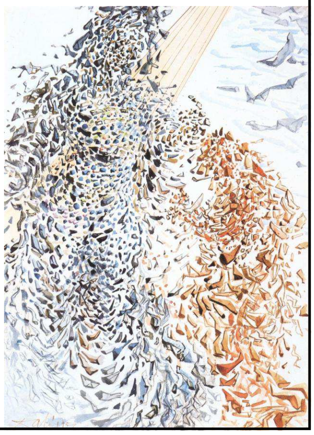
Liquidos_2



liquidos_2

Calculo del potencial quimico μ

$$U(x_1, y_1 \ldots) = \sum_{2 \le j \le N} \zeta u(r_{1j}) + \sum_{2 \le i < j \le N} u(r_{ij})$$

Si $\zeta = 1$ la particula 1 interactua en un pie de igualdad con el resto del sistema

Si $\zeta = 0$ la particula 1 no interactua

$$\boxed{\text{Tomamos en cuenta ahora que } \mu = \left.\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} \text{ entonces} \quad \mu = A(N,V,T) - A(N-1,V,T)}$$

$$\boxed{Q_N = \frac{1}{N!}\frac{1}{\lambda^{3N}} Z_N = e^{-\beta A}}$$

Escribimos $-\frac{A}{kT} = \log Z_N - \log N! - 3N \log \lambda$ de donde

$$\boxed{-\frac{\mu}{kT} = \log \frac{Z_N}{Z_{N-1}} - \log N - \log \lambda^3}$$

observar que se puede escribir

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{Z_N}{VZ_{N-1}} &= \frac{1}{V}\int \frac{\exp[-\beta U(q^{N-1})]\exp[-\beta U(q^N, q^{N-1})]dq^N}{\int \exp[-\beta U(q^{N-1})]dq^{N-1}} = \\ &= \frac{1}{V}\int < \exp(-\beta U(q^N, q^{N-1})) >_{N-1} dq_N \end{aligned} \right\}$$

Estudiamos el termino $\log \frac{Z_N}{Z_{N-1}}$

$Z_N(\zeta = 1) = Z_N$

Como los indices son mudos

$$\sum_{1 \le i \le N-1} u(q_N, q_i)$$

$Z_N(\zeta = 0) = VZ_{N-1}$ donde V viene de la integracion sobre 1

Entonces

$$\log \frac{Z_N}{Z_{N-1}} = \log \frac{Z_N(\zeta=1)}{Z_N(\zeta=0)} + \log V = \log V + \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \zeta} \log Z_N \, d\zeta$$

Hay una derivada

$$\boxed{\frac{\partial Z_N}{\partial \zeta} = -\frac{1}{kT}\int\int \exp(-\beta U_N(\zeta))\left[\sum_{j=2}^N u(r_{1j})\right] dr_1 \ldots}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \log Z_N}{\partial \zeta} = -\frac{1}{NkT}\int\int u(r_{12})\rho^{(2)}(r_1, r_2)\, dr_1 dr_2$$

$$= -\frac{\rho}{kT}\int u(r) g^{(2)}(r, \zeta)\, dr$$

De donde

$$\boxed{\frac{\mu}{kT} = \log \rho\lambda^3 + \frac{\rho}{kT}\int_0^1\int_0^\infty u(r) g^{(2)}(r,\zeta) dr d\zeta}$$

Si tuviesemos una ecuacion para $g(r, \zeta)$ ...

La ecuacion para $g(r,\zeta)$

Sea la $\rho^{(n)}(1,2,\ldots,n;\zeta)$

$$\rho^{(n)}(1,2,\ldots,n;\zeta) = \frac{N!}{(N-n)!}\int\ldots\int \exp[-\beta U(\zeta)]\, dr_{n+1}\ldots dr_N \frac{1}{Z_N(\zeta)}$$

