

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

Expansión virial

Para gases diluidos ($n=1/v=N/V$ pequeño) es natural intentar a escribir la ecuaciones de estado como series de potencias en $1/v$:

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{v} + \frac{A}{v^2} + \frac{B}{v^3} + \dots$$

Los coeficientes de las potencias, A, B, ..., se llaman *coeficientes viriales*. Se puede usar esta parametrización para organizar datos empíricos sobre gases reales. Uno saca valores o cotas sobre coeficientes viriales de los datos.

La ecuación de estado, $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = k_B T$, del gas de van der Waals se puede escribir como

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{(v-b)} - \frac{a}{k_B T} \frac{1}{v^2} = \frac{1}{v} + \left(b - \frac{a}{k_B T}\right) \frac{1}{v^2} + \frac{b^2}{v^3} + \frac{b^3}{v^4} + \dots ,$$

de lo cual se puede leer

$$A = b - \frac{a}{k_B T} , \quad B = b^2 , \quad C = b^3 , \dots$$

Claro, nuestro desarrollo heurístico de la ecuación solo alcanza para justificar, mas o menos, a $A = b - \frac{a}{k_B T}$.

Ahora veremos como se puede calcular los coeficientes viriales correspondiente a un modelo microscópico sistemáticamente.

Calculo de coeficientes viriales usando ensemble gran canónico

Estrategia: Calculamos suma de Gibbs Ξ como serie en la fugacidad $\lambda = e^{\beta\mu}$. De ahí obtenemos p , n , y e como series en λ . Finalmente eliminamos λ y expresamos p y e como series en $n=1/v$.

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N$$

con $Z_N = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H_N} \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N}}$.

H_N es el Hamiltoniano para N partículas. Vamos a suponer que es la suma de la convencional energía cinética de N partículas, todos de la misma masa, mas la energía potencial, Φ_N , de estas:

$$H_N = \sum_{s=1}^N \frac{p_s^2}{2m} + \Phi_N(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) .$$

(Esto es un modelo para partículas sin grados de libertad internos, es decir, para un gas monoatómico.)

$$\text{Entonces } Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{Z_1}{V} \right)^N I_N = \frac{Z_{N \text{ ideal}}}{V^N} I_N$$

$$\text{con } \frac{Z_1}{V} = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \frac{d^3 p}{h^3} = \left(\frac{2 \pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = n_Q \quad \text{y} \quad I_N = \int e^{-\beta \Phi_N} d^{3N} q .$$

Vamos a suponer en lo siguiente que Φ_N , $N \geq 2$ depende solo de la posición relativa de las partículas, es decir, que un desplazamiento común de todos ellos no afecta el valor de Φ_N . Además vamos a suponer que la interacción es de corto alcance – que Φ_N varía en función de cualquier \mathbf{q}_i cuando este es muy cerca, en escala macroscópica, a la posición de alguna otra partícula.

Hay una libertad en el formalismo que podemos explotar para simplificarlo un poquito. Podemos mover el cero de μ , y compensar con un ajuste a las energías potenciales: El cambio $\mu \rightarrow \mu + \Delta$, $\Phi_N \rightarrow \Phi_N + N \Delta$ deja a Ξ igual, y por lo tanto deja igual también a todas predicciones mecánico estadísticas. Esto se puede aprovechar para igualar $I_1 = \int e^{-\beta \Phi_1} d^3 q = V \langle e^{-\beta \Phi_1} \rangle$ a V . Ya hemos usado esta convención cuando calculamos $\mu = k_B T \ln(n/n_Q)$ para un gas ideal no sujeto a fuerzas externas. Pusimos la energía potencial de una sola partícula, que es constante en este caso, igual a cero, y por tanto la energía igual a la energía cinética.

Va ser conveniente adoptar como parámetro de expansión de Ξ a $x = n_Q \lambda$

Para calcular p , n , y e vamos usar el *gran potencial* $\varphi = -k_B T \ln \Xi$.

$$\Xi = 1 + I_1 x + \frac{1}{2!} I_2 x^2 + \frac{1}{3!} I_3 x^3 + \dots = 1 + y \quad \text{con} \quad y = a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots$$

$$\text{Entonces } \ln \Xi = \ln(1+y) = y - \frac{y^2}{2} + \frac{y^3}{3} - \dots$$

$$= (a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots) - \frac{1}{2} (a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots)^2 + \frac{1}{3} (a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots)^3 + \dots$$

$$= a_1 x + (a_2 - \frac{1}{2} a_1^2) x^2 + (a_3 - a_1 a_2 + \frac{1}{3} a_1^3) x^3 + \dots$$

