

**Física Teórica 3 – 2do. cuatrimestre de 2014 – Primer parcial, con soluciones**

**Problema 1.** Un gas ideal clásico bidimensional está formado por  $N \gg 1$  partículas atrapadas en un potencial armónico isótropo  $V(x, y) = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2)$ . Las partículas tienen masa  $m$ . El sistema no intercambia trabajo. Usando el ensamble microcanónico, se pide encontrar:

- La entropía  $S(U, N)$ .
- La energía interna  $U(T, N)$  y el calor específico, relacionándolo con el principio de equipartición.
- Usando el principio de equipartición, ¿cuál es, como función de  $T$ , el valor medio de  $r^2$  para una partícula del gas?
- ¿Cuál es el área característica del sistema como función de  $T$ ? Con este resultado a la vista: ¿es extensiva la entropía del sistema?

■ **Solución.** (a) La energía de cada partícula es

$$\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 r^2}{2},$$

donde  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{r}$  son vectores en el plano. La energía total de las  $N$  partículas es la suma de  $N$  términos con esa forma. El resultado puede escribirse definiendo dos vectores  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{P}$ , cada uno de  $2N$  componentes:

$$\mathbf{R} = (x_1, y_1, x_2, y_2, \dots, x_N, y_N), \quad \mathbf{P} = (p_{x1}, p_{y1}, p_{x2}, p_{y2}, \dots, p_{xN}, p_{yN}).$$

La energía total es

$$E(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2 R^2}{2}.$$

El volumen del espacio de fases con energía menor que  $\mathcal{E}$  es

$$\Omega(\mathcal{E}) = \int_{\frac{P^2}{2m} + \frac{m\omega^2 R^2}{2} < \mathcal{E}} \frac{d^{2N} \mathbf{R} d^{2N} \mathbf{P}}{N! h^{2N}}.$$

Esto es el volumen de un elipsoide en  $4N$  dimensiones. Definiendo nuevas variables

$$\boldsymbol{\pi} = (2m)^{-1/2} \mathbf{P}, \quad \boldsymbol{\rho} = (m\omega^2/2)^{1/2} \mathbf{R},$$

queda

$$\begin{aligned} \Omega(\mathcal{E}) &= \frac{1}{N! h^{2N}} (2m)^N \left( \frac{2}{m\omega^2} \right)^N \int_{|\boldsymbol{\pi}|^2 + |\boldsymbol{\rho}|^2 < \mathcal{E}} d^{2N} \boldsymbol{\pi} d^{2N} \boldsymbol{\rho} \\ &= \frac{1}{N! h^{2N}} \left( \frac{4}{\omega^2} \right)^N \int_{|\mathbf{x}|^2 < \mathcal{E}} d^{4N} \mathbf{x} = \frac{1}{N!} \left( \frac{2}{h\omega} \right)^{2N} \frac{\pi^{2N} \mathcal{E}^{2N}}{(2N)!} \\ &= \frac{1}{N! (2N)!} \left( \frac{2\pi \mathcal{E}}{h\omega} \right)^{2N}. \end{aligned} \tag{1}$$

Usando la aproximación de Stirling resulta

$$S(\mathcal{E}, N) = kN \left\{ \log \left[ \left( \frac{e\pi\mathcal{E}}{h\omega N} \right)^2 \frac{e}{N} \right] \right\} = kN \left\{ 3 + \log \left[ \left( \frac{\pi\mathcal{E}}{h\omega N} \right)^2 \frac{1}{N} \right] \right\}.$$

(b) La relación entre temperatura y energía se obtiene como

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{2kN}{\mathcal{E}} \Rightarrow \mathcal{E} = 2kNT.$$