Calculamos la variacion de $\rho^{(n)}(1,2,\ldots,n;\zeta)$ con ζ

$$\boxed{\frac{\partial\rho^{(n)}}{\partial\zeta} = \frac{N!}{(N-n)!}\left\{\begin{array}{l}\left[\frac{1}{Z_N}\left(\frac{\partial}{\partial\zeta}\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]dr_{n+1}\ldots dr_N\right)\right]+\\ +\left[\left(\frac{\partial}{\partial\zeta}\frac{1}{Z_N}\right)\left(\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]dr_{n+1}\ldots dr_N\right)\right]\end{array}\right.}$$

a) primero estudiamos el termino del primer parentesis

$$\left(\frac{\partial}{\partial\zeta}\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]dr_{n+1}\ldots dr_N\right) =$$

$$= \int\ldots\int\frac{\partial}{\partial\zeta}\exp[-\beta U(\zeta)]dr_{n+1}\ldots dr_N$$

5

recordando que
$U(x_1,y_1\ldots) = \sum_{2\le j\le N}\zeta u(r_{1j}) + \sum_{2\le i<j\le N}u(r_{ij})$

entonces ζ solo aparece ligado a terminos del tipo $u(r_{1j})$ derivando

$$= \int\ldots\int -\beta\exp[-\beta U(\zeta)]\left(\sum_{2\le j\le N}u(r_{1j})\right)dr_{n+1}\ldots dr_N$$

tomando un termino tipico para integrar

$$\boxed{= \frac{-\beta N!}{(N-n)!}\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]u(r_{1j})dr_{n+1}\ldots dr_N}$$ (falta la suma!)

b)Si ahora estudiamos (factor que multiplica a la integral en la segunda eq.)

$$\left(\frac{\partial}{\partial\zeta}\frac{1}{Z_N(\zeta)}\right) = \left(\frac{\beta}{Z_N^2}\right)\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]\left(\sum_{2\le j\le N}u(r_{1j})\right)dr_1\ldots dr_N$$

$$= \left(\frac{-\beta}{Z_N^2}\right)\sum_{2\le j\le N}\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]\ \boldsymbol{u(r_{1j})\, dr_1\ldots dr_N}$$

6

Factor que multiplicaba a todo

Este termino esta multiplicado por

$$\frac{N!}{(N-n)!}\frac{1}{Z_N}\left(\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]dr_{n+1}\ldots dr_N\right) = \rho^{(n)}$$

(donde el $\frac{1}{Z_N}$ proviene del $\frac{1}{Z_N^2}$ (para poder construir la ρ))

luego el segundo termino toma la forma

$$= \frac{\beta}{Z_N}\left[\sum_{2\le j\le N}\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]u(r_{1j})dr_1\ldots dr_N\right]\rho^{(n)}$$

Reuniendo los dos terminos queda

$$\boxed{\frac{\partial\rho^{(n)}}{\partial\zeta} = \frac{N!}{(N-n)!}\left\{\begin{array}{l}\left[\frac{1}{Z_N}\left(\frac{\partial}{\partial\zeta}\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]dr_{n+1}\ldots dr_N\right)\right]+\\ +\left[\left(\frac{\partial}{\partial\zeta}\frac{1}{Z_N}\right)\left(\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]dr_{n+1}\ldots dr_N\right)\right]\end{array}\right.}$$

7

(el orden de los términos esta invertido!)

$$\boxed{\begin{aligned}kT\frac{\partial\rho^{(n)}}{\partial\zeta} &= \frac{\rho^{(n)}}{Z_N}\left[\sum_{2\le j\le N}\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]u(r_{1j})dr_1\ldots dr_N\right]\\ &\quad -\frac{\beta N!}{Z_N(N-n)!}\left[\sum_{2\le j\le N}\int..\int\exp[-\beta U(\zeta)]u(r_{1j})dr_{n+1}..dr_N\right]\end{aligned}}$$

Observar que las integrales son esencialmente iguales pero con distinto numero de variables de integracion

Para el primer termino tenemos

$$\frac{\rho^{(n)}}{Z_N}\left[\sum_{2\le j\le N}\int\ldots\int\exp[-\beta U(\zeta)]u(r_{1j})dr_1\ldots dr_N\right] =$$

$$\frac{\rho^{(n)}}{Z_N}\left[\sum_{2\le j\le N}\int\dots\int \exp[-\beta U(\zeta)]u(r_{1j})dr_1\dots dr_N\right] =$$

