

Mecánica Estadística II - Curso 2015

Práctica 3: Límite clásico-Virial

28/09/2015

[Límite clásico]. El operador densidad condensa la información que tenemos del macroestado de un sistema. La entropía asocia un número $S(\hat{D})$ a cada posible operador \hat{D} . $S(\hat{D})$ cuantifica la cantidad de información o, de otro modo, el grado de desorden del macroestado. Definimos la entropía estadística como

$$S(\hat{D}) = -k_B \text{Tr}(\hat{D} \log \hat{D}).$$

En el límite clásico, la expresión anterior toma la forma

$$S(D_N) = -k_B \int d\tau D_N \log D_N.$$

- (a) Cierta sistema clásico compuesto por una sola partícula está descrito por una densidad de probabilidad $D_1(\vec{r}; \vec{p})$. Esta densidad es constante dentro de una región cúbica del espacio de fases de tamaño h^3 , y se anula fuera de ella. Muestre que este macroestado clásico tiene asociada una entropía nula.
(b) Siguiendo el item anterior, ¿Qué sucede con la entropía si achicamos aún más el volumen del espacio de fases donde puede existir el sistema?
(c) Supongamos que tenemos N partículas idénticas cuyas posiciones e impulsos son conocidos, $\{\vec{r}_0^N\} \equiv \{\vec{r}_1^0, \dots, \vec{r}_N^0\}$, y $\{\vec{p}_0^N\} \equiv \{\vec{p}_1^0, \dots, \vec{p}_N^0\}$.
 - Convénzase de que la densidad de probabilidad en el espacio de las fases debe estar dada por

$$D_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = h^{3N} \sum_{(i_1, \dots, i_N) = \text{perm}(1, \dots, N)} \delta(\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_1^0) \delta(\vec{p}_{i_1} - \vec{p}_1^0) \dots \delta(\vec{r}_{i_N} - \vec{r}_N^0) \delta(\vec{p}_{i_N} - \vec{p}_N^0)$$

- (d) Verifique que en el límite clásico, la entropía del de una gas ideal es negativa.

[Gases interactuantes]. Consideremos un gas de N partículas idénticas cada una de masa m a una densidad $\rho = N/V$ y temperatura T . Para partículas interactuantes asumiremos que la energía potencial total U es suma de interacciones de dos cuerpos de la forma $u_{ij} = u(r_i - r_j)$, y escribiremos U de la forma

$$U = \sum_{i < j}^N u_{ij}$$

La forma exacta de $u(r)$ para moléculas y átomos puede ser construido mediante cálculos mecano-cuánticos de primeros principios. Tales cálculos son muy complicados, y para muchos propósitos es suficiente escoger una forma fenomenológica para $u(r)$. Las características más importantes de $u(r)$ son la repulsión fuerte

para valores pequeños de r y la débil atracción para valores grandes de r . Una aproximación usual semiclásica es la de Lennard-Jones (1924)

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

Una forma incluso más simple de interacción entre partículas es la interacción de *esferas duras*

$$u(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ 0 & (r > \sigma) \end{cases}$$

Introduciendo la función de Meyer $f_{ij} = e^{-\beta u_{ij}} - 1$ es posible reescribir la función de partición como suma de términos de diferentes ordenes involucrando clusters de n -partículas ($n=1, \dots, N$). Tal expansión es llamada *cluster expansion* desarrollada en la teoría. Utilizando tal desarrollo se puede obtener la ecuación de estado de un sistema de partículas interactuantes dada por

$$\frac{PV}{k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{N}{V} \right)^l$$

con $a_1(T) = 1$.

2 Utilizando una aproximación del potencial

$$u(r) = \begin{cases} \infty & (r < r_0) \\ -u_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 & (r > r_0) \end{cases}$$

- Determine el segundo coeficiente del virial.
- Determine la corrección de primer orden a la ecuación de estado del gas ideal y obtenga la ecuación de estado de van der Waals. Determine los coeficientes a, b de la ecuación en términos de r_0, u_0 .