



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS

**PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE GASES REALES EN
PRESENCIA DE UN CAMPO GRAVITACIONAL
CONSTANTE**

T E S I S

que para obtener el título de

F I S I C O

p r e s e n t a :

MA. CECILIA ATILANO DIAZ

México, D. F., Junio de 1982



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	pag.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I.- Función de partición general.	3
CAPITULO II.- Funciones termodinámicas.	8
CAPITULO III.- Ecuación de Estado. Desarrollo del virial	11
CAPITULO IV.- Ecuación calorífica. Desarrollo del virial.	16
CAPITULO V.- Correcciones a la ecuación calorífica para tres modelos de potencial de interacción.	20
CAPITULO VI.- Capacidad calorífica a volumen --- constante de un gas real en presencia de campo gravitacional.	30
CAPITULO VII.- Conclusiones.	33
· APENDICE A	36
APENDICE B	37
APENDICE C	38
BIBLIOGRAFIA.	39

INTRODUCCION

Hasta finales del siglo pasado, el estudio microscópico de los gases involucraba únicamente el análisis del gas ideal. Hacia 1880, Van der Waals y algunos otros autores empiezan a considerar gases reales, entendiendo por gas real, aquél en donde debido a la proximidad entre las moléculas, la interacción molecular es apreciable, debiendo tomarse en cuenta. Sin embargo no fue hasta hace algunas décadas cuando se inició el estudio del efecto del campo gravitacional sobre los gases.

Para hacer un breve análisis de cómo actúa la fuerza de gravedad, consideremos una colisión elástica entre una molécula y la pared del recipiente que la contiene en ausencia y presencia de campo gravitacional. En el primer caso, después de que la partícula ha chocado la velocidad final tiene la misma magnitud que la velocidad inicial pero sentido contrario. En presencia de campo gravitacional la velocidad final de la molécula es distinta de la velocidad inicial tanto en magnitud como en dirección por lo que la partícula experimenta una aceleración, modificando así la presión del sistema. Así mismo, al cambiar la velocidad, la cantidad de movimiento se modifica repercutiendo en un cambio en la energía total del gas.

De aquí la importancia de estudiar los gases reales en presencia de campo gravitacional y hacer las correcciones debidas en las ecuaciones ya conocidas.

Los primeros trabajos que enfocaron la influencia de la gravedad fueron realizados con gases ideales. En 1979, Lj. Kolar-Anic y B.Milic (2) realizan el primer estudio sobre un gas real en presencia de campo, obteniendo una aproximación de la función de partición del gas, al considerar sólo los primeros sumandos de una serie.

El propósito de este trabajo es encontrar y analizar las ecuaciones que describen la termodinámica de gases reales moderadamente densos sometidos a un campo gravitacional constante, considerando en su totalidad la suma que Kolar-Anic-Milic truncaron en los primeros términos. Para este fin se ha dividido el trabajo de la siguiente forma: En el capítulo I se encuentra la función de partición que caracteriza al gas estudiado. En el capítulo II se obtienen a par--

tir de la función de partición las funciones termodinámicas. En el capítulo III se analiza la ecuación de estado obtenida en desarrollo del virial, en relación con la conocida en ausencia de campo. - Así mismo, en el capítulo IV se estudian las modificaciones a la ecuación calórica debidas al campo gravitacional. En el capítulo V - se detalla el análisis anterior al tratar tres modelos de potencial de interacción. En el capítulo VI se obtiene la capacidad calorífica a volumen constante corregida por la presencia de la gravedad. - Finalmente el capítulo VII muestra las conclusiones obtenidas de este estudio.

CAPITULO I.- FUNCION DE PARTICION GENERAL.

En este capítulo vamos a encontrar la función de partición general que representa a un gas no ideal (interacción molecular no -- despreciable) de N moléculas monoatómicas idénticas de masa m en un recipiente cúbico de volumen $V = D^3$ en presencia de un campo gravitacional constante con aceleración g.

En nuestro gas de N moléculas idénticas podemos escoger la molécula i-ésima, cuya energía está dada por una contribución de energía cinética debido a que se encuentra en movimiento, más la energía potencial correspondiente a la presencia de campo gravitacional y a la interacción con otras moléculas.

De aquí el hamiltoniano de la molécula i-ésima es:

$$h_i = \frac{p_i^2}{2m} + mgz_i + \sum_{j \neq i}^N \Phi(\vec{r}_{i,j}) ,$$

donde z_i es la altura a la que se encuentra la molécula i dentro -- del recipiente , que varía entre $[0, D]$. Se supondrá que al tener -- al gas contenido dentro de un recipiente se está aplicando un potencial tal, que en las paredes tiene un valor ∞ y dentro vale 0. Φ -- es el potencial de interacción entre dos moléculas que se supone -- central.

Considerando las N moléculas, el hamiltoniano del sistema queda expresado como:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N mgz_i + \sum_{i>j=1}^N \Phi(\vec{r}_{i,j}) .$$

Como podemos observar los hamiltonianos dependen del momento y la posición de cada molécula, de aquí que si consideramos la función de partición de una de ellas, la podremos separar en una traslacional y otra de posición, quedando escrita como:

$$Q = Q_{\text{trasl}} Q_{\text{p}} .$$

Por otro lado debemos de considerar que nuestro sistema está -- formado por N moléculas idénticas indistinguibles, por lo que si el número de estados cuánticos moleculares posibles para una molécula es mucho mayor que el número de moléculas en el sistema, se puede -- entonces tomar para la función de partición, la expresión clásica -- (Ver ref. 3).

$$Q(N, V, T) = \frac{Q^N}{N!} = \frac{(Q_{\text{trasl}})^N (z_q)^N}{N!} \quad (1)$$

Esta condición se satisface si consideramos temperaturas del orden de 300° K.

Se puede demostrar (ref. 3) que:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} z_q$$

y
$$z_q = \int \dots \int e^{-mg \sum z_i / kT - \sum \Phi(\vec{r}_{i,j}) / 2kT} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i$$

Podemos introducir la función de Mayer definida como:

$$f(\vec{r}_{i,j}) = \exp \left\{ \frac{-1}{kT} \Phi(\vec{r}_{i,j}) \right\} - 1$$

Dado que:
$$\exp \left\{ \frac{-1}{2kT} \sum \Phi(\vec{r}_{i,j}) \right\} = 1 + \sum f(\vec{r}_{i,j}) + \sum f(\vec{r}_{i,j}) f(\vec{r}_{k,l}) + \dots + \sum f(\vec{r}_{i,j}) f(\vec{r}_{k,l}) \dots f(\vec{r}_{m,n})$$

$$\approx 1 + \sum f(\vec{r}_{i,j})$$
, para $N \gg i \gg j \gg 1$.

Dicha aproximación puede hacerse si se considera que el gas es moderadamente denso, ya que si la densidad fuera muy grande no se podrían despreciar los términos de orden superior.

Sustituyendo en la definición de z_q tenemos:

$$z_q = \int \dots \int \exp \left\{ \frac{-mg}{kT} \sum z_i \right\} \left\{ 1 + \sum f(\vec{r}_{i,j}) \right\} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i$$

$$z_q = \int \dots \int \exp \left\{ \frac{-mg}{kT} \sum z_i \right\} \left\{ 1 + \frac{N(N-1)}{2} f(\vec{r}_{1,2}) \right\} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i$$

Si notamos que para $N \gg 1$, $\frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}$ y haciendo el producto obtenemos:

$$z_q = \int \dots \int \exp \left\{ \frac{-mg}{kT} \sum z_i \right\} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i + \frac{N^2}{2} \int \dots \int \exp \left\{ \frac{-mg}{kT} \sum_{i=3}^N z_i \right\} \prod_{i=3}^N dx_i dy_i dz_i \int \dots \int \exp \left\{ \frac{-mg}{kT} (z_1 + z_2) \right\} f(\vec{r}_{1,2}) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2$$

En esta expresión aparecen integrales de la forma:

$$\int_0^D \int_0^D \int_0^D e^{-mgz/kT} dx dy dz = D^2 \left\{ \frac{e^{-mgz/kT}}{-mg/kT} \right\}_0^D = D^2 \left(\frac{kT}{mg} \right) (1 - e^{-mgD/kT}) = V \left(\frac{kT}{mgD} \right) (1 - e^{-mgD/kT})$$

por lo que

$$Z_q = V^N \left(\frac{kT}{mgD} \right)^N \left\{ 1 - e^{-mgD/kT} \right\}^N \left\{ 1 + \frac{N^2 \int \dots \int \exp \left\{ \frac{-mg}{kT} (z_1 + z_2) \right\} f(\vec{r}_{1,2}) dx_1 \dots}{2V^2 \left(\frac{kT}{mgD} \right)^2 \left\{ 1 - e^{-mgD/kT} \right\}^2} \right\}$$

A la integral que falta por resolver en Z_q la vamos a llamar K y se puede expresar como:

$$K = \sum_{i=0}^{\infty} K_i \quad \text{con}$$

$$K_i = C_i \int_0^D \dots \int (z_1 + z_2)^i f(\vec{r}_{1,2}) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad ?$$

$$C_i = \frac{(-1)^i}{i!} \left(\frac{mg}{kT} \right)^i .$$

Dado que el potencial entre dos átomos es central la función $f(\vec{r}_{1,2})$ tiene la forma $f((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2)^{1/2}$ y tenemos además $(z_1 + z_2)$, vamos a introducir un cambio de variables.

$$\text{Sean } z^- = (z_1 - z_2) \quad \text{y} \quad z^+ = \frac{1}{2} (z_1 + z_2) .$$

Se puede ver que el Jacobiano de esta transformación es igual a 1.

