación se usa y da buenos resultados para cuando las moléculas se encuentran cerca o distancias cortas para su interacción intermolecular con la molécula central, para esta aproximación encontramos su función de correlación en específico y la utilizamos en este trabajo, esta aproximación nos da la interacción de repulsión entre las moléculas, tienen la siguiente forma matemática:

$$c(r) = [1 + \gamma(r)] \exp\{-\beta U(r)\} - \gamma(r) - 1, \quad (2.52)$$

donde $U(r)$ es nuestro potencial de esfera suave, $\gamma(r)$ es nuestra variable. Usamos esta función de correlación para dar solución numérica a la ecuación de Ornstein-Zernike, y poder calcular el diagrama fase Temperatura vs Presión con el fin de mostrar la anomalía en la densidad de un fluido

2.2.3. Aproximación Cadena Hipertejida (HNC)

Esta aproximación la usamos para las contribuciones moleculares a grandes distancias de entre las moléculas de interacción intermolecular, con la siguiente ecuación:

$$c(r) = \exp\{\gamma(r) - \beta U(r)\} - \gamma(r) - 1. \quad (2.53)$$

Usamos esta función de correlación para dar solución numérica a la ecuación de Ornstein-Zernike, para mostrar el fenómeno de la anomalía en la densidad de un fluido, así como también calculamos las cantidades termodinámicas y las funciones de correlación.

2.3. Adaptación del Programa en Force

Con motivo de calcular numéricamente las cantidades termodinámicas para obtener las familias de las diferentes isocoras, aplicando las aproximaciones primero para RY, después para PY y por último para HNC, para obtener nuestros diagramas fases de la temperatura vs presión para cada aproximación y así mostrar la anomalía en la densidad de un fluido, y como el cálculo de estas cantidades es complicado, adaptamos un software o programa llamado Force que resuelva las ecuaciones integrales de Ornstein-Zernike. Mostramos en la siguiente figura 2.5 como se trabaja el programa:

Entonces con nuestro potencial doble de coraza suave, ecuación 2.1, y usando las ecuaciones integrales de Ornstein-Zernike, ecuación 2.7. Primero usamos la función de cerradura para la aproximación de Rogers-Young, ecuación 2.24, el cual adaptamos en el programa force (ver Apéndice A)

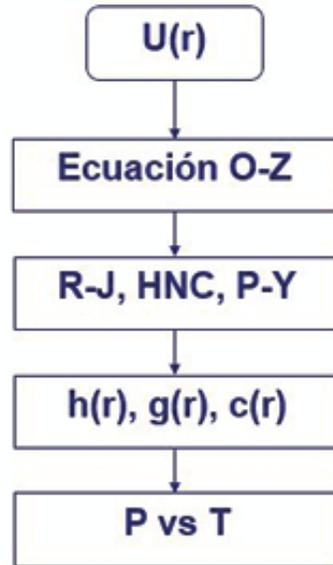


Figura 2.5: Esquema del calculo numérico

para que nos de como resultados la funciones de correlación $h(r)$, $c(r)$ y la función de distribución par $g(r)$, con estas cantidades calcular las propiedades termodinámicas [4] de manera particular la de la presión que tiene forma:

$$\frac{P}{k_B T} = \rho - \frac{\rho^2}{6k_B T} \int w(r)g(r)4\pi r^2 dr, \quad (2.54)$$

una vez que obtenemos estas cantidades termodinámicas elaboramos nuestro diagrama fase T vs P, esto solo es para el calculo de una sola isocora a cierta densidad ρ , por lo que hacemos este calculo repetitivo para diferentes densidades ρ para obtener una familia de isocoras con el fin de mostrar la anomalía en la densidad de un fluido simple.

Después de obtener los datos nos ayudamos del software llamado Mathematica en el cual exportamos los datos a tal programa en este software graficamos cada una de las isocoras calculadas seguido del paso de ajustar las curvas y calcular los mínimos de estas curvas, y por ultimo graficamos todas las curvas en el diagrama fase T vs P, la cual mostrara la familia de isocoras en cual observaremos la anomalía en la densidad de un fluido. (Para ver parte de la programación en Mathematica ver el Apendice A).

Vamos a seguir el mismo proceso cuando apliquemos las aproximaciones Percus-Yevick y para HNC, también adaptamos el programa de modo que se resuelvan según su estructura matemática, con el fin de comparar de las tres funciones de cerradura.

