

# Física Estadística

## Tercer curso del Grado en Física

J. Largo & J.R. Solana

[largoju at unican.es](mailto:largoju@unican.es)

[solanajr at unican.es](mailto:solanajr@unican.es)

Departamento de Física Aplicada  
Universidad de Cantabria

## Física Estadística

### Largo-Solana

#### Gases Reales

Introducción

Planteamiento

Desarrollo del virial.

Teorema del virial para un gas real

La función de distribución radial

Obtención de las propiedades termodinámicas a partir de la función de distribución radial

## Gases Reales

Introducción

Planteamiento

Desarrollo del virial.

Teorema del virial para un gas real

La función de distribución radial

Obtención de las propiedades termodinámicas a partir de la función de distribución radial

## Características de los gases ideales

- La energía potencial media de interacción es despreciable frente a la energía cinética media.
- La energía total del sistema es la suma de la energía de las moléculas individuales.
- $Q = \frac{1}{N!} Z^N = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N}$
- La longitud de onda térmica es del orden de la longitud de onda de De Broglie media de las partículas.

Las partículas interaccionan entre sí y para aplicar la Física Estadística debemos:

1. Conocer las fuerzas intermoleculares, o el potencial de interacción. **suposición**
2. Plantear la función de partición en el colectivo adecuado. **hipótesis simplificativa (teoría)**
3. Resolver las ecuaciones para obtener las propiedades termodinámicas. **aprox. matemáticas**

En un gas real monoatómico de moléculas neutras no polarizadas, las fuerzas intermoleculares son isótropas y derivan de un potencial de interacción  $u(r)$ .

## Fuerzas intermoleculares

- Se impone una forma funcional al potencial de interacción.
- Generalmente, interacción átomo-átomo y simetría esférica.
- Aditivo por pares.

### Física Estadística

Largo-Solana

### Gases Reales

Introducción

**Planteamiento**

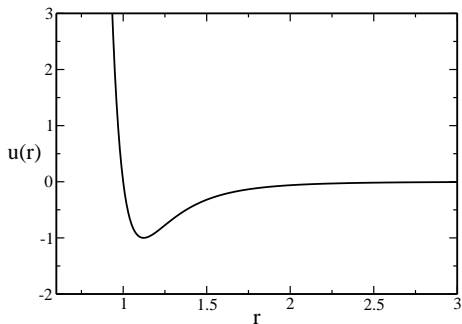
Desarrollo del virial.

Teorema del virial para un gas real

La función de distribución radial

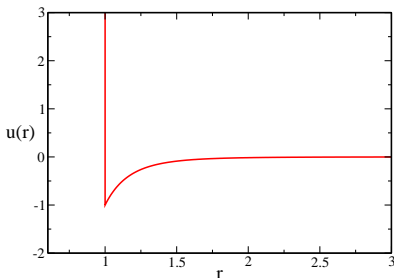
Obtención de las propiedades termodinámicas a partir de la función de distribución radial

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



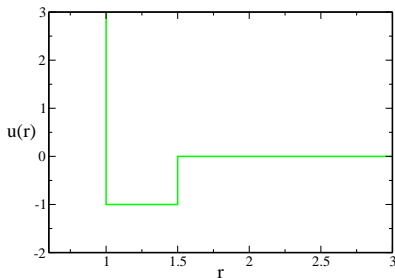
## Potencial de esferas duras con cola atractiva

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\frac{\epsilon}{r^6} & \text{si } r \geq \sigma \end{cases}$$



## Potencial de pozo cuadrado

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } r \geq \sigma \end{cases}$$





## El hamiltoniano de un gas real

(con  $N$  partículas que interaccionan por pares):

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = E_k + \phi$$

- energía cinética  $E_k$
- energía potencial  $\phi$

## La función de partición canónica

Hamiltoniano separable  $\rightarrow Q$  separable

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} d\vec{r} d\vec{p} = Q_k Q_c$$

La contribución cinética a la función de partición

$$Q_k = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta E_k} d^3 \vec{p}_1 \dots d^3 \vec{p}_N$$

y la contribución configuracional o *función de partición configuracional*

$$Q_c = \int \dots \int e^{-\beta \phi} d^3 \vec{r}_1 \dots d^3 \vec{r}_N$$

La parte cinética coincidiría con contribución cinética del gas ideal

$$Q_k = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} = \frac{\Lambda^{-3N}}{N!}$$

La parte configuracional  $Q_c$  en el caso del gas ideal era  $V^N$ , en el caso de gases reales hay que recurrir a aproximaciones y simplificaciones que limitan la validez de los resultados.