Los límites de integración van a cambiar quedando de la siguiente manera:

$$\text{para } z^- \quad (0, D) \text{ y } (-D, 0) .$$

$$\text{para } z^+ \quad \left(-\frac{z^-}{2}, -\frac{z^-}{2} + D \right) \equiv (a, b) \quad \text{y} \quad \left(\frac{z^-}{2}, \frac{z^-}{2} + D \right) \equiv (c, d) .$$

Sustituyendo en K_i tenemos:

$$K_i = C_i \int_0^D \int_0^D \int_0^D \int_0^D dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \left\{ \int_0^D f(x_{1,2}, y_{1,2}, z^-) dz^- \int_a^b (2z^+)^i dz^+ + \int_{-D}^0 f(x_{1,2}, y_{1,2}, z^-) dz^- \int_c^d (2z^+)^i dz^+ \right\} .$$

Si consideramos que $\frac{1}{2}(\vec{r})$ es central, la forma del potencial queda graficada de acuerdo a la Fig 1 y de aquí que $f(\vec{r})$ tenga la forma general que se ilustra en la Fig 2, donde se ve que para $\vec{r} \gg \sigma$ $f(\vec{r}) \rightarrow 0$; donde σ tiene un valor del orden de angstroms, como r^2 está dada por $r^2 = (x_{12})^2 + (y_{12})^2 + (z^-)^2$ con z^- macroscópica podemos hacer la suposición que $z^-/2 \ll r$ y despreciar este término en las expresiones anteriores para la evaluación de la integral. El resultado es:

$$K_i = C_i \frac{(2D)^{i+1}}{i+1} \int_0^D \dots \int f(x_{12}, y_{12}, z^-) dx_1 dy_1 dx_2 dy_2 dz^- .$$

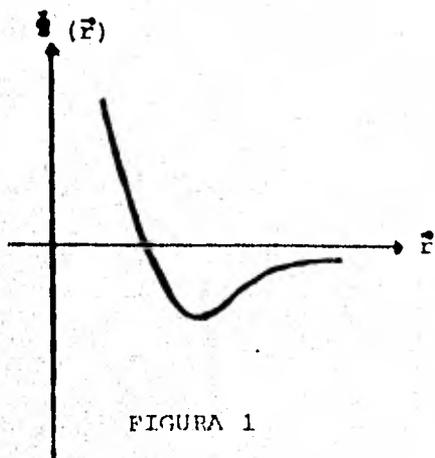


FIGURA 1

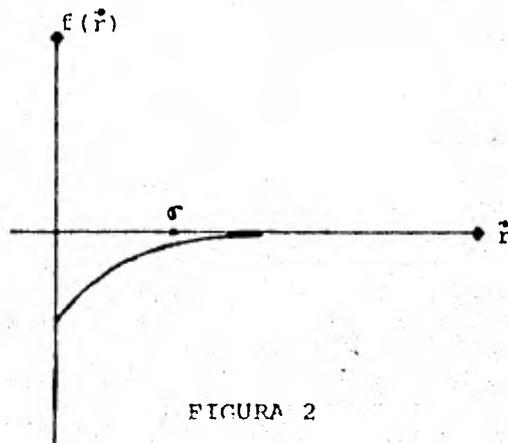


FIGURA 2

Denotando por I la última integral e introduciendo la definición de C_i resulta:

$$K_i = \frac{(-1)^i}{i!} \left(\frac{mgD}{kT} \right)^i \frac{(2D)^{i+1}}{i+1} I .$$

$$K_i = \frac{(-1)^i}{i!} \left(\frac{mgD}{kT} \right)^i \frac{2^{i+1}}{i+1} DI .$$

Si consideramos que para $i=0$, $K_0 = 2DI$, se tiene que:

$$K_i = (-1)^i \left(\frac{mgD}{kT} \right)^i \frac{2^i}{(i+1)!} K_0 .$$

Por otro lado la integral $J = \int \dots \int f(\vec{r}_{1,2}) dx_1 \dots dy_2 dz_2 = \beta V$

donde β es una función que supondremos conocida y que queda dada por el potencial de interacción entre las moléculas, estando relacionada, como se demostrará más adelante (Capítulo 3) con el segundo coeficiente del virial en ausencia de campo de acuerdo a la relación

$$B_2(T) = \frac{-\beta}{2}$$

Por lo tanto se ve que $K_0 = J$ y obtenemos:

$$K_i = (-1)^i \left(\frac{mgD}{kT} \right)^i \frac{2^i}{(i+1)!} \beta V ,$$

$$y \quad K = \beta V \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \left(\frac{mgD}{kT} \right)^i \frac{2^i}{(i+1)!} .$$

Analicemos la suma, para ello sea $j = i + 1$

$$\sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j-1} \left(\frac{mgD}{kT} \right)^{j-1} \frac{2^{j-1}}{j!} =$$

$$= \frac{1}{2 \left(\frac{mgD}{kT} \right)} \left\{ 1 - \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{-2mgD}{kT} \right)^j}{j!} \right\}$$

Si en la última suma se usa: $\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(2x)^j}{j} = e^{2x}$,

$$\text{nos queda: } K = \frac{V\beta}{2 \left(\frac{mgD}{kT} \right)} \left\{ 1 - e^{-2mgD/kT} \right\}.$$

Introduciendo estos resultados en la expresión de Z_q obtenemos:

$$Z_q = V^N \left(\frac{kT}{mgD} \right)^N \left\{ 1 - e^{-mgD/kT} \right\}^N \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \left(\frac{1 - e^{-2mgD/kT}}{\frac{kT}{mgD} (1 - e^{-mgD/kT})^2} \right) \right\}.$$

Con lo cual la función de partición queda dada por:

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{N!} \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{3N/2} \left(\frac{kT}{mgD} \right)^N \left\{ 1 - e^{-mgD/kT} \right\}^N \times \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \left(\frac{1 - e^{-2mgD/kT}}{\left(\frac{kT}{mgD} \right) (1 - e^{-mgD/kT})^2} \right) \right\}.$$

Haciendo $x = \frac{mgD}{kT}$ se tiene:

$$Q(N, V, T) = \frac{V^N}{N!} \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{3N/2} \left(\frac{1}{x} \right)^N (1 - e^{-x})^N \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \left(\frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right) \right\}. \quad (2)$$

La ecuación (2) representa una mejor aproximación a la función de partición que la realizada en trabajos anteriores (2) donde sólo se han considerado los primeros términos de la serie en K , por lo que dicha ecuación refleja más la realidad del gas estudiado.

En el siguiente capítulo utilizaremos la ecuación (2) para obtener las funciones termodinámicas del gas.

CAPITULO II.- FUNCIONES TERMODINAMICAS

En el presente capítulo vamos a obtener las funciones termodinámicas del gas real en presencia de un campo gravitacional, cuya función de partición fue encontrada anteriormente.

Dichas funciones termodinámicas se pueden encontrar a partir de $\ln Q$ (Ver Apéndice A)

De acuerdo con la ecuación (2)

$$\ln Q = \ln \frac{V^N}{N!} + \ln \left\{ \frac{2\pi mkT}{h^2} \right\}^{3N/2} + \ln \left(\frac{1}{x} \right)^N + \ln (1 - e^{-x})^N + \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right\} .$$

Para el desarrollo de $\ln N!$ se utiliza la fórmula de aproximación de Stirling:

$$\ln N! \approx N \ln N - N .$$

Se tiene:

$$\ln Q = N \left[1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{1}{x} \right) + \ln (1 - e^{-x}) \right] + \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right\} . \quad (3)$$

Dado que las funciones termodinámicas involucran derivadas -- parciales, calcularemos la derivada parcial de $\ln Q$ con respecto a x , para tenerla como un resultado para los desarrollos siguientes:

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln Q = N \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \ln \left(\frac{1}{x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \ln (1 - e^{-x}) \right\} + \frac{\partial}{\partial x} \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right\} .$$

Es fácil ver que el resultado es:

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln Q = \frac{-N}{x} + \frac{Ne^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \frac{N^2 \beta (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4V(1 - e^{-x})^2 + N^2 \beta x(1 - e^{-2x})} . \quad (4)$$

Con ayuda de las ecuaciones (3) y (4) podemos ahora hacer el cálculo de las funciones termodinámicas.

De la ecuación (1) del Apéndice (A) se tiene para la Energía Libre de Helmholtz A:

$$A = -kT \ln Q .$$

$$A = -kTN \left\{ 1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{1}{x} \right) + \ln (1 - e^{-x}) \right\} - kT \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right\} . \quad (5)$$

La Entropía S del sistema está dada por:

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$S = kN \left\{ 1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{1}{x} \right) + \ln (1 - e^{-x}) \right\} +$$

$$+ k \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right\} + kT \left\{ \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \right. \quad (6)$$

$$\left. + \frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial}{\partial x} \left(N \ln \frac{1}{x} + N \ln (1 - e^{-x}) \right) + \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right) \right\}$$

Derivando y tomando en cuenta que $\beta = \beta(T)$, y que $\frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{x}{T}$

se obtiene:

$$S = kN \left\{ 1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{1}{x} \right) + \ln (1 - e^{-x}) + \frac{5}{2} \right.$$

$$\left. - \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \frac{N \beta' T x (1 - e^{-2x}) - N \beta x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4V (1 - e^{-x})^2 + N^2 \beta x (1 - e^{-2x})} \right\} +$$

$$+ k \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right\} \quad (7)$$

La Energía Interna es:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$E = kT^2 \left\{ \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \frac{\partial x}{\partial T} \frac{\partial}{\partial x} \left[N \ln \left(\frac{1}{x} \right) + N \ln (1 - e^{-x}) \right] \right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial T} \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right\} \right\}$$

Como se ve, este resultado es el mismo que el requerido anteriormente para la Entropía. El resultado es:

$$E = NkT \left\{ \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \frac{N \beta' x T (1 - e^{-2x}) - N \beta x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4V (1 - e^{-x})^2 + N^2 \beta x (1 - e^{-2x})} \right\} \quad (8)$$

El Potencial Químico μ es:

$$\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V, T}$$

$$\mu = -kT \left\{ \frac{\partial}{\partial N} \left[1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{1}{x} \right) + \ln (1 - e^{-x}) \right] \right.$$

$$\left. + \frac{\partial}{\partial N} \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{4V} \frac{x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \right\} \right\}$$

Haciendo las operaciones se encuentra el resultado:

$$\mathcal{A} = -kT \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{1}{x} \right) + \ln (1 - e^{-x}) \right. \\ \left. + \frac{2N\beta x(1 - e^{-2x})}{4V(1 - e^{-x})^2 + N^2\beta x(1 - e^{-2x})} \right\} \quad (9)$$

La presión P es:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$P = kTN \frac{\partial}{\partial V} \left(1 + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{1}{x} \right) + \ln (1 - e^{-x}) \right) \\ + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left\{ 1 + \frac{N^2\beta x(1 - e^{-2x})}{4V(1 - e^{-x})^2} \right\}$$

$$P = kTN \left\{ \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{N} + \frac{\partial x}{\partial V} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \ln \frac{1}{x} + \ln (1 - e^{-x}) \right\} \right. \\ \left. + kT \left\{ \frac{\frac{1}{4V} \frac{\partial x}{\partial V} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{N^2\beta x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-2x})^2} \right) + \frac{N^2\beta x(1 - e^{-2x})}{(1 - e^{-x})^2} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{4V} \right) \right\} \right\}$$

Desarrollando las derivadas parciales y simplificando se obtiene la ecuación para la presión:

$$P = kTN \left\{ \frac{2}{3V} + \frac{1}{3V} \frac{x e^{-x}}{1 - e^{-x}} + \frac{2N\beta}{3V} \frac{(-x + x e^{-2x} - x^2 e^{-x})}{4V(1 - e^{-x})^2 + N^2\beta x(1 - e^{-2x})} \right\} \quad (10)$$

Las ecuaciones (5), (7), (8), (9) y (10) son válidas para el tratamiento clásico de un gas monoatómico moderadamente denso en presencia de un campo gravitacional constante de magnitud arbitraria. En particular, las expresiones obtenidas incluyen resultados ya conocidos para el gas en dos situaciones definidas:

- a) Gas ideal en ausencia de campo (ver Ap. B); en este caso x y $\beta \rightarrow 0$.
- b) Gas real en ausencia de campo (ver Ap. C); en este caso $x \rightarrow 0$.

CAPITULO III.- ECUACION DE ESTADO. DESARROLLO DEL VIRIAL.

En este capítulo analizaremos en detalle, las consecuencias de la ecuación (10) para la presión; para lo cual es conveniente encontrar el desarrollo del virial de la ecuación de estado.

