

# Transiciones de fase a través de la ecuación de Van de Waals y Modelo de Ising

Alberto Anaya Velasco, Salvador Chávez González, Jesús Daniel Guzmán  
Valenzuela, Isaac Alexis López Paredes, and Adriel Jael Santamaría Hernández

Se presenta un estudio sobre las transiciones de fase dos sistemas: la licuefacción del nitrógeno gaseoso a partir de la ecuación de van der Waals y la transición de un material ferromagnético a partir del modelo de Ising. Para este último se implementa el método numérico de Metrópolis. Se realiza un análisis de la energía y magnetización promedio así como de la susceptibilidad magnética y calor específico y su comportamiento cerca de la temperatura crítica.

## I. INTRODUCCIÓN

En este trabajo, aplicando herramientas de la mecánica estadística, analizaremos las transiciones de fase en dos sistemas: El gas de van der Waals y un material ferromagnético (este último a través del modelo de Ising). Las transiciones de fase son fenómenos fundamentales en la naturaleza. Se refieren al cambio de estado o estructura de un sistema debido a variaciones en condiciones externas como temperatura y presión. En la mecánica estadística, una fase se define como un estado cuyas propiedades varían suavemente y está relacionado con las derivadas del potencial termodinámico respecto a las variables externas.

La teoría de ensambles es fundamental para la mecánica estadística y para el desarrollo de este trabajo. En particular se aplica la colectividad o ensamble canónico. Este se refiere a un grupo de sistemas, idénticos en composición y condición macroscópica pero que existen en diferentes estados. Se busca entonces una función que contenga toda la información microscópica del sistema. Esta es la función de partición ( $Z$ ) y a partir de ella se puede encontrar un potencial termodinámico, es decir, una función de la cual se pueden derivar todas las propiedades macroscópicas. En este trabajo, se aplica este método para encontrar la ecuación de estado del gas de van der Waals, y a partir de ella analizar su transición de gas a líquido.

Ahora bien, en el modelo de Ising, un material ferromagnético se representa como una red de espines. Este sistema experimenta una transición de fase en una temperatura crítica  $T_c$ . Por debajo de  $T_c$ , los espines se alinean y apuntan en una dirección, se tiene entonces un estado con magnetización neta. Por encima de la  $T_c$ , los espines están desordenados y no hay magnetización neta. El modelo de Ising es un modelo simple pero poderoso del ferromagnetismo y otros fenómenos físicos.

## II. METODOLOGÍA

En este apartado se presenta el procedimiento para analizar las transiciones de fase en los dos sistemas de interés que se mencionan anteriormente.

### A. Gas de Van der Waals

La ecuación de Van der Waals mejora la ecuación del gas ideal incorporando los efectos de interacción molecular. En la mecánica estadística, la ecuación se deriva a partir de agregar un potencial intermolecular al Hamiltoniano de campo medio del gas ideal [1]. A partir de la función de partición se puede llegar a:

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (1)$$

(Ver apéndice A).

Con esta ecuación analizamos el ejemplo de la transición de fase del nitrógeno, el cual cuenta con coeficientes  $a = 1.370$  y  $b = 0.0387$ . Inicialmente se grafican las curvas isotérmicas en un diagrama presión-volumen (PV). Analizando las gráficas, se busca identificar sus transiciones de fase al someter al sistema a diferentes procesos termodinámicos. En el primer caso se considera una compresión isotérmica de 1 mol de nitrógeno a una presión de 1 atm. Se busca conocer cuál es la temperatura crítica en la que se empieza a observar la producción de nitrógeno líquido, es decir, cuando ocurre una transición de fase. La temperatura crítica corresponde al punto de inflexión en el diagrama PV cuando  $\frac{\partial P}{\partial V}|_T = 0$  y  $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}|_T = 0$ . Después de encontrar la derivada de primer y segundo orden de la ecuación de Van der Waals en función de la volumen se obtiene un sistema de ecuaciones. Posteriormente, se encuentran los valores críticos de la temperatura y volumen. Se grafican isothermas cercanas al valor de la temperatura crítica para conocer el comportamiento de la función cercana en ese punto y confirmar el resultado obtenido de forma analítica. [2])

