Ejercicio 7. Considérese un gas d-dimensional de partículas interaccionantes mediante el siguiente potencial:

$$\boldsymbol{V(r)} = \begin{cases} \boldsymbol{\infty}, & \boldsymbol{0 < r < a} \\ \boldsymbol{-\epsilon}, & \boldsymbol{a < r < b} \\ \boldsymbol{0}, & \boldsymbol{b < r < \infty} \end{cases}$$

Donde $\epsilon > 0$.

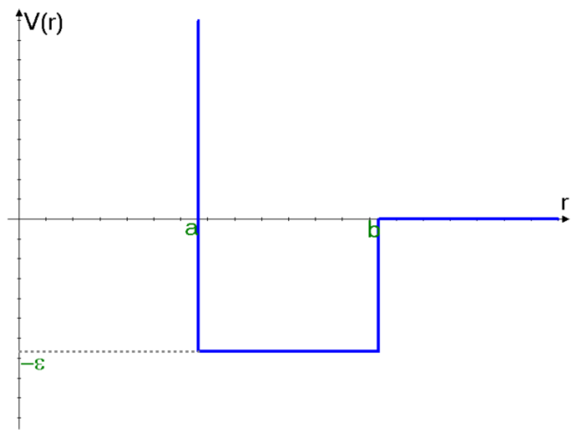
a. **Calcular el segundo coeficiente del virial y discutir su comportamiento a alta y baja temperatura.**
b. **Calcular la primera corrección en el módulo de compresibilidad isoterma:**

$$\boldsymbol{\kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_{T,N}}$$

Nota: $\boldsymbol{d^d r = S_d r^{d-1} dr}$. Exprésese el resultado en términos de $\boldsymbol{V_d \equiv S_d/d}$.

Apartado a.

Nuestro potencial tiene la forma de pozo cuadrado:



Como nos piden el segundo coeficiente del virial en d-dimensiones aplicaremos:

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

Donde $f(r)$ es la función de Mayer definida de la siguiente forma:

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

En nuestro caso toma los siguientes valores:

$$f(r) = \begin{cases} -1, & 0 < r < a \\ e^{\beta\epsilon} - 1, & a < r < b \\ 0, & b < r < \infty \end{cases}$$

Luego el segundo coeficiente del virial quedaría:

$$B_2(T) = -\frac{1}{2}\int_0^a d^d r(-1) - \frac{1}{2}\int_a^b d^d r(e^{\beta\epsilon} - 1)$$

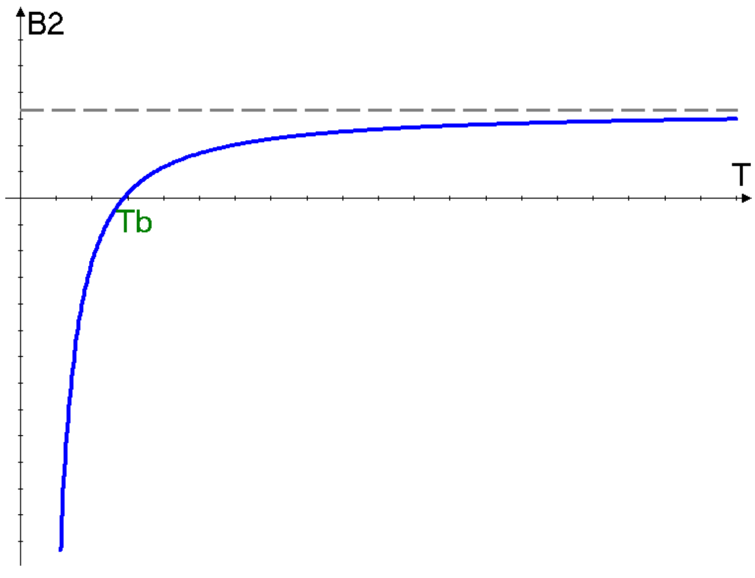
Teniendo en cuenta que $d^d r = S_d r^{d-1} dr$:

$$B_2(T) = \frac{S_d}{2}\frac{a^d}{d} - \frac{S_d\left(e^{\beta\epsilon} - 1\right)}{2}\frac{b^d - a^d}{d}$$

Sacamos factor común y haciendo $V_d \equiv S_d/d$:

$$\boldsymbol{B_2(T) = \frac{V_d}{2} a^d \left[1 - \left(e^{\beta\epsilon} - 1\right)\left(\frac{b^d}{a^d} - 1\right)\right]} \tag{1}$$

Si representamos esta función dependiente de la temperatura ($\beta = \frac{1}{k_B T}$) podemos analizar su comportamiento:



Podemos distinguir claramente dos zonas, separadas por la que sería la temperatura de Boyle, que es la que anula $B_2(T)$, despejando de la ecuación (1):

$$\boldsymbol{T_B = \frac{\epsilon}{k_B}\left[ln\left\{\left(\frac{b^d}{a^d} - 1\right)^{-1} + 1\right\}\right]^{-1}}$$

Para temperaturas menores a la de Boyle, el segundo coeficiente se hace negativo y tiende hacia $-\infty$. Para temperaturas mayores, el coeficiente tiende asintóticamente hacia un valor fijo:

$$\boldsymbol{B_2(T \longrightarrow \infty) = \frac{V_d}{2} a^d}$$

Apartado b.

Partamos de la ecuación del virial:

$$\frac{pV_d}{nk_BT} = 1 + B_2(T)n + \cdots \qquad (2)$$

Esta ecuación para gases reales parte de la del gas ideal sumando términos de corrección, en nuestro caso nos quedamos con la primera corrección que corresponde al término del segundo coeficiente.

Queremos calcular:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_{T,N}$$

El volumen se encuentra tanto en el primer término como en el segundo, ya que $B_2(T)$ depende de V_d:

$$B_2(T) = V_d B'_2(T)$$

Donde $B'_2(T) = \frac{a^d}{2}\left[1 - \left(e^{\beta\epsilon} - 1\right)\left(\frac{b^d}{a^d} - 1\right)\right]$

Introduciendo este dato en (2), podemos despejar V_d:

$$V_d = \frac{nk_BT}{p - n^2k_BTB'_2}$$

Por tanto:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\bigg|_{T,N} = -\frac{p - n^2k_BTB'_2}{nk_BT}\frac{-(nk_BT)}{(p - n^2k_BTB'_2)^2}$$

$$\boldsymbol{\kappa_T = \frac{1}{p - n^2k_BTB'_2}}$$