La ecuación de estado es la forma de relacionar tres variables termodinámicas de un sistema, de tal forma que determinando dos de ellas, la tercera queda especificada.

Por ejemplo, el caso del gas ideal, cuya ecuación de estado se representa por:

$$\frac{P}{kT} = \rho$$

Sin embargo si la densidad del gas aumenta, las partículas se encuentran más cercanas en promedio y la interacción molecular empieza a no ser despreciable, dando como consecuencia que la ecuación del gas ideal ya no represente la ecuación de estado del gas. Una forma de expresar las desviaciones que existen entre el gas ideal y el gas real es haciendo un desarrollo en serie de potencias de la forma:

$$\frac{P}{kT} = \rho + B_2(T) \rho^2 + B_3(T) \rho^3 + \dots$$

en donde $B_2(T)$, $B_3(T)$, ..., etc, reciben el nombre de segundo, tercero, etc, coeficientes del virial y dependen solamente de la temperatura y de la interacción interatómica del gas en consideración.

En el presente capítulo vamos a encontrar la expresión en términos de los coeficientes del virial de la ecuación de estado del gas real en presencia de campo gravitacional; lo que nos permite ver las variaciones de éste en relación con el caso del gas real en ausencia de campo.

El resultado obtenido en el capítulo anterior para la ecuación de estado es: (Ver ecuación (10))

$$P = kTN \left\{ \frac{2}{3V} + \frac{1}{3V} \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}} + \frac{2N\beta}{3V} \frac{(-x + xe^{-2x} - x^2e^{-x})}{4V(1 - e^{-x})^2 + N^2\beta x(1 - e^{-2x})} \right\}$$

Reescribiendo este resultado en términos de ρ tenemos:

$$\frac{P}{kT} = \left\{ \frac{2}{3} + \frac{xe^{-x}}{3(1 - e^{-x})} \right\} \rho + \left\{ \frac{2\beta x}{3} \frac{(-1 + e^{-2x} - xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2 + \rho N\beta x(1 - e^{-2x})} \right\} \rho^2$$

En esta expresión el coeficiente de ρ^2 es:

$$\frac{2\beta x}{3} \frac{(-1 + e^{-2x} - xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2 + \rho N\beta x(1 - e^{-2x})} =$$

$$= \frac{\beta x(-1 + e^{-2x} - xe^{-x})}{6(1 - e^{-x})^2} \sum_{N=0}^{\infty} (-1)^N \left(\frac{1}{4} \rho N \beta x \frac{(1 + e^{-x})}{(1 - e^{-x})} \right)^N$$

$$= \frac{\beta x(-1 + e^{-2x} - xe^{-x})}{6(1 - e^{-x})^2} \left\{ 1 - \frac{1}{4} N \beta x \frac{(1 + e^{-x})}{(1 - e^{-x})} \rho + \dots \right\}$$

De aquí que la ecuación de estado del virial quede dada por:

$$\frac{P}{kT} = \left\{ \frac{2}{3} + \frac{xe^{-x}}{3(1 - e^{-x})} \right\} \rho + \left\{ \frac{\beta x(-1 + e^{-2x} - xe^{-x})}{6(1 - e^{-x})^2} \right\} \rho^2 + \dots \quad (11)$$

donde $B_1(T, x) = \frac{2}{3} + \frac{xe^{-x}}{3(1 - e^{-x})}$, (12)

y $B_2(T, x) = \frac{\beta x(-1 + e^{-2x} - xe^{-x})}{6(1 - e^{-x})^2}$. (13)

Para encontrar los coeficientes del virial de la ecuación de estado de un gas real en ausencia de campo, hacemos $x \rightarrow 0$, de donde

$$B_{1s}(T) = \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{2}{3} + \frac{xe^{-x}}{3(1 - e^{-x})} \right\} = \frac{2}{3} + \frac{1}{3} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x e^{-x}}{(1 - e^{-x})}$$

El límite que aparece en esta ecuación se evalúa aplicando la regla de L'Hopital:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{e^{-x} - xe^{-x}}{e^{-x}} = \frac{1}{1} = 1$$

Por lo que $B_{1s}(T) = \frac{2}{3} + \frac{1}{3} = 1$ (14)

Consideremos ahora el segundo coeficiente del virial:

$$B_{2s}(T) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\beta x(-1 + e^{-2x} - xe^{-x})}{6(1 - e^{-x})^2} \rightarrow \frac{0}{0}$$

Aplicando la regla de L'Hopital se obtiene:

$$\lim_{x \rightarrow 0} B_2(T) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\beta(-1 + e^{-2x} - xe^{-x}) + \beta x(-2e^{-2x} - e^{-x} + xe^{-x})}{12(1 - e^{-x})(e^{-x})} \rightarrow \frac{0}{0}$$

$$= \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\beta(-2e^{-2x} - e^{-x} + xe^{-x}) + \beta(-2e^{-2x} - e^{-x} + xe^{-x}) + \beta x(4e^{-2x} + e^{-x} + e^{-x} - xe^{-x})}{12(e^{-x})(e^{-x}) - 12e^{-x}(1 - e^{-x})} = \frac{(-2 - 1)\beta + \beta(-2 - 1)}{12} = \frac{-6\beta}{12}$$

De donde $B_{2s}(T) = \frac{-\beta}{2}$. (15)

Consideremos las funciones $f(x, T)$ y $g(x, T)$ definidas como:

$$f(x, T) = \frac{B_1(T, x)}{B_{1s}(T)} = \frac{2}{3} + \frac{xe^{-x}}{3(1 - e^{-x})}$$
 (16)

$$g(x,T) = \frac{B_2(T,x)}{B_{2s}(T)} = \frac{\beta x(-1 + e^{-2x} - xe^{-x})}{6(1 - e^{-x})^2} = \frac{x(1 - e^{-2x} + xe^{-x})}{3(1 - e^{-x})^2}. \quad (17)$$

Entonces la ecuación (11) se puede escribir como:

$$\frac{P}{kT} = \{ B_{1s}(T) f(x,T) \} P + \{ B_{2s}(T) g(x,T) \} P^2 + \dots$$

De las ecuaciones (16) y (17) se ve que f y g representan las correcciones a los coeficientes del virial de un gas real debido a la presencia del campo gravitacional. De las mismas ecuaciones vemos que solamente dependen de x, esto implica que para dos gases reales con diferente potencial de interacción, el efecto de la gravedad sobre la ecuación de estado es el mismo.

En la Fig. 3 y Fig. 4 se muestran las gráficas de f(x), g(x) como función de x, respectivamente.

De la Fig. 3 vemos que f(x) < 1 para x > 0. De la misma figura podemos concluir que para x > 1.0, el primer coeficiente del virial experimenta una disminución en un factor del 25%; y que x superiores llegan a disminuirlo en un factor del 33%; por lo que si consideramos un gas ideal con x > 5.0 la ecuación de estado quedaría:

$$\frac{P}{kT} = \frac{2}{3} P,$$

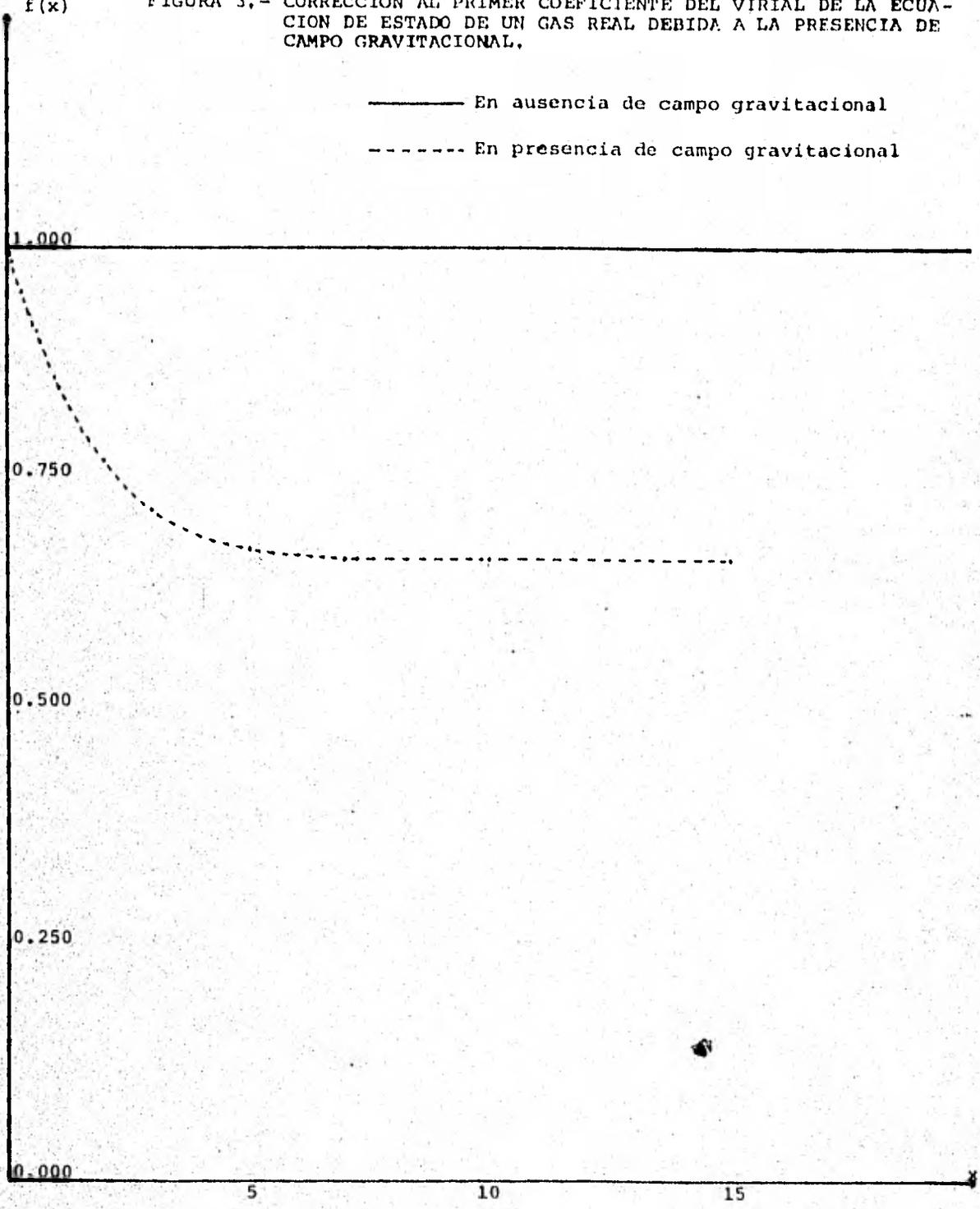
la cual es muy distinta de la conocida en ausencia de campo.

De la Fig. 4 vemos que g(x) > 1 para x > 0. De la misma figura vemos que para el segundo coeficiente del virial, con x > 3 la corrección es del 75%, alcanzando para valores de x > 10.0 una corrección del $\frac{100}{3}\%$.

