Física Teórica 3 − 2do. cuatrimestre de 2013

Guía 6: *Gases reales*

1. Dibuje los diagramas correspondientes a los siguientes productos de funciones:

   (a) $f_{12} \cdot f_{23} \cdot f_{34} \cdot f_{45} \cdot f_{14} \cdot f_{25}$

   (b) $f_{12} \cdot f_{23} \cdot f_{13} \cdot f_{45} \cdot f_{46} \cdot f_{56}$

2. Dibuje todos los diagramas de 3 partículas e identifique el conjunto de $3-$clústers.

3. Dibuje todos los diagramas morfológicamente diferentes de 4 partículas y dé su multiplicidad; es decir, cuántos términos del tipo $f_\alpha f_\beta \ldots$ hay asociados a cada diagrama. ¿Cuántos diagramas debería haber en total? Identifique el conjunto de los $4-$clústers.

4. Un gas está formado por esferas rígidas de radio a. Cada par de partículas interactúa con un potencial que es cero si la distancia entre centros es $r \geq 2a$ e infinito si $r < 2a$. Calcule $\bar{b}_2$ y $\bar{b}_3$ y escriba la ecuación de estado hasta orden 3 en el desarrollo del virial:
$$\frac{Pv}{kT} \approx \sum_{l=1}^{3} a_l(T) \left(\frac{\lambda}{v}\right)^{l-1}.$$

5. **Gas de Tonks**. En el caso unidimensional, el gas de esferas rígidas es en realidad un gas de segmentos impenetrables de longitud a.

   (a) Calcule los coeficientes del virial y la ecuación de estado hasta orden 3.

   (b) Este es un problema en donde la función de partición puede calcularse exactamente sin mucha dificultad. Suponga que hay N partículas confinadas en un segmento de longitud $L > Na$, calcule la función de partición en el ensamble canónico, encuentre la ecuación de estado, calcule a partir de ella los coeficientes del virial y verifique que reobtiene los resultados del método perturbativo. (*Sugerencia*: para calcular la función de partición, empiece con 1 partícula, luego con 2, acaso con 3, y en base a eso proponga una forma general y verifique su validez.)

6. Si la expansión del virial para la ecuación de estado se escribe como
$$P = kT \sum_{j=1}^{\infty} B_j(T) \rho^j,$$
muestre que para la entropía y la energía resulta
$$\frac{S}{Nk} = \frac{S_{\text{ideal}}}{Nk} - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \frac{\partial (T B_{j+1})}{\partial T} \rho^j,$$
$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} - T \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \frac{\partial B_{j+1}}{\partial T} \rho^j.$$
Sugerencia: para la entropía, integrar la primera ecuación TdS (ver Guía 1, problema 7-b). Para la energía, a partir de la ecuación para TdS escribir una ecuación para dU e integrarla.

7. Una aproximación de tipo Van der Waals consiste en asumir el siguiente potencial entre partículas:

$$\begin{cases} u(r) = \infty & \text{si } \ r < r_0, \\ \\ e^{-\beta u(r)} \approx 1 - \beta u(r) & \text{si } \ r > r_0. \end{cases}$$

Calcule el segundo coeficiente del virial, muestre que la energía de interacción del gas vale, hasta ese orden,

$$E - E_{\text{ideal}} = N_{\text{pares}} \langle u(r) \rangle,$$

donde N_{pares} es el número de pares de moléculas y $\langle u(r) \rangle$ es el valor medio del potencial de interacción de un par. En la misma aproximación muestre que $S_{\text{real}} < S_{\text{ideal}}$ y que la disminución de entropía se debe a la disminución del volumen real en el que pueden moverse las moléculas, por ser impenetrables.

8. Muestre que el potencial intermolecular debe anularse más rápidamente que r^{-3} para que el coeficiente $B_2(T)$ exista. Hágalo partiendo la integral en dos regiones: de 0 a L y de L a ∞. Elija L grande de modo que la exponencial se pueda expandir e investigue la convergencia.

9. En un volumen V se tiene un gas de N moléculas que interactúan de la siguiente forma: sea r_{12} la distancia entre los centros de las moléculas 1 y 2, entonces

$$u(r_{12}) = \begin{cases} \infty & 0 \leq r_{12} < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r_{12} < R\sigma \\ 0 & R\sigma \leq r_{12} \end{cases}$$

   (a) Calcule $B_2(T)$.

   (b) Grafique $B_2(T)$ e interprete físicamente la curva, relacionándola con la forma de $u(r)$.

   (c) Muestre que si V_0 es el volumen de la región en que $u(r) = -\varepsilon$, y N_{pares} es el número de pares de moléculas, entonces

$$E - E_{\text{ideal}} = -N_{\text{pares}} \frac{V_0}{V} \varepsilon \, e^{\beta\varepsilon}.$$

   (d) Sea un mol de estas moléculas en un volumen de 0.1 litro, con $\varepsilon/k = 100$ K, $\sigma = 2$ Å y $R = 2$, a $T = 500$ K. Calcule $(E - E_{\text{ideal}})/E$ y la presión.

   (e) Con los datos anteriores de σ, R y ε calcule los parámetros de Van der Waals a y b.

10. (Resolver numéricamente.) Para el potencial de Lennard-Jones:

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

donde ϵ y σ son constantes positivas.

   (a) Haga un gráfico del segundo coeficiente del virial reducido B_2/r_0^3, donde r_0 es la distancia que hace mínimo al potencial, como función de la temperatura reducida kT/ϵ. Compárese con la figura 9.2 del libro de Pathria, 2da. edición; figura 10.2 de la 3ra. edición.

   (b) Interprete físicamente el comportamiento de la curva obtenida y calcule aproximadamente la temperatura para la cual se anula el segundo coeficiente del virial (temperatura de Boyle).