Física Teórica 3 − 1er. cuatrimestre de 2012

Primer parcial con las soluciones de los problemas

Problema 1. Un gas está contenido en un recipiente con un pequeño orificio que lo conecta con la atmósfera. La probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula en el recipiente escape a la atmósfera a través del orificio es n/Ω. La probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula ingrese al recipiente es ρ.

(a) Escriba la ecuación maestra para la probabilidad $p_n(t)$ de encontrar n partículas en el recipiente.

(b) Escriba la ecuación diferencial para la función generatriz $F(z,t)$. Verifique que la solución puede escribirse en la forma $F(z,t) = e^{\alpha z} f\big((1-z)e^{-t/\Omega}\big)$, y encuentre α.

(c) Encuentre $F(z,t)$ y $p_n(t)$ si la condición inicial es que en $t = 0$ hay 0 partículas en el recipiente.

(d) Encuentre la probabilidad $(p_{\rm eq})_n$ y el número medio de partículas $n_{\rm eq}$ en el equilibrio.

■ **Solución**. (a) La ecuación maestra es

$$\dot{p}_n = \left[\frac{n+1}{\Omega}\, p_{n+1} + \rho\, p_{n-1}\right] - \left(\frac{n}{\Omega} + \rho\right) p_n.$$

(b) Multiplicando por z^n y sumando para todo n se obtiene la ecuación para $F(z,t)$,

$$\partial_t F = (1-z)\left[\frac{1}{\Omega}\,\partial_z F - \rho\, F\right] = \frac{1}{\Omega}(1-z)\Big[\partial_z F - \Omega\rho\, F\Big].$$

Reemplazando la forma de F sugerida en enunciado se obtiene la condición

$$-\frac{1}{\Omega}\,(1-z)e^{-t/\Omega}e^{\alpha z}f' = \frac{1}{\Omega}\,(1-z)\Big[\alpha F - e^{\alpha z}e^{-t/\Omega}f' - \Omega\rho\, F\Big],$$

donde f' está evaluada en $(1-z)e^{-t/\Omega}$. Luego, la igualdad anterior vale siempre que sea $\alpha = \Omega\rho$. Finalmente,

$$F(z,t) = e^{\Omega\rho\, z} f\Big((1-z)e^{-t/\Omega}\Big).$$

(c) Si a tiempo $t = 0$ hay cero partículas, $F(z,0) = 1$, y entonces

$$e^{\Omega\rho z} f(1-z) = 1,$$

lo que implica

$$f(x) = e^{-\Omega\rho(1-x)}.$$

Entonces,

$$F(z,t) = e^{\Omega\rho z}\,\exp\Big\{-\Omega\rho\left[1-(1-z)e^{-t/\Omega}\right]\Big\} = \exp\Big\{\Omega\rho\left[(z-1)\left(1-e^{-t/\Omega}\right)\right]\Big\}.$$

La probabilidad $p_n(t)$ es el coeficiente que acompaña a z^n en la expansión de F,

$$p_n(t) = \exp\left[-\Omega\rho\left(1-e^{-t/\Omega}\right)\right]\,\frac{1}{n!}\,\left[\Omega\rho\left(1-e^{-t/\Omega}\right)\right]^n.$$

(d) Cuando $t \longrightarrow \infty$, cualquier solución de la forma dada en el enunciado tiende a una función independiente del tiempo,

$$F(z,t) \longrightarrow e^{\Omega\rho z} f(0).$$

Puesto que $F(1,t) = 1$, por conservación de la probabilidad, para cualquier condición inicial debe ser $f(0) = e^{-\Omega\rho}$. Entonces,

$$F(z,t) \longrightarrow e^{\Omega\rho(z-1)} = e^{\Omega\rho z}\, e^{-\Omega\rho}.$$

