Física Teórica 3 − 1er. cuatrimestre de 2014
Primer parcial (con las soluciones)

Problema 1. Una caja de volumen V está dividida en dos partes por una pared. Una de las partes tiene volumen V_1 y la otra V_2. La pared tiene un orificio que comunica los dos volúmenes. Dentro de la caja hay N partículas independientes que pueden pasar a través del orificio de un lado al otro de la caja. La probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula **determinada** que está en el volumen 1 pase al volumen 2 es λ_1, y la probabilidad por unidad de tiempo de que estando en el volumen 2 pase al 1 es λ_2. Sea $p_n(t)$ la probabilidad de que haya n partículas en el volumen 1 a tiempo t.

a) Escriba la ecuación maestra para $p_n(t)$.

b) Muestre explícitamente que la probabilidad total se conserva, $d\big[\sum_n p_n(t)\big]/dt = 0$.

c) Escriba la ecuación que satisface la función generatriz $F(t,z)$.

Las soluciones pueden escribirse como

$$F(t,z) = (\alpha + z)^N \; f\left[\frac{1-z}{\alpha+z}\; e^{-(\lambda_1+\lambda_2)t}\right],$$

donde $\alpha = \lambda_1/\lambda_2$ y f es una función a determinar por las condiciones iniciales.

d) En general, ¿cuánto debe valer $f(0)$?

e) Muestre que la distribución tiende a una distribución estacionaria cuando $t \to \infty$, con independencia de las condiciones iniciales, y escriba p_n en ese límite.

f) Si la condición inicial es tal que a $t = 0$ el número medio de partículas en 1 es n_0, ¿cuánto debe valer $f'(0)$? Con este resultado calcule el valor medio de n como función del tiempo para $t \geq 0$.

g) En el equilibrio, ¿cuántas partículas hay en promedio a cada lado de la pared?

h) A partir del resultado anterior y un mínimo de intuición física, ¿cuánto debe valer el cociente λ_1/λ_2?

i) (Opcional.) Si todo el sistema está a temperatura T, encuentre, independientemente del problema de Markov, sólo con argumentos de teoría cinética, el cociente λ_1/λ_2.

j) (Opcional.) Si la caja contiene aire a 300 K, si $V = 1$ m^3 y $V_1 = V_2$, si V_1 inicialmente está vacío y si, además, el orificio en la pared fue hecho con un alfiler: **estime** el tiempo que tarda en llegarse al equilibrio. ¿Importa conocer N?

Solución.

a) Si hay n partículas en el volumen 1, la probabilidad por unidad de tiempo de que una de las partículas pase al recipiente 2 es $n\lambda_1$, y la probabilidad de que una de las partículas del recipiente 2 pase al 1 es $(N-n)\lambda_2$. La ecuación maestra es

$$\dot{p}_n = \lambda_1(n+1)p_{n+1} + \lambda_2(N-n+1)p_{n-1} - \left[\lambda_1 n + \lambda_2(N-n)\right] p_n.$$

b)

$$\sum_n \dot{p}_n = \lambda_1 \sum_n (n+1)p_{n+1} + \lambda_2 \sum_n (N-n+1)p_{n-1} - \sum_n \left[\lambda_1 n + \lambda_2(N-n)\right] p_n$$

$$= \lambda_1 \sum_n n p_n + \lambda_2 \sum_n (N-n)p_n - \sum_n \left[\lambda_1 n + \lambda_2(N-n)\right] p_n = 0.$$

c) Multiplicando la ecuación maestra por z^n y sumando sobre n queda

$$\dot{F} = \lambda_1 \sum_n (n+1)z^n p_{n+1} + \lambda_2 \sum_n z^n (N-n+1)p_{n-1} - \sum_n z^n \left[\lambda_1 n + \lambda_2(N-n)\right] p_n$$

$$= \lambda_1 \sum_n n z^{n-1} p_n + \lambda_2 \sum_n z^{n+1}(N-n)p_n - \sum_n z^n \left[\lambda_1 n + \lambda_2(N-n)\right] p_n$$

$$= \lambda_1 F' + \lambda_2(zNF - z^2 F') - \left[(\lambda_1 - \lambda_2)zF' + \lambda_2 NF\right]$$

$$= \left[\lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1)z - \lambda_2 z^2\right] F' - \lambda_2(1-z)NF$$

$$= \lambda_2(1-z)\left[(\alpha+z)F' - NF\right].$$

Aquí $F' = \partial F/\partial z$.