(seleccionando uno de los (N-1) términos equivalentes)

$$= \frac{\rho^{(n)}}{Z_N}(N-1)\left[\int\dots\int \exp[-\beta U(\zeta)]u(r_{12})dr_1\dots dr_N\right]$$

$$= \frac{\rho^{(n)}}{Z_N}(N-1)\left[\int\int u(r_{12})dr_1 dr_2 \int\dots\int \exp[-\beta U(\zeta)]dr_3\dots dr_N\right]$$

$$= \frac{\rho^{(n)}}{\cancel{Z_N}}(N\cancel{-1})\left[\int\int u(r_{12})dr_1 dr_2\,\rho^{(2)}\frac{\cancel{Z_N}}{N(N\cancel{-1})}\right]$$

$$\boxed{= \frac{\rho^{(n)}}{N}\int\int u(r_{12})dr_1 dr_2\,\rho^{(2)}}$$

Expresamos en términos de g(r)

$$= \frac{\rho^{(n)}}{N}\frac{N^2}{\cancel{V^2}}\cancel{V}\int\int u(r)dr g^{(2)}(r,\zeta)4\pi r^2 = \rho^{(n)}\frac{N}{V}\int\int u(r)g(r,\zeta)4\pi r^2 dr$$

ρ²

9

Ahora resolvemos el segundo termino

$$-\frac{\beta N!}{Z_N(N-n)!}\left[\sum_{2\le j\le N}\int\dots\int \exp[-\beta U(\zeta)]u(r_{1j})dr_{n+1}\dots dr_N\right]$$

observar que aparece la suma sobre $j \ge 2$ y las variables de integracion son dr_{n+1} $.dr_N$ y tenemos un $u(r_{1j})$ o sea que la variable 1 "relacionada" con la j la cual a veces se integra y otras no!.

Separamos en dos partes

i) $2 \le j \le n \Rightarrow$

j no aparece entre las variables de integracion

$$\left[-\beta\sum_{2\le j\le n}u(r_{1j})\left(\int\dots\int \exp[-\beta U(\zeta)]dr_{n+1}\dots dr_N\frac{N!}{Z_N(N-n)!}\right)\right] =$$

$$\boxed{= -\beta\rho^{(n)}\sum_{2\le j\le n}u(r_{1j})}$$

Z_N

$\rho^{(n)}$

10

Para los otros términos

ii) $n+1 \le j \le N \Rightarrow j$ aparece en las variables de integracion

$$\left[-\beta\sum_{n+1\le j\le N}\left(\int\dots\int \exp[-\beta U(\zeta)]u(r_{1j})dr_{n+1}\dots dr_N\frac{N!}{Z_N(N-n)!}\right)\right] =$$

como tenemos $(N-n)$ integrales iguales

$$= \left[-\beta(N-n)\int_{j=n+1}u(r_{1j})dr_{n+1}\int\dots\int \exp[-\beta U(\zeta)]dr_{n+2}\dots dr_N\frac{N!}{Z_N(N-n)!}\right.$$

$$= \left[-\beta(N-n)\int_{j=n+1}u(r_{1j})dr_{n+1}\frac{N!}{Z_N(N-n)!}\rho^{(n+1)}\frac{Z_N}{\frac{N!}{(N-n-1)!}}\right]$$

$$\boxed{= \left[-\beta\int_{j=n+1}u(r_{1j})dr_{n+1}\rho^{(n+1)}\right]}$$

Con j=n+1

Finalmente reuniendo todo

$$= \left[-\beta\int_{j=n+1}u(r_{1n+1})dr_{n+1}\rho^{(n+1)}\right]$$

11

Finalmente reuniendo todo

$$\boxed{\begin{aligned} kT\frac{\partial\rho^{(n)}}{\partial\zeta} = {} & \frac{\rho^{(n)}}{N}\int\int u(r_{12})dr_1 dr_2\,\rho^{(2)}(1,2,\zeta) \\ & -\rho^{(n)}\sum_{2\le j\le n}u(r_{1j}) \\ & -\rho^{(n)}\int_{j=n+1}u(r_{1j})dr_{n+1}\frac{\rho^{(n+1)}(1,\dots,n+1,\zeta)}{\rho^{(n)}(1,\dots,n,\zeta)} \end{aligned}}$$