2.4. Relación Termodinámica entre Isobaras e Isocoras

Sabemos que la región anómala de densidad se observa generalmente en fluidos, en caso particular en el agua, esta anomalía en la densidad ocurre en la naturaleza en un proceso isobárico (es un proceso termodinámico que ocurre a presión constante, donde los parámetros que varían son el volumen y la temperatura), es decir, al ir disminuyendo la temperatura la densidad alcanza un

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.4. RELACIÓN TERMODINÁMICA ENTRE ISOBARAS E ISOCORAS

máximo en $T = 4C$ después de lo cual la densidad comienza a disminuir como se muestra en la figura (2.6), el punto sobre la curva donde alcanza su máximo se tiene la siguiente expresión termodinámica

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = 0 \tag{2.55}$$

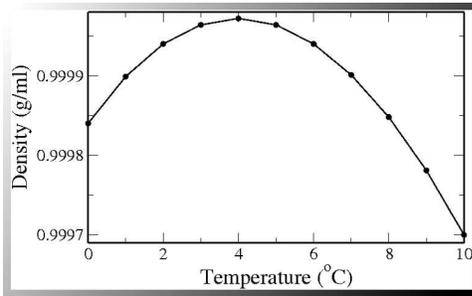


Figura 2.6: El proceso isobárico

En este estudio el comportamiento anómalo de un fluido que mostramos lo hacemos a ρ constante el cual corresponde a un proceso isocórico, al ir disminuyendo la temperatura la densidad alcanza un mínimo en cierta T , después de la cual la presión empieza a disminuir, como se muestra en la figura (2.7), el punto en donde la curva tiene un mínimo lo modela la siguiente expresión termodinámica

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho = 0 \tag{2.56}$$

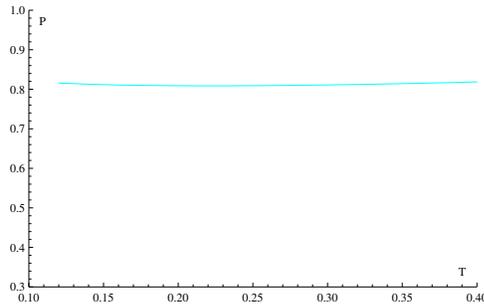


Figura 2.7: El proceso isocórico

Solo queda mostrar que la ecuación 2.55 y la ecuación 2.56 son equivalentes. Para esto partimos de las siguientes relaciones termodinámicas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1, \tag{2.57}$$

y

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.4. RELACIÓN TERMODINÁMICA ENTRE ISOBARAS E ISOCORAS

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}, \quad (2.58)$$

observemos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial V}\right)_T, \quad (2.59)$$

como en este proceso isocórico ocurre a volumen constante de la misma manera debe ocurrir si consideramos a ρ constante ya que están ligadas por la siguiente relación $\rho = \frac{1}{V}$, calculamos:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\right) \left(\frac{1}{V}\right) = -\frac{1}{V^2}, \quad (2.60)$$

sustituimos en la ecuación 2.59 y encontramos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T \left(-\frac{1}{V^2}\right). \quad (2.61)$$

Por otro lado también se puede ver que:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial \rho}\right)_P, \quad (2.62)$$

calculamos la siguiente derivada parcial:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \rho}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial \rho}\right) \left(\frac{1}{\rho}\right) = -\frac{1}{\rho^2} = -V^2, \quad (2.63)$$

sustituimos en la ecuación 2.62 y encontramos que:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P (-V^2), \quad (2.64)$$

una vez calculadas las ecuaciones 2.61 y 2.64 las sustituimos en la ecuación 2.57

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T \left(-\frac{1}{V^2}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P (-V^2) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \quad (2.65)$$

Aplicando la reducción de términos se obtiene la relación cíclica

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1. \quad (2.66)$$

Usamos la ecuación 2.58 y asumiendo que $V = cte$ lo cual implica $\rho = cte$, se tiene lo siguiente:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho}. \quad (2.67)$$

Sustituimos esta ecuación 2.67 en la ecuación 2.66 y se obtiene que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho \quad (2.68)$$

se puede ver que si:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P = 0, \quad (2.69)$$

CAPÍTULO 2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA
2.4. RELACIÓN TERMODINÁMICA ENTRE ISOBARAS E ISOCORAS

así es como ocurre en el proceso isobárico, lo sustituimos en la ecuación 2.68, encontramos finalmente que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho = 0 \quad (2.70)$$

como se menciona en la ecuación 2.56 corresponde al mínimo de la presión a lo largo de una isocora y es justo lo que pasa en este trabajo. Por lo que ambas condiciones son equivalentes, es decir, los dos enfoques muestran la anomalía en la densidad.

