Capítulo 1

Gases clásicos ideales

1.1 Fluidos clásicos –reacomodar–

Empezamos con las funciones de distribución (en el ensamble canónico). Sabemos que

$$\left(\frac{\mathrm{e}^{-\beta V}}{Z_N}\right) d^3q_1 d^3q_2 ... d^3q_N = \text{ \# de microestados tales que '1' está en } \vec{q}_1\text{, etc.}$$

donde los momentos están integrados y se cumple

$$V = \sum_{i<j}^{N} v_{ij}.$$

Pero ahora

$$\left[\int d^3q_{l+1} d^3q_{l+1} ... d^3q_N \frac{\mathrm{e}^{-\beta V}}{Z_N}\right] d^3q_1 d^3q_2 ... d^3q_l =$$

\# de partículas tales que '1' está en $\vec{q}_1$, la 'l' en q_l y las otras en cualquier parte

Como las partículas son indistinguibles agregamos

$$\frac{N!}{(N-l)!}\left[\int d^3q_{l+1} d^3q_{l+1} ... d^3q_N \frac{\mathrm{e}^{-\beta V}}{Z_N}\right] d^3q_1 d^3q_2 ... d^3q_l = \text{ \# de partículas ...}$$

y así definimos

$$\rho^{[1]}(q_1, ..., q_l, V, T) \equiv \frac{N!}{(N-l)!}\frac{1}{Z_N}\int d^{3N}q_{l+1} ... d^{3N}q_N \,\mathrm{e}^{-\beta V}$$

que es la función de distribución de l cuerpos.

$$\rho^{[1]}(q_1, V, T) = \frac{N}{Z_N} \int d^{3N}q_2 ... d^{3N}q_N \, \mathrm{e}^{-\beta V}$$

y entonces

$$\int dq_1 \rho^{[1]}(q_1, V, T) = N \qquad \text{normalización}$$

$\rho^{[1]} = cte.$ entonces $N = \int dq_1 \rho^{[1]}$ y $N/V = \rho^{[1]}$, lo cual es muy razonable.

Definimos

$$\rho^{[l]} = \left(\frac{N}{V}\right)^l g^{[l]} \qquad g^{[l]} = \frac{\rho^{[l]}}{\rho^l} \qquad N = \frac{N}{V} \int dq_1 g^{[1]}(q_1)$$

$g^{[l]}$ es una especie de densidad relativa.

1.1.1 Análisis de $g^{[2]}(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$

Se puede medir mediante scattering de rayos X. Con un potencial esférico

$$V(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = V(|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|) = V(q)$$

donde q es coordenada relativa y entonces

$$\rho^{[2]} = \left(\frac{N}{V}\right)^2 g^{[2]}(q_1, q_2) = \left(\frac{N}{V}\right)^2 g(q)$$

$$\int dq_1 dq_2 \rho^2 g^{[2]} = N(N-1) \qquad 4\pi \int dq\, q^2 \rho g(q) = N(N-1)$$

$$4\pi \int dq q^2 \rho g(q) \cong N \qquad \text{esféricas}$$

Ahora $g(q)\rho^2$ da la probabilidad de que dada una partícula en 'O' tenga otra a distancia q. Es una probabilidad conjunta. Los casos límite serán

$\rho^{[2]} = \rho^{[2]}(q_1, q_2, V, T)$ pero en un gas ideal es $\rho^{[1]}(q_1, V, T)\rho^{[1]}(q_2, V, T)$ lo que significa que no hay correlación.

- $q \to 0 \quad g \to 0$ Por la repulsión del carozo
- $q \to \infty \quad g \to 1$ Por el desvanecimiento del potencial (a gran distancia el sistema se ve homogéneo)

DIBUJO

Para un líquido da algo como esto. El valor de σ sería como la separación a primeros vecinos.

Para un sólido sería algo como esto, donde los picos están asociados a la separación entre primeros, segundos y terceros vecinos.

1.1.2 La termodinámica y $g(q)$

$$\mathcal{H} = K(p) + V(q)$$

$$E =< \mathcal{H} >= \frac{\int d^{3N}p \int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta K - \beta V}(K+V)}{\int d^{3N}p \int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta K - \beta V}} =$$
$$\frac{\int d^{3N}p \int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta K - \beta V} K + \int d^{3N}p \int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta K - \beta V} V}{\int d^{3N}p \, \mathrm{e}^{-\beta K} \int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta V}}$$

$$E =< K > + \frac{\int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta V} V}{Z_N}$$

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N = -\frac{1}{Z_N} \int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta V}(-V) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$$

$$E =< K > + kT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\log Z_N)$$

$$< V >= \frac{\int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta V} V}{Z_N} = \frac{\int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta \sum_{i<j}^N V_{ij}} \sum_{i<j}^N V_{ij}}{Z_N} = \sum_{i<j}^N \frac{\int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta V} V_{ij}}{Z_N}$$

La sumatoria en V_{ij} me la puedo sacar de encima.

$$< V >= \frac{(N-1)N}{2} \frac{\int d^{3N}q \, \mathrm{e}^{-\beta V} V_{ij}}{Z_N}$$

Metemos la expresión para $\rho^{[2]}$

$$\rho^{[2]} = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{1}{Z_N} \int dq_3^3 ... d^3q_N \, \mathrm{e}^{-\beta V}$$

$$< V >= \frac{(N-1)N}{2} \int d^3q_1 d^3q_2 \left(\frac{1}{Z_N} \int dq_3^3 ... d^3q_N \, \mathrm{e}^{-\beta V} \right) V_{ij}$$

$$< V >= \frac{(N-1)N}{2} \int d^3q_1 d^3q_2 \frac{(N-2)!}{N!} \rho^2 g^{[2]}(q_1, q_2) V_{12}$$

$$< V >= \frac{1}{2} \int d^3q_1 d^3q_2 \rho^2 g^{[2]}(q_1, q_2) V_{12} = \frac{1}{2} \int 4\pi dr r^2 \rho N g(r) V(r)$$

$$< V >= \frac{N^2}{2V} \int 4\pi r^2 g(r) V(r) dr$$

$$E = \frac{3}{2} NkT + \frac{N\rho}{2} \int_0^\infty 4\pi r^2 g(r) V(r) dr$$

siendo la integral del rhs la energía de interacción de una partícula con las demás sumada sobre todas las partículas.

La determinación de la presión se hace merced a

$$p = -\left.\frac{\partial A}{\partial V}\right|_{N,T}, \quad A = -kT\log[Q_N(V,T)] \qquad p = kT\frac{1}{Q_N}\frac{\partial}{\partial V}[Q_N(V,T)]$$

$A = T - TS$ **y entonces** $dA = dU - TdS - SdT = -pdV + \mu dN - SdT$ **y entonces** $p = -\partial A/\partial V$

pero la dependencia del volumen se halla en la parte espacial de modo que

$$p = kT\frac{1}{Z_N}\frac{\partial}{\partial V}[Z_N(V,T)]$$

$$Z_N = \int d^{3N}q\, \mathrm{e}^{\beta V} = \int_0^{V^{1/3}} dq_1 \int_0^{V^{1/3}} dq_2 ... \int_0^{V^{1/3}} dq_{3N}\, \mathrm{e}^{-\beta\sum_{i<j}^N V_{ij}(q_{ij})}$$

y cambiando variables con $r = q/V^{1/3}$ que lleva a $dq = V^{1/3}dr$

$$Z_N = V^N \int_0^1 d^{3N}r\, \mathrm{e}^{-\beta\sum_{i<j}^N V_{ij}(V^{1/3}r_{ij})}$$