(sacando $\rho^{(n)}$ factor común)

Podemos escribir entonces

$$\boxed{\begin{aligned} kT\frac{\partial\log\rho^{(n)}(1,\dots,n,\zeta)}{\partial\zeta} = {} & \frac{1}{N}\int\int u(r_{12})dr_1 dr_2\,\rho^{(2)}(1,2,\zeta) \\ & -\beta\sum_{2\le j\le n}u(r_{1j}) \\ & -\int_{j=n+1}u(r_{1j})dr_{n+1}\frac{\rho^{(n+1)}(1,\dots,n+1,\zeta)}{\rho^{(n)}(1,\dots,n,\zeta)} \end{aligned}}$$

$$\frac{\partial\log\rho^{(n)}}{\partial\zeta} = \frac{1}{\rho^{(n)}}\frac{\partial\rho^{(n)}}{\partial\zeta}$$

Ojo con los β

12

Entonces nos aparece un jerarquia !

Ahora realizamos laintegracion sobre ζ

tomamos en cuenta (el limite inferior es ζ=0)

$$\rho^{(n)}(1,2,\ldots,n;0) = \left\{\frac{N!}{(N-n)!}\int\ldots\int \exp[-\beta U(0)]\, dr_{n+1}\ldots dr_N\right\}\frac{1}{Z_N(0)}$$

el termino $Z_N(0) = VZ_{N-1}$, luego

$$\rho^{(n)}(1,2,\ldots,n;0) = \frac{N!}{(N-n)!}\frac{1}{V}\frac{\int\ldots\int \exp[-\beta U_{N-1}]dr_{n+1}\ldots dr_N}{\int\ldots\int \exp[-\beta U_{N-1}]dr_2\ldots dr_N}\bullet\left[\frac{(N-1-(n-1))!}{(N-1)!}\right]$$

$$\boxed{= \rho\, \rho^{(n-1)}_{(N-1)}(r_2\ldots r_N)}$$

Para construir un Z_{N-1}necesito $\longrightarrow$ $\frac{(N-1)!}{(N-1-(n-1))!} \Rightarrow \frac{N!}{(N-n)!}\bullet\frac{(N-1-(n-1))!}{(N-1)!} = N$

Para el termino de la izquierda

$$kT\int\frac{\partial}{\partial\zeta}\log\rho^{(n)}(1,\ldots..,\zeta) = kT\log\rho^{(n)}(1,\ldots..,\zeta)]_0^{\zeta} =$$

$$= kT\log\rho^{(n)}(1,\ldots..,n;\zeta) - \underbrace{kT\log\rho^{(n)}(1,\ldots.n,0)}_{\text{Reemplazando por el valor calculado en 13}} =$$

$$= kT\log\rho^{(n)}(1,\ldots..,n;\zeta) - kT\log\rho - kT\log\rho^{(n-1)}_{N-1}(r_2,\ldots,r_n)$$

Integrando sobre ζ el resto

$$\overbrace{kT\log\rho^{(n)}(1,\ldots,n,\zeta) = kT\log\rho + kT\log\rho^{(n-1)}_{(N-1)}(r_2\ldots r_N)}^{\text{De la integración del termino a izquierda}}$$
$$+\frac{1}{N}\int\int\int_0^{\zeta}u(r_{12})dr_1dr_2\rho^{(2)}(1,2,\zeta)$$
$$-\zeta\sum_{2\le j\le n}u(r_{1j})$$
$$-\int_0^{\infty}\int_0^{\zeta}u(r_{1(n+1)})dr_{n+1}\frac{\rho^{(n+1)}(1,\ldots,n+1,\zeta)}{\rho^{(n)}(1,\ldots,n,\zeta)}$$

