Relación 2 de problemas adicionales.

Ejercicio 1

Considérese el siguiente potencial $\Phi(r)=\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s$. Calcular el segundo coeficiente del virial y el potencial químico en dimensiones 1 y 2. ¿Para qué valores de s está bien definido el problema en cada una de estas dos dimensiones?

****Segundo coeficiente del Virial***:

Tenemos que calcular el segundo coeficiente del virial y el potencial químico para 1 y 2 dimensiones así que vamos a empezar viendo la expresión general del segundo coeficiente del virial para d dimensiones y luego particularizamos para 1 y 2 dimensiones.

El segundo coeficiente del Virial para d dimensiones tiene la siguiente expresión:

$$B_2^{(d)}(T)=-\frac{1}{2}\int d^d r f(r)$$

Particularizando para 1 dimensión:

$$B_2^{(1)}(T)=-\frac{1}{2}\int_0^\infty dr f(|r|)$$

Luego:

$$B_2^{(1)}(T)=-\int_0^\infty dr f(r)$$

Y para 2 dimensiones:

$$B_2^{(2)}(T)=-\frac{1}{2}\int_0^\infty d^2 r f(r)$$

Realizando el cambio polar de $d^2r=\pi 2rdr$ obtenemos:

$$B_2^{(2)}=-\pi\int_0^\infty drrf(r)$$

Donde f(r) es la *función de Mayer* y cuya expresión es la siguiente:

$$f(r)=e^{-\beta\Phi(r)}-1$$

Y $\Phi(r)$ es el potencial expresado en el enunciado del problema.
Sustituyendo lo anterior en las expresiones del segundo coeficiente del virial obtenemos:

<u>Para 1 dimensión:</u>

$$B_2^{(1)}(T)=-\int_0^\infty dr f(r)=-\int_0^\infty dr(e^{-\beta\Phi(r)}-1)$$

Para resolver esta integral realizamos una integración por partes, haciendo:

$$u=e^{-\beta\Phi(r)}-1$$
$$du=-\beta\Phi'(r)e^{-\beta\Phi(r)}dr$$
$$dv=dr$$
$$v=r$$

Entonces la expresión del coeficiente del virial queda:

$$B_2^{(1)}(T) = -\left\{ \left(e^{-\beta\Phi(r)} - 1\right) r\Big|_0^\infty - \int_0^\infty r\beta\Phi'(r) e^{-\beta\Phi(r)} dr \right\}$$

Veamos el primer término de la ecuación:

- Para r → 0 este término tiende a 0 por lo que no hay ningún problema para este caso.
- Para r → ∞ este término tiende a ∞ por lo que para este caso tenemos un problema que corregimos aplicando L`Hôpital de manera que:

$$\left(e^{-\beta\Phi(r)} - 1\right) \to -\beta\Phi(r)$$

Y entonces el primer término (al cuál llamaremos D) de la ecuación del 2º coeficiente del virial será:

$$D = -\beta\Phi(r) r\Big|_{r\to\infty} = -\beta\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s r$$

Como $D \approx r^{1-s}$:

- El primer término diverge para valores de s ≤ 1.
- El primer término convergerá para valores de s > 1.

Luego la expresión el 2º coeficiente del virial para 1 dimensión es:

$$B_2^{(1)}(T) = \left[\int_0^\infty r\beta\Phi'(r) e^{-\beta\Phi(r)} dr \right]$$

Ahora calculamos el valor de $\Phi'(r)$:

Como $\Phi(r) = \varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s$ el valor de su derivada con respecto a r es:

$$\Phi'(r) = -\varepsilon\sigma^s s r^{-(s+1)} = -\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s \frac{s}{r}$$

Sustituimos en la expresión anterior:

$$B_2^{(1)}(T) = -\int_0^\infty r\beta\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s \frac{s}{r} e^{-\beta\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s} dr$$