En el segundo caso se simula una compresión isocórica de 1 mol de nitrógeno, inicialmente bajo una presión de 1 atm y una temperatura de 300K, y se calcula el volumen correspondiente a esas condiciones iniciales, aproximadamente 25 litros. Después se implementó un método numérico para encontrar la discontinuidad en las isothermas. El algoritmo inicia disminuyendo la temperatura, lo que implica que la presión también disminuye para un volumen dado. Posteriormente, se calcula la nueva presión y se identifica el número de veces donde se intersecta con la isoterma. El algoritmo finaliza cuando se encuentra la primera isoterma que no es biyectiva, sujeto

a una tolerancia predefinida. Es en este punto donde el sistema deja de ser estable y hay una coexistencia entre el estado líquido y gaseoso.

### B. Modelo de Ising

El modelo de Ising se define a partir del Hamiltoniano de la ecuación 2

$$H(\sigma) = - \sum_{\langle ij \rangle} J \sigma_i \sigma_j + \sum_i B \sigma_i \quad (2)$$

Para este caso se tomó  $B = 0$ . Los observables relevantes son la magnetización y la energía promedio del sistema, para ello se implementó el algoritmo de Metrópolis con el fin de obtener una secuencia de estados dada una temperatura. Este algoritmo busca generar una secuencia de estados que cumplan con la distribución de probabilidad de la ecuación 3.

$$P(\sigma) \propto e^{-\frac{H(\sigma)}{k_B T}} \quad (3)$$

Es importante mencionar que es conveniente utilizar la temperatura reducida (adimensional) definida por la ecuación 4.

$$T = \frac{J}{K_b} T_{real} \quad (4)$$

Ahora bien, en el algoritmo se comienza con una configuración inicial del sistema asignando valores aleatorios entre -1 y 1 a una red cuadrada de 1,024 espines. Seguido de esto, se realizan  $N^N$  intentos de Metrópolis. Este consiste en cambiar de manera aleatoria la orientación de un espín a la vez. Una vez que se propone este nuevo estado se acepta o rechaza si se cumplen las siguientes condiciones: Si la energía del nuevo estado es menor o igual a la energía del estado anterior, se acepta el nuevo estado. Si el estado tiene mayor energía, se acepta el estado si un número aleatorio entre 0 y 1 es menor a  $p_{acceptar}$ , de acuerdo con la ecuación 5,

$$p_{acceptar} = \exp \left[ -\frac{\Delta E(\sigma - \sigma')}{T} \right] \quad (5)$$

ya que, mientras menor sea la temperatura, mayor es la probabilidad de que el nuevo estado aleatorio sea aceptado. De otra manera, el estado se rechaza. Calcular la energía de todo el sistema tiene un costo computacional considerable por lo que el enfoque que se abordó fue calcular el cambio en la energía, únicamente a partir de la suma de los vecinos del espín que se visita. Esto se muestra en la ecuación 6.

$$dE = 2 * \sigma_0 * \sum_i^4 \sigma_i \quad (6)$$

Donde  $\sigma_0$  es el espín que se visita y  $\sigma_i$  son sus vecinos. Entonces, en caso de que el nuevo estado es aceptado, se va acumulando el cambio en la energía a la energía del estado inicial y se hace este mismo proceso en cada intento.

Inicialmente se obtuvieron las secuencias de estados para las temperaturas reducidas 1.8, 2.3 y 3. Para cada uno de estos tres casos se graficó la energía y la magnetización a lo largo de la secuencia, y los estados finales (configuración de espines) que se obtienen en cada una de las temperaturas. Este paso se realizó para comprobar que la simulación funcionara correctamente. Posteriormente, se ejecutó el algoritmo para 100 valores de temperatura entre 1.8 y 3, y se graficó el promedio de la energía  $\langle E \rangle$  y el promedio del valor absoluto de la magnetización  $\langle |M| \rangle$ , contra la temperatura, así como sus varianzas  $\sigma^2(E)$  y  $\sigma^2(|M|)$ . Estas cantidades corresponden al calor específico  $C_v$  y a la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , respectivamente. Para obtener estos valores, se guardaron solamente los estados estacionarios para cada valor de temperatura, se corrió el programa 40 veces, y al final se obtuvo el promedio y la varianza para cada valor de la temperatura.