Y de aquí el calor específico,

$$C = 2kN.$$

El principio de equipartición es fácil de aplicar a este problema porque la energía de cada partícula se escribe como la suma de 4 términos cuadráticos en las coordenadas y los impulsos. Así,

$$C = 4N \times \frac{k}{2} = 2Nk.$$

(c) El mismo principio de equipartición permite obtener  $\langle r^2 \rangle$  de una partícula, puesto que

$$\left\langle \frac{m\omega^2 r^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m\omega^2 (x^2 + y^2)}{2} \right\rangle = 2 \times \frac{kT}{2},$$

lo que implica

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2kT}{m\omega^2}.$$

Luego, el área típica del sistema es

$$A = \pi \langle r^2 \rangle = \frac{2\pi kT}{m\omega^2}.$$

Es razonable buscar el límite termodinámico haciendo tender  $A$  y  $N$  a infinito pero manteniendo  $A/N$  constante. Tenemos que

$$\frac{A}{N} = \frac{2\pi kT}{mN\omega^2}.$$

De manera que lo que hay que hacer para mantener la densidad constante es hacer tender  $\omega^2$  a cero del mismo modo en que  $N$  se va a infinito. Esto tiene sentido, porque a mayor  $N$  si queremos mantener la densidad constante hay que permitir a las partículas extenderse sobre un área mayor. Para esto hay que disminuir la fuerza central, que es proporcional a  $\omega^2$ . Notar que en términos de la energía la densidad es

$$\frac{A}{N} = \frac{\pi\mathcal{E}}{mN^2\omega^2}.$$

Así, despejando  $\omega$  en esta ecuación, la entropía puede reescribirse como

$$S(\mathcal{E}, N) = kN \left[ 3 + \log \left( \frac{\pi m}{h^2} \frac{A}{N} \frac{\mathcal{E}}{N} \right) \right].$$

Si en lugar de  $\mathcal{E}$  se usa la temperatura, queda algo más transparente a la interpretación,

$$S(\mathcal{E}, N) = kN \left[ 3 + \log \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \frac{A}{N} \right) \right] = kN \left[ 3 + \log \left( \frac{a}{\lambda^2} \right) \right],$$

donde  $a = A/N$  es el área por partícula. Ahora se ve claramente que la entropía es extensiva. El sistema puede ampliarse incluyendo  $A$  como una de sus variables. Variando  $\omega$  se varía  $A$  y el sistema intercambia trabajo con el exterior.

■ **Segundo método:** integrando por separado las posiciones y los impulsos. Es un método más complicado, pero que serviría para potenciales con una forma distinta a la cuadrática. Tenemos

$$\Omega(\mathcal{E}) = \frac{1}{N! h^{2N}} \int_{K(\mathbf{P})+V(\mathbf{R})<\mathcal{E}} d^{2N}\mathbf{R} \int d^{2N}\mathbf{P},$$

donde  $K(\mathbf{P})$  es la energía cinética total y  $V(\mathbf{R})$  es la energía potencial total. Los vectores  $\mathbf{P}$  y  $\mathbf{R}$  incluyen cada uno las  $2N$  componentes de los impulsos y posiciones de todas las partículas. Para valores dados de las coordenadas, la integral en los impulsos está acotada por  $K(\mathbf{P}) < \mathcal{E} - V(\mathbf{P})$ , y a su vez  $V(\mathbf{P})$  no puede ser mayor que  $\mathcal{E}$ . Entonces

$$\Omega(\mathcal{E}) = \frac{1}{N! h^{2N}} \int_{V(\mathbf{R})<\mathcal{E}} d^{2N}\mathbf{R} \int_{K(\mathbf{R})<\mathcal{E}-V(\mathbf{R})} d^{2N}\mathbf{P}.$$

Ahora bien, la integral sobre los impulsos toma la misma forma que el volumen en el espacio de fases usual para  $N$  partículas en 2 dimensiones,

$$\frac{1}{N! h^{2N}} \int_{K(\mathbf{R})<\mathcal{E}-V(\mathbf{R})} d^{2N}\mathbf{P} = \Omega(\mathcal{E} - V(\mathbf{R})) = \frac{1}{N! h^{2N}} \frac{\pi^N \{2m[\mathcal{E} - V(\mathbf{R})]\}^N}{N!}.$$