Se puede predecir que las correcciones f(x) y g(x) del primero y segundo coeficiente del virial de la ecuación de estado por efectos gravitacionales satisfacen una ley de correspondencia de estados; esto es, que para dos gases con diferentes masas, temperaturas y sometidos a distintos campos gravitacionales, las correcciones a cierta x, siempre caen dentro de las curvas mostradas en las Figs. 3 y 4.

Como se ve de dichas figuras para condiciones de laboratorio donde las x son pequeñas las correcciones pueden ser despreciables; sin embargo en situaciones, como por ejemplo, la atmósfera en donde x puede tomar valores grandes, las correcciones son apreciables y deben tomarse en cuenta.

FIGURA 3.- CORRECCION AL PRIMER COEFICIENTE DEL VIRIAL DE LA ECUACION DE ESTADO DE UN GAS REAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE CAMPO GRAVITACIONAL.



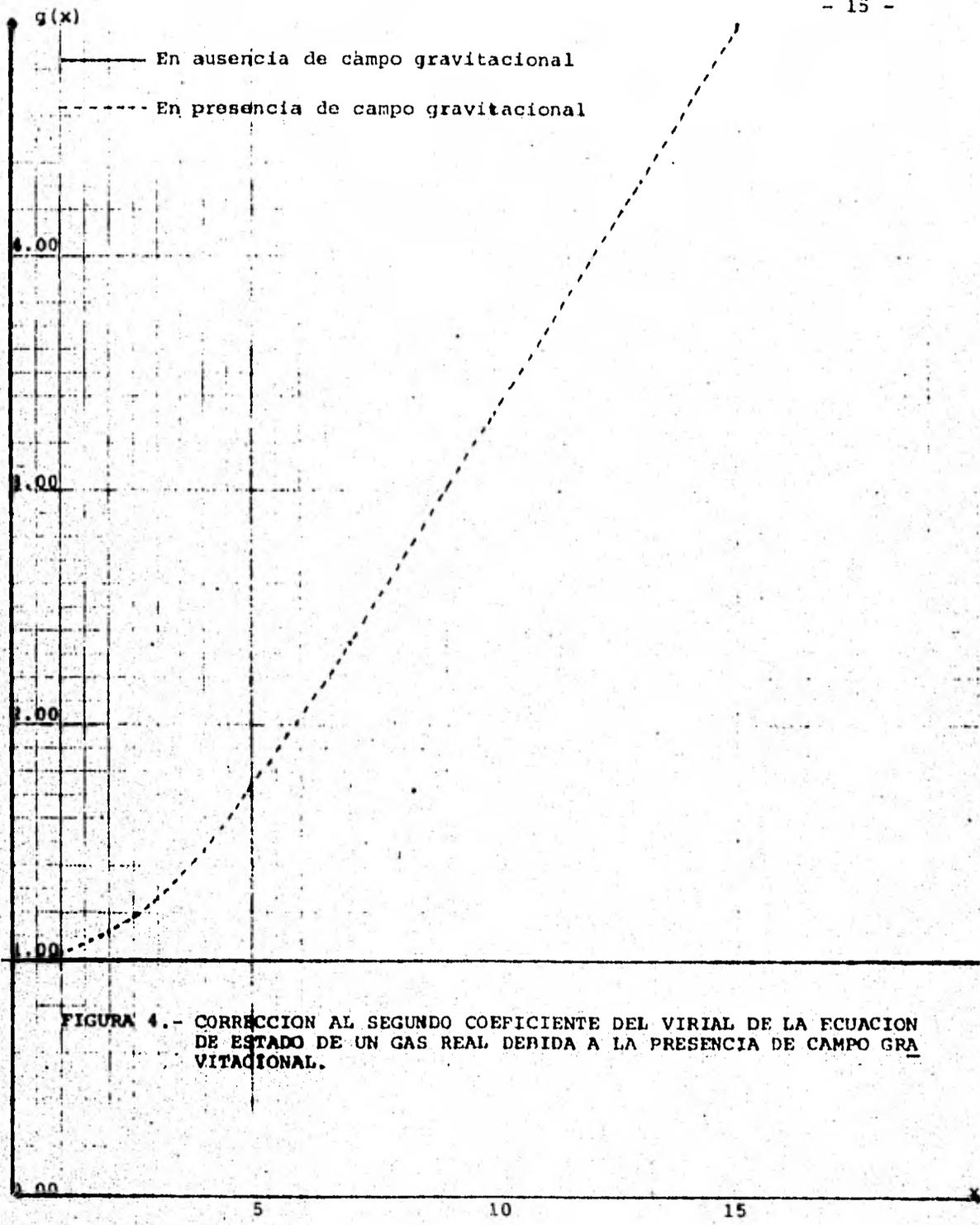


FIGURA 4.- CORRECCION AL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL DE LA ECUACION DE ESTADO DE UN GAS REAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE CAMPO GRAVITACIONAL.

CAPITULO IV.- ECUACION CALORICA. DESARROLLO DEL VIRIAL

Vimos en el capítulo pasado que al aumentar la densidad, las moléculas del gas se encuentran en promedio más cercanas, experimentando una interacción molecular ya no despreciable, lo cual repercute en que la ecuación de estado se ve modificada. De esta misma manera las demás funciones termodinámicas también experimentan un cambio; por ejemplo la energía interna del sistema se va a incrementar en un cierto factor.

A continuación vamos a determinar cómo cambia la energía interna de un gas real en presencia de campo gravitacional, en relación con el mismo gas en ausencia de campo. Para ello vamos a considerar el desarrollo del virial de la ecuación calorica encontrada en el Capítulo II.

Según la ecuación (8)

$$E = NkT \left\{ \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}} + \frac{N\beta'xT(1 - e^{-2x}) - N\beta x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4V(1 - e^{-x})^2 + N^2\beta x(1 - e^{-2x})} \right\}$$

o bien:

$$\frac{E}{NkT} = \left\{ \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}} \right\} + \left\{ \frac{\beta'xT(1 - e^{-2x}) - \beta x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2 + \rho N\beta x(1 - e^{-2x})} \right\} \rho \quad (18)$$

Consideremos el coeficiente en ρ :

$$\begin{aligned} & \frac{\beta'xT(1 - e^{-2x}) - \beta x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2 + \rho N\beta x(1 - e^{-2x})} = \\ & = \frac{1}{4(1 - e^{-x})^2} \left\{ \frac{\beta'xT(1 - e^{-2x}) - \beta x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{1 + \frac{\rho N\beta x(1 + e^{-x})}{4(1 - e^{-x})}} \right\} = \\ & = \frac{\beta'xT(1 - e^{-2x}) - \beta x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2} \sum_{N=0}^{\infty} (-1)^N \left(\frac{1}{4} \frac{\rho N\beta x(1 + e^{-x})}{(1 - e^{-x})} \right)^N \\ & = \frac{\beta'xT(1 - e^{-2x}) - \beta x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2} \left\{ 1 - \frac{1}{4} \frac{\rho N\beta x(1 + e^{-x})}{(1 - e^{-x})} + \dots \right\} \end{aligned}$$

De donde el coeficiente en ρ en la ecuación (18) es:

$$\frac{\beta'xT(1 - e^{-2x}) - \beta x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2}$$

Sustituyendo en la ecuación (18) se encuentra la ecuación calorica del virial, hasta términos lineales en ρ

$$\frac{E}{NkT} = \left\{ \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}} \right\} + \left\{ \frac{\beta'xT(1 - e^{-2x}) - \beta x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2} \right\} \rho + \dots$$

$$\frac{E}{NkT} = C_1(x, T) + C_2(x, T) \quad (19)$$

Aquí $C_1(x, T)$ y $C_2(x, T)$ son los dos primeros coeficientes del virial respectivamente de la ecuación calórica; tenemos:

$$C_1(x, T) = \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}} \quad (20)$$

$$C_2(x, T) = \frac{\beta' x T (1 - e^{-2x}) - \beta x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2} \quad (21)$$

Para obtener los coeficientes del virial de la ecuación calórica en ausencia de campo gravitacional, hacemos tender x a cero.

$$C_{1s}(T) = \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}} \right\} = \frac{5}{2} - \lim_{x \rightarrow 0} \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}}$$

y según vimos en el capítulo anterior $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}} = 1$

$$\text{de aquí que: } C_{1s}(T) = \frac{3}{2} \quad (22)$$

El límite de $C_2(T)$ en ausencia de campo, $C_{2s}(T)$ es:

$$C_{2s}(T) = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\beta' x T (1 - e^{-2x}) - \beta x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2} = \frac{0}{0}$$

Aplicamos, por lo tanto la regla de L'Hopital

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\beta' T (1 - e^{-2x}) + \beta' x T (2e^{-2x}) - \beta (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x}) - \beta x (2e^{-2x} - 2e^{-x})}{8(1 - e^{-x})(e^{-x})} \\ \rightarrow \frac{0}{0} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\beta' T (2e^{-2x}) + \beta' T (2e^{-2x}) + \beta' x T (-4e^{-2x}) - \beta (2e^{-2x} - 2e^{-x} + 2xe^{-x})}{8(e^{-x})(e^{-x}) - 8e^{-x}(1 + e^{-x})} \\ = \frac{\beta (2e^{-2x} - 2e^{-x} + 2xe^{-x}) - \beta x (-4e^{-2x} + 2xe^{-x} + 2e^{-x} - 2xe^{-x})}{8(e^{-x})(e^{-x}) - 8e^{-x}(1 - e^{-x})} \\ = \frac{\beta' T (2) + \beta' T (2) - \beta (0) - \beta (0)}{8} = \frac{4\beta' T}{8} = \frac{\beta' T}{2} \end{aligned}$$

$$\text{Con lo que: } C_{2s}(T) = \frac{\beta' T}{2} \quad (23)$$

Si consideramos dos funciones $h(x, T)$ y $j(x, T)$ definidas como:

$$h(x, T) = \frac{C_1(x, T)}{C_{1s}(T)} = \frac{\frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{1 - e^{-x}}}{\frac{3}{2}} = \frac{5}{3} - \frac{2xe^{-x}}{3(1 - e^{-x})}$$

$$j(x, T) = \frac{C_2(x, T)}{C_{2s}(T)} = \frac{\beta' x T (1 - e^{-2x}) - \beta x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{\frac{\beta' T}{2}}$$

$$j(x,T) = \frac{\beta' x T (1 - e^{-2x}) - \beta x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{2 \beta' T (1 - e^{-x})^2} . \quad (24)$$

de donde la ecuación (19) se puede escribir como:

$$\frac{E}{NkT} = C_{1s}(T)h(x,T) + \{ C_{2s}(T)j(x,T) \} \rho + \dots \quad (25)$$

Como en la sección anterior $h(x,T)$ y $j(x,T)$ son las correcciones a los coeficientes del virial debido a la presencia del campo gravitacional. Dado que $j(x,T)$ depende de β y β' (factores relacionados con la temperatura y el potencial de interacción) vamos a determinar este valor para tres modelos en el siguiente capítulo.

Al igual que las correcciones para la ecuación de estado, $h(x)$ satisface una ley de correspondencia de estados, sin embargo $j(x,T)$ debido a que depende del potencial ya no cumple dicha ley.