Capítulo 3

Anomalía en la Densidad

En este capítulo presentamos los resultados numéricos de resolver la ecuación Ornstein Zernike, para un sistema de partículas interactuando por medio de un potencial esfera suave. Se presenta fundamentalmente la curva que une los mínimos para las diferentes isocoras, esta curva es conocida como temperaturas de densidad máxima (TDM), que es la evidencia de la anomalía en la densidad. Para la obtención de los resultados se han elegido los parámetros del potencial de manera arbitraria, pero de manera que muestren una interacción atractiva débil, que imite la atracción del puente de hidrógeno. Para otra elección de los parámetros se ha dejado pendiente. En el capítulo 2, ya se han mostrado los resultados obtenidos del análisis del Potencial de Lennard-Jones, Gaussiano y tipo hombro. En este capítulo, se muestran los resultados y discusión de nuestro estudio de la densidad del agua aplicando las diferentes aproximaciones que dan solución a la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) con ayuda de herramienta de programación en Fortran con la cual encontramos solución numérica de la ecuación (2.1) y se presenta la discusión de los resultados encontrados.

3.1. Resultados de la Aproximación Roger-Young

En nuestro primer cálculo numérico utilizamos la función de cerradura de Rogers-Young, ecuación (2.24). La Figura (3.1) muestra las isocoras en el diagrama fase entre la Temperatura reducida vs la Presión reducida que se obtuvieron de aplicar la Aproximación de Rogers-Young, las principales características de este diagrama fase muestra que las isocoras en el intervalo $0,120 \leq \rho^* \leq 0,140$ tienen un mínimo, es decir que, $(\frac{\partial P}{\partial T})_{\rho} = 0$. De esto se deduce $(\frac{\partial \rho}{\partial T})_P = 0$, lo que implica una anomalía en la densidad. La línea que forman los mínimos de las diferentes isocoras se conocen como la temperatura de máxima densidad (TMD) se muestran con una línea sólida.

La TMD es el límite de la región de la anomalía termodinámica, en donde ya sea que ocurra una disminución de la temperatura a lo largo de una isobara o un aumento de la presión (densidad) a lo largo de una isoterma da como resultado la disminución de la densidad.

En las primeras isocoras que muestra la Figura (3.1) de abajo hacia arriba decaen de tal forma que no tienen un mínimo (de $\rho^* = 0,100$ a $\rho^* = 0,117$), en el siguiente rango de isocoras ($\rho^* = 0,120$ a $\rho^* = 0,140$) las curvas tienen un mínimo en esta región y la línea TMD que une estos mínimos nos da indicio de la existencia de la anomalía en la densidad para este sistema, esta curva confirma el fenómeno de dicha anomalía y por último en la región ($\rho^* = 0,142$ a $\rho^* = 0,144$) las curvas no convergen por lo que no encontramos mínimos

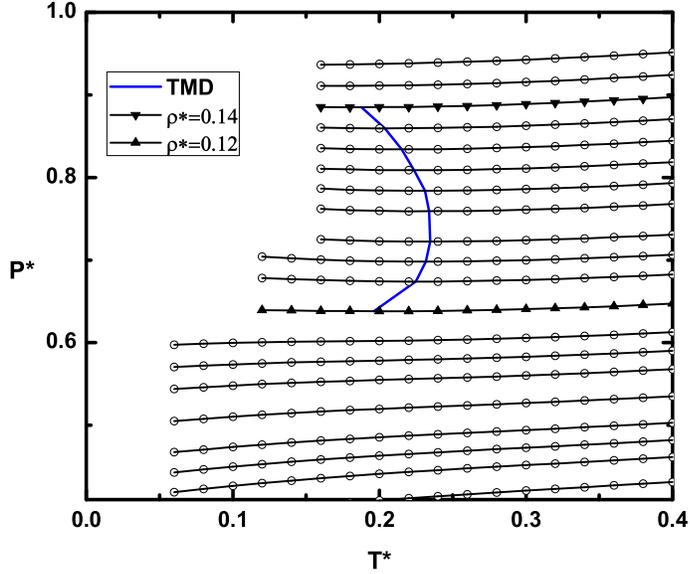


Figura 3.1: Aproximación Rogers-Young: de abajo hacia arriba las isocoras corresponden a densidades reducidas: $\rho^* = 0,100$, $\rho^* = 0,103$, $\rho^* = 0,105$, $\rho^* = 0,107$, $\rho^* = 0,110$, $\rho^* = 0,113$, $\rho^* = 0,115$, $\rho^* = 0,117$, $\rho^* = 0,120$, $\rho^* = 0,123$, $\rho^* = 0,125$, $\rho^* = 0,127$, $\rho^* = 0,130$, $\rho^* = 0,132$, $\rho^* = 0,134$, $\rho^* = 0,136$, $\rho^* = 0,138$, $\rho^* = 0,140$, $\rho^* = 0,142$, $\rho^* = 0,144$, con $\alpha = 1$ y con temperatura reducida en el intervalo $0,05 \leq T^* \leq 0,4$. La línea sólida es la TMD

