

Gas clasifico con interacción (Reif cap. 10, Kittel y Kroemer cap. 10)

Las partículas del gas tienen energía potencial $\Phi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ que depende de las posiciones de ellas. Vamos a tratar la interacción que mas se usa en modelos es una interacción de a pares, con energía potencial dependiendo solo de la distancia entre las partículas. La energía potencial es la suma

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi_2(\|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j\|)$$

i, j etiquetan a las partículas. Sumar solo sobre i, j tal que $i < j$ es una manera de asegurar que cada para de partículas es contado solo una vez.

La fuerza gravitatorio según la teoría de Newton es de esta forma, y también lo es la interacción electrostática según la ley de Coulomb – cada partícula es sujeto a la suma de las fuerzas ejercidas por las demás partículas. Estas fuerzas son conservativas y todas las partículas producen el mismo campo de fuerzas.

También vamos a concentrar en un principio en el caso en que el gas es muy diluido, y por tanto caso ideal.

Antes de empezar un tratamiento sistemático voy a presentar un modelo específico para gases con interacción que es muy famoso:

Gas de van der Waals

Es un modelo fenomenológico que reproduce el comportamiento de fluidos cualitativamente, con una transición de fase gas-liquido, aunque sus predicciones cuantitativas no son muy buenas.

El modelo se define por la ecuación de estado para presión

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T$$

en lugar de $p v = k_B T$. $v = V/N$ es el volumen por partícula. a y b son constantes del modelo.

Esto se debe suplementar con una ecuación de estado para energía por partícula e . Vamos usar

$$e + \frac{a}{v} = \frac{3}{2} k_B T .$$

Esto es el gas de van der Waals monatómico, y esta ecuación reemplaza a la ecuación de estado para energía de un gas ideal monatómico $e = \frac{3}{2} k_B T$.

Las dos ecuaciones estado se pueden obtener de la energía libre de Helmholtz

$$F = -Nk_B T (\ln[n_Q(v-b)] + 1) - \frac{aN}{v}$$

a través de las derivadas

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad y$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = k_B N (\ln[n_Q(v-b)] + 5/2) \quad ,$$

junto con $E = F + TS$.

A la vez se puede obtener este F de las ecuaciones de estado mas la condición que en el limite de baja densidad la entropía reduce a la de un gas ideal según Sakur-Tetrode (de ahí el $+1$).

A partir de F se puede calcular cualquier magnitud termodinámica, y el hecho que el modelo corresponde a una función $F(T, V, N)$ nos asegura que es un coherente modelo termodinámico.

Justificación heurística de la ecuación VdW

Supongamos que las moléculas interactúan de a pares mediante un potencial intermolecular de la forma de la gráfica:

DIBUJO Grafica de ϕ_2 para esferas duras con atracción de alcance corto.

El modelo esta definido por dos características de la energía potencial intermolecular ϕ_2 :

1. Moléculas son esferas duras de radio $r_0/2$, donde r_0 es la menor distancia posible entre los centros de dos moléculas.

DIBUJO dos esferas pegadas

2. Las moléculas se atraen entre si, con una interacción de alcance corto en escala macroscópica.

Gas de esferas duras sin atracción

En un gas ideal $p = \frac{N k_B T}{V}$ en un recipiente de volumen V , independientemente de la forma del recipiente. Cada partícula contribuye un promedio de $\frac{p}{N} = \frac{k_B T}{V}$ a la presión.

El momento lineal de cada partícula es determinado por su energía cinética, que es proporcional a T .

La presión aumenta en medida de que V decrece porque las partículas rebotan con mayor frecuencia en las paredes.

Con esferas duras tenemos una situación parecida, salvo que el centro de masa de una molécula mueve en un volumen $V - B$, con B siendo el volumen del cual el centro de masa esta excluida por la presencia de las demás esferas duras.

Entonces $\frac{p}{N} = \frac{k_B T}{V - B}$, o $p = \frac{k_B T}{v - b}$ con $b = B/N$. Obtenemos así la ecuación de estado $p(v - b) = k_B T$.

La relación entre el volumen excluido B y la distancia mínima r_0 es sutil. Si las moléculas están todos muy separadas entre si entonces parecería ser $B = (N - 1) \frac{4\pi}{3} r_0^3$. Si hay esferas muy cerca entre si el volumen bloqueado puede ser menor. Pero las moléculas, a diferencia de paredes, no son obstáculos fijos. Por ejemplo, si una esfera impacta de frente en otra en reposo entonces no rebota con velocidad igual y opuesta a la original. Mas bien queda parada. Veremos que un tratamiento mas cuidadosos nos da $b = \frac{2\pi}{3} r_0^3$.