Hacemos el cambio de variable $t = \beta\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s$

$$B_2^{(1)}(T) = \int_0^\infty t s \sigma(\beta\varepsilon)^{\frac{1}{s}} \frac{1}{s} t^{-\left(\frac{1}{s}+1\right)} e^{-t} dt = \sigma(\beta\varepsilon)^{\frac{1}{s}} \int_0^\infty t^{-\frac{1}{s}} e^{-t} dt$$

Entonces la expresión del 2º coeficiente del virial para 1 dimensión es:

$$\boxed{B_2^{(1)}(T) = \sigma(\beta\varepsilon)^{\frac{1}{s}} \Gamma\left(1 - \frac{1}{s}\right)}$$

Para 2 dimensiones:

$$B_2^{(2)} = -\pi\int_0^\infty drrf(r) = -\pi\int_0^\infty drr\left(e^{-\beta\Phi(r)} - 1\right)$$

Para resolver esta integral realizamos una integración por partes, haciendo:

$$u = e^{-\beta\Phi(r)} - 1$$
$$du = -\beta\Phi'(r)e^{-\beta\Phi(r)}dr$$
$$dv = drr$$
$$v = \frac{r^2}{2}$$

Aplicamos esto a la expresión del segundo coeficiente del virial y obtenemos:

$$B_2^{(2)}(T) = -\pi\left\{\frac{r^2}{2}\left(e^{-\beta\Phi(r)} - 1\right)\Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{r^2}{2}\beta\Phi'(r)e^{-\beta\Phi(r)}dr\right\}$$

Centrémonos en el primer término:

Cuando r → 0 el primer término va a ser cero.
Para este caso no hay ningún problema pero ahora hay que ver para r → ∞ ya que para este valor el primer término tiende a ∞ por lo tanto aplicamos L´Hôpital para r→∞:
Por lo tanto obtenemos:

$$e^{-\beta\Phi(r)} - 1 \to -\beta\Phi(r)$$

Luego el primer término (al cuál llamaremos P) del coeficiente del virial es:

$$P = \frac{r^2}{2}\left(-\beta\Phi(r)\right)\Big|_{r\to\infty} = \frac{r^2}{2}\left(-\beta\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s\right)$$

Vemos como $P \approx r^{2-s}$ entonces este parámetro:

- Diverge cuando s ≤ 2
- Converge cuando s > 2, y en este caso el término P → 0.

Con todo esto vemos que la ecuación que representa al 2º coeficiente del virial para 2 dimensiones es:

$$B_2^{(2)}(T) = \pi\left\{\int_0^\infty \frac{r^2}{2}\beta\Phi'(r)e^{-\beta\Phi(r)}dr\right\}$$

Ahora calculamos el valor de $\Phi'(r)$:

Como $\Phi(r) = \varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s$ el valor de su derivada con respecto a r es:

$$\Phi'(r) = -\varepsilon\sigma^s s r^{-(s+1)} = -\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s \frac{s}{r}$$

Sustituimos este valor en la expresión del segundo coeficiente del virial y tenemos:

$$B_2^{(2)}(T) = -\pi\left\{\int_0^\infty \frac{r^2}{2}\beta\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s \frac{s}{r} e^{-\beta\varepsilon\left(\frac{\sigma}{r}\right)^s} dr\right\}$$

Ahora realizamos el cambio de variable:

$$t = \frac{\beta\varepsilon\sigma^s}{r^s}$$

Entonces:

$$B_2^{(2)}(T) = \pi\left\{\int_0^\infty \frac{\left((\beta\varepsilon)^{1/s}\sigma\right)^2}{2} t^{-\frac{2}{s}} e^{-t} dt\right\}$$

Realizando la integral obtenemos el siguiente resultado para el 2º coeficiente del virial para 2 dimensiones:

$$\boxed{B_2^{(2)}(T) = \pi\left\{\frac{\left((\beta\varepsilon)^{1/s}\sigma\right)^2}{2}\Gamma\left(1-\frac{2}{s}\right)\right\}}$$

