

Mecánica Estadística II - Curso 2019

Práctica 3: Expansión en clusters

1. Expansión de virial para la ecuación de estado

Considere un gas ideal monoatómico de partículas interactuantes. La interacción entre partículas está dada por el potencial u_{ij} de manera que el Hamiltoniano del sistema es $H = \sum_i \left(\frac{1}{2m} p_i^2 \right) + \sum_{i < j} u_{ij}$

En este modelo es posible utilizar una expansión en clusters para calcular la gran función de partición. Esta expansión es válida sólo para la fase gaseosa.

En el límite de $V \rightarrow \infty$, se obtienen:

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{i=1}^{\infty} b_i z^i ; \quad \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{i=1}^{\infty} i b_i z^i$$

Eliminando el parámetro z de las ecuaciones anteriores, se obtiene la ecuación de estado del sistema. Suponga que esta ecuación tiene la forma:

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1}$$

donde $v = V/N$. Esta es la llamada expansión de virial.

Obtenga los tres primeros coeficientes de la expansión de virial. Para ello, proponga que z es una serie de potencias de λ^3/v y reemplace en la segunda ecuación de estado para calcular los coeficientes de la serie. Luego reemplace el resultado en la primera ecuación de estado. En particular, muestre que el primer coeficiente de virial vale 1, y que el tercero (a_3) depende solamente del cluster de tres partículas interconectadas.

2. Cálculo de los coeficientes de virial para un gas clásico

El primer término de virial para considerar como correcciones al gas ideal es el término a_2 . El cálculo de este término dependerá del potencial entre partículas. Un potencial semiempírico típico de interacción entre partículas es el de Lennard-Jones. Para simplificar los cálculos, este potencial puede aproximarse por

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < r_0 \\ -u_0(r_0/r)^6 & \text{para } r \geq r_0 \end{cases} . \quad (1)$$

Utilizando esta aproximación, obtenga la corrección de primer orden de la ecuación de estado del gas ideal y compare con la ecuación de estado del gas de van der Waals. Detalle las aproximaciones adicionales que haga en el cálculo.

3. En general, tanto para sistemas clásicos como cuánticos, la función de partición gran canónica de un sistema puede escribirse como

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N(V, T) z^N, \quad (2)$$

en donde $Q_N(V, T)$ es la función de partición canónica de N partículas. Muestre que, en el límite $V \rightarrow \infty$, la ecuación de estado del sistema puede escribirse como una serie de potencias en z :

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l, \quad (3)$$

y encuentre una expresión para las integrales de cluster b_l en función de las integrales de configuración $Z_N \equiv N! \lambda^{3N} Q_N(V, T)$.

4. Calcule el segundo coeficiente de virial, a_2 , para un gas cuántico de partículas que interactúan de a pares con el potencial de esferas duras:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{para } r < D \\ 0 & \text{para } r > D \end{cases} . \quad (4)$$