Asi que tenemos la forma general y lo llevamos a $\rho^{(2)}$
de paso escribimos todo en terminos de g

Como $\log\rho^{(2)} = 2\log\rho + \log g^{(2)}$

Resulta

se anula con los dos primeros términos en el lado derecho de la pagina anterior

$$kT\log g^{(2)}(1,2,\zeta) = -\zeta u(r_{12})$$
$$-\rho\int_0^{\infty}\int_0^{\zeta}u(r_{13})dr_3\frac{g^{(3)}(1,2,3,\zeta)}{g^{(2)}(1,2,\zeta)}d\zeta$$
$$+\rho\int_0^{\infty}\int_0^{\zeta}u(r_{13})dr_3g^{(2)}(1,3,\zeta)d\zeta$$

$$\boxed{-kT\log g^{(2)}(1,2,\zeta) = \zeta u(r_{12}) + \rho\,\bullet \int\int u(r_{13})\left(\frac{g^{(3)}(1,2,3,\zeta)}{g^{(2)}(1,2,\zeta)} - g^{(2)}(1,3,\zeta)\right) dr_3d\zeta}$$

El unico modo de salir de esto es encontrar *una* aproximacion razonable a $g^{(3)}(1,2,3,\zeta)$ en terminos de $g^{(2)}(1,2,\zeta)$

Una aproximacion util es la siguiente . **Sea :**

$$\boxed{g^{(n)}(1,2,..) \;=\; \exp(-\beta w^{(n)}(1,2,\ldots))}$$

El sentido de esto se hace claro si recordamos que

$$g^{(n)}(1,2,..) \;=\; \frac{V^n}{N^n}\frac{N!}{(N-n)!}\frac{\int\ldots\int \exp(-\beta U)dr_{n+1}\ldots dr_N}{Z_N}$$

entonces

17

$$\log(g^{(n)}(1,2,..)) \;=\; \log\left(\frac{V^n}{N^n}\frac{N!}{(N-n)!}\frac{\int\ldots\int \exp(-\beta U)dr_{n+1}\ldots dr_N}{Z_N}\right)$$

tomando el gradiente respecto de la posicion de una de las particulas **. Definimos**

a) $\boxed{\nabla_j[\log(g^{(n)}(1,2,..))] = \beta\nabla_j[w^{(n)}(1,2,..)]}$

Calculamos

b) $\nabla_j \log\left(\frac{V^n}{N^n}\frac{N!}{(N-n)!}\frac{\int\ldots\int \exp(-\beta U)dr_{n+1}\ldots dr_N}{Z_N}\right) =$

$$= \nabla_j \log \int..\int \exp(-\beta U)dr_{n+1}..dr_N = -\beta\frac{\int..\int \exp(-\beta U)[\nabla_j U]dr_{n+1}..dr_N}{\int..\int \exp(-\beta U)dr_{n+1}..dr_N} \Rightarrow$$

podemos escribir

18

$$\boxed{-\nabla_j[w^{(n)}(1,2,..)] = \frac{\int..\int \exp(-\beta U)[\nabla_j U]dr_{n+1}..dr_N}{\int..\int \exp(-\beta U)dr_{n+1}..dr_N} \;;\; j = 1,2,3,\ldots,n}$$

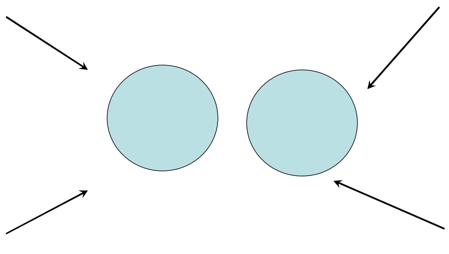
O sea que $-\nabla_j[w^{(n)}(1,2,..)]$ es el promedio de $\nabla_j U$ (la fuerza sobre la particula j para ciertos valores de $r_1\ldots r_N$) promediado sobre las configuraciones de las $n+1\ldots N$ particulas

Luego definimos $f_j = -\nabla_j\, w^{(n)}$ que es la fuerza media actuando sobre la particulas j y $w^{(n)}$ el potencial de campo medio.