De aquí uno puede escribir inmediatamente

$$(p_{\mathrm{eq}})_n = e^{-\Omega\rho} \frac{(\Omega\rho)^n}{n!}.$$

El valor medio del número de partículas en el equilibrio se obtiene de la fórmula general

$$\langle n \rangle = \partial_z F(1,t),$$

usando para F su forma asintótica. Así resulta

$$n_{\mathrm{eq}} = \Omega\rho. \tag{1}$$

Este resultado puede justificarse intuitivamente: si el orificio es pequeño, a uno y a otro lado la presión vendrá dada por $p_{\mathrm{int}} = \rho_{\mathrm{int}} kT$ y $p_{\mathrm{atm}} = \rho_{\mathrm{atm}} kT$. El número de partículas que escapa hacia la atmósfera es proporcional a la presión dentro del recipiente, y viceversa. Entonces debe ser

$$\frac{n}{\Omega} \propto \rho_{\mathrm{int}} kT,$$

y análogamente

$$\rho \propto \rho_{\mathrm{atm}} kT,$$

con la misma constante de proporcionalidad. Dividiendo estas dos ecuaciones encontramos

$$\frac{\rho\Omega}{n} = \frac{\rho_{\mathrm{int}}}{\rho_{\mathrm{atm}}}.$$

El resultado (1) implica entonces que en el equilibrio $\rho_{\mathrm{int}} = \rho_{\mathrm{atm}}$, que es lo que uno esperaría.

Problema 2. Un gas monoatómico está contenido en una caja cúbica de volumen $2V$, como muestra la figura. Una mitad de la caja está a potencial cero y la otra a potencial $W = \epsilon$. Se pide encontrar, en función de la temperatura, del volumen y del número total de partículas:

i) El potencial químico. ii) La cantidad de partículas en cada mitad de la caja. iii) La energía total.

■ **Solución**. Esto puede resolverse cómodamente en el canónico o en el gran canónico. En el gran canónico uno considera que cada mitad de la caja es un sistema aparte, en equilibrio con la otra mitad y con un reservorio de partículas, a potencial químico μ y temperatura T. La mitad a potencial cero tiene una función de partición que es la de un gas ideal común y corriente

$$Z_{\mathrm{I}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} Z_1^n = \exp\left[z\,\frac{V}{\lambda^3}\right].$$

Para la otra mitad, el único cambio que hay que hacer al calcular la función de partición es agregar un término $e^{-\beta\epsilon n}$,

$$Z_{\mathrm{II}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} e^{-\beta\epsilon n}\, Z_1^n = \exp\left[z\,\frac{V}{\lambda^3} e^{-\beta\epsilon}\right].$$

El número de partículas en cada mitad es

$$n_{\mathrm{I}} = z\,\frac{V}{\lambda^3}, \qquad n_{\mathrm{II}} = z\,\frac{V}{\lambda^3} e^{-\beta\epsilon}.$$

Si el dato es que en total hay en promedio N partículas, entonces

$$n_{\mathrm{I}} + n_{\mathrm{II}} = z\,\frac{V}{\lambda^3}\left(1 + e^{-\beta\epsilon}\right) = N \qquad \Rightarrow \quad z = \frac{\lambda^3}{V}\,\frac{N}{1 + e^{-\beta\epsilon}}.$$

Con este resultado se obtiene

$$n_{\mathrm{I}} = \frac{N}{1 + e^{-\beta\epsilon}}, \qquad n_{\mathrm{II}} = \frac{N\,e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}.$$

La energía total será $U = U_{\mathrm{I}} + U_{\mathrm{II}}$, donde

$$U_{\mathrm{I}} = -\frac{\log \partial Z_{\mathrm{I}}}{\partial \beta}, \qquad U_{\mathrm{II}} = -\frac{\partial \log Z_{\mathrm{II}}}{\partial \beta}.$$

La energía de la mitad a potencial cero es simplemente $U_{\mathrm{I}} = \frac{3}{2} N_{\mathrm{I}} kT$. La energía de la otra mitad tiene una contribución adicional que viene del potencial ϵ, $U_{\mathrm{II}} = \frac{3}{2} N_{\mathrm{II}} kT + N_{\mathrm{II}}\epsilon$. Entonces

$$U = \tfrac{3}{2} NkT + \frac{\epsilon\,N\,e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}.$$

Problema 3. Un fluido de partículas que interactúan con un potencial repulsivo puede ser modelado como un "gas reticular" del modo siguiente: considere un recipiente dividido en N celdas, cada una de volumen v, comparable al volumen de una partícula. Una celda desocupada o una ocupada por una sola partícula tienen ambas energía cero. Una celda ocupada por 2 partículas tiene energía ϵ, y ninguna celda puede estar ocupada por más de 2 partículas. Usando el ensamble gran canónico encuentre la energía media por celda, la concentración de partículas c (número de partículas dividido por N) y la presión p en términos de la temperatura y del potencial químico. Encuentre expresiones aproximadas para la energía media por celda y para la presión en términos de T y c en los límites en que c es muy pequeña y muy cercana a su máximo valor.