Así

$$\varphi = -k_B T \ln \Xi = -k_B T V (C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3 + \dots)$$

$$\text{con } C_1 = \frac{1}{V} I_1, \quad C_2 = \frac{1}{2V} (I_2 - I_1^2), \quad C_3 = \frac{1}{6V} (I_3 - 3I_1 I_2 + 2I_1^3), \dots$$

Los factores $1/V$ han sido incorporado en los C_N porque así estos coeficientes solo dependen de T y no de V . Es claro que cada integral $I_N = \int e^{-\beta \Phi_N} d^{3N} q$ es al menos lineal en V , ya que la energía potencial solo depende de las posiciones relativas de las partículas. Un desplazamiento común de todas las partículas no cambia el valor de Φ_N . Se puede entonces separar en el integral una integración sobre la posición del centro de masa de todo el conjunto de N partículas en interacción. El $1/V$ cancela este factor de V .

Pero como sabemos que I_N/V es independiente de V ? Es complicado mostrarlo en términos de los integrales individuales, pero es la única forma en que φ puede ser extensivo.

Ahora ¿como usamos φ ?

Termodinámica a partir del ensemble gran canónico

En un sistema grande el gran potencial es $\varphi = E - ST - \mu N$.

Mas precisamente $\frac{\varphi}{V} \rightarrow \frac{E - ST - \mu N}{V}$ cuando $V \rightarrow \infty$

Es análogo a $\frac{F}{N} \rightarrow -\frac{kT \ln Z}{N}$ cuando $N \rightarrow \infty$ para el ensemble canónico.

Para demostrar el enunciado primero mostramos que las fluctuaciones en el numero de partículas son pequeñas en relación al numero de partículas cuando el sistema es grande.

$$\Xi = \sum_N e^{\beta \mu N} Z_N \text{ y la probabilidad de que haya } N \text{ partículas es } P_N = \frac{e^{\beta \mu N} Z_N}{\Xi}$$

$$\langle N \rangle = \sum_N N \frac{e^{\beta \mu N} Z_N}{\Xi} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{\beta, V}$$

y la varianza es

$$\begin{aligned} \sigma_N^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \Xi \right)_{\beta, V} - \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} \frac{1}{\Xi} \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{\beta, V} \\ &= \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} \end{aligned}$$

Entonces

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \left(\frac{1}{\langle N \rangle} \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} \right)^{1/2}$$

La magnitud en paréntesis es intensiva, entonces si el sistema agranda manteniendo cantidades intensivas constantes $\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \rightarrow 0$.

¿Porque debería ser posible agrandar el sistema manteniendo magnitudes intensivas constantes? Es una hipótesis que hacemos. Creo que se puede justificar si no hay potencial externo y las interacciones son de corto alcance. Entonces vecinos subvolúmenes (de la misma forma) del recipiente son sistemas son sistemas idénticas que son en equilibrio. Dado que tienen el mismo μ y T tienen estados termodinámicos idénticos. No voy a entrar en mas detalle aquí.

Ahora volvemos al estudio del gran potencial. Si el sumando $e^{\beta\mu N} Z_N$ es aproximadamente Gaussiano en N entonces

$$\Xi = \sum_N e^{\beta\mu N} Z_N \simeq \sqrt{2\pi} \sigma_N e^{\beta\mu \langle N \rangle} Z_{\langle N \rangle} = \sqrt{2\pi} \sigma_N e^{-\beta(F - \mu \langle N \rangle)}$$

$$\varphi = -k_B T \ln \Xi = F - \mu \langle N \rangle - k_B T \ln(\sqrt{2\pi} \sigma_N)$$

Los primeros dos términos son extensivas, pero el ultimo va solo como el logaritmo de $\langle N \rangle$. Así, si se toma el limite $V \rightarrow \infty$ manteniendo magnitudes intensivas como $n = \langle N \rangle / V$ constantes, entonces

$$\frac{\varphi}{V} = -\frac{k_B T \ln \Xi}{V} \rightarrow \frac{F - \mu N}{V} = \frac{E - ST - \mu N}{V} .$$

Usando $\varphi = E - ST - \mu N$ tenemos

$$d\varphi = dE - T dS - S dT - \mu dN - N d\mu = -S dT - p dV - N d\mu$$

$$\text{Así } S = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad p = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial V}\right)_{T, \mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu}\right)_{T, V} .$$

Nota que φ es una función de T , V , y μ , de los cuales solo V es extensivo. Pero φ es extensivo. Entonces φ debe ser lineal en V , con coeficiente de proporcionalidad $-p$: $\varphi = -pV$.