Finalmente, se ejecutó el algoritmo para una red cuadrada más grande, de 2,500 espines, con el fin de compararlo con nuestros resultados anteriores y analizar que sucede con la susceptibilidad

## III. RESULTADOS

### A. Gas de van der Waals

En la figura 1 se observan las isothermas del gas de Van der Waals para el nitrógeno con diferentes valores de temperatura. Se puede observar que las isothermas cambian su comportamiento a partir de la isoterma que corresponde al punto de inflexión.

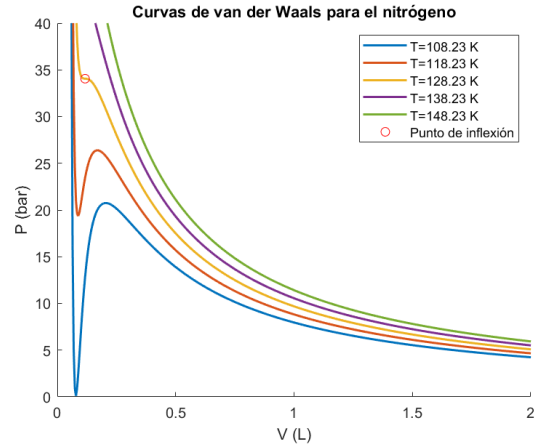
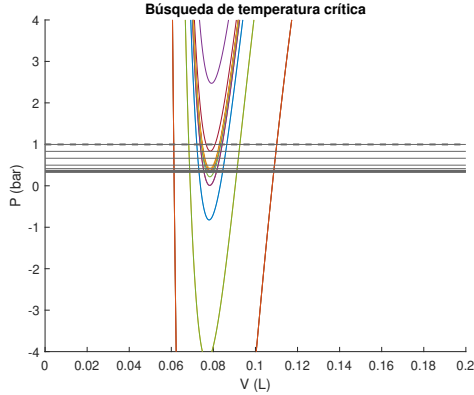
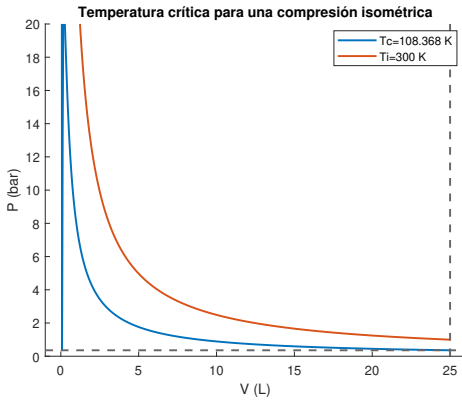


FIG. 1: Isothermas de Nitrógeno de Van der Waals

En la figura 2a se muestran los resultados obtenidos con el algoritmo descrito en la sección II para analizar la compresión isocórica.



(a) Búsqueda de la temperatura crítica del nitrógeno para una compresión isocórica



(b) Temperatura crítica del Nitrógeno para una compresión isocórica

## B. Modelo de Ising

Las figuras 3 y 4 muestran la magnetización y energía de la secuencia de estados obtenidos en una ejecución del programa para tres valores de temperaturas reducidas: 1.8, 2.3 y 3. Esto es con 5000 pasos de Montecarlo y  $32^N$  espines.

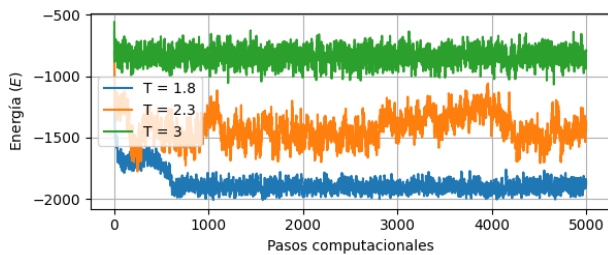


FIG. 3: Secuencia de estados de energía para tres valores de temperatura

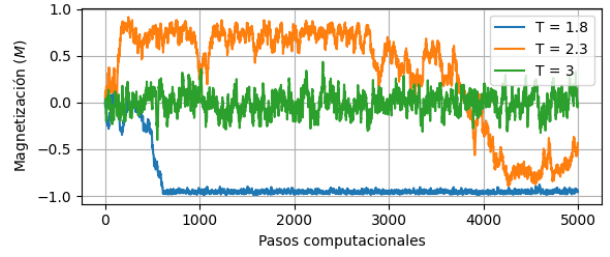
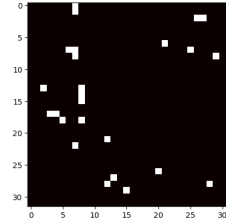
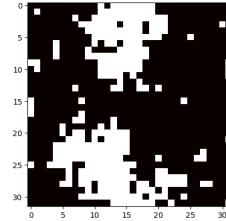