d) Sabemos que $F(t,1) = 1$. Reemplazando en la solución propuesta queda

$$1 = (\alpha+1)^N f(0).$$

Eso significa que $f(0) = (\alpha+1)^{-N}$.

e) Cuando $t \to \infty$, el argumento de la función f tiende a 0. Según el resultado anterior $f \to (\alpha+z)^{-N}$. Luego

$$F(t,z) \to \left(\frac{\alpha+z}{\alpha+1}\right)^N.$$

Desarrollando el binomio queda

$$p_n(t) = \binom{N}{n} \frac{\alpha^{N-n}}{(\alpha+1)^N}.$$

f) El valor medio del número de partículas es $F'(t,1)$. En general,

$$\langle n \rangle (t) = \frac{N}{\alpha+1} - (\alpha+1)^{N-1} f'(0)\, e^{-(\lambda_1+\lambda_2)t}.$$

En $t = 0$

$$n_0 = \frac{N}{\alpha+1} - (\alpha+1)^{N-1} f'(0).$$

De aquí resultan

$$f'(0) = \frac{N}{(\alpha+1)^N} - \frac{n_0}{(\alpha+1)^{N-1}},$$

$$\langle n \rangle (t) = \frac{N}{\alpha+1} + \left(n_0 - \frac{N}{\alpha+1} \right) e^{-(\lambda+\lambda_2)t}.$$

g) El número medio de partículas en el volumen 1 cuando $t \to \infty$ es

$$n_1 = \frac{N}{\alpha+1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2} N,$$

y en el volumen 2,

$$n_2 = N - n_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_1+\lambda_2} N.$$

h) En bastante evidente que en el equilibrio la densidad tiene que ser uniforme en todo el volumen. Uno puede sacar la pared sin que se modifique el estado del sistema. A partir del ítem anterior, la igualdad de las densidades $n_1/V_1 = n_2/V_2$ implica

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{V_1}{V_2}.$$

Es decir, la relación entre los λ's va en proporción inversa a la de los volúmenes.

i) El resultado anterior se puede entender con un simple argumento de teoría cinética. Una partícula en el volumen 1 pasará al volumen 2 en el intervalo de tiempo δt si se encuentra dentro de un pequeño cilindro vecino al orificio. El volumen δV de este cilindro es proporcional al área a del orificio y a la distancia máxima a la que puede encontrarse la partícula para pasar en el intervalo de tiempo δt. Esa distancia tiene que ser a su vez proporcional a la velocidad típica de las partículas. Salvo un factor numérico que viene de promediar sobre las velocidades de las partículas, debe ser $\delta V \propto a\sqrt{kT/m}\,\delta t$. Asumiendo que la distribución espacial es uniforme, la probabilidad de que la partícula se encuentre en ese volumen es $\delta V/V_1$. De modo que la probabilidad por unidad de tiempo, λ_1, de que pase de 1 a 2 es proporcional a $a\sqrt{kT/m}/V_1$. Algo análogo vale para las partículas del volumen 2. Las constantes de proporcionalidad tienen que ser las mismas: el único paso en donde interviene el volumen es al hacer $\delta V/V_i$, pero δV se calcula del mismo modo a ambos lados de la pared. Luego,

$$\lambda_1 \propto \frac{1}{V_1}, \quad \lambda_2 \propto \frac{1}{V_2},$$

y de ahí que $\lambda_2/\lambda_1 = V_1/V_2$. (Es en realidad muy sencillo calcular exactamente la probabilidad por unidad de tiempo. El ejercicio es equivalente a calcular el número de choques por unidad de tiempo y de superficie contra las paredes del recipiente; aparece como problema en la guía de Boltzmann.)

