

El intrigante lazo de Van der Waals

RESUMEN

El estudio de los fluidos moleculares en sistemas de tamaño microscópico, del orden del nanómetro, nos permite poner a prueba conceptos arraigados, establecidos mediante el análisis de situaciones cotidianas en el mundo macroscópico. La medición de isothermas en experimentos virtuales de simulación muestra resultados en aparente conflicto con observaciones experimentales en sistemas macroscópicos. El intento de conciliar ambas perspectivas nos lleva a indagar en el significado del lazo de Van der Waals, y nos permite profundizar en la naturaleza de la metaestabilidad e inestabilidad termodinámica.



Luis González MacDowell

Dpto. de Química Física, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España.
luis@ender.quim.ucm.es



Peter Virnau

Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139-4307, Estados Unidos

muy baja en los primeros, muy alta en los segundos. Así lo mostró elocuentemente el propio Andrews en el título de la conferencia donde presentó sus resultados--*On the continuity of the gaseous and liquid states of matter*--que daría también nombre a la tesis doctoral en la que Van der Waals explicaría teóricamente las observaciones experimentales cuatro años más tarde [2].

Pero volvamos a las regiones subcríticas de nuestro diagrama de fases, que es donde transcurre realmente esta historia (para una continuación de esta narración en el régimen supercrítico se puede consultar el artículo de

régimen supercrítico se puede consultar el artículo de

1 CONTEXTO HISTÓRICO

Hoy en día un estudiante de ciencias experimentales puede determinar con facilidad un diagrama de fases como el que midiera por vez primera el investigador irlandés Thomas Andrews en 1869. Aunque el aspecto de las isothermas que se obtienen nos resulte familiar (Figura 1), el experimento original realizado por Andrews resultó de una enorme importancia en el estudio de la condensación y las transiciones de fase en general [1]. En aquella época, se distinguían dos clases de gases por su comportamiento frente al cambio de presión. Unos gases, tales como el vapor de agua, se condensaban al comprimir, mostrando por tanto fases vapor y líquido como resultado de una transición aparentemente discontinua. Por el contrario, otros gases, tales como el n tr geno y el oxígeno, también llamados *gases permanentes*, se podían comprimir indefinidamente sin que se produjese una transformación particularmente conspicua, salvo por el natural aumento de la densidad. El experimento de Andrews mostró que el comportamiento de un mismo gas (en este caso el dióxido de carbono) cambiaba de un régimen al otro una vez superada la llamada *temperatura crítica*. No había por tanto ninguna diferencia esencial entre los gases permanentes y los demás, salvo por su temperatura crítica, que en relación a las temperaturas accesibles experimentalmente en aquella época era

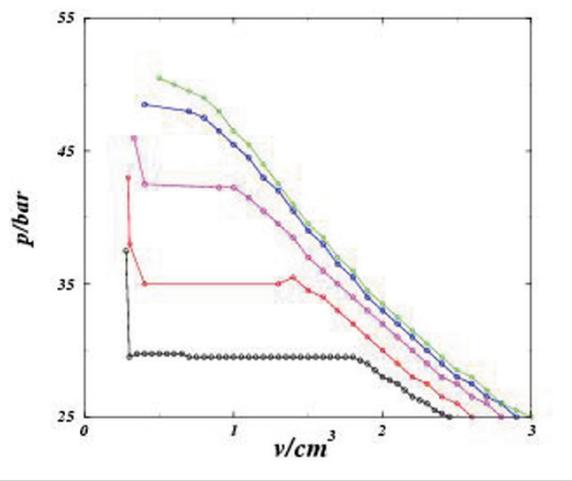


Figura 1: Isothermas presión--volumen del etano en el entorno del punto crítico. Por debajo del mismo, las isothermas muestran un tramo continuo, en el que la densidad aumenta sin cambio de presión. Por encima, las isothermas aumentan monótonamente. Aunque Andrews midió el diagrama de fases del dióxido de carbono, y no del etano, casualmente las temperaturas críticas son muy parecidas, 31  C, en el primer caso, 32  C en el segundo (ambos experimentos están limitados al estudio de temperaturas fácilmente accesibles). Los resultados mostrados se obtienen con la técnica puesta a punto para la asignatura de Introducción a las Técnicas Experimentales de la licenciatura de Ciencias Químicas en la Universidad Complutense, y han sido proporcionados por el profesor Miguel Angel Raso, coordinador de la asignatura.

Albertina Cabañas en este mismo número de los Anales de Química). Como sabemos, a baja temperatura y presión, un vapor encerrado en un pistón ocupa un volumen relativamente grande. Sin embargo, si disminuimos el volumen del sistema a temperatura constante, la presión va aumentando gradualmente, hasta alcanzar el punto de saturación, o punto de rocío, en el que el vapor condensa por primera vez, formando una diminuta gota de líquido. Cualquier disminución subsiguiente del volumen resulta en un aumento de la fase líquida a costa de la fase vapor sin cambio alguno de la presión. Se trata de la parte "plana" de las isotermas subcríticas de la **Figura 1**. El reto que presenta este comportamiento, entre otros, es el siguiente: Podemos concebir una función sencilla que describa el aumento regular de la presión de la fase vapor a medida que disminuye su volumen. Podemos igualmente concebir una función que describa el comportamiento análogo pero más acusado de la fase líquida. Ahora bien, no es posible concebir ninguna función analítica y sencilla que describa estos dos regímenes y simultáneamente prediga el comportamiento estrictamente plano en la región de coexistencia. En los puntos en los que la ecuación de estado de las fases homogéneas se enlaza con dicha región, la isoterma presenta sendas discontinuidades, y una descripción de las mismas mediante una función matemática se vuelve enormemente difícil.

En 1871, James Thomson sugirió una ingeniosa forma de obviar esta dificultad: Se podría concebir una función que extrapolase el comportamiento del vapor y del líquido dentro de la región de coexistencia y que conectase de modo continuo ambas ramas, con tal de tolerar la sorprendente presencia de un máximo y un mínimo en la ecuación de estado. Thomson estaba sugiriendo la existencia de un "lazo" continuo entre las dos ramas estables del vapor y el líquido que hoy conocemos como el *lazo de Van der Waals* [2].

2 ÉXITO Y FRACASO DE LA ECUACIÓN DE VAN DER WAALS

Van der Waals fue algo más allá del comportamiento cualitativo y especulativo de Thomson, como sabemos, al proponer una ecuación de estado capaz de predecir los rasgos más sobresalientes del diagrama de fases de Andrews: Una rama vapor, una rama líquido y un punto crítico donde ambas fases se vuelven idénticas. Desde entonces, la ecuación de estado de Van der Waals forma la base de la didáctica de las transiciones de fase entre los químicos [3, 4], y frecuentemente también entre los físicos [5].

Como toda buena teoría, sin embargo, la ecuación de Van der Waals no está exenta de críticas, y la más importante concierne precisamente al lazo de Van der Waals. El propio Thomson ya había reconocido ciertas dificultades en su especulación al respecto de dicho lazo [2]. En efecto, si admitimos la presencia de un

máximo y un mínimo en la ecuación de estado, tendrémos que aceptar también la presencia de una región entre el máximo y el mínimo que tiene pendiente positiva. Querría esto decir que el aumento del volumen del sistema en dicho intervalo resulta en el aumento de la presión. Tal comportamiento no sólo contradice cierta intuición o sentido común. Es posible demostrar también que contradice las leyes de la termodinámica, y esto ya son palabras mayores [6]. De hecho, las observaciones experimentales habituales no sólo descartan esta porción del lazo, sino también aquellas dos otras porciones que extrapolan la ecuación de estado del vapor y el líquido en la región de coexistencia. Maxwell demostró que las fases vapor y líquido pueden coexistir sólo a una presión en particular, la presión de coexistencia, que se determina mediante la condición que lleva su nombre, según la cual las áreas encerradas entre el lazo de Van der Waals y la porción plana de la isoterma deben ser iguales [2].