FIG. 4: Secuencia de estados de magnetización para tres valores de temperatura

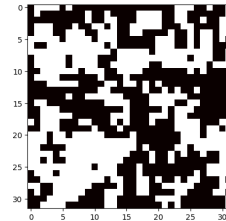
Para estas temperaturas, se graficó el estado final, que se muestra en la figura 5



(a) Estado final con  $T=1.8$



(b) Estado final con  $T=2.3$



(c) Estado final con  $T=3$

FIG. 5: Estados finales obtenidos para tres temperaturas

La figura 6 muestran la energía y magnetización promedio para 100 valores de temperatura. Por otro lado, la figura 7 muestra la susceptibilidad magnética y el calor específico.

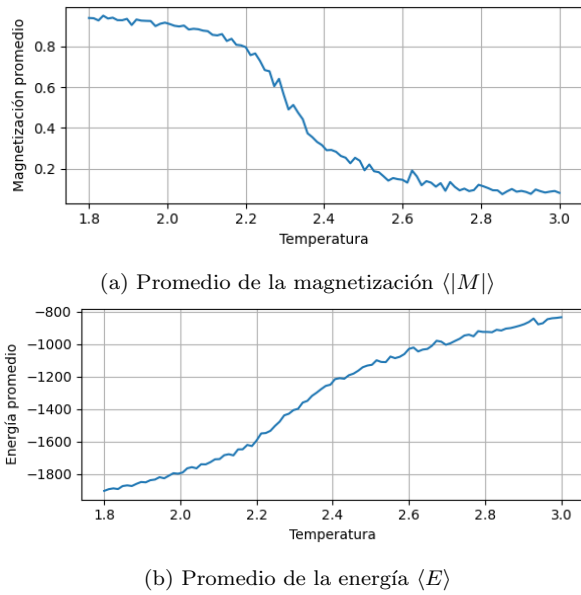


FIG. 6: Promedio de la magnetización y energía

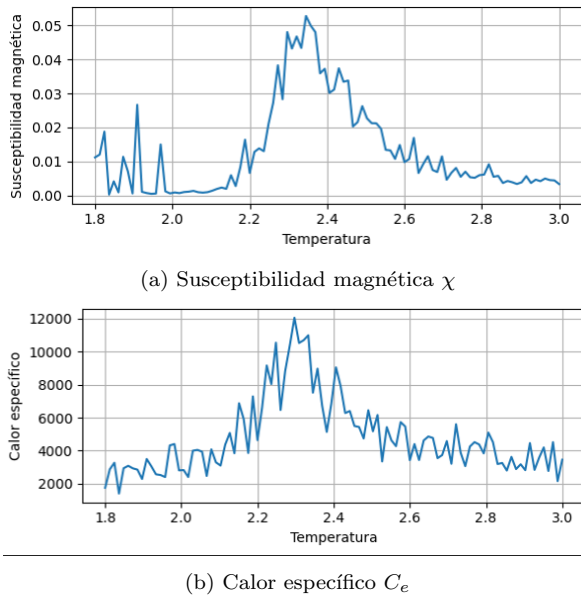


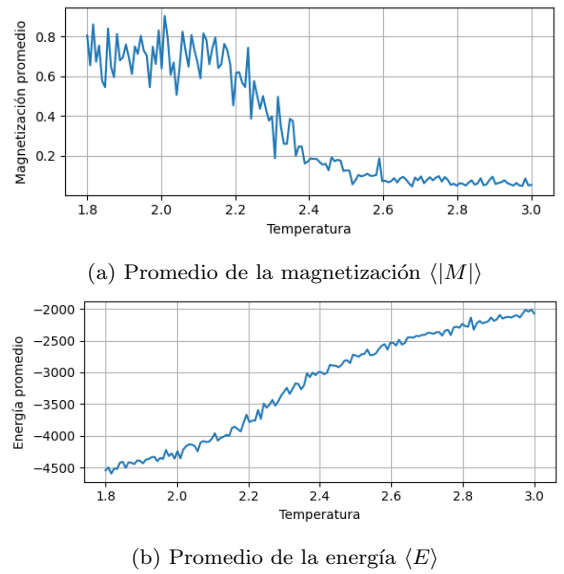
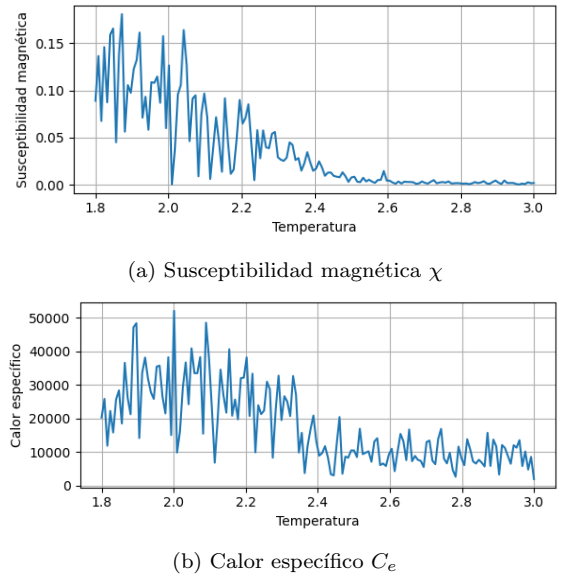
FIG. 7: Varianza de la magnetización y energía

Ahora, en las figuras, 8 y 9 se muestran las mismas gráficas pero con una red de mayor tamaño ( $N = 50$ )

#### IV. DISCUSIÓN

##### A. Gas de van der Waals

Para el caso del gas de Van der Waals se analizaron dos procesos en los que se observa una transición de fase. El primero es una compresión isotérmica. Suponiendo que tenemos un mol de nitrógeno a una presión de 1

FIG. 8: Promedio de la magnetización y energía con  $N=50$ FIG. 9: Varianza de la magnetización y energía con  $N=50$ 

atm, y reducimos su volumen, solamente se observaría la producción de nitrógeno líquido si nos movemos por la isoterma de 128.23 K. Esta temperatura y el punto de inflexión, se encontraron analíticamente como se describió en la sección II. El efecto Joule-Thomson (también conocido como expansión de Joule-Thomson y efecto Joule-Kelvin) es