Pressione

Liquidi

March 6, 2013

La definizione termodinamica di pressione e'

$$P = -\frac{\partial A}{\partial V}_T = kT\frac{\partial lnQ}{\partial V}_T \tag{1}$$

Per evidenziare la dipendenza da V, conviene effettuare un cambio di variabili e andare a variabili scalate tramite $\vec{r} = \vec{\xi}L$, dove $L^3 = V$. La funzione di partizione e' in variabili scalate

$$Q_N = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}} \int_0^1 .... \int_0^1 exp\left[-\beta U(\vec{\xi}^N, V)\right] d\vec{\xi}^N \tag{2}$$

Da qui

$$P = kT\frac{1}{Q_N}\frac{\partial Q_N}{\partial V}_T = \frac{NkT}{V} - < \frac{\partial U}{\partial V} > \tag{3}$$

In aggiunta al termine di gas ideale, e' dunque presente un termine che, configurazione per configurazione, individua il costo energetico per una contrazione isotropica del volume. Questo vuol dire che ad ogni configurazione $\vec{r}^N$ puo' essere associata una pressione $\mathcal{P} \equiv \frac{\partial U}{\partial V}$ la cui media termodinamica altro non e' che la pressione meccanica in eccesso al gas ideale. Si trova cosi', per potenziali isotropici a coppia, cioe' per $U = \frac{1}{2}\sum_{ij} v(|r_{ij}|)$

$$\mathcal{P} = -\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{1}{3L^2}\frac{\partial U}{\partial L} = \frac{1}{3L^2}\frac{1}{2}\sum_{ij}\left[\frac{\partial v(|r_{ij}|)}{\partial x_{ij}}\frac{\partial x_{ij}}{\partial L} + \frac{\partial v(|r_{ij}|)}{\partial y_{ij}}\frac{\partial y_{ij}}{\partial L} + \frac{\partial v(|r_{ij}|)}{\partial z_{ij}}\frac{\partial z_{ij}}{\partial L}\right] =$$

$$\frac{1}{3L^2}\sum_{i<j}\vec{F}_{ij}\cdot\vec{\xi}_{ij} = \frac{1}{3L^3}\sum_{i<j}\vec{F}_{ij}\cdot\vec{r}_{ij}$$

da cui

$$P^{ex} = \frac{1}{3V} < \sum_{i<j}\vec{F}_{ij}\cdot\vec{r}_{ij} > \tag{4}$$

Questa espressione viene usata comunemente nel calcolo numerico (MD) per la determinazione della pressione.

Facendo uso della definizione di $g(r)$

$$P^{ex} = -\frac{1}{3V}\frac{N}{2}\int 4\pi r^2 \rho \frac{dv(r)}{dr} r g(r) dr \tag{5}$$

La pressione totale, per potenziali a coppia, e' dunque

$$P = \frac{NkT}{V}\left[1 - \frac{\rho}{6kT}\int r g(r) \frac{dv(r)}{dr} 4\pi r^2 dr\right] \tag{6}$$

0.0.1 Viriale

Una strada alternativa per capire il significato microscopico di pressione e' quella di definire una quantita' chiamata viriale

$$\mathcal{V} \equiv \sum_1^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i$$

La media temporale di questa quantita' e'

$$< \mathcal{V} >_t = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau}\int_0^\tau d\tau \sum_1^N \vec{r}_i(t)\cdot\vec{F}_i(t) = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau d\tau \sum_1^N m\vec{r}_i(t)\cdot\ddot{\vec{r}}_i(t)$$

Integrando per parti

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau d\tau\sum_1^N m\vec{r}_i(t)\cdot\ddot{\vec{r}}_i(t) = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\left[\sum_1^N m\vec{r}_i(t)\cdot\dot{\vec{r}}_i(t)|_0^\tau - \int_0^\tau d\tau\sum_1^N m|\dot{\vec{r}}_i(t)|^2\right]$$

Il primo termine e' nullo perche' posizioni e velocita' sono variabili scorrelate. Dunque

$$< \mathcal{V} >_t = -\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau d\tau\sum_1^N m|\dot{\vec{r}}_i(t)|^2 = -3Nk_BT$$

Ora, considerando che $\vec{F}_i = \vec{F}_i^{int} + \vec{F}_i^{ext}$, e che le forze esterne sono le forze sul contenitore, e supponendo che il contenitore abbia facce in $0, L$ in ogni direzione, possiamo scrivere

$$< \mathcal{V} >_t = -3Nk_BT = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau d\tau\sum_1^N \vec{r}_i(t)\cdot\vec{F}_i^{int}(t) + \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau d\tau\sum_1^N \vec{r}_i(t)\cdot\vec{F}_i^{ext}(t) =$$

ed il secondo intergrale da zero sui tre lati con coordinate 0 e L per $-PL^2$ sui tre lati posti in L,

$$< \mathcal{V} >_t = -3Nk_BT = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_0^\tau d\tau\sum_1^N \vec{r}_i(t)\cdot\vec{F}_i^{int}(t) - 3PV$$

da cui

$$PV = Nk_BT + \frac{1}{3} < \sum_1^N \vec{r}_i(t) \cdot \vec{F}_i^{int}(t) >_t$$

o, passando al potenziale (ricordando il segno meno che lega la forza al potenziale)

$$PV = Nk_BT - \frac{1}{3} < \sum_1^N \vec{r}_i(t) \cdot \vec{\nabla}_i V_N[\vec{r}_i(t)] >_t$$