3.2. Resultados de la Aproximación Percus-Yevick

Al analizar el modelo de la ecuación (2.1) con la aproximación PY, es decir con la función de cerradura ecuación 2.52, la cual describe muy bien las interacciones a corto alcance, se encontro la anomalía en la densidad entre $0,13 < \rho^* < 0,3$ y en la región de temperaturas entre $0,4 < T^* < 0,86$, como se ve en la Figura (3.2).

3.3. Resultados de la Aproximación HNC

Cuando se analizo el modelo de la ecuación (2.1) con la aproximación HNC, es decir con función de cerradura ecuación 2.53, la cual describe muy bien las interacciones a largo alcance y no se encontró anomalía en la densidad. Figura (3.3), en la cual observamos que la ecuación integral no converge esto debido a que no alcanza el equilibrio termodinámico.

Comentarios: Como se ha mostrado en el capítulo 2, la relación entre las isobáras e isocóras, justifican nuestro análisis en términos de isocóras, de manera que la existencia de la curva TDM es una evidencia de la llamada anomalía en la densidad.

La manera de construir la aproximación Rogers-Young, como una superposición de las aproximaciones PY y HNC, nos da la libertad de elegir el parámetro alfa y de paso nos permite eliminar

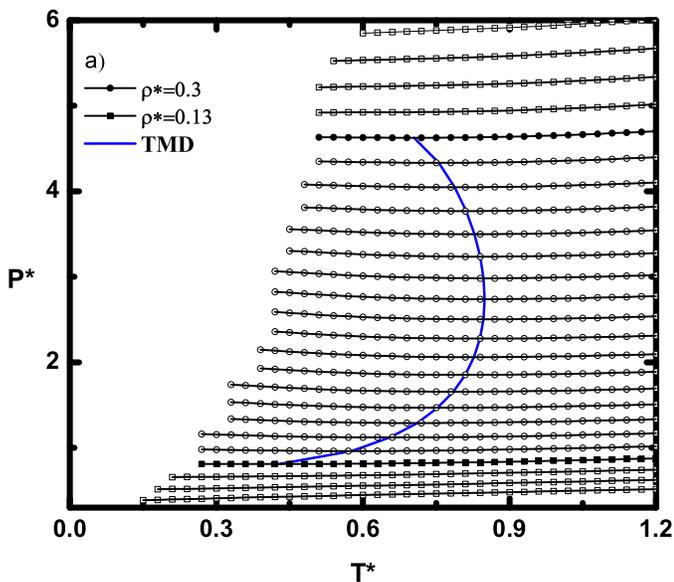


Figura 3.2: Aproximación Percus-Yevick: de abajo hacia arriba las isocoras corresponden a densidades reducidas: $\rho^* = 0,10$, $\rho^* = 0,11$, $\rho^* = 0,12$, $\rho^* = 0,13$, $\rho^* = 0,14$, $\rho^* = 0,15$, $\rho^* = 0,16$, $\rho^* = 0,17$, $\rho^* = 0,18$, $\rho^* = 0,19$, $\rho^* = 0,20$, $\rho^* = 0,21$, $\rho^* = 0,22$, $\rho^* = 0,23$, $\rho^* = 0,24$, $\rho^* = 0,25$, $\rho^* = 0,26$, $\rho^* = 0,27$, $\rho^* = 0,28$, $\rho^* = 0,29$, $\rho^* = 0,30$, $\rho^* = 0,31$, $\rho^* = 0,32$, $\rho^* = 0,33$, $\rho^* = 0,34$. La línea sólida es la TMD

la inconsistencia termodinámica entre las expresiones de la susceptibilidad en fluctuaciones y virial.

El hecho de que no exista la curva TDM en la aproximación HNC, lo explicamos en base a que es bien conocido que dicha aproximación ha sido mostrado es exitosa para potenciales de largo alcance, de manera que no toma en cuenta la información de corto alcance. Y como ya se menciona, el potencial construido con los parámetros elegidos, muestra un potencial pequeño de atracción a corto alcance, por lo que HNC no muestra el comportamiento anómalo.

Podemos proponer como trabajo a futuro, que la aproximación MSA podría ser interesante analizar con este potencial pues es bien sabido las correlación directa va como el potencial, y porque ademas puede dar resultados analíticos. Y creemos que podría mostrar la curva TDM.