j) La escala de tiempo la fija el exponente $\lambda_1 + \lambda_2$,

$$\tau \sim (\lambda_1 + \lambda_2)^{-1}.$$

Usando para los λ's la estimación del ítem anterior, como los dos volúmenes son iguales, resulta

$$\lambda_1 \sim \lambda_2 = \frac{a}{V/2}\sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

El aire está compuesto de varios gases, principalmente N_2, con un peso molecular de alrededor de 28 masas atómicas, y O_2, con un peso molecular de 32 masas atómicas. Podemos tomar $m \sim 30$ masas atómicas. Una masa atómica es del orden de 1.6×10^{-27} kg. (De manera alternativa, puede usarse que $\sqrt{kT/m}$ es el orden de la velocidad del sonido, es decir, unos 300 m/s.) La constante de Boltzmann es, más o menos, 1.38×10^{-23} J/K. El pinchazo de un alfiler tiene un radio del orden de los 0.25 mm. Reuniendo todo queda

$$\lambda_1 + \lambda_2 \sim 2 \times \frac{(\pi\, 0.25 \times 10^{-3})^2 \text{ m}^2}{0.5 \times 1 \text{ m}^3}\sqrt{\frac{300 \text{ K} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}}{30 \times 1.6 \times 10^{-27} \text{ Kg}}} \sim 7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Así, $\tau \sim 1400$ s. La escala de tiempo es del orden de los 20 minutos. El resultado es muy sensible al radio del orificio. Basta duplicarlo para reducir el tiempo de 20 a 5 minutos.

Problema 2. Un gas ideal clásico está formado por partículas de masa m. Además de la energía de traslación, cada partícula tiene dos niveles de energía: un nivel con degeneración n_0 y energía 0, y otro con degeneración n_1 y energía ϵ. Encuentre en cuánto se modifican las siguientes cantidades respecto de las del gas ideal sin grados de libertad internos:

a) La entropía, b) La energía interna, c) El calor específico a volumen constante, d) La ecuación de estado $p(V, N, T)$.

Solución. En el ensamble canónico la función de partición es

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N,$$

donde Z_1 es la función de partición de una partícula, que se calcula integrando sobre los grados de libertad $\mathbf{r}$ y $\mathbf{p}$, y sumando sobre los niveles discretos,

$$Z_1 = \frac{1}{h^3}\int d^3r \int d^3p\, e^{-\beta p^2/2m} \sum_{\epsilon_i} n_i e^{-\beta\epsilon_i}.$$

Aquí está tenido en cuenta que para cada nivel interno de energía ϵ_i hay en realidad una multiplicidad n_i de estados. El resultado se factoriza, por un lado en la función de partición de una partícula de gas, y por otro en la función de partición de una partícula con dos niveles de energía,

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}\,(n_0 + n_1 e^{-\beta\epsilon}).$$

Luego

$$F = -kT\log Z_N = -kTN\log\left(\frac{V}{\lambda^3}\right) - kTN\log(n_0 + n_1 e^{-\beta\epsilon})$$

$$= F_{\text{gas}} + F_\epsilon.$$

La función energía libre queda expresada como la suma de dos términos, el primero de los cuales corresponde al gas ideal sin grados de libertad. Todas las correcciones vendrán a través del segundo término,

$$F_\epsilon = -kTN\log(n_0 + n_1 e^{-\beta\epsilon}).$$

La entropía será

$$S = S_{\text{gas}} - \frac{\partial F_\epsilon}{\partial T} = S_{\text{gas}} + kN\left[\log(n_0 + n_1 e^{-\beta\epsilon}) + \frac{n_1\beta\epsilon\, e^{-\beta\epsilon}}{n_0 + n_1 e^{-\beta\epsilon}}\right].$$