Aunque esta visión está totalmente aceptada, cabe mencionar que la ecuación de estado de un fluido en una sola dimensión se puede resolver exactamente en cierto caso límite, en el que el sistema tiene un tamaño infinito y las interacciones entre las moléculas son de muy largo alcance [7]. Si aceptamos la longitud en el papel del volumen en esta caricatura unidimensional, la ecuación de estado que se obtiene resulta ser exactamente igual a la de Van der Waals, pero significativamente, el lazo desaparece y resulta la forma plana de la isoterma.¹

Puesto que experimentalmente la isoterma que se obtiene habitualmente en la región de coexistencia tiene forma plana. Puesto que en condiciones experimentales habituales las células de medida son esencialmente infinitas a efectos microscópicos. Puesto que la solución exacta de un modelo de fluido unidimensional de tamaño infinito concuerda con la observación experimental. Puesto que no se cumplen las condiciones de estabilidad termodinámica de otra forma. Admit moslo, tal y como reconocen la mayoría de los libros de texto de química física y termodinámica [3, 4, 6]. El lazo de Van der Waals es un artefacto, que resulta de la solución aproximada de la ecuación de estado.

3 PERSEVERANCIA DEL LAZO

Y sin embargo, actualmente todas las teorías microscópicas sobre la metaestabilidad [8], la dinámica de las transiciones de fase [9], o las propiedades interfaciales [10] est n basadas de una manera u otra en el lazo de Van der Waals.

Metaestabilidad

Aunque habitualmente la compresión gradual de un vapor da lugar a una isoterma de equilibrio, como la representada mediante la curva continua de la **Figura**

¹ Es este un caso límite excepcional en el que un sistema unidimensional muestra una transición de fases. Presumiblemente el alcance infinito del potencial estabiliza la interfase, que de otro modo no puede existir.

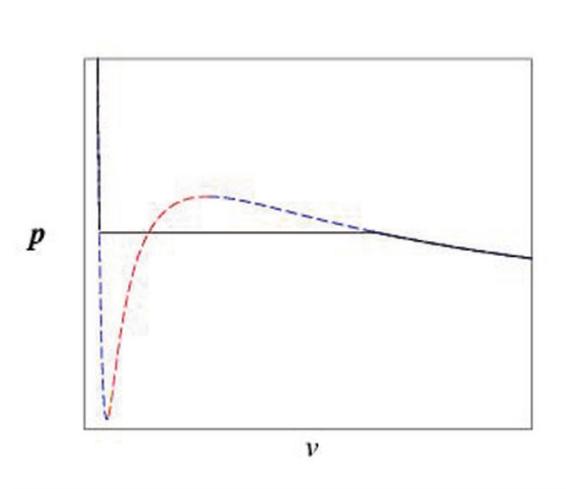


Figura 2: Esquema de una Isoterma presión--volumen a temperaturas inferiores a la crítica. La curva continua es el resultado obtenido habitualmente en un experimento. La curva discontinua corresponde a la isoterma de Van der Waals. En azul se indica la porción metaestable del lazo, mientras que la porción inestable queda indicada en rojo. La rama líquida de la isoterma de Van der Waals disminuye muy rápidamente y puede llegar a alcanzar presiones negativas.

2, en condiciones especiales es posible acceder también a estados supersaturados como los predichos por la ecuación de Van der Waals [9]. Ciertas consideraciones termodinámicas muestran que dichos estados, si bien mecánicamente estables, son termodinámicamente metaestables, y deberán transformarse tarde o temprano, hasta alcanzar un estado estable sobre la isoterma de equilibrio. No obstante, la supervivencia de estos estados depende muy acusadamente del grado de supersaturación, que de ser suficientemente pequeño puede dar lugar a tiempos de relajación virtualmente infinitos. Significativamente, este comportamiento se da precisamente en condiciones de alta pureza, como si el lazo de Van der Waals pudiese ser tanto más real cuanto más puro fuese el sistema. Hoy en día sabemos que la condensación del sistema requiere la formación de una gota, o *núcleo crítico*, sobre el cuál se produce el crecimiento de la fase líquida. Estos núcleos son realmente *complejos activados*, inestables e infrecuentes, que condicionan la dinámica de la transición del mismo modo que en una reacción química [11]. Las impurezas proporcionan sitios para la *nucleación heterogénea*, en oposición a la *nucleación homogénea* de los sistemas puros, y tienen asociados una energía de activación mucho más pequeña, lo que explica porqué los sistemas de menor pureza se transforman a mayor velocidad [12, 13]. Este comportamiento queda cualitativamente descrito mediante la teoría clásica de la nucleación, desarrollada por varios autores

² De acuerdo a la formulación más moderna de la teoría clásica, la energía de activación viene dada por $\Delta\Omega = 16\pi/3\gamma^3/(p_l p_v)^2$, donde γ es la tensión superficial, mientras que p_l y p_v son las presiones de la fase líquido y vapor al potencial químico del sistema, respectivamente. Esta expresión es considerablemente más rigurosa que la que se recoge habitualmente en los libros de Química Física del Medio Ambiente, en las que aparece en el denominador una expresión de la forma $\mu_l(p) - \mu_v(p)$, donde $\mu(p)$ es el potencial químico a la presión impuesta [12, 13].

³ En la aplicación rigurosa de la teoría clásica de la nucleación al caso de la cavitación, la expresión para la energía de activación es exactamente la misma que consideramos anteriormente. Lo único que distingue un proceso del otro son los valores de $p_l p_v$, que dependen de la ecuación de estado. Por el contrario, la expresión que aparece en la mayoría de los libros de química física del medio ambiente no puede generalizarse al caso de la cavitación a baja temperatura, ya que requiere las propiedades de un vapor hipotético a presión negativa.

a principios del siglo pasado [14, 15]. Los ingredientes básicos de la teoría son 1) la tensión superficial del fluido y 2) la presión del estado metaestable tal y como predice el lazo de Van der Waals.²

Al igual que es posible comprimir un vapor más allá de su volumen de saturación, es posible expandir o 'tensar' un líquido hasta alcanzar una presión inferior a la de saturación. La isoterma de Van der Waals no solo predice este comportamiento, sino que sugiere incluso la posibilidad de alcanzar estados líquidos de presión negativa [16]. Estos estados, poco conspicuos pero muy frecuentes en la naturaleza, se dan cuando la fuerza externa sobre el sistema no actúa en el sentido de comprimirlo, sino en el de expandirlo. Un líquido puede mantenerse en un estado metaestable en estas condiciones por el efecto de las fuerzas cohesivas, que ofrecen resistencia a la expansión; no así un vapor, que por falta de interacciones atractivas suficientes se expandiría indefinidamente. Este proceso de "superexpansión", que es en verdad análogo al sobrecalentamiento, atrae actualmente un gran interés [8], hasta el punto de que se ha llegado a observar la coexistencia de un sólido con un líquido a presiones negativas, tanto experimentalmente [17] como en estudios de simulación [18]. Los estados metaestables que resultan al tensar el líquido decaen mediante la formación de burbujas, en un proceso análogo al de la nucleación que se llama *cavitación* [8]. La descripción de este proceso es similar al de la teoría clásica de nucleación, y precisa también un conocimiento de la presión del sistema tal y como predice el lazo de Van der Waals.³