CAPÍTULO 3. ANOMALÍA EN LA DENSIDAD
3.3. RESULTADOS DE LA APROXIMACIÓN HNC

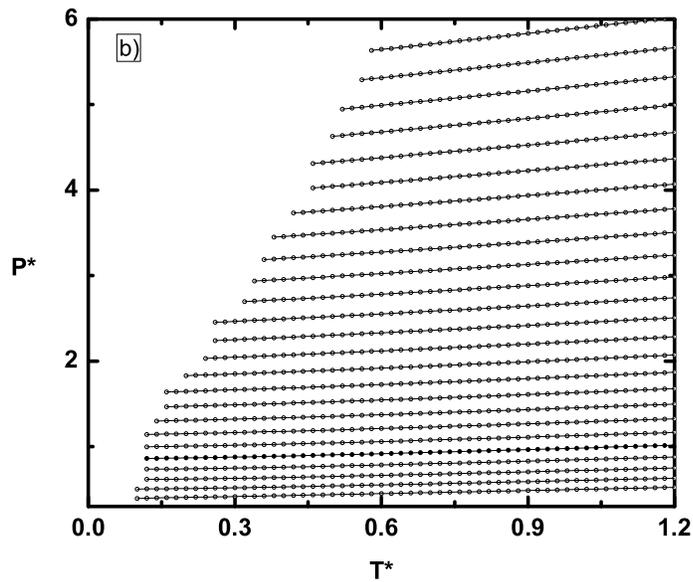


Figura 3.3: Aproximación HNC:de abajo hacia arriba las isocoras corresponden a densidades reducidas: $\rho^* = 0,10$, $\rho^* = 0,11$, $\rho^* = 0,12$, $\rho^* = 0,13$, $\rho^* = 0,14$, $\rho^* = 0,15$, $\rho^* = 0,16$, $\rho^* = 0,17$, $\rho^* = 0,18$, $\rho^* = 0,19$, $\rho^* = 0,20$, $\rho^* = 0,21$, $\rho^* = 0,22$, $\rho^* = 0,23$, $\rho^* = 0,24$, $\rho^* = 0,25$, $\rho^* = 0,26$, $\rho^* = 0,27$, $\rho^* = 0,28$, $\rho^* = 0,29$, $\rho^* = 0,30$, $\rho^* = 0,31$, $\rho^* = 0,32$, $\rho^* = 0,33$, $\rho^* = 0,34$

Conclusiones

Hemos estudiado un sistema de partículas que interactúan por medio de un potencial isotrópico continuo intermolecular esfera suave, que toma en cuenta las características presentes en la interacción que tiene lugar en sustancias como el agua. El potencial isotrópico está compuesto por un término Lennard-Jones, que toma en cuenta el carácter dipolar del agua, y un término gaussiano que considera la característica orientacional en moléculas como el agua.

Por medio de la formulación de las ecuaciones integrales en particular la Ornstein-Zernike calculamos la termodinámica del sistema de partículas interactuando con un potencial de esfera suave. Hemos resuelto numéricamente la ecuación Ornstein-Zernike considerando tres aproximaciones Rogers-Young, Percus-Yevick y HNC. Para esto hemos adaptado un programa en Fortran que resuelve la ecuación Ornstein-Zernike.

La Aproximación Rogers-Young es una superposición entre la PY y HNC, en la cual se usa un parámetro α de acoplamiento con el fin de evitar la inconsistencia termodinámica del sistema de manera que las comprensibilidades que se calculan por medio del virial y por fluctuaciones numéricamente se obtenga el mismo valor.

En este estudio hemos encontrado la línea TDM, que muestra el rango de presiones y temperaturas donde está presente el comportamiento anómalo en la densidad del sistema.

Se encontró la curva TDM en la aproximación Rogers-Young y en la Percus-Yevick, pero no se encontró esta curva en la aproximación HNC. La explicación de esto lo asociamos al hecho bien conocido de que la aproximación PY es una teoría que toma en cuenta la información a distancias cortas, mientras que, HNC se ha probado que toma en cuenta la información a distancias grandes.

Como trabajo a futuro se propone considerar otro potencial gaussiano para tomar en cuenta los dos enlaces de hidrógeno presentes en la interacción presente en el agua.