### Física Estadística

Largo-Solana

### Gases Reales

Introducción

**Planteamiento**

Desarrollo del virial.

Teorema del virial para un gas real

La función de distribución radial

Obtención de las propiedades termodinámicas a partir de la función de distribución radial

Una de tales aproximaciones consiste en considerar el gas real a bajas densidades, en cuyo caso la función de partición resultante permite obtener la ecuación de estado como serie de potencias de la densidad, lo que se conoce como **desarrollo del virial**.

Aunque las expresiones de los coeficientes del desarrollo son exactas, la viabilidad del cálculo se reduce a los primeros, y por lo tanto limita la validez a bajas densidades.

La función de partición macrocanónica

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q(N) =$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} \int \dots \int e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

llamamos  $z^* = z/\Lambda^3$ .

La ecuación fundamental de colectivo macrocanónico:

$$\frac{pV}{kT} = \ln \Xi$$

$$\frac{pV}{kT} = \ln \Xi = \ln \left[ 1 + z^* \int_V d^3 \vec{r}_1 + z^{*2} \frac{1}{2!} \int_V \int_V e^{-\beta u(r_{12})} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 + \frac{z^{*3}}{3!} \int \int \int_V e^{-\beta [u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23})]} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 d^3 \vec{r}_3 + \dots \right]$$

Introduciendo la *función de Mayer*:

$$f_{ij} = e^{-\beta u(r_{ij})} - 1$$

$$\frac{pV}{kT} = \ln \left[ 1 + z^* \int_V d^3 \vec{r}_1 + \frac{z^{*2}}{2!} \int \int_V (1 + f_{12}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 + \frac{z^{*3}}{3!} \int \int \int_V (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 d^3 \vec{r}_3 + \dots \right] =$$

### En resumen

$$\frac{pV}{kT} = \ln \left[ 1 + z^* J_1 + \frac{z^{*2}}{2!} (J_1^2 + J_2) + \frac{z^{*3}}{3!} (J_1^3 + 3J_1^2 I_2 + 3J_1 I_2^2 + J_3) + \dots \right]$$

$$J_1 = I_1 = \int_V d^3 \vec{r}_1 = V$$

$$J_2 = \int_V \int_V f_{ij} d^3 \vec{r}_i d^3 \vec{r}_j = \int_V d^3 \vec{r} \int_V f_{ij} d^3 \vec{r}_{ij} = V I_2$$

$$J_3 = \int_V \int_V \int_V f_{12} f_{13} f_{23} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 d^3 \vec{r}_3 = \int_V d^3 \vec{r} \int_V \int_V f_{12} f_{13} f_{23} d^3 \vec{r}_{12} d^3 \vec{r}_{13} = V I_3$$

### Física Estadística

Largo-Solana

### Gases Reales

Introducción

Planteamiento

**Desarrollo del virial.**

Teorema del virial para un gas real

La función de distribución radial

Obtención de las propiedades termodinámicas a partir de la función de distribución radial

$$I_2 = \int_V f_{ij} d^3 \vec{r}_{ij}$$

$$I_3 = \int_V \int_V f_{12} f_{13} f_{23} d^3 \vec{r}_{12} d^3 \vec{r}_{13}$$

$$\frac{pV}{kT} = \ln \left[ 1 + z^* V + \frac{z^{*2}}{2!} (V^2 + V I_2) + \frac{z^{*3}}{3!} (V^3 + 3V^2 I_2 + 3V I_2^2 + V I_3) + \dots \right]$$



# Desarrollo del virial.

El gas real en el colectivo macrocanónico.