Para $w^{(2)}(r_{12})$ es el potencial entre las particulas 1 y 2 promediado sobre las particulas $3\ldots N$

19

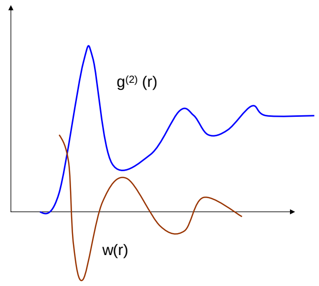
En particular para el caso de discos duros la interaccion no tendra una parte atractiva, pero $w^{(2)}$ si tendra un termino atractivo.



apantallamiento

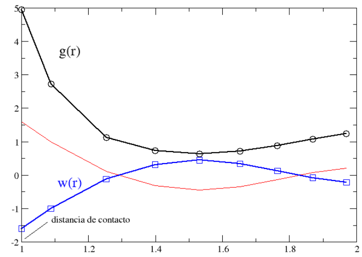
20

En particular si tengo una $g^{(2)}(r)$ de la forma usual

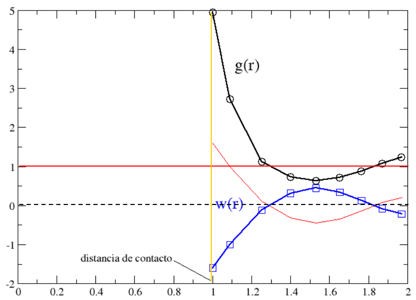


21

Para esferas duras a partir de datos de experimentos numéricos
Se obtiene



22



23

Suponemos ahora que

$$w^3(1,2,3) \approx w^{(2)}(1,2) + w^{(2)}(1,3) + w^{(2)}(2,3)$$

o sea que $w^3(1,2,3)$ es aditivo.

De esta forma como $g^{(n)}(1,2,..) \ = \exp(-\beta w^{(n)}(1,2,\ldots)) \Rightarrow$

24

$$\boxed{g^{(3)}(1,2,3) = g^{(2)}(1,2)g^{(2)}(1,3)g^{(2)}(2,3)}$$

Esto se llama la "aproximacion de superposicion"

Reemplazando en la ecuacion

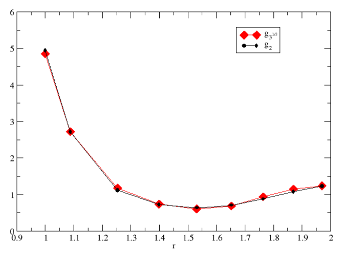
$$-kT\log g^{(2)}(1,2,\zeta) = \zeta u(r_{12}) + \rho\int\int u(r_{13})\left(\frac{g^{(3)}(1,2,3,\zeta)}{g^{(2)}(1,2,\zeta)} - g^{(2)}(1,3,\zeta)\right)dr_3 d\zeta$$

se obtiene

$$\boxed{-kT\log g^{(2)}(1,2,\zeta) = \zeta u(r_{12}) + \rho\int\int u(r_{13})g(1,3,\zeta)(g(2,3,\zeta)-1)dr_3 d\zeta}$$

Esta es la ecuacion integral de Kirkwood para g. Se resuelve numericamente.

25



PHYSICAL REVIEW LETTERS

Volume 12 23 MARCH 1964 Number 12

TRIPLET CORRELATIONS IN HARD SPHERES

B. J. Alder*

Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel

(Received 12 February 1964)

