

FÍSICA ESTADÍSTICA I-PCF

TAREA 7

Fecha de entrega: viernes 4 de octubre de 2013

1. Genéricamente, el régimen atractivo del potencial de interacción dipolar entre moléculas es de largo alcance y decae como r^{-6} . Un modelo que considera un potencial intermolecular acotado espacialmente es el llamado de “coraza gaussiana”, introducido por Stillinger a mediados de los 70 [1]. El potencial está dado por

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon \exp \left\{ - (r - \sigma)^2 / \sigma^2 \right\}, & r \geq \sigma \end{cases}$$

donde $r = |\mathbf{r}|$, $\epsilon > 0$ y σ una longitud característica que describe el alcance del potencial.

- a) Calcule el diagrama de dos partículas \tilde{b}_2 y a partir de este el segundo coeficiente de la expansión del virial.
 - b) En esta aproximación calcule las propiedades termodinámicas del sistema y discuta sus resultados explorando los distintos límites físicos de $\beta\epsilon$, σ , etc.
 - c) Compare sus resultados con aquellos que se obtienen en el caso del potencial de Sutherland y discuta las diferencias.
2. La ecuación de estado fenomenológica de Dieterici está dada por

$$P \exp \left\{ \frac{a_D}{k_B T v} \right\} (v - b) = RT,$$

donde $v = N/V$ es el volumen molar y a_D , b constantes positivas que dependen de cada sustancia.

- a) Discuta el significado “físico” de esta ecuación de estado.
 - b) Encuentre los coeficientes del virial $B_2(T)$ y $B_3(T)$ y compare con los correspondientes obtenidos de la ecuación de estado de Berthelot $(P + a_B/v^2T)(v - b) = RT$. Discuta sus resultados.
 - c) Determine el valor crítico de la temperatura, del volumen molar y de la presión en términos de a_D , b y R .
 - d) Determine las curvas, en un diagrama $P-v$, que dan los máximos y mínimos locales de la ecuación de estado.
3. En relación a la expansión en “grupos” de la función de partición configuracional, considere la sección 10.4 del libro de Pathria [2].
 - a) Discuta la obtención de las ecuaciones (5)-(8).
 - b) A partir de la ecuación (14), explique de manera clara los argumentos que llevan a la expresión (22).

Referencias

- [1] F.H. Stillinger, J. Chem. Phys. **65**, 3968 (1976).
- [2] R. K. Pathria y Paul D. Beale *Statistical Mechanics* Third Edition (Elsevier 2011).