La energía interna,

$$U = U_{\text{gas}} + U_\epsilon = U_{\text{gas}} + \frac{\partial\beta F_\epsilon}{\partial\beta} = U_{\text{gas}} + N\,\frac{n_1\epsilon\, e^{-\beta\epsilon}}{n_0 + n_1 e^{-\beta\epsilon}}.$$

El calor específico,

$$c = c_{\text{gas}} + \frac{1}{N}\frac{\partial U_\epsilon}{\partial T} = c_{\text{gas}} + kn_0 n_1 e^{-\beta\epsilon}\left[\frac{\beta\epsilon}{(n_0 + n_1 e^{-\beta\epsilon})}\right]^2.$$

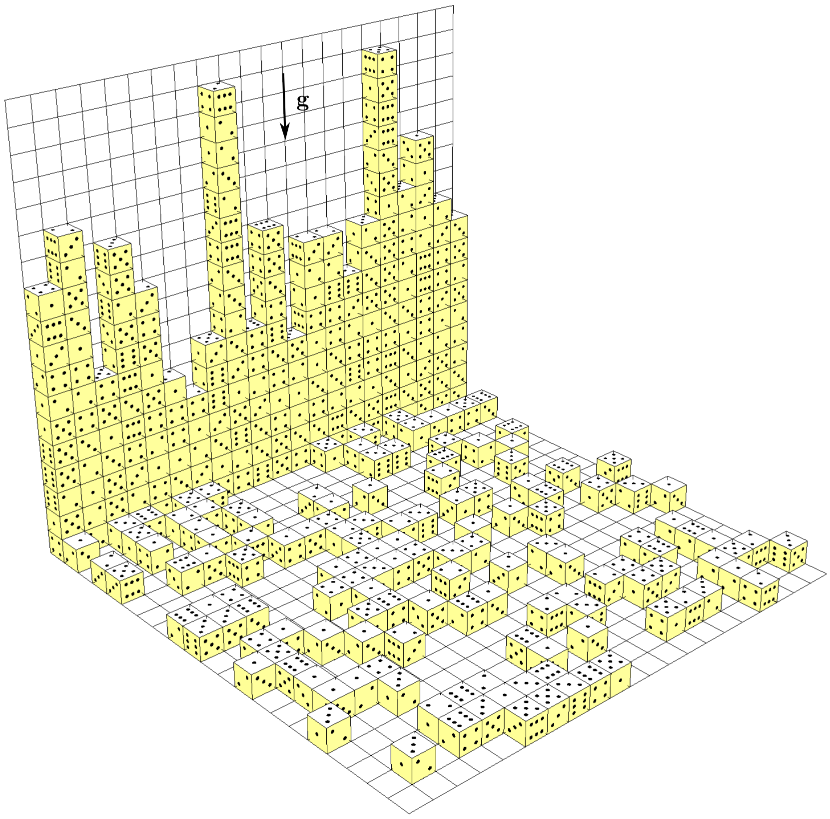
Por otro lado, como la corrección a la energía libre no depende del volumen, la ecuación de estado sigue siendo la del gas ideal.

Problema 3. Sobre un semiplano se dibuja una cuadrícula uniforme de lado a. El semiplano está cubierto por un número **variable** de pequeños dados cúbicos indistinguibles de lado a, cuyas caras están numeradas del 1 al 6. Los dados sólo pueden ocupar las casillas de la cuadrícula y a lo sumo hay un dado por casilla. La temperatura es T. No hay energía cinética.

a) Considere una región del semiplano con N casillas y encuentre la fugacidad de los dados en función de la fracción de casillas ocupadas.

El semiplano está limitado por una pared vertical. Los dados pueden apilarse sobre esta pared formando columnas. La masa de los dados es m y la aceleración de la gravedad es g. [El peso sólo actúa sobre los dados de la pared.]

b) Asumiendo que el número medio de dados por cada columna es muy grande, encuentre la altura media de las columnas en función de la fracción de dados sobre el semiplano. (*Ayuda:* puede llegar a ser necesario aproximar una suma por el máximo de sus términos.)