Ahora tomemos en cuenta a la atracción

La energía potencial de una molécula, j , debido a los demás es

$$U_1 = \sum_{i \neq j} \phi_2(\|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j\|)$$

Vamos a hacer la aproximación que la densidad de los demás moléculas es uniforme, que no es correlacionado con la ubicación de molécula j , salvo que están excluidos de distancias menores que r_0 . Realmente, si hay una atracción uno esperaría mayor densidad cerca de j . Pero si la energía potencial es pequeña en relación a $\tau = k_B T$ este efecto debería ser también pequeña. Esta hipótesis de densidad no afectada por la presencia de j es una hipótesis típico de la aproximación de campo medio.

Entonces $U_1 = n \int_{\|\mathbf{r}\| > r_0} \phi_2(\|\mathbf{r}\|) d^3 r = 4\pi n \int_{r_0}^{\infty} \phi_2(r) r^2 dr$. Podemos extender el integral hasta la infinidad porque suponemos que la atracción es de corto alcance, y entonces que $\phi_2(r) \simeq 0$ para todo r mas allá de la distancia hasta la pared del recipiente.

Esto vale en todas partes salvo muy cerca de la pared. En la superficie de la pared solo la mitad del espacio contribuye a la suma para la energía potencial U_1 , porque solo hay moléculas en el interior del recipiente. (Supongamos, para simplificar, que la pared misma no ejerce ninguna fuerza salvo la repulsión cuando la partícula esta en contacto con ella.) Entonces la atracción de las demás moléculas tira a nuestra molécula j atrás, tendiendo a alejarla de la pared, y entonces reduce la presión que ejerce cuando rebota en la pared.

DIBUJO moléculas en entorno de j en interior y en la superficie del recipiente.

En la pared la energía potencial de j es entonces

$$U_{1\text{borde}} = 2\pi n \int_{r_0}^{\infty} \phi_2(r) r^2 dr$$

Esta energía es mayor que en el interior del recipiente por

$$\varepsilon = U_{1\text{borde}} - U_1 = -2\pi n \int_{r_0}^{\infty} \phi_2(r) r^2 dr .$$

Definimos a por $\varepsilon = a/v$. Por la anterior formula integral a es un constante del gas y es positivo, porque $\phi_2(r) \leq 0$ para $r > r_0$.

Hemos usado de nuevo la hipótesis que la densidad, n , de las moléculas es uniforme. Esto no es cierto justamente porque la energía potencial de las moléculas es mayor cerca a la pared. Sin embargo esta región solo hace una pequeña contribución al integral. Entonces tomando en cuenta la reducción de densidad cerca de la pared solo introduce una pequeña corrección.

El argumento para la reducción de la presión en la pared parece, a primera vista, contradecir equipartición. Equipartición asegura que en equilibrio térmico las partículas tienen la misma energía cinética media, no importa donde están.

Pero realmente no hay contradicción. Lo que pasa es que las partículas que legan llegan con la misma energía cinética promedio, pero la densidad de partículas es menor. La densidad en la pared es

$$n e^{-\beta\varepsilon} \simeq n(1 - \beta\varepsilon)$$

(La pequeña corrección a ε debido a esta no-uniformidad de la densidad produce una corrección de segundo orden en $\beta\varepsilon$ la densidad.)

$$p = (1 - \beta\varepsilon) \frac{k_B T}{v - b} = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} - \frac{ab}{v^3} \frac{1}{1 - b/v}$$

Entonces la presión es

El ultimo términos se pueden despreciar si nos limitamos a situaciones en que $b/v \ll 1$ y $a/v^2 \ll k_B T/v$. En este caso es una corrección de segundo orden en magnitudes pequeñas. Despreciando este termino da la ecuación de van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = k_B T$$

La energía del gas

La atracción entre las moléculas también reduce la energía del gas.

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi_2(\|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j\|) = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V^2} \int_{\text{Recipiente}^2, \|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2\| > r_0} \phi_2(\|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2\|) d^3 q_1 d^3 q_2$$

(De nuevo se usa la hipótesis de densidad de probabilidad uniforme en el recipiente.)

Reemplazando las posiciones de las moléculas por su centro de masa $\mathbf{R} = 1/2(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)$ y su vector de separación $\mathbf{r} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$ el integral se reduce a

$$\Phi = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V^2} \int_{\mathbb{R}^3 \times \text{Recipiente}, \|\mathbf{r}\| > r_0} \phi_2(\|\mathbf{r}\|) d^3 r d^3 R = \frac{N(N-1)}{2V} 4\pi \int_{r_0}^{\infty} \phi_2(r) r^2 dr = -N \varepsilon = -N \frac{a}{v}$$

Entonces la energía por partícula es la energía cinética según equipartición mas Φ/N :

$$e = \frac{3}{2} k_B T - \frac{a}{v} ,$$

tal como es postulado en el modelo van der Waals monoatómico.