******Potencial químico***:

Sabemos que para el *colectivo canónico* todas las propiedades termodinámicas del sistema se obtienen a partir de su función de partición. En este caso, el potencial químico viene dado por la expresión:

$$\mu = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \log Z}{\partial N}\bigg|_{\beta,x}$$

Si solo consideramos colisión binaria, entonces:

Para 2 dimensiones:

La expresión de la función de partición Z viene dada por la siguiente expresión:

$$Z = Z_{ideal} Z_U$$

Donde la función de partición configuracional Z_U *para un gas suficientemente diluido y colisiones aisladas binarias* toma la forma:

$$Z_U = \int d^2r_1 ... d^2r_N\left[1+\sum_{i<j} f_{ij} + O\left(f^2\right)\right] = S^N + S^{N-2}\sum_{i<j} d^2r_i d^2r_j f_{ij} = S^N + S^{N-2}\frac{N(N-1)}{2}\int d^2r_1 d^2r_2 f_{ij}$$

Calculamos la integral

$$\int d^2r_1 d^2r_2 f(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$

Hacemos un cambio de coordenadas en la integral introduciendo coordenadas relativas y centros de masa:

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$
$$\vec{R} = \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{2}$$

Y como su jacobiano es 1:

$$I = \int d^2R d^2r f(r) = S\int d^2r f(r) = 2\pi S\int_0^\infty dr r f(r)$$

Entonces:

$$Z_U = S^N + \frac{N(N-1)S^{N-2}}{2} 2\pi S \int_0^\infty drrf(r) = S^N \left[1 + \frac{N^2}{S} \pi \int_0^\infty drrf(r) \right]$$

Luego:

$$Z = Z_{ideal} \left[1 + \frac{N^2}{S} \pi \int_0^\infty drrf(r) \right] = Z_{ideal} \left[1 - \frac{N^2}{S} B_2^{(2)}(T) \right]$$

Donde:
* f(r) es la relación de Mayer y cuyo expresión es: $f(r) = e^{\beta\Phi(r)} - 1$.
* $N(N-1) \to N^2$ ya que N >> 1
* Φ(r) es el potencial.
* $B_2^{(2)}(T)$ es el segundo coeficiente del virial para 2 dimensiones calculado en la primera parte del problema.
* Z es la función de partición.

Hacemos el log Z para poder calcular el potencial químico:

$$\log Z = \log Z_{ideal} + \log \left[1 + \pi \frac{N^2}{S} \int_0^\infty drrf(r) \right]$$

El $\log \left[1 + \frac{N^2}{S} \pi \int_0^\infty drrf(r) \right]$ se calcula despreciando las funciones f(r) elevadas a un número superior o igual a 2, esto implica que solo nos quedamos con las potencias 1, es decir, sólo nos quedamos con f(r) y por lo tanto la expresión que se obtiene con esta consideración es:

$$\log Z = \log Z_{ideal} + \pi \frac{N^2}{S} \int_0^\infty drrf(r)$$

Como esta expresión del log Z realizamos la derivada parcial con respecto a N y obtenemos que:

$$\mu = \mu_{ideal} + 2 \frac{N}{S} k_B T B_2^{(2)}(T)$$

<u>Para 1 dimensión</u>:

$$Z_U = \int dr_1 ... dr_N \left[1 + \sum_{i<j} f_{ij} + O(f^2) \right] = L^N + L^{N-2} \sum_{i<j} \int dr_i dr_j f_{ij} = L^N + L^{N-2} \frac{N(N-1)}{2} \int dr_1 dr_2 f_{12}$$

Hacemos un cambio de coordenadas en la integral introduciendo coordenadas relativas y centros de masa:

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$
$$\vec{R} = \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{2}$$

Luego la integral tomará la forma:

$$I = \int dRdrf(r) = L \int drf(r)$$

Así pues:

$$Z_U = L^N + \frac{N^2 L^{N-2}}{2} L \int_0^\infty dr f(r) = L^N \left[1 + \frac{N^2}{2L} \int_0^\infty dr f(r) \right]$$