Apendice A

Diagrama de Flujo Roger-Young

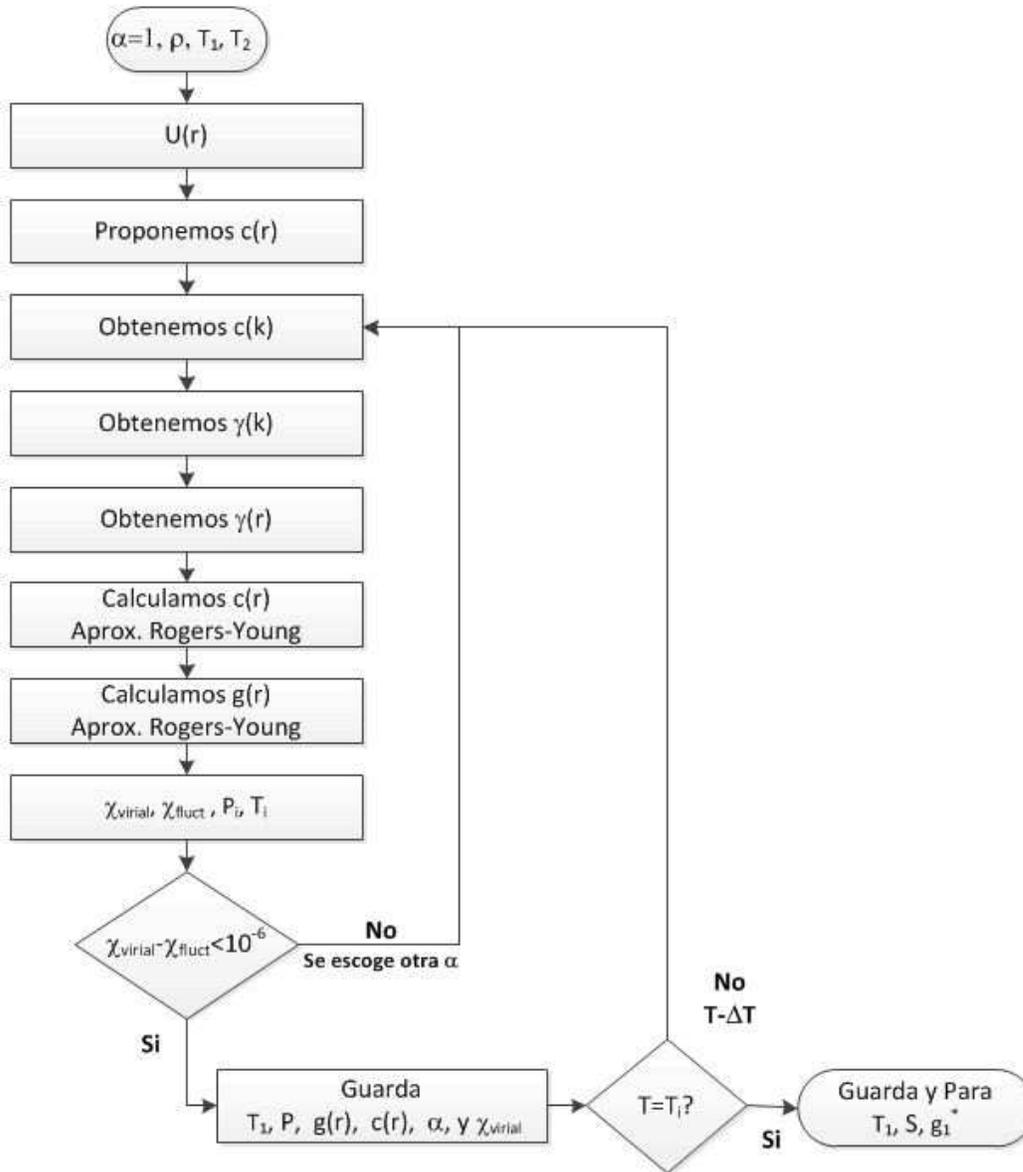


Figura 4: Diagrama de Flujo Rogers-Young

Apendice B

Programa Principal OZ

Programa en force solución de la ecuación Ornstein-Zernick usando aproximación RY
program oz

```
parameter(Nmax=32768)
real*8 Cold(Nmax),F(Nmax),g(Nmax),r,dr,Pi
real*8 rho,GamaF(Nmax),Gama(Nmax),C(Nmax)
real*8 paramix,S(Nmax),k,dk,SS,E,pom,fry
real*8 beta,T,T2,aa,bb,lambda,box(Nmax)
real*8 rho2,g1old,g1new,ccc,ccv,Pv,Zv
real*8 dcc(2),alpha,dalpha,ddcc,diff
real*8 dphi1,phi2,y,ccvold,ccvnew,ABC,SF(Nmax)
real*8 xa,xb,xg,ug1,ug2,ug12

integer i,NM,jj,iflag,cont,jrho,ipot,kk
integer newton,imin,imin2

open(4,file='PT.dat',status='unknown')

newton=0
iflag=1
SS=0.D0
paramix=0.15D0

Pi=3.141592653589793d0

NM=12
N=2**NM
dr=0.0075
dk=Pi/(N*dr)
imin2=nint(1.D0/dr)

c The reduced density is rho=N sigma**3/V, where the sphere diameter sigma=1.
write(*,*)'Enter reduced density'
read(*,*)rho2

write(*,*)'Enter initial alpha'
read(*,*)alpha

write(*,*)'Enter reduced temperature'
read(*,*)T2

! T2=.8d0
T = T2
C Para densidades bajas
do 1000 T=T2,0.15D0,-0.02D0
C Para densidades altas
C do 1000 T=T2,0.1D0,-0.02D0
```

```

icont=0

! if(T.eq.T2)then
! open(13,file='alphaT2.dat',status='unknown')
! read(13,*)alpha
! close(13)
! endif

! ***** Nuestro potencial *****
jj=1
beta=1.D0/T
xa=5.D0
xb=0.7D0
xg=1.D0

do 110 i=1,N
r=i*dr
ug1=4.D0*(1.D0/r**12-1.D0/r**6)
ug2=xa*dexp(-(r-xb)**2/xg**2)
ug12=ug1+ug2
F(i)=dexp(-beta*ug12)-1.D0
C(i)=F(i)*r
Cold(i)=C(i)
if((dexp(beta*ug12).lt.1.D15).and.(jj.eq.1))then
imin=i
jj=0
endif

110 continue

! *****
dalpaha=1.D-5
drho=1.D-3

open(2,file='alpha.dat',status='unknown')
open(20,file='contSS.dat',status='unknown')

do while (newton.eq.0)

do 800 kk=1,2

do 600 jrho=1,2