Inestabilidad

La prolongación metaestable de la fase vapor y la fase líquida termina en un máximo y un mínimo, respectivamente. Estos puntos reciben el nombre de puntos espinodales. Cualitativamente representan los límites de estabilidad, ya que entre medias entramos en la zona inestable del lazo de Van der Waals. Aunque la existencia y significado de estos puntos es un tema controvertido [19, 20], la realidad es que sirven de base para diferenciar dos regímenes bien distintos en la dinámica de las transiciones de fase. Entre el punto espinodal y la densidad de coexistencia correspondiente, el proceso de transformación es de carácter activado. Por el contrario, más allá del punto espinodal el sistema se descompone espontáneamente, mediante un proceso teorizado en los años 60 por Cahn y Hilliard y que se conoce por el nombre de *descomposición espinodal* [9]. El origen de este comportamiento es debido a lo siguiente: En la zona metaestable, la formación de una interfase es un proceso no espontáneo, con

un coste energético desfavorable. En la zona inestable, por el contrario, la interfase se forma espontáneamente, el coste energético resultante del proceso es negativo y las fluctuaciones producidas casualmente se amplifican con el tiempo. El ingrediente esencial de la teoría de la descomposición espinodal resulta ser la compresibilidad isoterma en la zona inestable del lazo de Van der Waals.⁴

Interfases

Las teorías microscópicas sobre la estructura y energética de las interfases tienen una enorme importancia en la actualidad [10], y han cosechado numerosos éxitos, entre los cuales cabe destacar la predicción de la transición de fases superficial conocida en inglés como *prewetting* [21]. Aunque estas teorías se dan en distintas formas y variantes, y con distintos nombres, teoría de Cahn-Hilliard [22], de gradiente cuadrado [23], de campo autoconsistente [24, 25] o de funcionales de la densidad [10, 26], la realidad es que todas ellas parten de un postulado común: la existencia y significado de un lazo de Van der Waals, que proporciona las propiedades de la interfaz en cada uno de sus puntos. El perfil de densidad de una interfaz es continuo, y aumenta regularmente, desde la densidad de la fase gaseosa, a la densidad de la fase líquida. Las teorías microscópicas de interfases suponen que a cada una de estas densidades se les puede asociar una energía libre, y que la tensión superficial es la suma de dichas energías [23].⁵ Pues bien, de una manera o de otra, estas contribuciones de energía libre correspondientes a densidades en la región de coexistencia se obtienen a partir de las predicciones del lazo de Van der Waals. No en vano, la conocida teoría del gradiente cuadrado no es otra cosa que el redescubrimiento de la teoría que propuso el propio Van der Waals más de medio siglo antes [27].

Medidas experimentales

Más allá de las distintas consideraciones teóricas, las medidas experimentales de isothermas en sistemas *macroscópicos* dan lugar a dos tipos distintos de comportamiento. En el caso habitual, se obtiene la clásica isoterma de equilibrio. El sistema se condensa en cuanto alcanza la presión de saturación, y se observa el cambio de fase a presión constante (zona plana de la isoterma). En casos más excepcionales, y particularmente cuando el sistema estudiado muestra una alta pureza, es posible observar la prolongación metaestable de las isothermas, aunque el tiempo de supervivencia de los estados visitados disminuye con el grado de supersaturación, y el punto espinodal no alcanza a observarse.

⁴ El proceso de relajación de las fluctuaciones es de la forma $\exp(-\omega t)$, siendo ω proporcional al inverso de la compresibilidad, κ . En la región metaestable, κ es positiva, y las fluctuaciones decaen exponencialmente. En la región inestable, por el contrario, κ es negativa y las fluctuaciones se amplifican con el tiempo.

⁵ Obviamos aquí la necesidad de una contribución de origen no-local. En la teoría del gradiente cuadrado, por ejemplo, a la contribución estrictamente local hay que añadirle el término $C(\nabla \rho)^2$. En términos microscópicos, el parámetro de influencia, C , se obtiene a partir del momento de orden dos de la función de correlación directa. En el caso más general, C depende de la densidad, lo que también exige admitir la existencia de estados homogéneos en el interior de la región de coexistencia.

¿Pero qué queda entonces del lazo de Van der Waals? La clave está en el tamaño del sistema. Precisamente por este motivo hemos llamado la atención sobre el carácter macroscópico de las células experimentales de medida en el párrafo anterior. ¿Qué pasaría si realizamos la medida de una isoterma en una célula experimental del tamaño de una micra, o de un nanómetro cúbico? Estamos adentrándonos en los confines de la *nanociencia* y el prefijo "nano" no se refiere precisamente al tamaño de los retos, sino al de los sistemas estudiados.

El primer obstáculo para responder a esta pregunta es sencillamente que la preparación de células de este tamaño supone una gran dificultad, y la segunda que incluso en el caso en el que dispongamos de ellas, la observación misma del sistema es también un reto considerable. A pesar de estas dificultades, la realidad es que experimentalmente es posible estudiar la ecuación de estado de sistemas muy pequeños, midiendo por ejemplo las isothermas de adsorción de una matriz mesoporosa. Cada uno de los poros de la matriz hace las veces de "nanocélula", y las propiedades del fluido en su interior se pueden estimar a partir de la presión del fluido en el exterior, puesto que ambos están en equilibrio termodinámico [28]. Resulta que esta clase de medidas da con frecuencia una isoterma de equilibrio, que en lugar de mostrar la forma habitual en los sistemas macroscópicos, con su región plana, muestra, al contrario, un lazo de forma parecida a la isoterma de Van der Waals [29]. Estos estudios, sin embargo, no están exentos de dificultades a la hora de interpretar los resultados. Por un lado, la matriz mesoporosa muestra una distribución de tamaño de poro, con lo que el tamaño del sistema no está bien caracterizado, y los resultados observados corresponden a promedios sobre muchas celdas. Por otro lado, las paredes del poro podrían interactuar con el fluido, como así ocurre, modificando su comportamiento. Finalmente, el estado del fluido en el interior del poro es difícil de observar, y el análisis de las señales espectroscópicas empleadas para su observación indirecta rara vez están exentas de aproximaciones. En estas condiciones, el empleo de la simulación por ordenador puede ser particularmente útil. Claro está, nunca como sustituto del propio experimento, sino como método alternativo y complementario para analizar precisamente aquellas propiedades que son difíciles de observar en otras circunstancias.

4 SIMULACIÓN DE UN SISTEMA CONFINADO

¿En qué consiste una simulación? La simulación consiste sencillamente en emular el comportamiento de los átomos de un sistema de acuerdo a las leyes de la

mecánica, que rigen su movimiento [30, 31]. Bajo la aproximación clásica, por ejemplo, el movimiento de un átomo se puede calcular resolviendo las ecuaciones de Newton, del mismo modo que podemos calcular la trayectoria de una sonda espacial en su camino hacia Marte. El resultado directo de este pseudo-experimento, llamado Dinámica Molecular, es algo así como una película sobre la historia de los átomos durante el tiempo de simulación, o algo menos prosaicamente, la trayectoria o conjunto de posiciones y velocidades de los átomos a cada instante. La simulación en sí misma no da el valor de ninguna propiedad en particular. Las propiedades se obtienen *a posteriori*, como promedios sobre las posiciones y velocidades de las partículas. Por ejemplo, la temperatura se obtiene, de acuerdo al principio de equipartición de la energía, como el promedio del cuadrado de la velocidad [30].

En nuestro estudio empleamos un método algo más sofisticado, conocido como método de Monte Carlo por su carácter aleatorio[32]. Puede resultar sorprendente que un método en el que entra en juego el azar sea empleado para medir propiedades cuantitativas. La realidad es que lo que se genera con carácter aleatorio, o estadístico son muestras de posiciones atómicas. Si la muestra es suficientemente grande, las propiedades que resultan de promediar las posiciones se mantienen invariantes dentro de un margen de error, como en cualquier experimento.