el cambio de temperatura de un fluido a medida que fluye desde una región de alta presión a una región de baja presión. [2]. La temperatura de la isoterma corresponde a la temperatura mínima en la cual tienes una transición de fase. A su vez, el obtener la

temperatura crítica sirve para conocer los parámetros mínimos de volumen y presión para obtener nitrógeno líquido. Esto permite optimizar los recursos necesarios para obtener nitrógeno líquido utilizando el efecto Joule-Thomson.

Por otro lado, en la compresión isocórica, al utilizar un método numérico para conocer la primera isoterma que deja ser biyectiva corresponde a una temperatura aproximada de 108.36 K. Este resultado permite saber a que temperatura se condensa el nitrógeno al aplicar este tipo de compresión cuando inicialmente el sistema se conforma de 1 mol y una temperatura de 300 K. A partir de este punto, el estado del nitrógeno es inestable ya que tiende a convertirse en alguno de los dos estados: líquido o gaseoso.

## B. Modelo de Ising

Se puede observar en la gráfica 3, que en la temperatura más baja, se puede ver que después de cierto número de iteraciones (*steps*) se llega a un nivel de equilibrio muy cercano al estado de menor energía. También se puede notar cómo, para la temperatura crítica  $T_c = 2.3$ , [3]) el sistema no se estabiliza y fluctúa entre varios valores. Por último, se puede apreciar que en la temperatura más alta, la energía no cambia mucho con respecto a la inicial. Por lo que podemos concluir que a temperatura más bajas, un sistema es más susceptible a llegar a la energía mínima, ya que sus espines estén ordenados.