rho=rho2-drho*(2-jrho)

c Aqui empieza el proceso de interaccion directa.

contSS=0
SSold=-1.d0

do while (iflag.eq.1)

```

```

150 call sinft(C,n)

do 200 i=1,N

k=i*dk

C(i)=4.D0*Pi*dr*C(i)

GamaF(i)=rho*C(i)**2/(k-rho*C(i))

200 continue

c Here we perform the inverse SFT of GamaF, there is, Gama.

call sinft(GamaF,n)

Do 300 i=1,N

Gama(i)=dk/(2.D0*Pi*Pi)*GamaF(i)

r=i*dr
c The Percus-Yevick closure.

! C(i)=F(i)*(Gama(i)+r)

c The Rogers-Young closure

E=F(i)+1.D0
fry=1.D0-dexp(-alpha*r)
pom=dexp(Gama(i)/r*fry)
C(i)=r*E*(1.D0+(pom-1.D0)/fry)-Gama(i)-r

box(i)=C(i)

C(i)=paramix*C(i)+(1.D0-paramix)*Cold(i)
Cold(i)=C(i)

c S(i) is the difference between old and new C(i).

S(i)=C(i)-box(i)

c SS mensures the entire error asocieted with each interaction loop.
SS=S(i)**2+SS

300 continue

SS=dsqrt(SS)/N

! write(*,*)SS

c Here we fix the accuracy of solution.

```

```

    contSS=contSS+1
if(SS.lt.1.D-10)iflag=0
if(contSS.ge.25000)then
iflag=0
newton=1
iesc=1
endif

    SS=0.D0

    enddo
write(20,*)contSS
iflag=1

    Do 500 i=1,N

    r=i*dr

    c Se calcula la funcion de distribucion par.

    g(i)=(Gama(i)+C(i))/r+1.D0

    500 continue

    ! *****Calculando ccv - *****

    ccv=0.D0
do 900 i=imin,N
r=i*dr
ug1=4.D0*(1.D0/r**12-1.D0/r**6)
ug2=xa*dexp(-(r-xb)**2)/xg**2)
ug12=ug1+ug2
y=dexp(beta*ug12)*g(i)
phi2=-beta*(-48.D0/r**13+24.D0/r**7-2.D0*xa*(r-xb)
dexp(-(r-xb)**2)/xg**2)/xg**2)
exp(-beta*(4.D0/r**12-4.D0/r**6+xa*dexp(-(r-xb)**2)/xg**2)))
ccv=(r**3)*phi2*y*dr+ccv
900 continue

    if(jrho.eq.1)ccvold=ccv
if(jrho.eq.2)ccvnew=ccv

    600 continue

    ccv=1.D0+(4.D0*Pi/3.D0)*rho*ccvnew+
(2.D0*Pi/3.D0)*(rho**2)*(ccvnew-ccvold)/drho

    Pv=rho*T+rho**2*T*2.D0/3.D0*Pi*ccvnew

    Zv=1.D0+2.D0/3.D0*Pi*rho*ccvnew

    ! *****