■ **Solución**. La suma sobre estados en el gran canónico puede hacerse sitio por sitio,

$$Z = \prod_{i=1}^{N} \left(\sum_{n_i=0}^{2} z^{n_i}\, e^{-\beta\epsilon(n_i)} \right) = \left(1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}\right)^N ,$$

donde $z = e^{\beta\mu}$. La energía media por celda es la energía media de un sitio cualquiera,

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon z^2 e^{-\beta\epsilon}}{1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}}.$$

La concentración es el número medio de ocupación de un sitio,

$$c = \frac{z + 2z^2 e^{-\beta\epsilon}}{1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}}. \tag{2}$$

La presión se puede calcular a partir de la relación

$$pV = kT \log Z = NkT \log\left(1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}\right).$$

La función de partición también podía calcularse considerando las n celdas simultáneamente y numerando los estados de acuerdo al número de sitios simple y doblemente ocupados,

$$Z = \sum_{n_1=0}^{N} \sum_{n_2=0}^{N-n_1} \binom{N}{n_1} \binom{N-n_1}{n_2} z^{n_1+2n_2} e^{-\beta\epsilon n_2}.$$

El factor combinatorio tiene en cuenta el número de formas en que pueden elegirse, en primer lugar, los n_1 sitios simplemente ocupados entre las N celdas, y luego el número de maneras en que pueden elegirse los n_2 sitios doblemente ocupados entre las $N - n_1$ celdas restantes. Aplicando dos veces la fórmula del binomio de Newton se obtiene,

$$Z = \sum_{n_1=0}^{N} \binom{N}{n_1} z^{n_1} \left(1 + z^2 e^{-\beta\epsilon}\right)^{N-n_1} = \left(1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}\right)^N .$$

La segunda parte del problema requiere que uno elimine z en términos de c y β a través de la Ec. (2). Se trata de una ecuación cuadrática; la solución con $z > 0$ es

$$z = \frac{-(1-c) + \sqrt{(1-c)^2 + 4cx(2-c)}}{2x(2-c)},$$

donde $x = e^{-\beta\epsilon}$. Si $c \ll 1$, se obtiene $z \approx c$. Con el mismo grado de aproximación, la energía media por celda es $\bar{\epsilon} \approx c^2 \epsilon e^{-\beta\epsilon}$, y la presión $pV \approx NkT \log(1 + c) \approx cNkT$. El valor máximo posible de la concentración es 2. Para analizar lo que ocurre cerca de esta concentración conviene definir $c = 2 - \delta$, con $\delta \ll 1$. Entonces hasta orden δ resulta

$$z \approx \frac{1}{x\delta}.$$

Con esto resulta $\bar{\epsilon} \approx \epsilon(1 - \delta)$ y $pV \approx -2NkT \log \delta$.

Preguntas.

1. Sea la ecuación de Boltzmann
$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \int d^3\mathbf{v}_1' d^3\mathbf{v}' d^3\mathbf{v}_1 \ (f' f_1' - f f_1) \ |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma.$$
   (a) ¿Cuál es la condición de equilibrio para f?
   (b) ¿Qué forma tendrá la f de equilibrio?

2. Sea un sistema de dos niveles ϵ_1 y ϵ_2 con $\epsilon_2 > \epsilon_1$. Sean N partículas distinguibles.
   (a) Bosqueje la curva $S(E)$.
   (b) Bosqueje la curva $T(E)$.

3. ¿Cómo es posible que en el caso canónico el peso estadístico está dado por $\exp\left[-\beta H(p,q)\right]$ y sin embargo el valor de E más probable no necesariamente sea $E = 0$.

4. Sea una cadena de Markov discreta. ¿Cuáles son las propiedades de $\mathbf{Q}$?