Física Estadística

Largo-Solana

Gases Reales

Introducción

Planteamiento

**Desarrollo del virial.**

Teorema del virial para un gas real

La función de distribución radial

Obtención de las propiedades termodinámicas a partir de la función de distribución radial

- En un gas ideal  $z = \rho \Lambda^3$ , de modo que  $z^* = \rho$ .
- En un gas real a bajas densidades,  $z^* \ll 1$ .

$$\frac{pV}{kT} = V \left[ z^* + \frac{z^{*2}}{2} I_2 + \frac{z^{*3}}{6} (3I_2^2 + I_3) + \dots \right]$$

Si queremos expresar el desarrollo en términos de la densidad, debemos relacionar  $N$  y  $z^*$

En el colectivo macrocanónico, se relaciona  $N$  y  $z^*$

$$N = kT \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial pV}{\partial z^*} \right)_{T,V} \left( \frac{\partial z^*}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

$\left( \frac{\partial pV}{\partial z^*} \right)_{T,V}$  se obtiene de forma inmediata

$$\left( \frac{\partial z^*}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{\Lambda^3} \left( \frac{\partial z}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{\Lambda^3} \frac{z}{kT} = \frac{z^*}{kT}$$

$$\rho = z^* + z^{*2} I_2 + \frac{z^{*3}}{2} (3I_2^2 + I_3) + \dots$$

1. De esta forma se obtiene la densidad con desarrollo en  $z^*$ .
2. Invirtiendo la serie y sacando los coeficientes correspondientes

$$z^* = a_0 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + \dots$$

3. Sustituyendo en la expresión de  $\frac{pV}{kT} = f(z^*)$  y agrupando ordenes iguales

$$Z = \frac{pV}{NkT} = 1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + \dots$$

## Desarrollo del virial del factor de compresibilidad $Z$

$$Z = \frac{pV}{NkT} = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + \dots$$

$$B_2(T) = -\frac{1}{2} \int_V f_{ij} d^3\vec{r}_{ij}$$

$$B_3(T) = -\frac{1}{3} \int_V \int_V f_{12} f_{13} f_{23} d^3\vec{r}_{12} d^3\vec{r}_{13}$$

$$f(r) = \exp(-\beta u(r)) - 1$$

La utilidad del desarrollo se limita a los primeros términos.

Se puede obtener la ecuación de estado de un gas real a partir del teorema del virial (evitamos obtener la función de partición).

$$\left\langle \sum_{i=1}^f q_i \dot{p}_i \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i \right\rangle = -f kT$$

$$f = 3N$$

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij} + \vec{F}_{ip}$$

$\vec{F}_{ij} = -u'(r_{ij}) \vec{v}_{ij}$  y  $\vec{F}_{ip}$  interacción con las paredes.

Luego el teorema del virial

$$\frac{3}{2}NkT = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ip} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \vec{r}_i \cdot \vec{v}_{ij} u'(r_{ij}) \right\rangle$$

Para un gas ideal  $u(r_{ij}) = 0$ , de modo que  $u'(r_{ij}) = 0$ , y la interacción con las paredes es la presión del gas ideal:

$$\frac{3}{2}NkT = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ip} \right\rangle = \frac{3}{2}pV$$

de manera que el término  $-\frac{1}{2} \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ip} \right\rangle$  representa la contribución cinética a la energía total.

Por tanto, sustituyendo podemos poner:

$$\frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}pV + \frac{1}{2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \vec{r}_i \cdot \vec{v}_{ij} u'(r_{ij}) \right\rangle$$

$$\begin{aligned} \vec{r}_i u'(r_{ij}) \vec{v}_{ij} + \vec{r}_j u'(r_{ji}) \vec{v}_{ji} &= (\vec{r}_i - \vec{r}_j) u'(r_{ij}) \vec{v}_{ij} = \\ &= r_{ij} u'(r_{ij}) \end{aligned}$$

$$pV = NkT - \frac{1}{6} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} r_{ij} u'(r_{ij}) \right\rangle$$

Si conocemos el potencial de interacción, obtenemos la ecuación de estado. **Para realizar el promedio se utiliza la función de distribución radial.**

De la densidad de probabilidad de la distribución canónica

$$\rho(q_1, \dots, p_f) = \frac{1}{h^f N! Q} \int \dots \int e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} dq_1 \dots dp_f$$

si integramos con respecto a los momentos obtenemos la densidad de probabilidad de que las partículas se encuentren en una posición determinada. Cambiando la notación para no confundir con la densidad de N partículas

$$f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{e^{-\beta \sum u(r_{ij})}}{\int \dots \int e^{-\beta \sum u(r_{ij})} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N}$$



## Física Estadística

Largo-Solana

### Gases Reales

Introducción

Planteamiento

Desarrollo del virial.