En la Fig. 5 se presenta una gráfica de $h(x)$. De esta se ve que $h(x) > 1$ para $x > 0$. Vemos también que la corrección debida al campo gravitacional en la energía interna para el primer coeficiente del virial es un aumento del 25% para $x > 1$, alcanzando un incremento del 66% para $x > 5$.

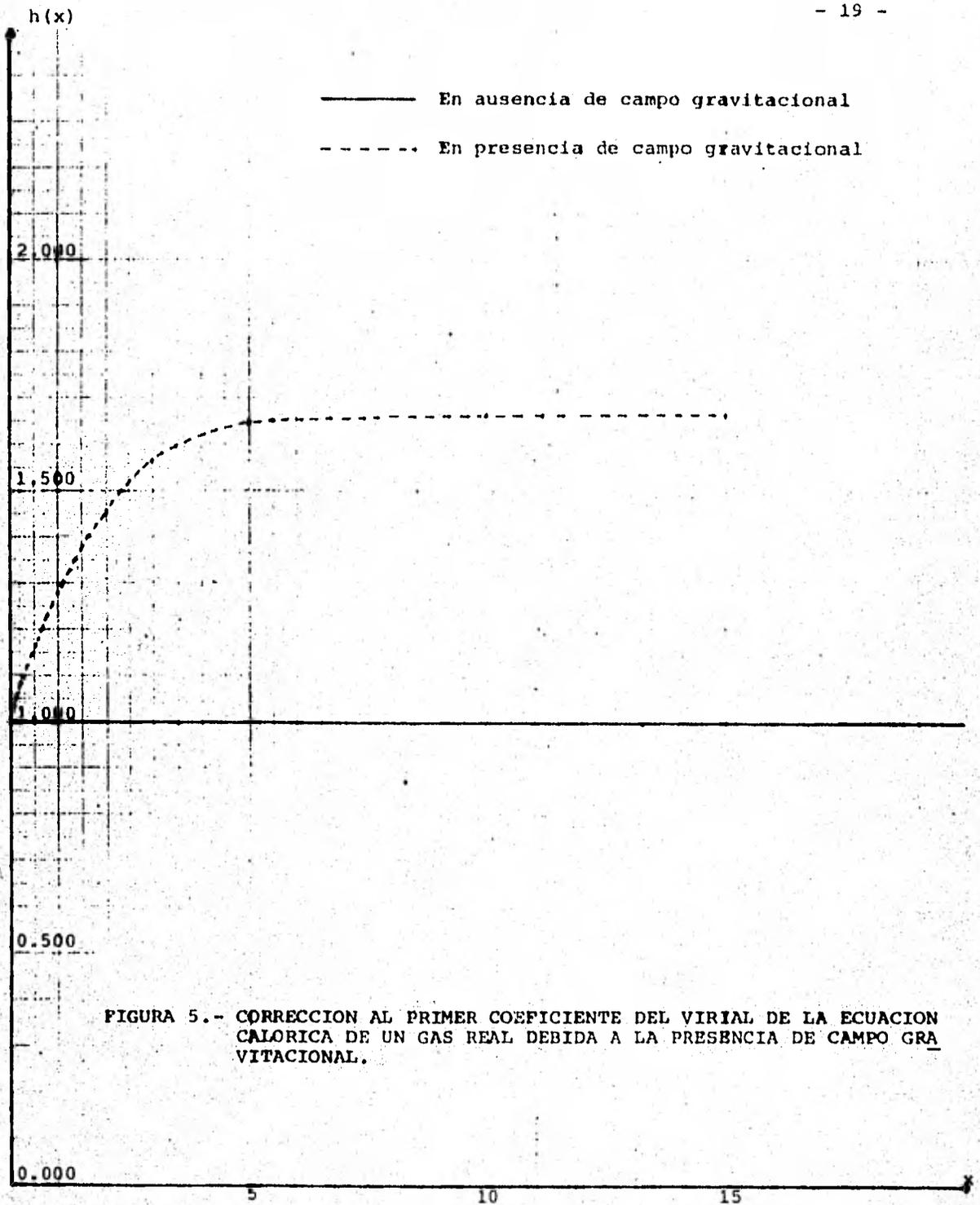


FIGURA 5.- CORRECCION AL PRIMER COEFICIENTE DEL VIRIAL DE LA ECUACION CALORICA DE UN GAS REAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE CAMPO GRAVITACIONAL.

CAPITULO V.- CORRECCIONES A LA ECUACION CALORICA PARA TRES MODELOS DE POTENCIAL DE INTERACCION.

Como se vio en el capítulo anterior la ecuación calórica de un gas real sufre correcciones $h(x)$ y $j(x, T, \beta)$ debidas a la presencia del campo gravitacional. Mientras que la función h , sólo es función de x , la corrección $j(x, T, \beta)$ depende también de la temperatura y de los factores β y β' , de donde, para distintos potenciales de interacción, $j(x, T, \beta)$ tiene distintos valores.

En este capítulo se estudiará la forma de $j(x, T, \beta)$ para los siguientes modelos de potencial: a) Potencial de Esferas Rígidas, - b) Pozo Cuadrado de Potencial y c) Potencial de Lennard-Jones.

a) Potencial de Esferas Rígidas: Este modelo de potencial es - el más simple; si bien no refleja totalmente la realidad ya que no contiene la parte atractiva, sí simula la parte repulsiva de un potencial real.

Este potencial está dado por:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases}$$

de donde el correspondiente segundo coeficiente del virial sin campo es:

$$B_{2s}(T) = \frac{-1}{2V} \iint (e^{-\Phi(1,2)/kT} - 1) dr_1 dr_2 = \frac{-1}{2} \int_0^\sigma -4\pi r^2 dr = \frac{2}{3} \pi \sigma^3.$$

De la ecuación (15) $B_{2s}(T) = \frac{-\beta}{2\lambda}$.

de donde $\beta = \frac{-4\pi\sigma^3}{3}$, y $\beta' = 0$

de aquí que de la ecuación (24)

$$j(x, T, \beta) = \frac{\beta' x T (1 - e^{-2x}) - \beta x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{2\beta' T (1 - e^{-x})^2} \rightarrow \infty$$

Este resultado proviene del hecho de que según la ecuación --- (23), para $\beta' = 0$, $C_{2s}(T) = 0$; y dado que el coeficiente en \mathcal{G} debe ser una cantidad finita, entonces necesariamente $j(x, T, \beta) \rightarrow \infty$

De aquí que el tratamiento para este modelo de potencial debe ser un poco diferente.

Consideremos el coeficiente en \mathcal{G} de la ecuación (25)

$$C_{2s}(T) j(x, T, \beta) = \frac{\beta' T}{2} \left\{ \frac{\beta' x T (1 - e^{-2x}) - \beta x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{2\beta' T (1 - e^{-x})^2} \right\}.$$

y como $\beta' = 0$, $C_{2s}(T) j(x, T, \beta) = \frac{-\rho x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2}$,

Sustituyendo el valor de β y definiendo $w(x)$ como:

$$w(x) = C_{2s}(T) j(x, T, \beta) = \frac{n\sigma^3}{3} \frac{x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{(1 - e^{-x})^2} . \quad (26)$$

Si definimos $\alpha = n\sigma^3/3$ podemos encontrar los valores de $w(x)/\alpha$. Dado que α es una propiedad del gas que se estudie, distintas α determinaran distintos valores de $w(x)$. Sin embargo en la tabla I se muestran los valores de $w(x)/\alpha$ los cuales son generales para cualquier gas.

TABLA I

x	w(x)/ α
0.1	0.003
0.3	0.030
0.6	0.119
1.0	0.323
2.0	1.178
3.0	2.322
5.0	4.726
7.0	6.923
10.0	9.992
13.0	12.999
15.0	15.000

De la ecuación (26) se puede ver que para $x > 5.0$, $w(x)$ tiene la forma $w(x) = \alpha x$. De la tabla anterior se concluye que la corrección $w(x)$ no es despreciable para $x > 2.0$, ya que si bien es cierto que al multiplicar por α , siendo ésta del orden de 10^{-30} m^3 , el resultado es muy pequeño, también es cierto que $w(x)$ es el coeficiente de ρ la cual es del orden de 10^{29} , por lo que estas dos cantidades practicamente se anulan y el valor de $w(x)$ resulta de consideración, para el segundo coeficiente del virial de la ecuación calórica de un gas real con potencial de esferas rígidas.

b) Pozo Cuadrado de Potencial: Este modelo de potencial es una extensión del de esferas rígidas, en la cual se considera un término atractivo de potencial; está dado por:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r < \sigma \\ -\epsilon & \text{si } \sigma < r < \sigma\lambda \\ 0 & \text{si } r > \sigma\lambda \end{cases}$$

de donde el correspondiente segundo coeficiente del virial en ausencia de campo

$$\text{es: } B_{2s}(T) = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \left\{ 1 - (\lambda^3 - 1) (e^{-\epsilon/kT} - 1) \right\} = -\frac{\beta}{2}$$

$$\text{de aquí } \beta = \frac{-4 \pi \sigma^3}{3} \left\{ 1 - (\lambda^3 - 1) (e^{-\epsilon/kT} - 1) \right\}$$

$$\text{y } \beta' = \frac{-4 \pi \sigma^3}{3} \left\{ \frac{\epsilon}{kT^2} e^{-\epsilon/kT} (1 - \lambda^3) \right\}$$

por lo que la ecuación (24) queda expresada como:

$$j(x, T, \beta) = \frac{-4 \pi \sigma^3}{3} \left\{ \frac{\epsilon}{kT^2} e^{-\epsilon/kT} (1 - \lambda^3) \right\} xT(1 - e^{-2x}) +$$

$$\frac{2 \left(\frac{-4 \pi \sigma^3}{3} \right) \left\{ \frac{\epsilon}{kT^2} e^{-\epsilon/kT} (1 - \lambda^3) \right\} T(1 - e^{-x})^2}{2 \left(\frac{-4 \pi \sigma^3}{3} \right) \left\{ \frac{\epsilon}{kT^2} e^{-\epsilon/kT} (1 - \lambda^3) \right\} T(1 - e^{-x})^2}$$

$$+ \frac{4 \pi \sigma^3}{3} \left\{ 1 - (\lambda^3 - 1) (e^{-\epsilon/kT} - 1) \right\} x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})$$

$$\frac{2 \left(\frac{-4 \pi \sigma^3}{3} \right) \left\{ \frac{\epsilon}{kT^2} e^{-\epsilon/kT} (1 - \lambda^3) \right\} T(1 - e^{-x})^2}{2 \left(\frac{-4 \pi \sigma^3}{3} \right) \left\{ \frac{\epsilon}{kT^2} e^{-\epsilon/kT} (1 - \lambda^3) \right\} T(1 - e^{-x})^2}$$

$$j(x, T, \beta) = \frac{\frac{\epsilon}{kT} e^{-\epsilon/kT} x(1 - e^{-2x}) + (1 - e^{-\epsilon/kT} + \frac{1}{\lambda^3 - 1}) x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{2 \left\{ \frac{\epsilon}{kT} e^{-\epsilon/kT} (1 - e^{-x})^2 \right\}}$$

Dado que $j(x, T, \beta)$ es función directa también de la temperatura, para cada valor de T vamos a obtener un resultado de $j(x)$.

