

¿SON EQUIVALENTES LAS RUTAS DEL VIRIAL Y DE LA ENERGÍA PARA LA ECUACIÓN DE ESTADO DE ESFERAS DURAS?

Andrés Santos¹

(1) Departamento de Física, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz.

Como es sabido, la ruta de la energía para la ecuación de estado de un fluido de esferas duras (HS) no está bien definida puesto que la energía interna por partícula es simplemente la del gas ideal, siendo independiente de la densidad. Esta ambigüedad, sin embargo, puede evitarse si se considera un potencial de interacción más general (para el que la energía interna sí tenga una contribución potencial) que se reduzca al HS en un límite adecuado. Aquí consideramos dos potenciales de este tipo. El primero es el potencial de “hombro cuadrado” (SS)

$$\varphi_{SS}(r) = \begin{cases} \infty, & 0 < r < \sigma', \\ \epsilon, & \sigma' < r < \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases}$$

que se reduce al HS tomando cualquiera de estos límites: $\epsilon \rightarrow 0$, $\epsilon \rightarrow \infty$ ó $\sigma' \rightarrow \sigma$. El segundo potencial es el de “esferas penetrables” (PS)

$$\varphi_{PS}(r) = \begin{cases} \epsilon, & 0 < r < \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases}$$

que se convierte en HS en el límite $\epsilon \rightarrow \infty$. Nótese que $\varphi_{SS}(r) \rightarrow \varphi_{PS}(r)$ si $\sigma' \rightarrow 0$.

Partiendo de la ecuación de estado de la energía para el modelo SS y tomando cuidadosamente el límite HS en la forma $\sigma' \rightarrow \sigma$, puede demostrarse [1] que se obtiene la ecuación de estado del virial, cualquiera que sea la aproximación (PY, HNC, ...) utilizada para obtener la función de distribución radial $g(r)$. Sin embargo, si se parte de la ecuación de la energía para el modelo PS en las aproximaciones PY y HNC, el cuarto coeficiente del virial resultante en el límite HS difiere del obtenido a partir de la ecuación de estado del virial [2]. En consecuencia, dada una $g(r)$ aproximada para el modelo SS, la ecuación de estado de la energía coincide con la del virial al tomar el límite HS si el camino seguido es $(\epsilon, \sigma', \sigma) \rightarrow (\epsilon, \sigma, \sigma)$, pero no así si el camino seguido es $(\epsilon, \sigma', \sigma) \rightarrow (\epsilon, 0, \sigma) \rightarrow (\infty, 0, \sigma)$.

[1] A. Santos, J. Chem. Phys. **123**, 104102 (2005).

[2] A. Santos and Al. Malijevský, unpublished.