Solución.

a) En el ensamble gran canónico cada casilla del plano puede considerarse aisladamente,

$$Z_{\rm GC}^{(1)} = \sum_{n=0}^{1} z^n \sum_{\text{estados}/n} e^{-\beta\epsilon}.$$

La segunda suma es sobre todos los estados de n dados. Sólo puede haber ningún dado o un dado. La energía siempre es cero, pero si hay un dado existen $\nu = 24$ posibles estados, que pueden contarse así: hay 6 posibles elecciones para la cara superior, y para cada una de estas elecciones hay 4 rotaciones en 90 grados respecto del eje vertical. Luego,

$$Z_{\rm GC}^{(1)} = 1 + \nu z.$$

Para un grupo de N casillas será

$$Z_{\rm GC} = (1 + \nu z)^N.$$

El número medio de dados en las N casillas es

$$\langle n \rangle = z \frac{\partial \log Z_{\rm GC}}{\partial z} = \frac{\nu z N}{1 + \nu z}.$$

Si se define la concentración $x = \langle n \rangle / N$, de aquí resulta

$$z = \frac{1}{\nu} \frac{x}{1 - x}.$$

El número N era aquí irrelevante. Nos pareció que pedir que consideraran N casillas iba a facilitar que llegaran a la fracción de casillas ocupadas.

b) En el ensamble gran canónico, cada columna de dados sobre el plano vertical puede analizarse aisladamente de las demás. La energía de una columna de n dados de altura es la energía potencial

$$\epsilon(n) = (mn)g \times \frac{na}{2} = \frac{mgan^2}{2}.$$

Esto tiene en cuenta que la masa total es mn y que la altura del centro de masa es $na/2$. Luego,

$$Z_{\mathrm{GC}}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} z^n \sum_{\mathrm{estados}/n} e^{-\beta\epsilon(n)}.$$

La energía de todos los estados con n dados es la misma, pero hay una degeneración igual a ν^n, puesto que cada dado en la columna puede tomar ν orientaciones. Entonces,

$$Z_{\mathrm{GC}}^{(1)} = \sum_{n=0}^{\infty} (\nu z)^n e^{-\beta mgan^2/2}.$$

Esta suma no puede evaluarse en una forma cerrada. Pero asumiendo que el número relevante de dados es muy grande, es plausible aproximar la suma por el mayor de sus términos. Como la función $e^{-\alpha n^2}$ es decreciente para $n > 0$, habrá un máximo en esa región siempre que z sea mayor que uno, porque de otra forma la función $(\nu z)^n$ también es decreciente. Si los n que importan son muy grandes, n puede tratarse como una variable continua. Además, como n aparece en exponenciales, lo mejor es buscar el máximo del logaritmo del término general de la suma:

$$\frac{d}{dn}\left[n\log(\nu z) - \frac{\beta mgan^2}{2}\right] = 0.$$

De aquí resulta

$$n_{\max} = \frac{\log(\nu z)}{\beta mga}.$$

Si las hipótesis son correctas, este $n_{\max}$ debe coincidir con el valor medio del número de dados en las columnas. Reemplazando para z el resultado del ítem anterior, queda

$$n_{\max} = \frac{1}{\beta mga}\,\log\left(\frac{x}{1-x}\right).$$

La altura media es

$$an_{\max} = \frac{kT}{mg}\,\log\left(\frac{x}{1-x}\right).$$

Una condición necesaria para que este resultado sea válido es que x sea mayor que $1/2$, de otra forma se tendría $n_{\max} < 0$. Si la concentración no es muy cercana a $1/2$, la condición $n_{\max} \gg 1$ se cumplirá siempre que $kT/(mga) \gg 1$. Es decir, la energía térmica es mucho mayor que la energía necesaria para apilar un dado un escalón más arriba.