Se puede ver en la figura 8a que a bajas temperaturas, los espines del sistema se alinean, es decir el sistema tiene una magnetización neta. Como lo observamos en la gráfica anterior, cerca de  $T = T_c$ , el sistema no se decide entre una de las dos orientaciones. Esto se confirma al observar un pico alrededor de esta misma temperatura, como se observa en la figura 7a, lo cual podría indicar una discontinuidad y por lo tanto una transición de fase. Es interesante ver cómo a temperaturas altas, la magnetización baja hasta que llega cerca de cero, ya que al no estar organizados sus espines, los momentos magnéticos se cancelan entre sí. Esto es de esperarse, ya que, como se estableció antes, la probabilidad de aceptar un estado con mayor energía aumenta cuando la temperatura aumenta. Todo lo anterior también se puede visualizar fácilmente en la figura 5: en la figura 5a se ve más orden que en la figura 5c. En cuanto a la energía, ocurre un comportamiento inverso. El sistema tiene energía mínima cuando la temperatura es mínima, y aumenta hasta llegar a la temperatura máxima. También se debería observar una discontinuidad en el calor específico. Aunque se aprecia mucha variabilidad en la figura 9b, también se distingue un pico cerca de la temperatura crítica, indicando una transición de fase.

Por otra parte, se puede comparar los resultados anteriores con la susceptibilidad y calor específico de una red de espines más grandes, los cuales se pueden apreciar en la figura 9. Al tener más cantidad de espines

era de esperarse que el sistema necesitaría de más pasos para poder llegar al equilibrio. Sin embargo, Al ejecutar el código para este sistema no se cambio ningún otro parámetro pues implicaba un tiempo de ejecución de más de 20 horas. En las gráficas podemos observar como tiene una mayor varianza en las temperaturas más bajas. Esta gran diferencia entre valores es causada por la cantidad de pasos que tiene el código lo que implica que mientras más grande sea el número de espines del sistema, más tiempo tardará en encontrar el equilibrio.

Por último, el exponente crítico es una herramienta que permite calcular el comportamiento de las magnitudes físicas cerca de la transición de fase. El exponente crítico existe como un parámetro para indicar si existen fluctuaciones anormalmente grandes en el entorno del punto crítico, por tanto, en la transición de fase.[4])

## V. CONCLUSIÓN

En este estudio, hemos explorado las transiciones de fase de la licuefacción del nitrógeno con la ecuación de Van der Waals y la magnetización de un material ferromagnético con el Modelo de Ising. Al analizar la licuefacción del nitrógeno, hemos comprendido cómo las interacciones moleculares y las condiciones externas, como temperatura y presión, influyen en el comportamiento de las sustancias y conducen a transiciones de fase observables. La ecuación de Van der Waals nos proporcionó una descripción más precisa de estas transiciones.

Posteriormente, exploramos el mundo de las simulaciones con el modelo de Ising. Esta herramienta nos permitió investigar las transiciones de fase en sistemas magnéticos a través de simulaciones a diferentes temperaturas. Al observar cómo los espines se alinean o desordenan con cambios de temperatura, comprendimos la naturaleza de las transiciones de fase en sistemas ferromagnéticos. Estas simulaciones proporcionan una perspectiva única y visual de cómo las interacciones microscópicas conducen a cambios macroscópicos.

La importancia de este estudio radica en su aplicación en diversos campos. Por ejemplo, en la industria, comprender las transiciones de fase es crucial para el diseño de procesos de producción eficientes, especialmente en la fabricación de materiales. En el ámbito de la física teórica, el modelo de Ising y otros modelos similares no solo nos brindan información sobre sistemas magnéticos, sino que también se han extrapolado a otros campos, como la teoría de cuerdas y la dinámica de sistemas complejos.

Por lo tanto, este trabajo no solo nos ha llevado a través de las complejidades de las transiciones de fase, sino que también nos ha mostrado cómo los modelos teóricos y las simulaciones computacionales pueden ilustrar y predecir el comportamiento de los sistemas en diversas condiciones. Esta comprensión profunda tiene aplicaciones prácticas y abre las puertas a futuras investigaciones en la frontera de la física y demás áreas.

- 
- [1] K. Huang, in *Statistical Mechanics*, edited by M. I. of Technology (John Wiley Sons, 1987) Chap. 2, pp. 38–43, 2nd ed. \*
- [2] . B. P. D. Pathria, R. K., *Statistical mechanics*, Academic Press (2011).
- [3] J. Kotze, *Phys. Rev.* **94**, 26 (2008).
- [4] D. R. Olander, *Termodinámica general*, Boca Ratón: CRC (2008).
- [5] F. Reif, in *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, edited by C. M. University (Waveland Press, 2009) Chap. 10, pp. 426–428.

