Universidad de los Andes

Departamento de Física

Tópicos en Mecánica Estadística
Tarea 1 : Teoría Estadística de Fluidos Simples en Equilibrio

Semestre 2018-2

Para entregar el jueves 23 de agosto de 2018.

1. ¿Cómo se modifica la formula del virial
$$\beta p = n - \frac{\beta n^2}{6} \int_{\mathbb{R}^3} g(r) r \frac{dv(r)}{dr}\, d^3\mathbf{r} \tag{1}$$
para un sistema de dimensión d? Adaptar la demostración vista en clase para este caso general.
2. Aplicar la fórmula del virial (1) a un gas de esferas duras de radio σ con potencial de pares y cuenca atractiva
$$v(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\epsilon & \text{si } \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma \end{cases} \tag{2}$$
($\epsilon > 0$, $\lambda > 1$) para expresar la presión en términos de $g(\sigma^+)$, $g(\lambda\sigma^-)$ y $g(\lambda\sigma^+)$.
Indicación : Cuando el potencial $v(r)$ es discontinuo en un punto $r = r_0$, la función $g(r)$ tambien lo es. Demostrar, sin embargo, que la función $y(r) = e^{\beta v(r)} g(r)$ sí es continua en $r = r_0$. Utilizar esto y reescribir la fórmula (1) en terminos de $y(r)$, para aplicarla al gas de esferas duras con cuenca atractiva.
3. La función de Ursell (truncada) de tres cuerpos se define como
$$\begin{aligned} U^{(3)T}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) \quad = \\ \left\langle \left(n^{(1)}_{\text{micro}}(\mathbf{R}_1; r^N) - n^{(1)}(\mathbf{R}_1)\right) \left(n^{(1)}_{\text{micro}}(\mathbf{R}_2; r^N) - n^{(1)}(\mathbf{R}_2)\right) \left(n^{(1)}_{\text{micro}}(\mathbf{R}_3; r^N) - n^{(1)}(\mathbf{R}_3)\right) \right\rangle \end{aligned} \tag{3}$$
con $n^{(1)}_{\text{micro}}(\mathbf{R}; r^N) = \sum_i \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i)$. Mostrar que en gran-canónico esta función de Ursell se puede obtener a partir de la fórmula
$$U^{(3)T}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3) = \zeta(\mathbf{R}_3) \frac{\delta}{\delta\zeta(\mathbf{R}_3)} \zeta(\mathbf{R}_2) \frac{\delta}{\delta\zeta(\mathbf{R}_2)} \zeta(\mathbf{R}_1) \frac{\delta}{\delta\zeta(\mathbf{R}_1)} \ln \Xi \tag{4}$$
en donde Ξ es la función de partición gran-canónica
4. El segundo coeficiente del virial es
$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \left(e^{-\beta v(r)} - 1\right) 4\pi r^2\, dr \tag{5}$$

Mostrar que este también puede escribirse

$$B_2 = -\frac{\beta}{6}\int_0^\infty \frac{dv(r)}{dr}\, e^{-\beta v(r)}\, 4\pi r^3 dr \tag{6}$$

¿Qué condición debe satisfacer $v(r)$ para que esto sea válido?

5. Usando el resultado del ejercicio anterior calcular el coeficiente B_2 para un potencial $v(r) = \alpha r^{-n}$ con $n > 3$. Dar un resultado lo más explícito posible. Indicación : éste hace intervenir la función Gamma

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1}\, dt\,. \tag{7}$$

6. **Una mezcla binaria de dos gases** está compuesta por dos tipos de partículas. Las partículas de tipo 1 cuyas coordenadas son $\mathbf{r}_i$ interactúan entre ellas vía un potencial de pares $v(r_{ij})$. Las partículas de tipo 2 cuyas coordenadas son $\boldsymbol{\rho}_i$ interactúan entre ellas vía un potencial de pares $u(\rho_{ij})$. Una partícula de tipo 1 puede interactuar con una de tipo 2 vía un potencial $w(|\mathbf{r}_i - \boldsymbol{\rho}_j|)$. La energía potencial del sistema con N_1 partículas de tipo 1 y N_2 partículas de tipo 2 se escribe

$$V_{N_1,N_2}(r^{N_1}, \rho^{N_2}) = \sum_{1\le i<j\le N_1} v(r_{ij}) + \sum_{1\le i<j\le N_2} u(\rho_{ij}) + \sum_{\substack{1\le i\le N_1\\ 1\le j\le N_2}} w(|\mathbf{r}_i - \boldsymbol{\rho}_j|) \tag{8}$$

La función de partición gran-canónica se escribe

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^\infty \sum_{N_2=0}^\infty \frac{\zeta_1^{N_1}}{N_1!}\frac{\zeta_2^{N_2}}{N_2!}\int dr^{N_1} d\rho^{N_2} \exp\left[-\beta V_{N_1,N_2}(r^{N_1}, \rho^{N_2})\right] \tag{9}$$

en donde ζ_1 es la fugacidad de las partículas de tipo 1 y ζ_2 la de las partículas de tipo 2. La presión se obtiene en el límite termodinámico por la formula usual $\beta p = (\ln \Xi)/V$.

(a) Mostrar que las densidades n_1 y n_2 de las partículas tipo 1 y 2 se obtienen por la formula

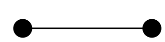
$$n_i = \zeta_i \frac{\partial \beta p}{\partial \zeta_i}\,. \tag{10}$$

La expansión del virial al orden 2 para esta mezcla es de la forma

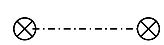
$$\beta p = n_1 + n_2 + B_{20} n_1^2 + B_{11} n_1 n_2 + B_{02} n_2^2 + O(n^3)\,. \tag{11}$$

La representación diagramática se puede generalizar para este caso. Un punto negro representa una partícula de tipo 1, un punto con cruz una partícula de tipo 2. Y hay tres tipos de barras de Mayer correspondientes a

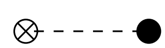
$$f_v(r) = \exp(-\beta v(r)) - 1 \tag{12}$$
$$f_u(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1 \tag{13}$$
$$f_w(r) = \exp(-\beta w(r)) - 1 \tag{14}$$



$$= \zeta_1^2 \int f_v(r_{12})\, d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{15}$$



$$= \zeta_2^2 \int f_u(\rho_{12})\, d\boldsymbol{\rho}_1 d\boldsymbol{\rho}_2 \tag{16}$$



$$= \zeta_1\zeta_2 \int f_w(|\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\rho}_2|)\, d\mathbf{r}_1 d\boldsymbol{\rho}_2 \tag{17}$$

(b) Usando la representación diagramática, expresar Ξ al orden dos en fugacidad.

(c) Expresar βp al orden dos en fugacidad.

(d) Calcular las densidades al orden dos en fugacidad.

(e) Invertir las relaciones anteriores para expresar las fugacidades en términos de las densidades al segundo orden.

(f) Deducir una expresión para los segundos coeficientes del virial B_{20}, B_{11} y B_{02}.

(g) Mostrar que si se escribe la expansión del virial para esta mezcla como

$$\beta p = n + B_2 n^2 + O(n^3) \tag{18}$$

con la densidad total $n = n_1 + n_2$, entonces

$$B_2 = x_1^2 B_{20} + x_1(1 - x_1)B_{11} + (1 - x_1)^2 B_{02} \tag{19}$$

con x_1 la fracción molar del componente 1.