Para el caso del argón, en donde $\epsilon/k = 93.3^\circ \text{K}$ y $\lambda = 1.7$ (3)

Para $T = 50^\circ \text{K}$

$$j(x) = \frac{0.2887474358 x(1 - e^{-2x}) + 1.100817004 x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{0.5774948716 (1 - e^{-x})^2}$$

De la misma manera se obtienen los valores para $T = 100, 300, 600$ y 1000°K .

En la Fig. 6 se grafican las diversas $j(x)$. De ésta vemos que para el Fozo Cuadrado de Potencial, $j(x) > 1$ para $x > 0$, siendo el incremento en el segundo coeficiente del virial de la ecuación calórica mayor del 100% para $x > 1$ dentro del intervalo de temperatura de 50 a 1000°K .

Para x suficientemente grandes $x > 10$

$$j(x) \approx \frac{x}{2} \left\{ 1 + \frac{kT}{\epsilon} e^{\epsilon/kT} - \frac{kT}{\epsilon} + \frac{kT}{\epsilon} \frac{e^{\epsilon/kT}}{\lambda^3 - 1} \right\}.$$

Para estas x , notamos que $j(x)$ crece linealmente con x .

c) Potencial de Lennard-Jones: Este potencial es uno de los más realistas usados en la actualidad, se encuentra dado por:

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}.$$

Esta expresión es difícil de manejar analíticamente, pero se han determinado valores numéricos (1) para el segundo coeficiente del virial, dado por:

$$B_{2s}^* = \frac{B_{2s}(T)}{2\pi N \sigma^3}, \quad B_{2s}(T) = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 B_{2s}^*(T^*) = B_0 B_{2s}^*(T^*).$$

Donde la temperatura reducida T^* está definida como:

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon}.$$

Dado que $B_{2s}(T) = \frac{-\beta}{2T}$, $\beta = \frac{-4\pi N \sigma^3 B_{2s}^*(T^*)}{3} = -2B_0 B_{2s}^*$,

β' la calculamos a partir de considerarla como las diferencias:

$$\beta' = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\Delta T}.$$

A continuación se presenta en la Tabla I los valores de B_{2s}^* , β y β' para el argón, donde $\epsilon/k = 119.8$ K y $B_0 = 49.8$ cc/mol. (1)

A partir de los valores de la Tabla II ahora procederemos a -- calcular los valores de $j(x)$ para el argón a distintas temperaturas

Sabemos de la ecuación (24) que:

$$j(x) = \frac{\beta' T x (1 - e^{-2x}) - \beta x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{2 \beta' T (1 - e^{-x})^2}.$$

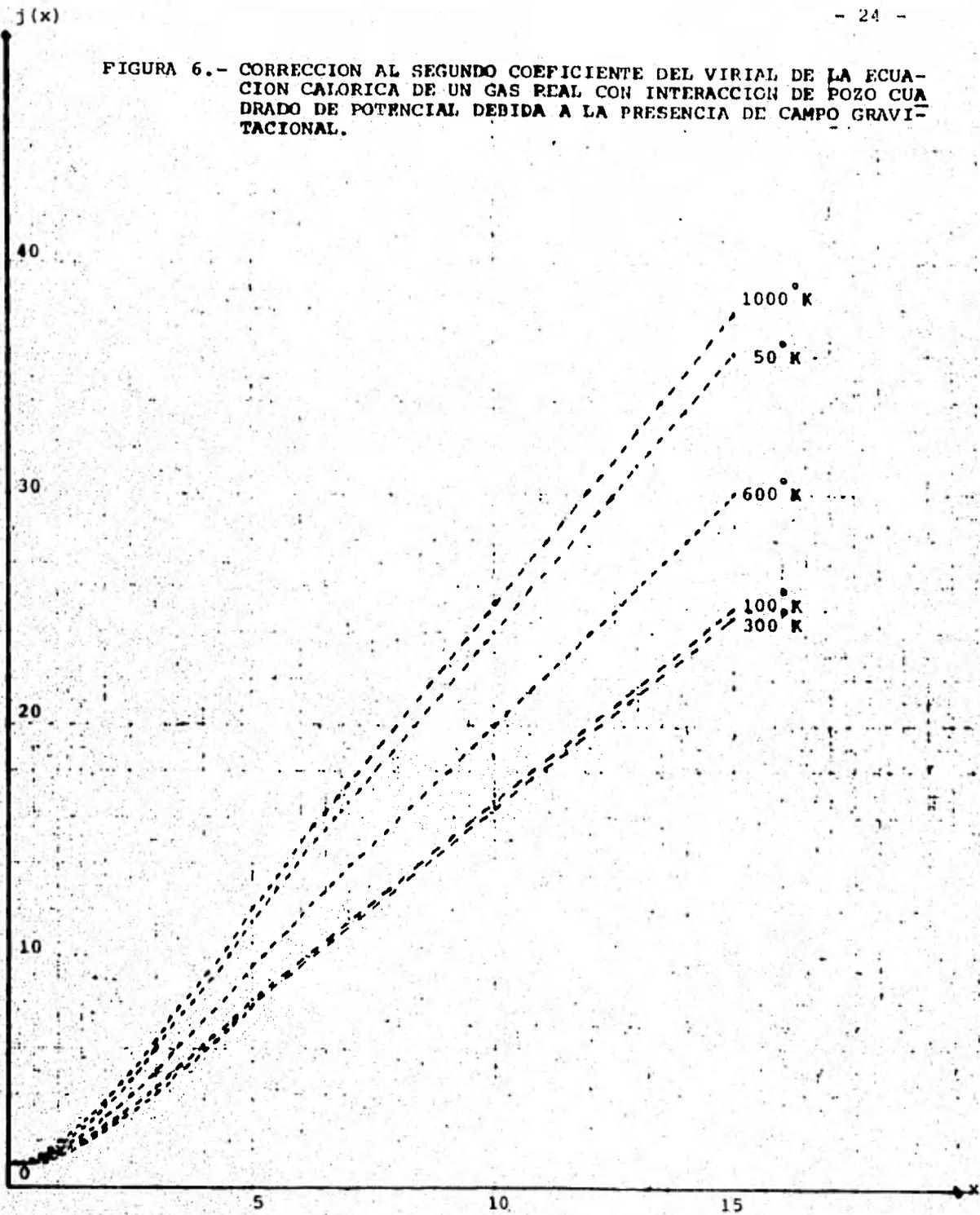
Para $T = 53.91$ K

$$j(x) = \frac{-50.61243005(53.91)x(1 - e^{-2x}) - 1071.19551 x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{2(-50.61243005)(53.91)(1 - e^{-x})^2}$$

$$j(x) = \frac{-2728.516104 x(1 - e^{-2x}) - 1071.19551 x(1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{-5457.032208 (1 - e^{-x})^2}$$

Similarmente para $T = 101.83, 299.50, 599.00, 718.80, 838.60$ y 958.40 K.

FIGURA 6.- CORRECCION AL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL DE LA ECUACION CALORICA DE UN GAS REAL CON INTERACCION DE POZO CUADRADO DE POTENCIAL DEBIDA A LA PRESENCIA DE CAMPO GRAVITACIONAL.



Los resultados de $j(x)$ para distintas temperaturas se encuentran graficados en la Fig. 7. De esta se puede concluir que para el potencial de Lennard-Jones, la corrección $j(x)$ del segundo coeficiente del virial para la ecuación calórica, toma valores desde 1 hasta 13 para x en condiciones atmosféricas dentro del intervalo de temperatura de 50 a 600° K. Se observa que al aumentar la temperatura el valor de $j(x)$ disminuye, ésto es que los efectos gravitacionales que siente un gas real disminuyen al aumentar la temperatura del sistema. Así mismo se observa que para temperaturas cercanas a 720° K, la corrección $j(x)$ vale 1 para $x < 10$, lo que implica que el segundo coeficiente del virial con campo y sin él casi coinciden; físicamente, ésto significa que los efectos gravitacionales han sido contrarrestados por las fuerzas del sistema a esa temperatura crítica para el caso particular del argón.

Para temperaturas mayores que 800 K empieza a tomar valores negativos, ésto es, la energía total del sistema es menor que la que tiene un gas real con potencial de Lennard-Jones en ausencia de campo.

Es importante hacer notar que si bien estos resultados muestran un comportamiento general en cuanto a una temperatura crítica en la cual la corrección $j(x)$ es igual a 1, y a partir de la cual la energía total del sistema es menor que en ausencia de campo, también es cierto que para cada gas el valor de esta temperatura es diferente.