Volvemos al cálculo de la expansión virial

Tenemos

$$\varphi = -k_B T \ln \Xi = -k_B T V (C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3 + \dots)$$

(con $x = n_Q \lambda$) y $\varphi = -pV$. Entonces

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{\ln \Xi}{V} = C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3 + \dots$$

Pero también

$$N = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -\beta \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta \mu} \right)_{T,V} = -\beta \lambda \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} \right)_{T,V}$$

$$\text{Entonces } n = \frac{N}{V} = -x \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\varphi}{V k_B T} \right)_{T,V} = x \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{p}{k_B T} \right)_{T,V} = C_1 x + 2C_2 x^2 + 3C_3 x^3 + \dots$$

Ahora queremos despejar x para expresar a $\frac{p}{k_B T}$ como serie en n .

Antes que empezar conviene ver como funciona en el caso mas sencillo, el gas sin interacciones (salvo pequeñas interacciones equilibradoras que no incluimos en el Hamiltoniano aproximado que usamos para calcular Ξ).

$\Phi_N = 0$. Entonces $I_N = V^N$ y, sustituyendo, vemos que $C_1 = 1$, $C_2 = 0$, $C_3 = 0$. De hecho $\Xi = e^{\lambda Z_1} = e^{\lambda V n_Q}$, así $\varphi = -k_B T V \lambda n_Q$ y entonces todos $C_N = 0$ para $N \geq 2$.

Entonces $\frac{p}{k_B T} = x$ y $n = x$, de lo cual despejamos que $\frac{p}{k_B T} = n = \frac{1}{v}$ - la ley de gas ideal, como debe ser.

Volvemos al caso general.

$n=0$ cuando $x=0$. Vamos a suponer que x es determinado de manera única por n (y T y V). Esto es lo que ocurre en el caso del gas ideal. Además, si existe una función energía libre de Helmholtz para el sistema, que es de esperarse, entonces esta determina todas magnitudes termodinámicas, incluido μ , y por lo tanto x , en términos de n , T , y V .

Con esta hipótesis tenemos que $x=0$ cuando $n=0$.

Ahora vamos a calcular $\frac{p}{k_B T} = \beta p$ como serie de Taylor en n , sacando derivadas de βp en n en $n=0$. Sea $f' = \frac{df}{dx}$ para cualquier función f .

$$1. \quad \left. \frac{d\beta p}{dn} \right|_{n=0} = \left. \frac{(\beta p)'}{n'} \right|_{x=0} = \frac{C_1}{C_1} = 1$$

$$2. \quad \left. \frac{d^2 \beta p}{dn^2} \right|_{n=0} = \frac{d}{dn} \left(\frac{(\beta p)'}{n'} \right) = \frac{1}{n'} \left(\frac{(\beta p)'}{n'} \right)' = \frac{(\beta p)''}{n'^2} - \frac{(\beta p)' n''}{n'^3} = \frac{2C_2}{C_1^2} - \frac{C_1 4C_2}{C_1^3} = -2 \frac{C_2}{C_1^2}$$

$$\begin{aligned}
3. \quad \left. \frac{d^3 \beta p}{dn^3} \right|_{n=0} &= \frac{1}{n'} \left[\frac{(\beta p)''}{n'^2} - \frac{(\beta p)' n''}{n'^3} \right] \\
&= \frac{(\beta p)''''}{n'^3} - \frac{2(\beta p)'' n''}{n'^4} - \frac{(\beta p)'' n'''}{n'^4} - \frac{(\beta p)' n''''}{n'^4} + \frac{3(\beta p)' n''^2}{n'^5} \\
&= \frac{1}{C_1^4} \left[6C_3 C_1 - 3 \cdot 2C_2 \cdot 4C_2 - C_1 \cdot 6 \cdot 3C_3 + \frac{3C_1(4C_2)^2}{C_1} \right] \\
&= \frac{1}{C_1^4} [(48 - 24)C_2^2 - (6 \cdot 3 - 6)C_3 C_1] \\
&= 24 \frac{C_2^2}{C_1^4} - 12 \frac{C_3}{C_1^3}
\end{aligned}$$

Vamos a fijar el cero del potencial químico tal que $I_1 = V$. Entonces $C_1 = I_1/V = 1$ y

$$\frac{p}{k_B T} = n - C_2 n^2 + (4C_2^2 - 2C_3) n^3 + \dots$$

El segundo coeficiente virial

Ahora expresaremos la coeficiente de n^2 explícitamente en términos de la energía potencial intermolecular ϕ_2 .

$$A = -C_2 = -\frac{1}{2V} (I_2 - I_1^2) = -\frac{1}{2V} (I_2 - V^2) = -\frac{1}{2V} \int (e^{-\beta\phi_2} - 1) d^3 q_1 d^3 q_2$$

Vamos a suponer que no hay potencial externo, $\phi_1 = 0$, y que el $\phi_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ depende solo de la distancia entre las moléculas. Además, vamos a suponer que ϕ_2 es prácticamente cero cuando la separación es mayor que escala atómica – es decir, mayor que algunas decenas de Angstrom.