Para ver la analogía entre el método de Dinámica Molecular y el de Monte Carlo de una manera explícita, supongamos que deseamos calcular un valor promedio cualquiera. Por ejemplo, el número promedio de actores en las escenas de una película. El método directo consistiría en proyectar la película entera, tomar nota de cuánto tiempo aparece un solo actor, cuánto tiempo dos actores, y así sucesivamente. Esto sería una Dinámica Molecular. En el método de Monte Carlo, por el contrario, recortari mos cada uno de los fotogramas de la película, los pondri mos en un bombo, y recogeri mos al azar una muestra de los mismos. De este modo, sin necesidad de ver la película entera, ni de conocer el orden cronológico de las secuencias, podríamos determinar valores promedio con facilidad. Podríamos determinar, por ejemplo, quién es el protagonista, calculando cuál de los actores aparece en más fotogramas, pero, claro está, perderi mos toda información dinámica. No podríamos establecer cuál de las dos amantes del protagonista es la primera, sólo que tiene dos. A efectos Termodinámicos, sin embargo, el método de Monte Carlo es suficiente, ya que a pesar de su nombre, la Termodinámica solo se refiere al comportamiento de los sistemas en equilibrio, y en consecuencia, a aquellas propiedades características de los sistemas est ticos (las relaciones sentimentales son propiedades dinámicas, por eso el Método de Monte Carlo no es el idóneo para su estudio).

Lo que sí podemos estudiar es el valor de las

⁶ En particular, la ecuación de Gibbs–Duhem, $du = v dp$, garantiza que la pendiente de las isothermas tiene el mismo signo y los criterios de estabilidad son coincidentes.

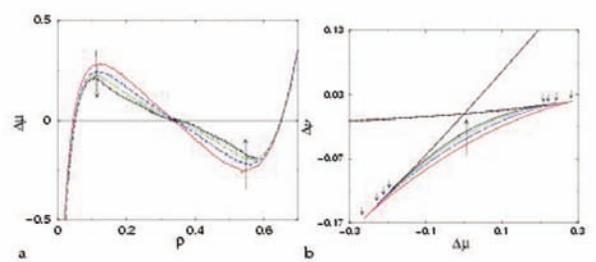


Figura 3: Isothermas del Arg n a la temperatura de 128 K (aproximadamente 0,75 veces la temperatura crítica). **a)** La figura muestra el potencial químico, μ en función de la densidad, ρ , para sistemas de distinto tamaño. La flecha indica la dirección de aumento de volumen de los sistemas, con longitud de arista de 2,3 nm, 3,1 nm, 3,8 nm y 4,6 nm, respectivamente. Las unidades de μ y ρ son arbitrarias, y el potencial químico viene indicado en relación a su valor de coexistencia. Obsérvase que en la representación μ – ρ , la regla de Maxwell de igualdad de áreas se aprecia a simple vista, por efecto de la simetría en torno al punto medio. **b)** Esta figura muestra las isothermas en la representación presión–potencial químico, utilizando el método propuesto en la referencia [37]. Los máximos y mínimos de la isoterma μ – ρ , señalados con flechas pequeñas, aparecen aquí como puntos singulares en el extremo de una ‘espinas’, de ahí el nombre de ‘punto espinodal’. Resultados adaptados de la referencia [33].

propiedades de un sistema de volumen fijo y conocido, del orden del nanómetro, que es precisamente lo que nos interesa. Por ejemplo, podemos fijar la temperatura, volumen y densidad de nuestro sistema, y medir propiedades termodinámicas como la presión. En nuestro caso, sin embargo, resulta más apropiado considerar otra propiedad algo menos habitual, el potencial químico, por motivos que discutiremos más adelante. Digamos que la presión y el potencial químico están estrechamente relacionados, y por tanto podemos emplear una u otra propiedad según convenga.⁶ Dicho esto, en la **Figura 3** mostramos el resultado obtenido en nuestro estudio de simulación para las medidas de potencial químico del Arg n a lo largo de una isoterma [33]. Lo que vemos no es otra cosa que el famoso lazo de Van der Waals, tal y como se obtiene en un diagrama de potencial químico frente a densidad. Al igual que en la representación de la presión frente al volumen, obtenemos un máximo y un mínimo, o *puntos espinodales aparentes*. La diferencia es que en esta representación, la curva muestra una simetría que no se revela de otra forma. Matemáticamente, diríamos que en este caso la isoterma es antisimétrica. Esta clase de simetría, que en este caso solo es aproximada, se cumple de modo general en cualquier fluido, independientemente de su naturaleza, y tanto más exactamente cuanto más cerca del punto crítico. En el lenguaje de los físicos, diríamos que la isoterma muestra un comportamiento universal [5]. Esta propiedad de los fluidos está en la base de los descubrimientos realizados por varios investigadores durante los años setenta y que dieron lugar al premio Nobel de Kenneth Wilson [34].

Pero volviendo a la **figura 3**, cabe preguntarse,

 porqu  representamos varias isotermas? Realmente se trata de un estudio realizado a una sola temperatura.  Qu  ocurre entonces? La respuesta es que cada una de las isotermas corresponde al mismo fluido, a la misma temperatura, pero... a distinto volumen.  Qu  quiere decir esto?  Acaso depende la isoterma de un sistema de su volumen total, y no solo de la densidad?...⁷ Analicemos los resultados detenidamente. La situación no es tan mala como parece. Observemos que las isotermas son iguales, e independientes del volumen a lo largo de la región de una sola fase, e incluso, en buena aproximación, hasta los puntos espino-
 dales. La dependencia con el volumen se revela sólo en la región "inestable" entre los puntos "espino-
 dales". La clave tiene que estar entonces en dichos puntos. Alguna transformación debe ocurrir, que no sólo resulta en el cambio de pendiente de la isoterma, sino que la hace también dependiente del volumen. Nada mejor que mirar unos "fotogramas" de la película para aclarar un poco la situación.

En la **Figura 4**, mostramos la representación gráfica de algunas de las configuraciones atómicas muestreadas durante la simulación. En **4.a**, observamos una configuración característica del vapor, a la izquierda del máximo o punto espino-
 dal. La densidad es relativamente baja, y salvo por pequeñas fluctuaciones, también uniforme. La situación cambia radicalmente en cuanto analizamos los estados más allá del punto espino-
 dal del vapor. En este caso (**Figura 4.b**), las configuraciones observadas muestran un estado bien distinto. El sistema se muestra "nucleado", es decir, formando una gota compacta y densa, rodeada de un vapor de baja densidad.

En la parte de la isoterma correspondiente a la transformación de un líquido en un vapor ocurre algo an lo-

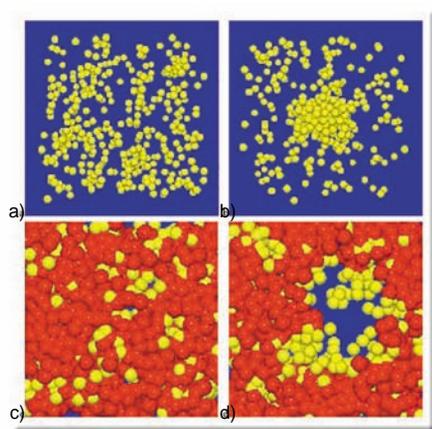


Figura 4: Visualización de las configuraciones atómicas observadas durante el transcurso de una simulación. a) fase vapor; b) estado nucleado; c) fase líquido; d) estado formado por una burbuja. Las configuraciones de la parte superior corresponden al Argón, y las inferiores a una mezcla binaria de hexadecano y dióxido de carbono. Resultados adaptados de la referencia [40].

⁷ Dicho de otra forma,  Acaso no es la energía libre una función homogénea de primer orden con respecto a sus variables extensivas? La respuesta es que en efecto lo es, pero siempre y cuando el sistema sea homogéneo.

go. La **Figura 4.c** muestra una configuración característica de la fase líquida a la derecha del máximo de la isoterma, que no es otra cosa que el punto espino-
 dal correspondiente. El sistema aparece formando una fase condensada de alta densidad, pero homogénea. Por el contrario, si observamos las configuraciones a la derecha del punto espino-
 dal (**Figura 4.d**), entonces lo que se ve es que el sistema se encuentra formando una burbuja, o fase vapor de baja densidad, en equilibrio con un líquido.