TABLA II

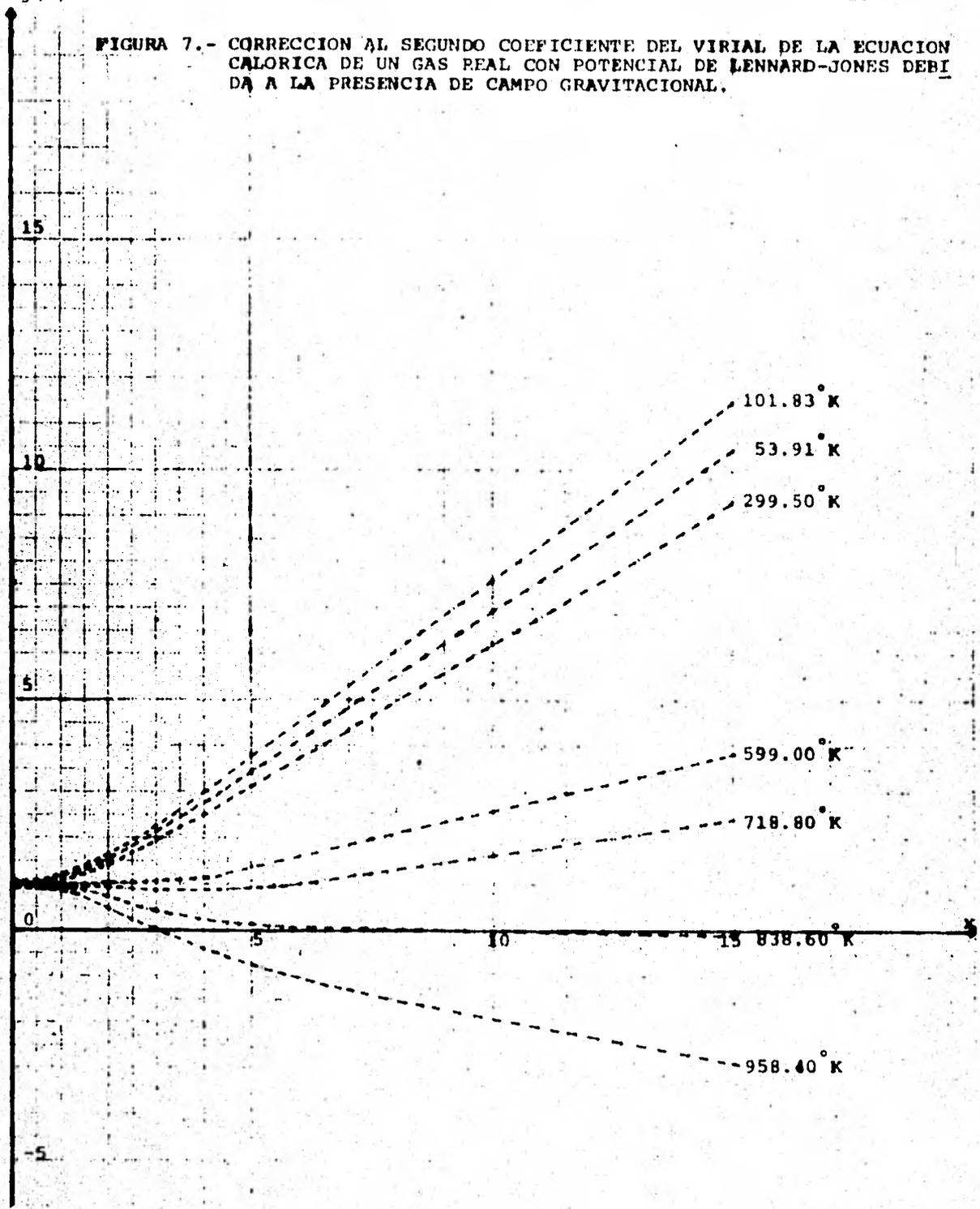
T*	T	B*	β	β'
0.30	35.94	-27.880581	2776.905868	
0.35	41.93	-18.754895	1867.987542	-151.7392865
0.40	47.92	-13.798835	1374.363966	- 82.40794257
0.45	53.91	-10.754975	1071.19551	- 50.61243005
0.50	53.90	- 8.720205	868.532418	- 33.83357129
0.55	65.89	- 7.2740858	724.4989457	- 24.04565481
0.60	71.88	- 6.1979708	617.3178917	- 17.8933312
0.65	77.87	- 5.3681918	534.6719033	- 13.79732694
0.70	83.86	- 4.7100370	469.1196852	- 10.94360903
0.75	89.85	- 4.1759283	415.9224587	- 8.881006093
0.80	95.84	- 3.7342254	371.9288498	- 7.344508998
0.85	101.83	- 3.3631193	334.9666823	- 6.170645659
0.90	107.82	- 3.0471143	303.4925843	- 5.254440401
0.95	113.81	- 2.7749102	276.3810559	- 4.526131619
1.00	119.80	- 2.5380814	252.7929074	- 3.937921285
1.05	125.79	- 2.3302208	232.0899917	- 3.456246361
1.10	131.78	- 2.1463742	213.7788703	- 3.056948481
1.15	137.77	- 1.9826492	197.4718603	- 2.722372287
1.20	143.76	- 1.8359492	182.8605403	- 2.439285476
1.25	149.75	- 1.7037784	169.6963286	- 2.197698114
1.30	155.74	- 1.5841047	157.7768281	- 1.989899917
1.35	161.73	- 1.4752571	146.9356072	- 1.809886628
1.40	167.72	- 1.3758479	137.0344508	- 1.652947646
1.45	173.71	- 1.2847160	127.9577136	- 1.515315058
1.50	179.70	- 1.2008832	119.6079667	- 1.39394773
1.55	185.69	- 1.1235183	111.9024227	- 1.286401336
1.60	191.68	- 1.0519115	104.7703854	- 1.190657312
1.65	197.67	- 0.98545337	98.15115565	- 1.105046703
1.70	203.66	- 0.92361639	91.99219244	- 1.028207548
1.75	209.65	- 0.86594279	86.24790188	- 0.9589800601
1.80	215.64	- 0.81203328	80.87851469	- 0.8963918514
1.85	221.63	- 0.76153734	75.84911906	- 0.8396319917
1.90	227.62	- 0.71414733	71.12907407	- 0.7879874775
1.95	233.61	- 0.66959030	66.69119388	- 0.7408815008
2.00	239.60	- 0.62762535	62.51148486	- 0.6977811386
2.10	251.58	- 0.55063308	54.84305477	- 0.6401026786

T*	T	B*	β	β'
2.20	263.56	- 0.48170997	47.97831301	- 0.5730168414
2.30	275.54	- 0.41967761	41.79988996	- 0.5157281344
2.40	287.52	- 0.36357566	36.21213574	- 0.4664235576
2.50	299.50	- 0.31261340	31.13629464	- 0.4236929132
2.60	311.48	- 0.26613345	26.50689162	- 0.3864276311
2.70	323.46	- 0.22358626	22.2691915	- 0.3537312287
2.80	335.44	- 0.18450720	18.37692509	- 0.3248970292
2.90	347.42	- 0.14850215	14.79081414	- 0.2993414816
3.00	359.40	- 0.11523390	11.47729644	- 0.2765874541
3.10	371.38	- 0.08441245	8.40748002	- 0.2562451102
3.20	383.36	- 0.05578696	5.556381216	- 0.237988214
3.30	395.34	- 0.02913997	2.902341012	- 0.2215392491
3.40	407.32	- 0.00428086	0.426373656	- 0.2066750715
3.50	419.30	0.01895684	- 1.888101264	- 0.1931949015
3.60	431.28	0.04072012	- 4.055723952	- 0.1809367853
3.70	443.26	0.06113882	- 6.089426472	- 0.1697581402
3.80	455.24	0.08032793	- 8.000661828	- 0.1595355055
3.90	467.22	0.09839014	- 9.799657944	- 0.1501666207
4.00	479.20	0.11541691	- 11.49552424	- 0.1415581215
4.10	491.18	0.13149021	- 13.09642492	- 0.1336311085
4.20	503.16	0.14668372	- 14.60969851	- 0.1263166603
4.30	515.14	0.16106381	- 16.04195548	- 0.1195540042
4.40	527.12	0.17469039	- 17.39916284	- 0.113289429
4.50	539.10	0.18761774	- 18.6867269	- 0.1074761319
4.60	551.08	0.19989511	- 19.90955296	- 0.1020722922
4.70	563.06	0.21156728	- 21.07210109	- 0.0970407454
4.80	575.04	0.22267507	- 22.17843697	- 0.0923485709
4.90	587.02	0.23325577	- 23.23227469	- 0.0879664207
5.00	599.00	0.24334351	- 24.2370136	- 0.0838680225
6.00	718.80	0.32290437	- 32.16127525	- 0.0661457566
7.00	838.60	0.37608846	- 37.45841062	- 0.0442164889
8.00	958.40	0.41343396	- 41.17802242	- 0.0310485125
9.00	1078.20	0.44059784	- 43.88354486	- 0.0225836597
10.00	1198.00	0.46087529	- 45.90317888	- 0.0168583808
20.00	2396.00	0.52537420	- 52.32727032	- 0.0053623467
30.00	3594.00	0.52692546	- 52.48177582	- 0.0001289695
40.00	4792.00	0.51857502	- 51.65007199	0.0006942435
50.00	5999.00	0.50836143	- 50.63279843	0.0008491432

T*	T	B*	β	β'
60.00	7188.00	0.49821261	- 49.62197596	0.0008437583
70.00	8386.00	0.48865069	- 48.66960872	0.0007949643
80.00	9584.00	0.47979009	- 47.78709296	0.0007366575
90.00	10782.00	0.47161504	- 46.97285798	0.0006796619
100.00	11980.00	0.46406948	- 46.22132021	0.000627327
200.00	23960.00	0.41143168	- 40.97859533	0.0004376231
300.00	35940.00	0.38012787	- 37.86073585	0.0002602553
400.00	47920.00	0.35835117	- 35.69177653	0.0001810483

$j(x)$

FIGURA 7.- CORRECCION AL SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL DE LA ECUACION CALORICA DE UN GAS REAL CON POTENCIAL DE LENNARD-JONES DEBIDA A LA PRESENCIA DE CAMPO GRAVITACIONAL.



CAPITULO VI.- CAPACIDAD CALORIFICA A VOLUMEN CONSTANTE DE UN GAS -- REAL EN PRESENCIA DE CAMPO GRAVITACIONAL.

Como una aplicación al estudio presentado en los capítulos anteriores, en éste se va a analizar la capacidad calorífica a volumen constante para un gas de esferas rígidas en presencia de un campo gravitacional.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V}$$

De la ecuación (18) sabemos que hasta primer orden en ρ

$$E = NkT \left\{ \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \left(\frac{\rho' x T (1 - e^{-2x}) - \rho x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2} \right) \rho \right\}.$$

Dado que vamos a emplear el modelo de esferas rígidas:

$$\rho = \frac{4}{3} \pi \sigma^3 \quad \text{y} \quad \rho' = 0$$

Por lo tanto E queda expresada como:

$$E = NkT \left\{ \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \left(\frac{4/3 \pi \sigma^3 x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{4(1 - e^{-x})^2} \right) \rho \right\}.$$

$$E = NkT \left\{ \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \frac{\rho \pi \sigma^3 x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{3(1 - e^{-x})^2} \right\}.$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} &= Nk \left\{ \frac{5}{2} - \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \frac{\rho \pi \sigma^3 x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{3(1 - e^{-x})^2} \right\} \\ &+ NkT \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{xe^{-x}}{(1 - e^{-x})} + \frac{\rho \pi \sigma^3 x (1 - e^{-2x} - 2xe^{-x})}{3(1 - e^{-x})^2} \right\}. \end{aligned}$$

Haciendo las operaciones se encuentra que:

$$C_v = Nk \left\{ \frac{5}{2} - \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} + \frac{2 \rho \pi \sigma^3 x^2 (2e^{-x} - 2e^{-2x} - xe^{-x} - xe^{-2x})}{3(1 - e^{-x})^3} \right\} \quad (27)$$

A continuación se consideran los casos extremos:

i) En ausencia de campo gravitacional ($x = 0$)

De la ecuación (27)

$$C_{vs} = \lim_{x \rightarrow 0} C_v = \frac{3}{2} Nk$$

ii) En presencia de un campo muy intenso ($x \rightarrow \infty$)

De la ecuación (27)

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_v = \frac{5}{2} Nk$$

Podemos considerar el cociente C_v/C_{vs} como la desviación experimentada por la capacidad calorífica a volumen constante por efecto del campo gravitacional con respecto al caso de campo nulo.