Teorema del virial para un gas real

La función de distribución radial

Obtención de las propiedades termodinámicas a partir de la función de distribución radial

Es específicamente la probabilidad de que la partícula 1 se encuentre en una posición  $\vec{r}_1$  independientemente de la posición del resto.

$$f(\vec{r}_1) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta \sum u(r_{ij})} d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta \sum u(r_{ij})} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N}$$

La densidad local de partículas en un entorno de  $\vec{r}_1$

o **densidad de distribución de partículas individuales.**

$$\rho(\vec{r}_1) = N f(\vec{r}_1) = \rho$$

## La densidad de distribución de pares

o la densidad de probabilidad de que una partícula, se encuentre en la posición  $\vec{r}_1$  y otra en  $\vec{r}_2$  (densidad no normalizada)

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1) \int \dots \int e^{-\beta \sum u(r_{ij})} d^3\vec{r}_3 \dots d^3\vec{r}_N}{\int \dots \int e^{-\beta \sum u(r_{ij})} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N}$$

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(2)}(r)$$

En el caso de un gas ideal,  $u(r) = 0$  y:

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)V^{N-2}}{V^N} = \frac{N(N-1)}{V^2} \approx \rho^2$$

## Física Estadística

Largo-Solana

### Gases Reales

Introducción

Planteamiento

Desarrollo del virial.

Teorema del virial para un gas real

La función de distribución radial

Obtención de las propiedades termodinámicas a partir de la función de distribución radial

En el caso de un gas real homogéneo e isótropo, cuyas partículas interactúen mediante un potencial de simetría esférica, la densidad de pares dependerá únicamente de la distancia relativa entre el par de partículas **la función de distribución radial** se define como:

$$g(r) = \frac{\rho^{(2)}(r)}{\rho^2}$$

así el número de partículas que tienen su centro a una distancia comprendida entre  $r$  y  $r + dr$  del centro de una partícula dada es:

$$dN(r, r + dr) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

# La función de distribución radial

## Física Estadística

Largo-Solana

### Gases Reales

Introducción

Planteamiento

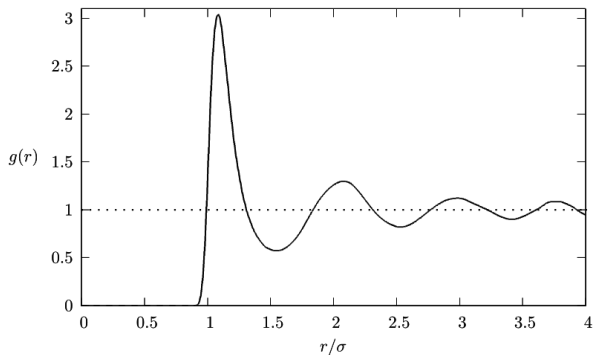
Desarrollo del virial.

Teorema del virial para un gas real

**La función de distribución radial**

Obtención de las propiedades termodinámicas a partir de la función de distribución radial

Para un gas ideal  $\rho^{(2)}(r) = \rho^2$ , de modo que  $g(r) = 1$  a cualquier distancia. Para un gas real, la función de distribución radial presenta un comportamiento oscilatorio con la distancia



El número de partículas que se encuentran a una distancia comprendida entre  $r$  y  $r + dr$

$$dN(r, r + dr) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

Permite realizar el promedio que aparece en el Teorema del virial

$$\left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} r_{ij} u'(r_{ij}) \right\rangle \equiv N \int r u'(r) dN(r, r + dr) =$$

$$= N \int_0^{\infty} r u'(r) \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

## La ecuación de la presión

$$pV = NkT - \frac{2}{3}\pi N\rho \int_0^\infty u'(r)g(r)r^3 dr$$

expresión que se denomina **ecuación de la presión**, constituye otra forma de expresar el teorema del virial y nos permite obtener la ecuación de estado de un gas real si conocemos su correspondiente función de distribución radial. Esto último, sin embargo, no es una tarea sencilla.

## La ecuación de la energía

$$U = \langle E_k \rangle + \langle \phi \rangle = \frac{3}{2} N k T + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(r_{ij})$$

$$\frac{N}{2} \int u(r) dN(r, r + dr) = 2\pi N \rho \int_0^{\infty} u(r) g(r) r^2 dr$$

$$U = \frac{3}{2} N k T + 2\pi N \rho \int_0^{\infty} u(r) g(r) r^2 dr$$

expresión que se conoce como **ecuación de la energía**