Estas observaciones parecen indicar que el cambio de comportamiento de las isotermas en los puntos espino-
 dales aparentes se debe a una transformación brusca que ocurre en su entorno, y que marca el origen de la condensación -en el caso de la transformación de vapor a líquido- y de la evaporación- en el caso de la trans-
 formación de líquido a vapor. Ahora bien,  A qué se debe la dependencia de dichos puntos con el tamaño del sistema?  Cu nto perduran los estados de gota o burbuja entre los puntos espino-
 dales?  No son acaso estados inestables?  Cu nto perduran los estados de vapor y líquido entre las densidades de saturación y los puntos espino-
 dales?  No son acaso metaestables?

5 ESTUDIO DEL MODELO DE GOTA CAPILAR

Para intentar resolver estas preguntas proponemos un modelo sencillo, que nos permita determinar la energía libre del sistema como función del tamaño de la gota o burbuja [33]. Consideremos, para centrar la discusión, el caso de la transformación del estado de vapor homogéneo al estado nucleado, o inhomogéneo. Visto de un modo sencillo, el estado nucleado (**Fig. 4.b**) consiste de dos partes. La una, es una fase líquida y homogénea de forma esférica y volumen V_l . La otra, es una fase vapor, y homogénea, de volumen V_v , que rodea dicha gota. Entre ambas fases, se establece una interfaz, cuya superficie es precisamente la de la esfera de volumen V_l . Supongamos que la energía libre del sistema es entonces la suma de tres contribuciones. Dos de ellas son de carácter volumétrico, y corresponden a la fase líquida y vapor, respectivamente. Supongamos además que su valor es el que le correspondería a dos porciones de líquido y vapor de volumen V_l y V_v en el seno de un fluido de carácter macroscópico, respectivamente. A estas dos contribuciones le añadimos una contribución adicional, proporcional a la superficie de la gota, y que viene determinada por la tensión superficial de una interfaz plana, tal y como se mide en un sistema de carácter macroscópico. Este modelo, que consiste en aproximar la energía libre de un sistema microscópico e inhomogéneo como suma de las energías asociadas a un sistema macroscópico y homogéneo se llama aproximación de la gota capilar [23].

Sin más preámbulos, consideremos cuál es la Energía Libre de Helmholtz de un sistema en el que fijamos tem-

peratura, volumen y número de partículas, en función del tamaño del núcleo [35, 36, 33]. La Fig.5 muestra los resultados cualitativos obtenidos en el caso general. En el recuadro superior izquierdo, consideramos el caso de que la densidad total del sistema, ρ , es superior a la densidad de saturación, pero relativamente pequeña. Lo que ocurre es que la Energía Libre de Helmholtz crece monótonamente con el tamaño del núcleo, o lo que es lo mismo, el estado de menor energía y por tanto el más estable, corresponde a una fase vapor homogénea y uniforme, puesto que no es posible estabilizar núcleo alguno, del tamaño que sea. Si aumentamos la densidad total de nuestro sistema, hasta un valor umbral, ρ^* (recuadro superior derecho), observamos la aparición de un punto de inflexión en la curva de energía libre. Este punto revela la estabilización incipiente de un estado nucleado, pero el estado sin nuclear, con radio del núcleo igual a cero permanece el más estable. En el recuadro inferior izquierdo se observa en efecto que, si la densidad es mayor que la densidad umbral, ρ^* , aparece un estado nucleado, parcialmente estable, o metaestable, asociado a la presencia de un mínimo relativo de la energía libre. En esta situación, no obstante, el mínimo absoluto sigue correspondiendo al estado de vapor homogéneo. Para densidades suficientemente grandes, por el contrario, el estado nucleado se convierte finalmente en el mínimo absoluto en la curva de energía libre (recuadro inferior derecho), lo que implica que es más estable que el estado vapor correspondiente a esta densidad. Naturalmente, entre la situación del recuadro inferior izquierdo y la del recuadro inferior derecho se da otra en la que las energías libres del estado vapor y el estado nucleado son exactamente iguales. Esto ocurre precisamente a una densidad característica, que llamaremos densidad de condensación, ρ_c . En los sistemas cuya densidad es inferior a ρ_c , el mínimo absoluto de la energía libre corresponde al estado vapor, mientras que en aquellos de densidad superior a ρ_c , el mínimo absoluto corresponde al estado nucleado. Desde el punto de vista del equilibrio termodinámico, precisamente a esta densidad ocurre un cambio de estado, o transición, que corresponde a la condensación de una gota [37].

Bien, pero ¿Qué tiene todo esto que ver con el lazo de Van der Waals? La respuesta es la siguiente [33]. Convendremos que a densidades inferiores a ρ_c , en las que el sistema se encuentra en forma de vapor, la ecuación de estado tiene la forma ordinaria que esperamos de un vapor, y tanto la presión como el potencial químico aumentan con la densidad. Por encima de ρ_c , sin embargo, el sistema está constituido por una gota inmersa en vapor. Puesto que gota y vapor están en equilibrio, las propiedades del sistema se pueden caracterizar también mediante la ecuación de estado del vapor, igual que anteriormente. La diferencia es que, a medida que aumenta la densidad total del sistema, aumenta también el tamaño de la gota, y este proceso de enriquecimiento de la fase líquida es a expensas del vapor. El resultado es que la densidad del vapor va disminuyendo, a pesar de que la densidad total aumenta.

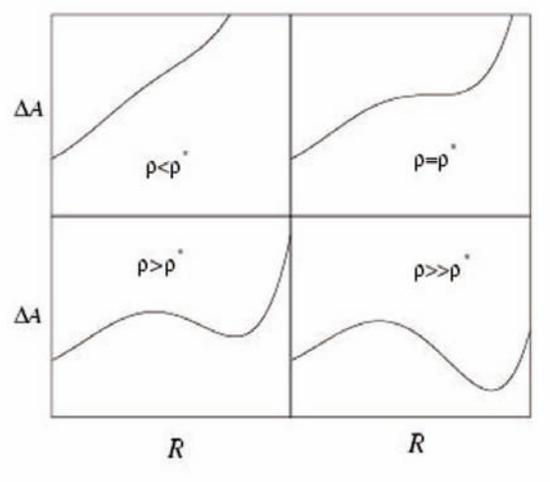


Figura 5: Energía Libre de Helmholtz, ΔA , en función del radio del núcleo, R , medida en relación a la del estado vapor $A(R=0)$. A medida que aumenta la densidad total del sistema, ρ , el estado nucleado se estabiliza progresivamente.

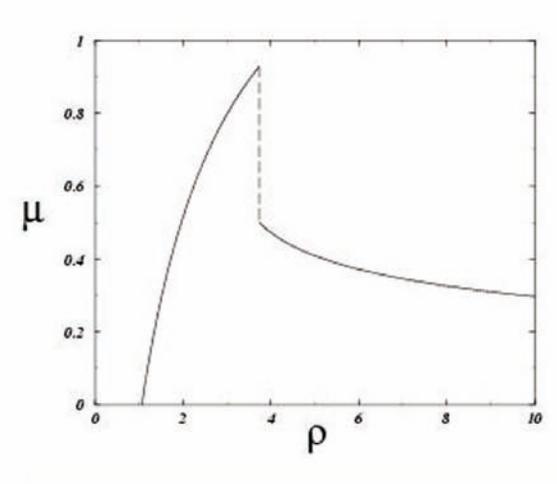


Figura 6: Esquema de la isoterma predicha por el modelo de gota capilar. Por debajo de la densidad de condensación, ρ_c , el sistema se encuentra formando un vapor supersaturado. Por encima de esta, el sistema se encuentra en un estado nucleado. El potencial químico, μ y la densidad, ρ , se muestran en unidades arbitrarias.

En términos de la ecuación de estado "aparente", por tanto, se observa una disminución de la presión (o el potencial químico), según aumenta la densidad.

