Ecuación de Estado de Esferas Duras (HS)

Generalidades.

A partir de las guías sobre propiedades termodinámicas con el Ensemble Canónico, es posible mostrar que, para potenciales centrales de sistemas tridimensionales:

$$\frac{p}{\rho k_B T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3k_B T}\int_0^\infty g(r)\frac{du(r)}{dr}r^3 dr \tag{1}$$

En términos de las variables reducidas:

$$\begin{aligned} p^* &\equiv \frac{p}{\rho k_B T} \\ r^* &\equiv \frac{r}{\sigma} \\ u^*(r^*) &\equiv \beta u(r^*) = \frac{u(r^*)}{k_B T} \end{aligned} \tag{2}$$

Podemos reescribir la ec. (1) como:

$$p^* = 1 - \frac{2\pi n^*}{3}\int_0^\infty g(r^*)\frac{du^*(r^*)}{dr^*}r^{*3} d\, r^* \tag{3}$$

donde $n^* \equiv \rho\sigma^3$.

Potencial de Esferas Duras.

El potencial de esferas duras (al igual que el de discos duros) es un potencial discontinuo definido de la siguiente forma:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \le \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \tag{4}$$

Ecuación de Estado.

Es posible obtener la ecuación de presión para un sistema de esferas duras haciendo uso de la función *y(r)* (*cavity function*) siguiente:

$$y(r^*) \equiv g(r^*)e^{u(r^*)}$$

luego entonces, la ec. (3) se puede reescribir como:

$$p^* = 1 - \frac{2\pi n^*}{3}\int_0^\infty y(r^*)e^{-u(r^*)}\frac{du^*(r^*)}{dr^*}r^{*3} d\, r^* \tag{5}$$

Como:

$$\frac{de^{-u(r^*)}}{dr^*} = -\frac{du(r^*)}{dr^*}e^{-u(r^*)}$$

entonces:

$$\frac{du(r^*)}{dr^*}e^{-u(r^*)} = -\frac{de^{-u(r^*)}}{dr^*}$$

y la ec. (5) se puede escribir como:

$$p^* = 1 + \frac{2\pi n^*}{3}\int_0^\infty y(r^*)\frac{de^{-u(r^*)}}{dr^*}r^{*3}d\,r^* \tag{6}$$

A partir de la definición del potencial de esferas duras en la ec. (4), sabemos que:

$$e^{-u(r^*)} = \begin{cases} 0 & r \leq 1 \\ 1 & r > 1 \end{cases} \tag{7}$$

de forma tal que, a partir de la función de Heaviside (escalón) *H(x)* definida como:

$$H(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases}$$

podemos escribir la ec. (7) de la siguiente forma:

$$e^{-u(r^*)} = H(r^* - 1)$$

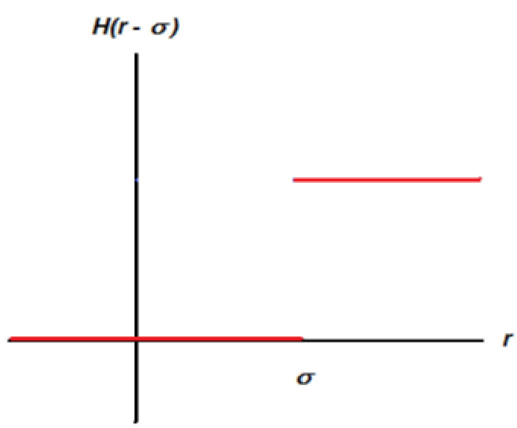

Figura 1. Función escalón.

Como la derivada de la función de Heaviside está dada por:

$$\frac{dH(r^{*}-1)}{dr^{*}}=\delta(r^{*}-1)$$

la ec. (6) se puede escribir cómo:

$$p^{*}=1+\frac{2\pi n^{*}}{3}\int_{0}^{\infty}y(r^{*})\delta(r^{*}-1)r^{*3}d\,r^{*}=1+\frac{2\pi n^{*}}{3}y(1^{+}) \tag{8}$$

Como de la función *y(r*):*

$$y(1^{+})\equiv g(1^{+})e^{0}=g(1^{+})$$

Obtenemos:

$$p^{*}=1+\frac{2\pi n^{*}}{3}g(1^{+}) \tag{9}$$

La ec. (9) nos indica que bastará conocer el valor de la función de distribución radial de contacto $g(r^{*}=1^{+})$ para cada concentración reducida n^* del sistema, para poder obtener la ecuación de estado de esferas duras. De aquí pues que para este sistema será muy importante poder simular cuidadosamente la $g(r)$ en las vecindades de la r^* de contacto.

El valor de contacto $g(r^*=1+)$ de la función de distribución radial, es el primer valor de la $g(r)$ para $r > 1$, es decir el primer valor diferente de cero luego de la discontinuidad en $r^* = 1$. En la figura 2 se indica con flechas, para cada una de las dos concentraciones que se ilustran.

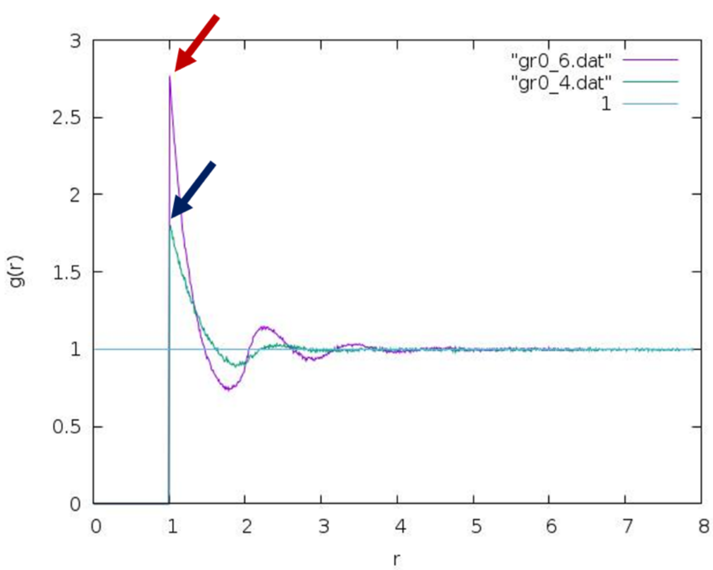

Figura 2. Valores de la función de distribución radial de contacto $g(1^{+})$.