## Appendix A: Ecuación de Van der Waals [5]

Se considera el problema de una gas no ideal. Para cada partícula, se asume que esta se mueve en un potencial efectivo  $U(q)$  debido a todas las demás moléculas (las cuales se asume que no son afectadas por la molécula a analizar). Entonces el Hamiltoniano se puede definir de la forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + U(q_i) \right). \quad (\text{A1})$$

Entonces se calcula la función de partición:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(p,q)} d^{3N}p d^{3N}q \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + U(q_i) \right)} d^{3N}p d^{3N}q \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} d^{3N}p \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N U(q_i)} d^{3N}q, \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

donde  $\beta = \frac{k_B}{T}$ .

La integral del momento es igual a la del gas ideal, entonces se tiene:

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \left( \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^{3N} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^N U(q_i)} d^{3N}q \quad (\text{A3})$$

Esta integral se extiende por el volumen  $V$  delimitado por las paredes del contenedor. Sin embargo, se puede notar que existen regiones donde la poca separación intermolecular hacen que el potencial se dispare a infinito ( $U \rightarrow \infty$ ) y se cancele la integral en esta región de volumen que se denomina  $V_x$ . En el volumen restante, donde  $U$  no crece ni decrece muy rápidamente, se sustituye el potencial con una constante de valor promedio  $\bar{U}$ . Entonces se convierte la ecuación A3 en

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \left[ \left( \sqrt{2\pi m k_B T} \right)^3 e^{-\beta \bar{U}} (V - V_x) \right]^N \quad (\text{A4})$$

Ahora tenemos que calcular los parámetros  $\bar{U}$  y  $V_x$ .

El valor total de la energía de las moléculas está dado por

$$N\bar{U} = N(N-1)\bar{u},$$

donde  $\bar{u}$  es el potencial entre un par de moléculas.

Como  $N \gg 1$ , entonces se tiene la aproximación

$$\bar{U} = N\bar{u}$$

Ahora, asumimos que el potencial se comporta de una manera inversamente proporcional a la distancia elevada

a una potencia  $\gamma$ , y que la probabilidad de que la molécula se encuentre a una distancia entre  $r$  y  $dr$  es

$$P(r)dr = \frac{4\pi r^2}{V} dr. \quad (\text{A5})$$

Entonces,  $\bar{u}$  se puede calcular de la forma

$$\begin{aligned} \bar{u} &= - \int_{r_0}^{\infty} \bar{U} P(r) dr \\ &= \int_{r_0}^{\infty} \propto r^{-\gamma} \frac{4\pi r^2}{V} dr = \int_{r_0}^{\infty} \frac{4\pi}{V} r^{2-\gamma} dr \\ &= \frac{4\pi}{V} \left[ \frac{r^{3-\gamma}}{3-\gamma} \right]_{r_0}^{\infty}. \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

Asumimos que  $\gamma > 3$ , de modo que se cumpla que la integral converge, entonces tenemos

$$\bar{U} = N\bar{u} = -N \frac{a}{V},$$

donde  $a = \frac{4\pi \propto r_0}{3-\gamma}$ .

Con esto ya podemos reemplazar  $\bar{U}$  en la función de partición, quedando de la forma

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \left[ \left( \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^3 e^{\beta \frac{Na}{V}} (V - V_x) \right]^N. \quad (\text{A7})$$

Y calculamos la presión a partir de la relación

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}.$$

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[ \ln \left( \frac{1}{N!h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{\beta \frac{N^2 a}{V}} (V - V_x)^N \right) \right] \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left[ N \ln (V - V_x) - \beta \frac{N^2 a}{V} \right] = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{N}{V - V_x} - \beta \frac{N^2 a}{V^2} \right] \\ &= \frac{N k_B T}{V - V_x} - \frac{N^2 a}{V^2}. \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

Y llegamos a la ecuación de estado de un gas de Van der Waals:

$$\left( P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T \quad (\text{A9})$$

## Appendix B: Código

Para consultar los códigos implementados visitar el siguiente vínculo: <https://github.com/IsaacLP/RetoTermo>