En la Figura 6 se muestra la forma de la isoterma que resulta de todas estas consideraciones. En la región de bajas densidades, por debajo de ρ_c , el potencial químico aumenta regularmente con la densidad. Más allá de ρ_c , por el contrario, el potencial químico disminuye al aumentar la densidad. Estos dos regímenes quedan separados por una acusada discontinuidad, que ocurre precisamente a la densidad de condensación de la gota. Naturalmente, al transitar del estado homogéneo al estado nucleado, la densidad del vapor disminuye discontinuamente, porque la mayor parte del mismo se

consume en la formación de la gota, dando lugar a la caída repentina del potencial químico. Esta transición ocurre justamente en el entorno inmediato del máximo de la isoterma. Es decir, la verdadera transición de condensación tiene lugar en lo que hemos llamado un *punto espinodal aparente* (para distinguirlo del punto espinodal redondeado, característico de la ecuación de Van der Waals).

Con respecto a la estabilidad de la isoterma observada, nuestros cálculos muestran dos importantes conclusiones [33]. La primera concierne a los estados de vapor supersaturado que se encuentran entre la densidad de saturación y el punto espinodal, que de acuerdo a nuestro análisis son estados absolutamente estables, ya que corresponden a mínimos absolutos de la energía libre. La implicación es que en sistemas de tamaño micro o mesoscópico es posible observar un vapor supersaturado de carácter estable, sin tendencia alguna a separarse en dos fases. La segunda concierne a los estados más allá del punto espinodal, que de acuerdo a nuestro análisis corresponden a estados nucleados, formados por una gota en equilibrio con un vapor, que son también absolutamente estables, en cuanto que corresponden a mínimos absolutos de la energía libre a la densidad impuesta. Esta conclusión no contradice los criterios de estabilidad termodinámica. Habitualmente, decimos que un estado en el que la presión o potencial químico disminuye con la densidad es inestable, y en efecto, así es: si nuestro sistema fuese abierto, y permitiésemos el intercambio de materia, entonces los estados a la derecha del punto espinodal serían inestables. Sin embargo, si el sistema es cerrado, no hay violación alguna de los criterios termodinámicos. El estado observado corresponde entonces a un mínimo absoluto de la Energía Libre de Helmholtz.⁸

El análisis realizado nos revela por tanto una conclusión importante: la isoterma de equilibrio, que en un sistema macroscópico está caracterizada por una región estrictamente plana, toma la forma de un lazo de Van der Waals en sistemas de tamaño meso o microscópico.

Utilizando el modelo de gota capilar podemos también estudiar cuál es efecto de aumentar el volumen del sistema. En la **Figura 7** mostramos isotermas obtenidas para distintos volúmenes, incluyendo en este caso resultados también para la transformación líquido-vapor, que es análoga a la transformación vapor-líquido considerada previamente. A ambos lados de la isoterma, se observa que, por un lado, las densidades del máximo y el mínimo (o puntos espinodales aparentes), aumentan y disminuyen, respectivamente; mientras que el potencial químico de dichos puntos parece tender hacia el valor característico de una isoter-

⁸ Si mantenemos el sistema cerrado y a volumen constante, el potencial termodinámico relevante es el de Helmholtz. Si permitimos intercambios de volumen o de materia, los mínimos de la Energía de Helmholtz asociados a estados nucleados se transforman en máximos en los potenciales correspondientes, Energía de Gibbs y Gran Potencial, respectivamente. O lo que es lo mismo, lo que son estados inestables en el colectivo NpT y μVT , se convierten en estados estables en el colectivo NVT .

⁹ Si llamamos ρ_v a la densidad de saturación del vapor, entonces la densidad espinodal aparente converge de acuerdo a la ecuación $\rho_c = \rho_v + \rho_v (\xi/V)^{1/4}$, donde ξ es un volumen característico.

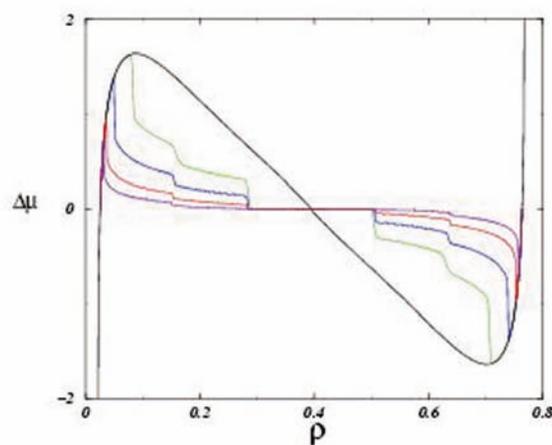


Figura 7: Isotermas de equilibrio para sistemas de distinto tamaño. La curva de color negro es la isoterma de van der Waals que predice la ecuación de estado clásica. Las restantes curvas corresponden a isotermas descritas por el modelo de gota capilar para sistemas de tamaño creciente. Obsérvese cómo las isotermas se aplanan gradualmente, y los puntos espinodales convergen hacia el punto de saturación.

ma plana. ¿Pero qué pasa exactamente en el límite en que el tamaño del sistema es muy grande? La ventaja del modelo de gota capilar con respecto a una simulación es que nos permite obtener soluciones analíticas, con las que llegar a conclusiones cualitativas sin necesidad de hacer cálculos numéricos [33]. Centrándonos de nuevo en la transición de vapor a líquido, es posible demostrar que la densidad de condensación disminuye a medida que aumenta el volumen, tendiendo asintóticamente a la densidad de saturación que observaríamos en un sistema macroscópico (desde un punto de vista matemático, este proceso asintótico consiste en estudiar el límite de ρ_c cuando el volumen total tiende al infinito).⁹

Igualmente, podemos demostrar que el potencial químico en el punto de condensación (o punto espinodal aparente), disminuye con el volumen, y tiende asintóticamente al valor que le corresponde a un sistema macroscópico. Precisamente estas observaciones son la clave de la paradoja [33]. Los lazos que observamos en sistemas mesoscópicos se van aplanando gradualmente a medida que aumenta el tamaño del sistema. En el límite macroscópico, los puntos de condensación, o puntos espinodales aparentes, acaban coincidiendo exactamente con el punto de saturación y... ¡Nuestro lazo de Van der Waals se transforma en la isoterma de equilibrio habitualmente observada en los experimentos!

La cuestión que queda sin aclarar es qué entendemos

exactamente por un sistema de tamaño macroscópico. El modelo de gota capilar también nos proporciona una solución a esta pregunta. En efecto, el proceso gradual de aplanamiento del lazo está gobernado por un volumen característico, ξ , aproximadamente igual al volumen ocupado por una sola molécula a la densidad de coexistencia [33].¹⁰ Los sistemas con volumen menor que ξ , muestran claramente una isoterma con la forma del lazo de Van der Waals, mientras que aquellos otros sistemas con volumen mucho mayor que ξ , muestran una isoterma que es plana a efectos prácticos. Para fluidos moleculares sencillos, el volumen característico resulta ser bastante pequeño. En el caso del agua a una temperatura de 20 °C por ejemplo, $\xi=6000 \text{ nm}^3$, lo que corresponde a un poro con un radio de unos 12 nm. En consecuencia, la medición de las isotermas del agua en un experimento convencional no revela en modo alguno los efectos aquí descritos, como bien sabemos, ya que el volumen de las células empleadas es varios órdenes de magnitud mayor que ξ . La situación puede ser muy distinta, sin embargo, en matrices de tamaño mesoporoso, o en sistemas de interés nanotecnológico, en los que el volumen considerado es del orden del nanómetro.