Luego:

$$Z = Z_{ideal} \left[1 + \frac{N^2}{2L} \int_0^\infty dr f(r) \right]$$

Ya que:

$$Z = Z_{ideal} Z_U$$

$$\frac{N(N-1)}{2} \cong \frac{N^2}{2} \text{ (debido a que N>>1)}$$

A nosotros lo que nos interesa es el *log Z* para poder calcular el potencial químico:

$$\log Z = \log Z_{ideal} + \log \left[1 + \frac{N^2}{2L} \int_0^\infty dr f(r) \right]$$

Desarrollamos este $\log \left[1 + \frac{N^2}{2L} \int_0^\infty dr f(r) \right]$ suponiendo despreciable las potencias de orden superior o igual a 2 de las funciones f(r), esto implica que solo nos quedamos con el valor de la función f(r).

Así obtenemos:

$$\log Z = \log Z_{ideal} + \frac{N^2}{2L} \int_0^\infty dr f(r)$$

$$\mu = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Z}{\partial N} \bigg|_{\beta, x}$$

Sustituyendo valores obtenemos:

$$\mu = \mu_{ideal} - \frac{N k_B T}{L} \int_0^\infty dr f(r) = \mu_{ideal} + \frac{2 N k_B T}{L} B_2^{(1)}(T)$$

$$\mu = \mu_{ideal} + \frac{2 N k_B T}{L} B_2^{(1)}(T)$$

¿Para qué valores de s está definido el problema para las dos dimensiones?

<u>Para 1 dimensión</u>:

$$B_2^{(1)}(T) = \sigma (\beta \varepsilon)^{\frac{1}{s}} \Gamma \left(1 - \frac{1}{s} \right)$$

Se puede ver que para:

- Valores de s ≤ 1 la gamma no está bien definida y por lo tanto tampoco está bien definido el 2º coeficiente del virial.
- Valores de s > 1 la gamma está definida y por lo tanto el 2º coeficiente del virial está bien definido.

<u>Para 2 dimensiones</u>:

$$B_2^{(2)}(T) = \pi\left\{\frac{\left((\beta\varepsilon)^{1/s}\sigma\right)^2}{2}\Gamma\left(1-\frac{2}{s}\right)\right\}$$

Se puede ver que para:

- Valores de s ≤ 2 la gamma no está bien definida y por lo tanto tampoco lo está el 2º coeficiente del virial.
- Valores de s > 2 la gamma si está bien definida lo que implica que el 2º coeficiente del virial también está bien definido.

Expresando los dos resultados anteriores (dimensiones 1 y 2) de forma general se tiene que:

- Si d = s $\Rightarrow$ $\Gamma(0) = \infty$, por lo tanto el problema no está bien definido. (d = dimensión).
- Si d > s $\Rightarrow \lim\limits_{r\to\infty}\frac{r^d}{r^s} \to \infty \Rightarrow$ El término $\left(-\frac{\beta\varepsilon\sigma^s}{d}\right)\frac{r^d}{r^s}$ diverge $\Rightarrow$ El problema no está bien definido
- Si **d < s** $\Rightarrow \lim\limits_{r\to\infty}\frac{r^d}{r^s} \to 0 \Rightarrow$ El término $\left(-\frac{\beta\varepsilon\sigma^s}{d}\right)\frac{r^d}{r^s}$ converge. Además, la función Gamma está bien definida. Por lo tanto, **el problema está bien definido**

Por lo tanto el problema para una dimensión d estará bien definido cuando s > d.

El **potencial químico** cuando el 2º coeficiente del virial no está definido (tanto para 1 como para 2 dimensiones), él si lo estará y obtendrá un valor de μ_{ideal}. Sin embargo, cuando el 2º coeficiente del virial esté bien definido dependerá tanto de su valor ideal como del valor del coeficiente.