

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

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

1. (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 \hbar^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

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

- a) Determine el segundo coeficiente del virial.
- b) 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 .