Estas conclusiones no descartan la posibilidad de observar un lazo de estabilidad precaria, del tipo predicho por la ecuación de Van der Waals u otras ecuaciones de estado clásicas, en las que las isotermas son independientes del tamaño del sistema. La razón es que, tal y como muestra la **Figura 5**, entre el mínimo correspondiente al estado vapor, y el mínimo correspondiente al estado nucleado, hay una barrera de activación, incluso cuando es el estado nucleado el más estable. Así pues, si comprimimos un vapor homogéneo, inicialmente estable, hasta una densidad $\rho \gg \rho^*$, alcanzamos, ahora sí, un estado de vapor metaestable, cuyo tiempo de supervivencia dependerá del tamaño de la barrera, y que en primera aproximación, vendrá dado por las predicciones de la teoría clásica de nucleación. En la medida que lo permita la dinámica del proceso, será entonces posible observar la prolongación metaestable de la ecuación de estado, dando lugar al lazo de estabilidad relativa que conocemos.

Llegados a este punto, cabe preguntarse ¿Cómo de bueno es realmente el modelo de gota capilar? ¿En qué medida podemos fiarnos de las conclusiones obtenidas? Entre otras críticas, cabe señalar que la isoterma de la **Fig.6** muestra una discontinuidad en los puntos espinodales aparentes que no se aprecia en los resultados de la simulación (**Fig.3**). El motivo de está discrepancia son las *fluctuaciones*, que hemos ignorado totalmente en nuestro modelo. En realidad, un sistema no se encuentra necesariamente siempre en su estado más estable, sino que puede visitar ocasionalmente estados metaestable con cierta probabilidad, que viene dada por la famosa fórmula de Boltzmann,

¹⁰ Para el caso de un vapor en aproximación de gas ideal, $\xi=(\gamma/k_B T)^3(32\pi/81\rho_v\rho_l^2)$, donde γ es la tensión superficial, mientras que ρ_v y ρ_l son las densidades de saturación del vapor y el líquido, respectivamente. Si la interfase es muy brusca, podemos suponer que $\gamma=k_B T\rho_l^2/3$, con lo que $\xi \approx 1/\rho_v$.

$P=\exp(-U/k_B T)$. Cuando consideramos este hecho, la transición se "redondea", dando lugar a una isoterma con hábito más suave [36, 33]. Para ilustrar este efecto, en la **Figura 8** mostramos la comparación entre los resultados de simulación y el modelo de la gota capilar a una temperatura próxima al punto triple del Argón, pero considerando en este caso las fluctuaciones que tienen lugar en el sistema. Como podemos ver, el modelo de gota capilar resulta ser bastante satisfactorio, especialmente a la hora de describir el comportamiento más allá del punto espinodal aparente, y tanto más cuanto más grande es el volumen. Estos resultados indican dos cosas. Por un lado, muestran que la ecuación de estado empleada para determinar las propiedades volumétricas del Argón es muy precisa [38, 39]. Por otro lado indican que la aproximación de la gota capilar funciona asombrosamente bien y proporciona predicciones cuantitativas para gotas cuyos radios son del orden del nanómetro [33].

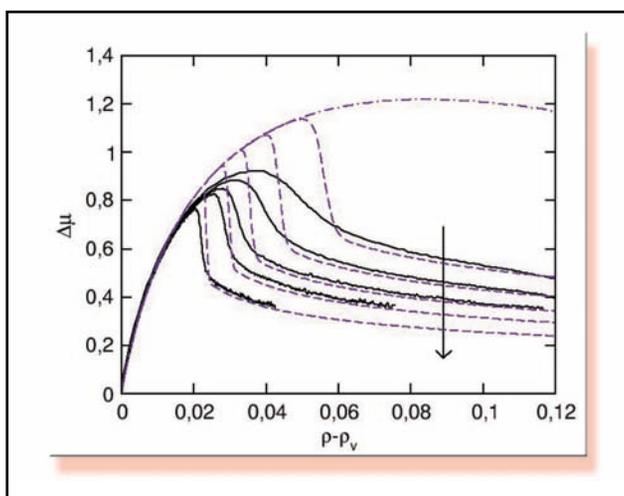


Figura 8: Isotermas del Argón en la región del vapor a la temperatura de 102 K (0,68 veces la temperatura crítica). Las curvas continuas son resultados obtenidos por simulación. Las curvas a rayas son los resultados predichos por el modelo de gota capilar teniendo en cuenta el efecto de las fluctuaciones. La curva a puntos y rayas muestra la isoterma predicha por una ecuación de estado tipo Van der Waals, en la que las isotermas no dependen del volumen ocupado por el sistema. La flecha señala la dirección de aumento de volumen de los sistemas estudiados, con longitud de arista de 3,8 nm, 4,6 nm, 5,4 nm y 7,7 nm. El potencial químico, μ y la densidad ρ , se muestran en unidades arbitrarias. Resultados adaptados de la referencia [33].

El éxito del modelo de gota capilar nos anima a considerar nuevas e interesantes predicciones. Hasta ahora hemos aplicado el modelo para estudiar gotas o burbujas de forma esférica. Pero ¿no podríamos acaso concebir gotas y burbujas de distinta forma? Es de esperar que el sistema al condensar o evaporarse busque formar aquellos cuerpos geométricos que ocupen la menor superficie posible. Generalmente, este cuerpo no es otro que la esfera. Sin embargo, en condiciones



de confinamiento las interacciones del fluido con las paredes pueden jugar un papel importante, y alterar la situación. En la **Figura 9** proponemos algunas geometrías concebibles cuando el sistema está confinado en un poro de forma cúbica. Al aplicar nuestro modelo a estos casos, se predice que en efecto, cada una de las situaciones propuestas en dicha figura es posible, y da lugar a mínimos locales de la energía libre. En particular, al aumentar la densidad del sistema la gota de forma esférica se desestabiliza, produciéndose una transición de primer orden que resulta en la formación de un dominio de forma cilíndrica. Este dominio, a su vez, puede experimentar otra transición de primer orden, y dar lugar a un sistema de dos fases, en el que la interfaz se vuelve plana. Análogamente, una burbuja esférica se puede transformar en otra de forma cilíndrica, y ésta a su vez, da lugar a un sistema de dos fases con su correspondiente interfaz plana. Son precisamente esta clase de transiciones las responsables de las discontinuidades que observamos en las isotermas de la **Figura 7**, y que permiten alcanzar gradualmente la forma plana habitual en las isotermas de equilibrio de los sistemas macroscópicos. Nuestros resultados preliminares de simulación, actualmente en curso, parecen confirmar una vez más la capacidad predictiva del modelo de gota capilar.

6 CONCLUSIONES

En este artículo hemos estudiado la termodinámica de la condensación y la evaporación en sistemas micro y mesoscópicos, en los que el efecto de la tensión superficial tiene importantes consecuencias que no se pueden ignorar. Nuestro estudio muestra que las isotermas en esta clase de sistemas exhiben un lazo de Van der Waals, en el que los puntos espinodales aparentes no indican el inicio de la inestabilidad mecánica, sino al contrario, el comienzo de la estabilidad termodinámica de los estados de dos fases. Conciliar esta observación con nuestros conocimientos sobre las isotermas de los gases en condiciones subcríticas nos ha permitido profundizar en la naturaleza de las transiciones de fase y el significado de la estabilidad termodinámica.

