Física Teórica 3 — 1er. cuatrimestre de 2012

Guía 8: *Gases reales*

1. Dibuje los diagramas de racimo para los siguientes productos de funciones

   (a) $f_{12} \cdot f_{23} \cdot f_{34} \cdot f_{45} \cdot f_{14} \cdot f_{25}$

   (b) $f_{12} \cdot f_{23} \cdot f_{13} \cdot f_{45} \cdot f_{46} \cdot f_{56}$

2. Si la expansión del virial para la ecuación de estado es

$$P = kT \sum_{j=1}^{\infty} B_j(T)\rho^j,$$

   muestre que para la energía y la entropía resulta

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} - T \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \frac{\partial B_{j+1}}{\partial T} \rho^j,$$

$$\frac{S}{Nk} = \frac{S_{\text{ideal}}}{Nk} - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \frac{\partial (T B_{j+1})}{\partial T} \rho^j.$$

3. Usando una aproximación de tipo Van der Waals

$$\begin{cases} u(r) = \infty & \text{si } \; r < r_0, \\ \\ e^{-\beta u(r)} \approx 1 - \beta u(r) & \text{si } \; r > r_0 \end{cases}$$

   para calcular el segundo coeficiente del virial, muestre que la energía de interacción del gas vale, hasta ese orden,

$$E - E_{\text{ideal}} = N_{\text{pares}} \langle u(r) \rangle,$$

   donde N_{pares} es el número de pares de moléculas y $\langle u(r) \rangle$ es el valor medio del potencial de interacción de un par. En la misma aproximación muestre que $S_{\text{real}} < S_{\text{ideal}}$ y que la disminución de entropía se debe a la disminución del volumen real en el que pueden movers las moléculas, por ser impenetrables.

4. Muestre que el potencial intermolecular debe anularse más rápidamente que r^{-3} para que el coeficiente $B_2(T)$ exista. Hágalo partiendo la integral en dos regiones: de 0 a L y de L a ∞. Elija L grande de modo que la exponencial se pueda expandir e investigue la convergencia.

5. En un volumen V se tiene un gas de N moléculas que interactúan de la siguiente forma: sea r_{12} la distancia entre los centros de las moléculas 1 y 2, entonces

$$u(r_{12}) = \begin{cases} \infty & 0 \le r_{12} < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \le r_{12} < R\sigma \\ 0 & R\sigma \le r_{12} \end{cases}$$

(a) Calcule $B_2(T)$.

(b) Grafique $B_2(T)$ e interprete físicamente la curva, relacionándola con la forma de $u(r)$.

(c) Muestre que si V_0 es el volumen de la región en que $u(r) = -\varepsilon$, y N_{pares} es el número de pares de moléculas, entonces

$$E - E_{\text{ideal}} = -N_{\text{pares}} \frac{V_0}{V} \varepsilon \, e^{\beta\varepsilon}.$$

(d) Sea un mol de estas moléculas en un volumen de 0.1 litro, con $\varepsilon/k = 100$ K, $\sigma = 2$ Å y $R = 2$, a $T = 500$ K. Calcule $(E - E_{\text{ideal}})/E$ y la presión.

(e) Con los datos anteriores de σ, R y ε calcule los parámetros de Van der Waals a y b.

6. (Resolver numéricamente.) Para el potencial de Lennard-Jones:

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

donde ϵ y σ son constantes positivas.

(a) Haga un gráfico del segundo coeficiente del virial reducido, B_2/r_0^3 como función de la temperatura reducida, kT/ϵ (r_0 es la distancia que hace mínimo al potencial).

(b) Interprete físicamente el comportamiento de la curva obtenida y calcule aproximadamente la temperatura para la cual se anula el segundo coeficiente del virial (temperatura de Boyle).