```

```

! ** Calculando ccc, compresibilidad via flutuaciones**

ccc=0.D0
do 700 i=1,N
ccc=ccc+C(i)*i*dr
700 continue
ccc=1.D0-4.D0*pi*rho*dr*ccc

! *****
dcc(kk)=ABS(ccc-ccv)
alpha=alpha+dalpha
800 continue

ddcc=(dcc(2)-dcc(1))/dalpha
alphaold=alpha
alpha=ABS(alpha-dcc(2)/ddcc)

diff=ABS(1.D0-ccc/ccv)

if(diff.le.1.D-3)newton=1

write(2,*)diff,alpha,Pv

icont=icont+1
write(*,*)icont
if((icont.ge.30).or.(alpha.gt.1.d5))then
newton=1
alpha=1
iesc=1
endif
enddo
close(2)
if((iesc.eq.0).and.(Pv.ne.NAN))write(4,*)T,Pv,alpha
if(T.eq.T2)then
open(13,file='alphaT2.dat',status='unknown')
write(13,*)alpha
close(13)
endif
newton=0
1000 continue

close(4)

c Finally, the PDF is wrote in gr.dat file. Good Luck!

! call sinft(C,n)
! do 2000 i=1,N
! k=i*dk
! C(i)=4.D0*Pi*dr*C(i)
! SF(i)=1.D0/(1.D0-rho*C(i)/k)
!2000 continue
! open(1,file='gr.dat',status='unknown')

```

```
open(6,file='S.dat',status='unknown')
open(7,file='data.log',status='unknown')
! do 400 i=1,N
r=i*dr
! k=i*dk
Ipom=1
if(i.eq.imin2)Ipom=2
write(1,*)r,g(i)
! write(6,*)k,SF(i)
400 continue
Close(1)
Close(6)
!! write(*,*)'ccc=',ccc
! write(*,*)'ccv=',ccv
! write(*,*)'alpha=',alpha
! write(*,*)'Pv=',Pv
! write(*,*)'Zv=',Zv
! write(7,*)'ccc=',ccc
write(7,*)'ccv=',ccv
write(7,*)'alpha=',alpha
write(7,*)'Pv=',Pv
write(7,*)'Zv=',Pv/(rho*T)-1.D0
write(7,*)'rho=',rho
write(7,*)'T=',T
! end
```

Bibliografía

- [1] Martin Frank Chaplin,
- [2] Martin Frank Chaplin, *Water Structure and Science*, <http://www1.lsbu.ac.uk/water/index.html>
- [3] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *The theory of Simple Liquids*, Academic Press, London 2nd. Ed. 1990.
- [4] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, (Harper and Row, New York, 1976).
- [5] Robert Eisberg y Robert Resnick, *Física cuantica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*, Ed. Limusa, décima reimpresión
- [6] Ken A. Dill, Sarina Bromberg, *Molecular driving forces: statistical thermodynamics in chemistry and biology* 2003, pag 562.
- [7] Herbert B. Callen, Sarina Bromberg, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* Apéndice A Second Edition
- [8] Raymond A. Serway, John W. Jewett Jr., *Física para ciencias e ingeniería con física moderna cap. 43* Vol. 2 Séptima Edición, Ed. Cengage Learning, 2009
- [9] Optaciano Vásquez García, *Física General III* Cap. II
- [10] Bruce j. Berne and Philip Pechukas, *Gaussian model potenciales for molecular interactions*, the journal of chemical physics 5,213 (1972)
- [11] J. L. Finney, *The water molecule and its interactions: the interaction between theory, modelling and experiment*, J. Mol. Liq. 90 (2001) 303-312.
- [12] D. Henderson, J. Barojas and L. Blum, *Aspects of the Statistical Mechanics of simple fluids and Electrolytes*, proceeding of the Second Escuela Mexicana de Física Estadística (1985).
- [13] L. S. Ornstein and F. Zernike, *Proc. R. Acad. Sci Amsterdam* 17, 793 (1914).
- [14] J. K. Percus and G. J. Yevick, *Physics Review* 110, 1 (1958).
- [15] F. J. Rogers and D. A. Young, *Physics Review A* 30, 999 (1984).
- [16] L. H. de la Pena, M. S. G. Razul and P. G. Kusalik, *Impacts of quantization on the properties of liquid water* J. Phys. Chem. A 109 (2005) 7236-7241
- [17] Huang Kerson, *Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons, (New York, 2nd. Ed. 1987)