Este trabajo ilustra el importante efecto de la tensión superficial en los sistemas de tamaño pequeño. El estudio de estos efectos es actualmente un área de enorme interés. Dentro del inmenso ámbito de aplicaciones, podemos señalar por ejemplo el campo de las interfases de polímeros. En particular, la cavitación de mezclas de polímero y disolvente da lugar a espumas de enorme interés comercial [41], y la compresión de la dinámica del proceso es fundamental a la hora de predecir y controlar el nivel de porosidad de estos materiales [42]. Así mismo, el estudio de películas delgadas de polímeros adsorbidos tiene muchas aplicaciones de gran interés, asociadas, entre otras cosas, a la posibilidad de controlar y modificar sus propiedades mediante el control de la polimerización, y el anclaje de polímeros de distinta compatibilidad sobre la superficie. El control cada vez más grande en la síntesis de super-

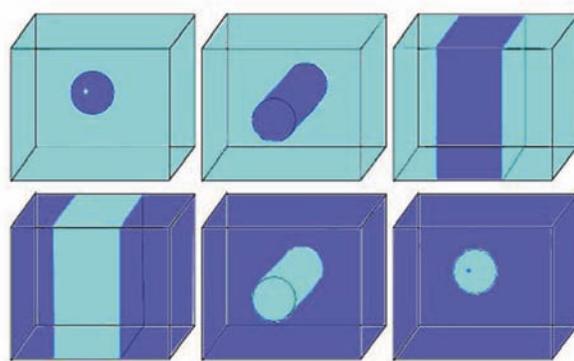


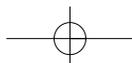
Figura 9: Forma de los dominios de fase vapor y líquido que se pueden observar en una simulación a baja temperatura. De izquierda a derecha, y de arriba abajo: gota esférica, gota cilíndrica y condensado con interfaz plana; condensado con interfaz plana, burbuja cilíndrica y burbuja esférica. Las discontinuidades de las isotermas observadas en la Figura 7 corresponden a transiciones entre estos dominios.

ficies estructuradas plantea importantes retos teóricos en esta dirección y sugiere la aparición de una rica fenomenología que apenas comienza a desvelarse [43,44]. Muy probablemente, en el futuro la utilidad de estas consideraciones se ponga de manifiesto en el floreciente campo de la nanotecnología.

Mientras tanto, los especialistas en termodinámica, ya sean químicos o físicos, seguirán discutiendo sobre el significado profundo del *intrigante lazo de Van der Waals*. En un estudio reciente a propósito de sus propiedades, Michael Fisher -uno de los mayores expertos mundiales en el campo de las transiciones de fases- se planteaba provocativamente "We hope we are not merely asking, How many angels can dance on the head of a pin?" [45]. De estar preguntándonos cuántos angelitos pueden bailar en la punta de un alfiler, confiamos haber mostrado al menos que la respuesta depende posiblemente de su tamaño.

7 Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer a la Real Sociedad Española de Química y al Profesor Miguel Angel Sierra por la organización del I Symposium de Investigadores Jóvenes, y al Profesor Nazario Martín por darme la oportunidad de realizar este artículo. Mi gratitud también va dirigida a los Profesores Kurt Binder y Marcus Müller, por su acogida durante mi estancia postdoctoral en la Universidad Johannes Gutenberg de Mainz, donde comenzó este proyecto y muy especialmente a este último, por introducirme en el interesante mundo de los fluidos inhomogéneos. Agradezco también al Profesor Miguel Angel Raso por proporcionarme los datos de la **Figura 1**. Me gustaría también agradecer al Ministerio de Ciencia y Tecnología y a la Universidad Complutense por la concesión de un contrato de Investigación Ramón y Cajal, y en especial al Profesor Carlos Vega por su apoyo al proponerme como candidato.



REFERENCIAS

- [1] J. L. Sengers, *How Fluids Unmix. Discoveries by the School of Van der Waals and Kamerlingh Onnes*, Kluwer, Amsterdam, 2002.
- [2] J. S. Rowlinson, *On the Continuity of the Gaseous and Liquid States*, ed. J. Lebowitz, Vol. XIV of *Studies in Statistical Mechanics*; North-Holland, Amsterdam, 1988 (Edición comentada y traducida de la tesis de Van der Waals).
- [3] P. W. Atkins, *Físico Química*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington, 1991.
- [4] D. A. McQuarrie and J. D. Simon, *Physical Chemistry*, University Science Books, Sausalito, California, 1997.
- [5] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*, Perseus Books, Reading, Massachusetts, 1992.
- [6] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [7] M. Kac, G. E. Uhlenbeck, and P. C. Hemmer, *J. Math. Phys.*, 1963, **4**, 216-228.
- [8] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*, Princeton University Press, Princeton, 1996.
- [9] K. Binder, *Rep. Prog. Phys.*, 1987, **50**, 783-859.
- [10] B. Evans, *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, ed. D. Henderson; Marcel Dekker, New York, 1992; capítulo 3, pp. 85-175.
- [11] A. C. Zettlemoyer, ed., *Nucleation*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [12] R. M. Goody, *Principles of atmospheric physics and chemistry*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [13] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [14] L. Farkas, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 1927, **125**, 236-242.
- [15] R. Becker y W. Döring, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 1935, **24**, 719-752.
- [16] A. Imre, K. Martinás, y L. Rebelo, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 1998, **23**, 351-375.
- [17] H. Veiga, L. Rebelo, M. N. da Ponte, y J. Szydlowski, *Int. J. Thermophys.*, 2001, **22**, 1159-1174.
- [18] E. Sanz, C. Vega, J. L. F. Abascal, y L. G. MacDowell, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 255701-4.
- [19] K. Binder, *Phys. Rev. A*, 1984, **29**, 341-349.
- [20] M. Taravillo, V. G. Baonza, M. Caceres, y J. Nuñez, *J. Chem. Phys.*, 1995, **99**, 8856-8862.
- [21] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 367-372.
- [22] J. W. Cahn y J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 258-267.
- [23] J. Rowlinson y B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon, Oxford, 1982.
- [24] E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 999-1005.
- [25] M. Müller y L. G. MacDowell, *Macromolecules*, 2000, **33**, 3902-3923.
- [26] M. Müller, L. G. MacDowell, y A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 2929-2940.
- [27] J. S. Rowlinson, *J. Stat. Phys.*, 1979, **20**, 197-244.
- [28] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, y M. Slivinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, 1999, **62**, 1573-1659.
- [29] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch, y A. Vishnyakov, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **15**, 347-365.
- [30] M. Allen y D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [31] D. Frenkel y B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [32] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller, y E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1087-1092.
- [33] L. G. MacDowell, P. Virnau, M. Müller, y K. Binder, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 5293-5308.
- [34] K. G. Wilson, *Phys. Rev. B*, 1971, **4**, 3184-3205.
- [35] K. Binder y M. H. Kalos, *J. Stat. Phys.*, 1980, **22**, 363-395.
- [36] D. Reguera, R. K. Bowles, Y. Djikaev, y H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 340-353.
- [37] L. G. MacDowell, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 453-463.
- [38] L. G. MacDowell, M. Müller, C. Vega, y K. Binder, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 419-433.
- [39] L. G. MacDowell, P. Virnau, M. Müller, y K. Binder, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 6360-6371.
- [40] P. Virnau, *Tesis Doctoral, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz* 2003.
- [41] C. M. Stafford, T. P. Russell y T. J. McCarthy, *Macromolecules* 1999, **32**, 7610-7616.
- [42] K. Binder, M. Müller, P. Virnau y L. G. MacDowell, *Adv. Polymer Sci.*, en prensa.
- [43] C. Bauer y S. Dietrich, *Phys. Rev. E*, 2000, **61**, 1664-1669.
- [44] M. Müller y L. G. MacDowell, *J. Phys. Condensed Matter*, 2003, **15**, R609-653.
- [45] M. E. Fisher y S.-Y. Zinn, *J. Phys. A; Math. Gen.*, 1998, **31**, L629-L635.



CONGRESO DE FOTOQUÍMICA
Logroño 2005



VII CONGRESO DE FOTOQUÍMICA
(Reunión Bienal del Grupo de Fotoquímica de la RSEQ)
LOGROÑO, 22-24 de junio de 2005

Congresos

Toda la comunicación e información del Congreso se realizará en formato electrónico a través de correo electrónico (Secretaría VII Congreso de Fotoquímica: miguelangel.rodriquez@dq.unirioja.es) y la página web del congreso (<http://www.unirioja.es/VIIFotoquimica>). En esta página se irá incluyendo toda la información relacionada con el evento.

Os animamos a participar en este VII Congreso de Fotoquímica.