Test de Alder para $[g^{(3)}]^{1/3}$ vs $g^{(2)}$

26

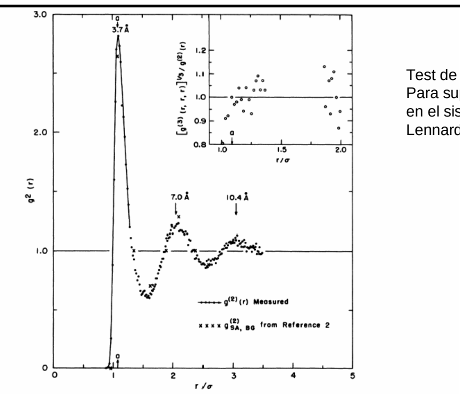


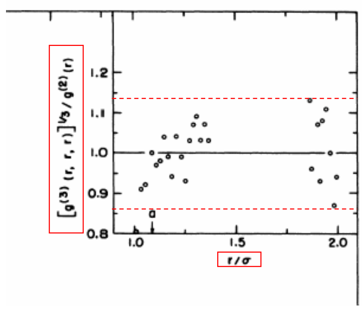
FIG. 1. Pair distribution $g^{(2)}(r)$ and distribution $g^{(3)}(r,r,r)$ of symmetric triplets.

Volume 12, Number 21 PHYSICAL REVIEW LETTERS 25 May 1964

Test de Rahman Para superposición en el sistema de Lennard-Jones

27

El detalle en el angulo superior derecho



28

En suma, los resultados de experimentos numéricos indican que la aproximación de superposición es muy buena tanto para esferas duras como para sistemas de Lennard-Jones

Teoria de perturbaciones estadistico mecanicas (?!)

Se la energia potencial de un sistema de interes U_n se expresa como:

$$U_N = U_N^0 + U_N^1$$

Donde U_n^0 es un potencial de referencia (sistema para el cual se conoce la termodinamica) y lo necesario para describir el sistema de interes es U_N^1

Entonces la Z_N se escribe como

$$Z_N = \int \ldots \int \exp[-\beta(U_n^0 + U_N^1)] dr_1 \ldots dr_N$$

o

Multiplicando y dividiendo…

$$Z_N = \int \ldots \int \exp[-\beta U_n^0] dr_1 \ldots dr_N \frac{\int \ldots \int \exp[-\beta(U_n^0 + U_N^1)] dr_1 \ldots dr_N}{\int \ldots \int \exp[-\beta U_n^0] dr_1 \ldots dr_N}$$

El cociente de la derecha es un valor medio sobre el sistema de referencia

$$Z_N = Z_N^0 \langle \exp[-\beta U_N^1] \rangle_0$$

Supongamos (como corresponde) que $U_n^0 \gg U_N^1$ y que ademas es pequeño, entonces expandimos la exponencial y obtenemos

$$\langle \exp[-\beta U_N^1] \rangle_0 \simeq 1 - \beta \langle U_N^1 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \langle (U_N^1)^2 \rangle_0 - \ldots$$

Si pensamos en A

$$\begin{aligned} -\beta A &= \log\left(\frac{Z_N}{N!\lambda^{3N}}\right) \\ &= \log\left(\frac{Z_N^0}{N!\lambda^{3N}}\right) + \log\langle \exp[-\beta U_N^1] \rangle_0 \\ &= -\beta A_0 - \beta A_1 \end{aligned}$$

Donde $A_1 = -kT \log\langle \exp[-\beta U_N^1] \rangle_0$

como vimos antes:

$$\langle \exp[-\beta U_N^1] \rangle_0 \simeq 1 - \beta \langle U_N^1 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!} \langle (U_N^1)^2 \rangle_0 - \ldots$$

Por otro lado, expresemos A_1 como una serie de potencias en β

$$\boxed{A_1 = \sum_{n=1} \frac{\omega_n}{n!}(-\beta)^{n-1}}$$

de modo que $A_1 = \omega_1 - \frac{\omega_2}{2}\beta + \frac{\omega_3}{6}\beta^2 - \ldots$

o sea

$$\boxed{\exp(-\beta A_1) = \exp(\sum_{n=1} \frac{\omega_n}{n!}(-\beta)^n)}$$

expandimos las exponenciales en el termino de la derecha en potencias de β

$$\exp(\sum_{n=1} \frac{\omega_n}{n!}(-\beta)^n) = \exp(\omega_1(-\beta)) \cdot \exp(\frac{\omega_2}{2!}(-\beta)^2) \cdot \ldots$$