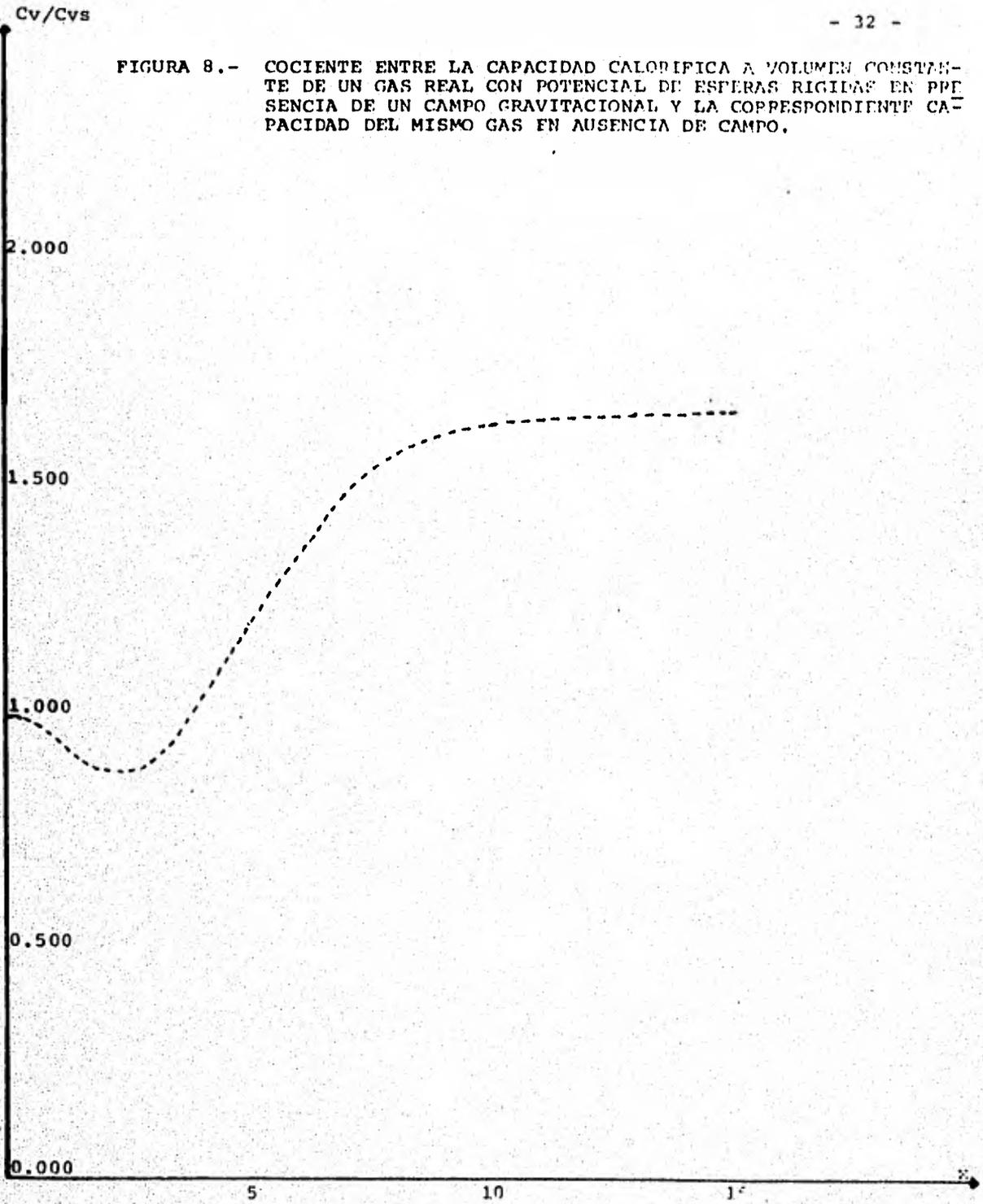
$$\frac{C_v}{C_{vs}} = \frac{\left\{ \frac{5}{2} - \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} + \frac{2 \rho \pi \sigma^3 x^2 (2e^{-x} - 2e^{-2x} - xe^{-x} - xe^{-2x})}{3(1 - e^{-x})^3} \right\}}{\frac{3}{2}} \quad (28)$$

Si pensamos que $4/3 \pi \sigma^3$ representa el número de moléculas contenidas en el volumen ocupado por una esfera de radio σ y esto es del orden de 1 podemos escribir la ecuación (28) como:

$$\frac{C_v}{C_{vs}} = \frac{\frac{5}{2} - \frac{x^2 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} + \frac{x^2 (2e^{-x} - 2e^{-2x} - xe^{-x} - xe^{-2x})}{(1 - e^{-x})^3}}{\frac{3}{2}} \quad (29)$$

En la Fig. 8 se encuentra graficada la función C_v/C_{vs} para distintas x . De ésta vemos que para $x < 5.0$, $C_v/C_{vs} < 1$; lo que implica que la capacidad calorífica a volumen constante en presencia de un campo gravitacional es menor que la correspondiente en ausencia de éste. Para $x > 5$, $C_v/C_{vs} > 1$ tendiendo a saturarse en $5/3$ para $x > 7.0$.

FIGURA 8.- COCIENTE ENTRE LA CAPACIDAD CALORIFICA A VOLUMEN CONSTANTE DE UN GAS REAL CON POTENCIAL DE ESFERAS RIGIDAS EN PRESENCIA DE UN CAMPO GRAVITACIONAL Y LA CORRESPONDIENTE CAPACIDAD DEL MISMO GAS EN AUSENCIA DE CAMPO.



CAPITULO VII.- CONCLUSIONES.

Del presente trabajo se obtienen las conclusiones que en seguida se detallan:

1.- En la ecuación de estado de un gas real en presencia de -- campo gravitacional debe considerarse lo siguiente:

- a) Para el coeficiente en ρ se tiene que para toda x , la corrección $f(x)$ es menor que 1, produciendo un decremento del 25% las x comprendidas entre (1,4). Para $x > 5$ la disminución alcanza un valor del 33% saturándose en este valor.
- b) El coeficiente en ρ^2 tiene una corrección $g(x)$ mayor que 1 para toda x , debiendo tomarse en cuenta para $x > 3$ donde el aumento es del 50%, llegando a tomar valores del orden de $\frac{100}{3} x\%$ para $x > 5.0$

2.- En la ecuación calórica de un gas real en presencia de campo gravitacional se tiene:

- a) Para el primer coeficiente, la corrección $h(x)$ es mayor que 1 para toda x . El aumento que causa es del 50% para x entre (2,5) y para x mayores alcanza un valor de saturación del 66%, mostrando un comportamiento similar al del coeficiente en ρ de la ecuación de estado.
- b) El segundo coeficiente depende del potencial de interacción molecular, por lo que varía de acuerdo a éste.
- c) En el modelo de esferas rígidas, el segundo coeficiente del virial $C_2 = w(x)$ tiene un valor no despreciable para $x > 1$, dependiendo linealmente de x para $x > 5.0$
- d) Para el pozo cuadrado de potencial, la corrección $j(x)$ del segundo coeficiente del virial depende explícitamente de T . Para el caso particular del argón, dentro de un intervalo de temperatura (50, 1000 K) $j(x) > 1$ para $x > 0$, mostrando un incremento superior al 100% para $x > 1$
- e) En el caso del potencial de Lennard-Jones se observa -- que $j(x)$ es función inversa de la temperatura; ésto es, que al aumentar la temperatura la corrección al segundo

coeficiente del virial por efectos gravitacionales disminuye. Para el argón se tiene que dentro del intervalo de temperatura de (50, 600° K), $j(x)$ toma valores desde 1 hasta 13 para x grandes. Para temperaturas cercanas a 720° K la corrección $j(x)$ es aproximadamente 1 para $x \ll 10$ esto es, que el segundo coeficiente del virial con campo y sin él casi coinciden; lo que significa físicamente que los efectos gravitacionales han sido contrarrestados por las fuerzas del sistema. Para temperaturas mayores a 800° K, $j(x) \ll 0$ para $x \gg 4$, por lo que la energía total del gas es menor que la observada por el mismo -- gas en ausencia del campo.

- 3.- Para la capacidad calorífica a volumen constante de un gas con potencial de esferas rígidas en presencia de campo gravitacional se observa que para $x \ll 5$ ésta es menor, hasta en un 12%, que la observada por el mismo gas en ausencia de efectos gravitacionales. Para $x \gg 5$ la capacidad calorífica en presencia de campo empieza a aumentar tendiendo a saturarse en $5/2 Nk$ para $x \gg 7.0$
- 4.- Se encontraron leyes de correspondencia de estados para -- las dos correcciones de los coeficientes del virial (primero y segundo) de la ecuación de estado. Así mismo para la ecuación calórica el primer coeficiente del virial corregido por el campo gravitacional satisface esta misma ley. -- Por el contrario el segundo coeficiente del virial de la -- ecuación calórica y la capacidad calorífica a volumen constante no satisfacen la ley de correspondencia de estados -- por depender explícitamente del potencial de interacción.
- 5.- De los resultados anteriores, se pueden iniciar nuevos trabajos tendientes a analizar las modificaciones de algunos efectos termodinámicos, por ejemplo, el efecto Joule-Kelvin, la eficiencia de un motor con ciclo de Carnot, etc.
- 6.- Finalmente se puede decir que si bien todos estos resultados son despreciables para x pequeñas, por ejemplo condiciones de laboratorios terrestres; no es así en el caso de x grandes, las cuales se pueden alcanzar en condiciones at

mosféricas y planetarias, por ejemplo para Júpiter donde - la gravedad es grande y la temperatura pequeña.

Esto implica modificar, como se presentó en este trabajo, las propiedades termodinámicas de las atmósferas de dichos cuerpos celestes a causa de la gravedad.

Otra consecuencia, sería la corrección a las líneas espectroscópicas emitidas por los gases de planetas y estrellas debida a los efectos gravitacionales.

APENDICE A

ECUACIONES PARA LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS.

ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ $A = -kT \ln Q$ (1)

ENTROPIA $S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$ (2)

ENERGIA $E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$ (3)

POTENCIAL QUIMICO $\mu = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T}$ (4)

PRESION $p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$ (5)

APENDICE B

FUNCIONES TERMODINAMICAS PARA EL GAS IDEAL.

$$A = -NkT \left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} \right\}$$

$$S = Nk \left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} \right\}$$

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

$$\mu = -kT \left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} \right\}$$

$$p = \frac{NkT}{V}$$

$$Cv = \frac{3}{2} Nk$$

APENDICE C

FUNCIONES TERMODINAMICAS PARA EL GAS REAL EN AUSENCIA DE CAMPO GRAVITACIONAL.

$$A = -NkT \left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} \right\} - kT \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{2V} \right\}$$

$$S = kN \left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} + \frac{N\beta T}{2V + N^2 \beta} \right\} + k \ln \left\{ 1 + \frac{N^2 \beta}{2V} \right\}$$

$$E = NkT \left\{ \frac{3}{2} + \frac{N\beta T}{2V + N^2 \beta} \right\}$$

$$\mu = -kT \left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{2N\beta}{2V + N^2 \beta} \right\}$$

$$p = NkT \left\{ \frac{1}{V} - \frac{N\beta}{V(2V + N^2 \beta)} \right\}$$

$$C_v = Nk \left\{ \frac{3}{2} - \frac{1}{6} \beta \right\}$$

BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.O. HIRSCHFELDER, C.B. CURTISS, and R.B. BIRD
Molecular Theory of Gases and Liquids.
Ed. John Wiley, 1964.
- 2.- Lj. KOLAR-ANIC, and B. MILIC
Thermodynamic properties of a non-ideal gas in a homogeneous
gravitational field.
Phys. Rev. A, 98, (325), 1979.
- 3.- MCQUARRIE DONALD
Statistical Mechanics.
Ed. Harper and Row, 1975.
- 4.- W. ZEMANSKY.
Heat and Thermodynamics.
Ed. Mc. Graw Hill, 1968.