

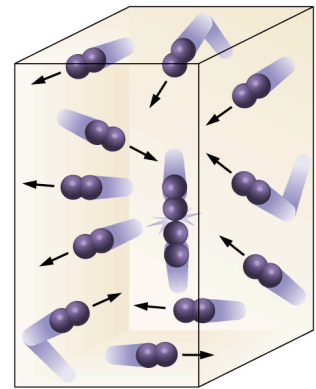
IV. Teorema del Virial*.

Forma funcional alternativa para obtener la ecuación de estado de un sistema.

Consideremos un sistema formado por N partículas. Sabemos que para cada una de ellas se satisface que:

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i \quad (1)$$

donde \mathbf{F}_i representa a la fuerza total que actúa sobre la i -ésima partícula (sea ésta debida a su interacción con las $N-1$ partículas restantes y también debido a su interacción con las paredes confinadoras del sistema, por ejemplo).



Definamos como G a una cantidad que depende del momento y las posiciones de las N partículas:

$$G = \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (2)$$

y derivémosla respecto al tiempo:

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (3)$$

*Classical Mechanics. Goldstein-Poole-Safko. Addison-Wesley. Third Edition. (2000).
Theory of Simple Liquids. Hansen-McDonald. Third Edition. (2005)

Como podemos escribir (T en notación de Goldstein representa a la energía cinética):

$$\sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{p}_i = \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = \sum_i m_i v_i^2 = 2T$$

$$\sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \mathbf{r}_i = \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i$$

La ec. (3) se puede reescribir como:

$$\frac{d}{dt} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i = 2T + \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (4)$$

Incluyamos ahora el **elemento estadístico**, tomándole el **promedio temporal** en un intervalo de tiempo τ a ésta ecuación, para obtener:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dG}{dt} dt \equiv \frac{\overline{dG}}{dt} = \overline{2T} + \overline{\sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i} \quad (5)$$

Como:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{dG}{dt} dt = \frac{1}{\tau} [G(\tau) - G(0)] \quad (6)$$

Sustituyendo la ec. (6) en (5), escribimos:

$$\overline{2T} + \overline{\sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i} = \frac{1}{\tau} [G(\tau) - G(0)] \quad (7)$$

Para nuestros fines, en el sentido de que nos interesan propiedades de equilibrio, sí

- Las posiciones y momentos permanecen finitos,
- Tomando el intervalo de tiempo τ suficientemente grande,

Entonces podemos considerar que:

$$\frac{1}{\tau} [G(\tau) - G(0)] \approx 0. \quad (8)$$

Luego entonces:

$$\boxed{\bar{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i} \quad (9)$$

A esta relación se le conoce como Teorema del virial.

Ecuación de Estado. Aplicación del Teorema del Virial.

Consideremos un sistema formado por N partículas confinadas en un volumen V .

Sabemos que para un sistema de partículas **sin interacción**, la energía mecánica del sistema es exclusivamente **energía cinética**, es decir, función cuadrática en las velocidades o momentos:

$$\overline{E} = \overline{K} \quad (10)$$

($K=T$ según notación de Goldsteín, NO confundir con la temperatura "T" en lo que sigue).

Y del Teorema de Equipartición de la Energía, sabemos que para este sistema, necesariamente:

$$\overline{K} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (11)$$

Luego entonces, sustituyendo la ec. (11) en (9):

$$\frac{3}{2} N k_B T = -\frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N F_i \cdot r_i} \quad (12)$$

Como señalamos previamente, F_i representa a la fuerza sobre la i -ésima partícula, debido a su interacción con las $N-1$ partículas restantes (f_i) y en este caso también debido a la fuerza que ejercen las paredes confinadoras sobre ella (F_i^{ext}):

$$F_i = f_i + F_i^{ext} \quad (13)$$

Sustituyendo la ec. (13) en (12), podemos escribir:

$$\begin{aligned}\frac{3}{2}Nk_B T &= -\frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N (F_i^{ext} + f_i) \cdot r_i} \\ &= -\frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N F_i^{ext} \cdot r_i} - \frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N f_i \cdot r_i} \quad (13)\end{aligned}$$

veamos como podemos reescribir cada uno de los términos del miembro derecho de la esta ecuación:

- El primer término se debe a las fuerzas de interacción de las partículas con las paredes del recipiente (colisiones). La sumatoria correspondiente la sustituiremos por una integral sobre la superficie de las paredes y expresaremos dicha fuerza en términos de la presión P :

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N F_i^{ext} \cdot r_i} &= -\frac{1}{2} \int P r \cdot \hat{n} dA \\ &= -\frac{P}{2} \int r \cdot \hat{n} dA \quad (14)\end{aligned}$$

Haciendo uso del teorema de Gauss:

$$\begin{aligned}\int r \cdot \hat{n} dA &= \int (\nabla \cdot r) dV \\ &= 3 \int dV \\ &= 3V \quad (15)\end{aligned}$$

Sustituyendo la ec. (15) en (14) tendremos que:

$$\frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N F_i^{ext} \cdot r_i} = -\frac{3}{2} PV \quad (16)$$

- El segundo término que se debe a las fuerzas de interacción de las $N-1$ partículas con la i -ésima, y considerando que dichas fuerzas internas son derivables de un potencial $U_N(r)$, se puede reescribir como:

$$\overline{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N f_i \cdot r_i} = -\overline{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i U_N \cdot r_i} \quad (17)$$

Sustituyendo las ec. (16) y (17) en la ec. (13), obtenemos:

$$\frac{3}{2} N k_B T = \overline{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i U_N \cdot r_i} + \frac{3}{2} P V$$

Reescribiéndola adecuadamente tenemos finalmente que:

$$P V = N k_B T - \overline{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \nabla_i U_N \cdot r_i} \quad (18)$$



Esta es la llamada **forma del virial de la Ecuación de Estado del Sistema**. Su forma la hace sumamente útil en la simulación molecular, con ella es posible obtener de forma sencilla la presión del sistema.

Caso particular importante: Si las partículas NO interaccionan entre sí (Modelo de Gas Ideal) entonces:

$$U_N = 0 \quad (19)$$

Luego entonces la forma del virial de la ecuación de estado nos dice que necesariamente:

$$P V = N k_B T$$



(20)