0.1 Continuita' di $y(r)$

Una funzione che entra spesso nel calcolo teorico nella fisica dei liquidi e' la funzione $y(r) \equiv g(r)exp[+\beta v(r)]$, dove $v(r)$ e' il pontenziale di interazione di coppia. Questa funzione ha il dono di essere sempre continua, anche in potenziali discontinui. Per esempio, in presenza di una discontinuita' del potenziale —per esempio se $v(r) = \Theta(r - \sigma)$ — la funzione $y(r)$ non mostra alcuna discontinuita' in $r = \sigma$. Infatti, prendendo i due punti nello spazio $r = \sigma^-$ e $r = \sigma^+$, possiamo aspettare che la probabilita' di trovare la particella alla destra e alla sinistra di $r = \sigma$ sia legata al solo fattore di Boltzman. Da qui

$$\frac{g(\sigma^+)}{g(\sigma^-)} = \frac{e^{-\beta v(\sigma^+)}}{e^{-\beta v(\sigma^-)}} \tag{7}$$

da cui

$$g(\sigma^+)e^{+\beta v(\sigma^+)} = g(\sigma^-)e^{+\beta v(\sigma^-)} = y(\sigma) \tag{8}$$

La funzione $y(r)$ e' continua anche nel caso di HS, che possono essere viste come limite del potenziale $v(r) = u_0[1 - \Theta(r - \sigma)]$ per u_0 che va ad infinito.

0.2 P in HS e SW

La continuita' della funzione $y(r)$ consente di trovare una espressione per P valida per il modello HS. Infatti, ricordando che

$$\frac{de^{-\beta v(r)}}{dr} = -\beta \frac{dv(r)}{dr} e^{-\beta v(r)} \tag{9}$$

possiamo scrivere

$$\frac{dv(r)}{dr} = -kTe^{+\beta v(r)} \frac{de^{-\beta v(r)}}{dr} \tag{10}$$

che sostituita nella Eq. 5 da

$$P^{ex} = \frac{kT}{3V}\frac{N}{2} \int 4\pi r^2 \rho e^{+\beta v(r)} \frac{de^{-\beta v(r)}}{dr} r g(r) dr = \frac{kT}{3V}\frac{N}{2} \int 4\pi r^2 \rho \frac{de^{-\beta v(r)}}{dr} y(r) r dr \tag{11}$$

Poiche' nel caso delle sfere dure $e^{-\beta v(r)}$ e' zero per $r < \sigma$ e uno per $r > \sigma$ ed e' dunque equivalente ad una funzione gradino, si ha $\frac{de^{-\beta v(r)}}{dr} = \delta(r-\sigma)$ che sostituito nella equazione precedente da

$$P^{ex} = \frac{kT}{3V}\frac{N}{2}4\pi\rho y(\sigma)\sigma^3 \tag{12}$$

o, sfruttando la continuita' di $y(r)$ in $r = \sigma$ e, se del case, la relazione $\eta = \frac{\pi}{6}\sigma^3\rho$,

$$\frac{\beta P^{ex}}{\rho} = \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3 g(\sigma^+) = 4\eta g(\sigma^+) \tag{13}$$

Nel caso in cui η sia piccola, allora $g(\sigma^+) \approx 1$ e ritroviamo $\frac{\beta P}{\rho} \approx 1 + 4\eta$, che offre una forma approssimata per l'equazione di stato delle sfere dure (di fatto quella usata da vdW), corretta al primo contributo nello sviluppo del viriale.

Nel caso il potenziale sia una buca, cioe' sia uguale a $-u_0$ per $r < \sigma$ e zero per $r > \sigma$. In questo caso la funzione $e^{-\beta v(r)}$ puo' essere scritta come $1 + (1 - \Theta(\sigma))(e^{\beta u_0} - 1)$ o differenziando $\frac{de^{-\beta v(r)}}{dr} = (1 - e^{\beta u_0})\delta(r - \sigma)$. Sostituendo questa espressione nella Eq. 11 troviamo

$$P^{ex} = \frac{kT}{3V}\frac{N}{2}\int 4\pi r^2\rho e^{+\beta v(r)}(1 - e^{\beta u_0})\delta(r - \sigma)rg(r)dr = \frac{kT}{3V}\frac{N}{2}4\pi\sigma^3\rho y(\sigma)(1 - e^{\beta u_0}) \tag{14}$$

o equivalentemente, facendo uso del fatto che $y(\sigma) = g(\sigma^+) = g(\sigma^-)e^{-\beta u_0}$

$$\frac{\beta P^{ex}}{\rho} = \frac{2\pi}{3}\rho\sigma^3 y(\sigma)(1 - e^{\beta u_0}) = \frac{2\pi}{3}\rho\sigma^3 g(\sigma^+)(1 - e^{\beta u_0}) = \frac{2\pi}{3}\rho\sigma^3 g(\sigma^-)(e^{-\beta u_0} - 1) \tag{15}$$

E' da notare che mentre il contributo di sfere dure alla pressione e' sempre positivo, il contributo di una buca attrattiva e' sempre negativo. Combinando i due risultati ottenuti per il modello HS e il modello di sola buca, si ottiene il risultato per il modello di buca quadrata, definita come sphera dura per $r < \sigma$ e buca attrattiva di profondita' u_0 tra $\sigma < r < \sigma + \Delta$, come

$$\frac{\beta P^{ex}}{\rho} = \frac{2}{3}\pi\rho\left[\sigma^3 g(\sigma^+) - (\sigma + \Delta)^3 g(\sigma + \Delta^-)(1 - e^{-\beta u_0})\right] \tag{16}$$