Para simplificar el integral cambiamos las variables de integración a centro de masa

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \text{ y desplazamiento relativo } \mathbf{r} = \mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2. \text{ Entonces}$$

$$A = -\frac{1}{2V} \int_{\text{Recipiente}} d^3 R \int_{\mathbb{R}^3} (e^{-\beta\phi_2(r)} - 1) d^3 r = -\frac{1}{2} 4\pi \int_0^\infty (e^{-\beta\phi_2(r)} - 1) r^2 dr$$

Nota que $e^{-\beta\phi_2} - 1 = 0$ cuando $\phi_2 = 0$. Entonces el integral sobre r se puede extender hasta ∞ , aunque esto es más allá de los paredes del recipiente porque realmente solo recibe contribuciones no ceros desde un intervalo de r entre 0 y una decena de Angstroms.

Si se mide $\frac{p}{k_B T}$ sobre un rango de n y T se puede obtener A como función de T (sobre un rango de valores), y esto da mucha información sobre ϕ_2 .

Recuperando van der Waals

Volvemos a la misma energía potencial intermolecular que ya propusimos antes como modelo microscópico del gas de van der Waals monatómico: Energía potencial $+\infty$ para $r < r_0$ representando una esfera dura y negativo para r entre r_0 y algunas decenas de Angstroms.

Además supongamos que la temperatura no es alta en comparación con la energía de ligadura: $|\beta\phi_2| \ll 1$ para $r > r_0$.

$$\begin{aligned} A &= -2\pi \left[\int_0^{r_0} (-1)r^2 dr - \int_{r_0}^{\infty} \beta\phi_2 r^2 dr \right] \\ &= \frac{2\pi}{3} r_0^3 + \frac{1}{k_B T} 2\pi \int_{r_0}^{\infty} \phi_2 r^2 dr \\ &= b - \frac{a}{k_B T} \end{aligned}$$

con $b = \frac{2\pi}{3} r_0^3$ y $a = -2\pi \int_{r_0}^{\infty} \phi_2 r^2 dr$, la definición que ya dimos antes.

Se reproduce la ecuación de estado de van der Waals con los coeficientes a y b teniendo esencialmente las mismas interpretaciones como en la motivación heurística que dimos de esta ecuación.

Así, hasta segundo orden en la expansión virial (expansión en densidad), y mientras $k_B T$ es mucho mayor que la energía de ligadura entre las moléculas, vdW es bueno para esferas duras con atracción de corto alcance.

El potencial Lennard - Jones

Es un modelo para la energía potencial intermolecular que produce un coeficiente virial A cuyo dependencia de temperatura concuerda mucho mejor con los datos que vdW.

El potencial Lennard-Jones, también conocido como potencial 12-6, es el siguiente:

$$\phi_2(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Nota que $\frac{\phi_2}{\epsilon}$ depende solo de $z = \frac{r}{r_0}$

DIBUJO Grafica de Lennard-Jones

$$A = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta \phi_2(r)} - 1) r^2 dr$$

entonces $\frac{A}{b} = -3 \int_0^\infty (e^{-\gamma[z^{12} - 2z^6]} - 1) z^2 dz$ con $\gamma = \beta \epsilon$

($b = \frac{2\pi}{3} r_0^3$ es la coeficiente b del modelo van der Waals.)

Ajustando r_0 y ϵ para cada gas hay un excelente ajuste, especialmente para gases de moléculas mas pesadas. Los mas livianas se ajustan mejor a un modelo cuántico.

Algunas L-J parámetros de ajuste:

Argón Ar $r_0 = 3,933 \text{ \AA}$ $\epsilon = 10,14 \text{ eV}$

Criptón Kr $r_0 = 4,296 \text{ \AA}$ $\epsilon = 14,13 \text{ eV}$

DIBUJO Grafica de A vs. T para gases reales y mejor ajuste a vdW

Véase Reif 10.4