$$= \left[1 - \omega_1\beta + \frac{1}{2}\omega_1^2\beta^2 - \frac{1}{6}\omega_1^3\beta^3 \ldots\right] \cdot$$

$$[1 - \omega_2\beta^2 + \frac{1}{2}\omega_1^2\beta^4 + \ldots] \cdot [\ldots$$

Tomando en cuenta que habiamos calculado

$$\exp(-\beta A_1) = \sum_{k=0} \frac{(-\beta)^k}{k!}\langle (U_N^1)^k \rangle_0$$

Comparando terminos en β se obtiene

$$\boxed{\begin{aligned} \omega_1 &= \langle (U_N^1) \rangle_0 \\ 2\omega_2 &= -\langle (U_N^1)^2 \rangle_0 + \langle (U_N^1) \rangle_0^2 \\ &etc\ldots \end{aligned}}$$

(para ω_2, $\frac{1}{2}\omega_1^2\beta^2 - \omega_2\beta^2 = \beta^2\langle (U_N^1)^2 \rangle_0/2$)

De donde

$$\boxed{A = A_0 + \omega_1 - \frac{\omega_2}{2kT} + O(\beta^2)}$$

Si $U_N^1 = \sum v_{ij}$ se calcula facil ω_1

$$\boxed{\langle (U_N^1) \rangle_0 = \frac{\rho^2 V}{2} \int v(r_{12}) g_0(r_{12}) dr_{12}}$$

Ecuacion de Van der Waals

$$\langle \exp[-\beta U_N^1] \rangle_0 \simeq 1 - \beta \langle U_N^1 \rangle_0 + \frac{\beta^2}{2!}\langle (U_N^1)^2 \rangle_0 - \ldots$$

Sea

$$\boxed{Z_N = Z_N^0 \langle \exp[-\beta U_N^1] \rangle_0 \simeq Z_N^0 \exp[1 - \beta \langle U_N^1 \rangle_0] \simeq Z_N^0 \exp[-\beta \langle U_N^1 \rangle_0]}$$

con

$$\boxed{\langle (U_N^1) \rangle_0 = \frac{\rho^2 V}{2} \int v(r_{12}) g_0(r_{12}) dr_{12}}$$

con $g_0(r_{12}) = g_{hs}(r_{12})$, definido por (esferas duras con $\rho \to 0$)

$$\boxed{\begin{aligned} g_{hs}(r_{12}) &= 0 \text{ si } r < \sigma \\ g_{hs}(r_{12}) &= 1 \text{ si } r > \sigma \end{aligned}}$$

(aproximación de orden 0)

luego

$$\boxed{\langle (U_N^1) \rangle_0 = 2\pi\rho^2 V \int_\sigma^\infty v(r) dr = -aN\rho}$$

donde $v(r_{12}) = v_r(r_{12}) - v_{hs}(r_{12})$

$$a = -2\pi \int_\sigma^\infty v(r) dr$$

Entonces $\boxed{Z_N = Z_N^{(0)} \exp(\beta a N \rho)}$

Luego

$$\boxed{\frac{p}{kT} = \left(\frac{\partial \log Z_N^{(0)}}{\partial V}\right) - \frac{a\rho^2}{kT} = \frac{p^0}{kT} - \frac{a\rho^2}{kT}}$$

Finalmente teniendo en cuenta que el $Z_N^{(0)}$ involucra una integral configuracional sobre el espacio accesible la aproximamos por

$$\boxed{Z_N^{(0)} = (V - Nb)^N \Rightarrow \log Z_N^{(0)} = N \log(V - Nb)}$$

con $b = \frac{2\pi\sigma^3}{3}$

Entonces derivando y reemplazando

37

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{N}{(V - Nb)} - \frac{a\rho^2}{kT} \\ &= \frac{\rho}{(1 - \rho b)} - \frac{a\rho^2}{kT} \end{aligned}}$$

Que es Van der Waals

38