La cosa se complica porque ahora hay que integrar también en las posiciones:

$$\Omega(\mathcal{E}) = \frac{1}{N! h^{2N}} \int_{V(\mathbf{R})<\mathcal{E}} d^{2N}\mathbf{R} \frac{\pi^N \{2m[\mathcal{E} - V(\mathbf{R})]\}^N}{N!} = \frac{\Omega_{2N}(2m\pi)^N}{(N!)^2 h^{2N}} \int_{R^2 < \frac{2\mathcal{E}}{m\omega^2}} dR R^{2N-1} \left[ \mathcal{E} - \frac{m\omega^2 R^2}{2} \right]^N.$$

Mediante un cambio de variables queda

$$\Omega(\mathcal{E}) = \frac{\Omega_{2N}\pi^N}{(N!)^2 h^{2N}} \frac{1}{2} \left( \frac{2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} \right)^N \int_0^1 dx x^{N-1} (1-x)^N.$$

La última integral es la función beta  $B(N, N+1)$ . La  $B$  es la  $\beta$  mayúscula, no la  $B$  latina. En general

$$B(a, b) = \int_0^1 dx x^{a-1} (1-x)^{b-1} = \frac{\Gamma(a)\Gamma(b)}{\Gamma(a+b)}.$$

En nuestro caso es

$$B(N, N+1) = \int_0^1 dx x^{N-1} (1-x)^N = \frac{\Gamma(N)\Gamma(N+1)}{\Gamma(2N+1)}.$$

Si después de todo esto da lo que tiene que dar, hay que celebrar. Escribiendo  $\Omega_{2N} = 2\pi^N/\Gamma(N)$  y usando que  $\Gamma(x+1) = x!$ , finalmente queda

$$\Omega(\mathcal{E}) = \frac{(2m)^N \pi^{2N}}{N! (2N)! h^{2N}} \left( \frac{2\mathcal{E}^2}{m\omega^2} \right)^N = \frac{1}{N! (2N)!} \left( \frac{2\pi\mathcal{E}}{h\omega} \right)^{2N}.$$

Si no me ciega el entusiasmo, esto coincide con la ecuación (1). Obtenido  $\Omega(\mathcal{E})$  el resto sigue los mismos pasos que con el primer método.

**Problema 2.** Considere una superficie adsorbente en contacto con un gas ideal diatómico. La superficie tiene  $2M$  sitios, cada uno de los cuales puede adsorber una molécula de gas como máximo. Los sitios adsorbentes no son todos iguales, sino que la mitad de ellos (sitios A) poseen una energía de adsorción  $-W$ , y la otra mitad (sitios B)  $-2W$ . El gas es diatómico y heteronuclear. La masa de las moléculas es  $m$ ,  $\nu_{\text{rot}} = 10 \text{ cm}^{-1}$  y  $T_{\text{vib}} = 6000 \text{ K}$  (tener en cuenta que  $hc/k_B \simeq 1.4 \text{ K cm}$ ). Las moléculas adsorbidas y el gas se encuentran en equilibrio entre sí a temperatura  $T$ .

- Encuentre la energía media de las moléculas adsorbidas en función de  $T$  y del potencial químico.
- Encuentre el potencial químico del gas en función de  $T$  y de su presión  $P$  para temperaturas de alrededor de  $500 \text{ K}$ .
- Halle el número medio total de moléculas adsorbidas en los sitios A y B en función de  $T$  y de la presión  $P$  del gas para temperaturas de alrededor de  $500 \text{ K}$ .

■ **Solución.** (a) Tomando un representante de cada tipo de sitio, las funciones de partición del gran canónico serían

$$Z_A = 1 + ze^{\beta W}, \quad Z_B = 1 + ze^{2\beta W},$$

y las energías medias de cada sitio

$$E_A = -\frac{\partial \log Z_A}{\partial \beta} = -\frac{W}{1 + z^{-1}e^{-\beta W}}, \quad E_B = -\frac{\partial \log Z_B}{\partial \beta} = -\frac{2W}{1 + z^{-1}e^{-2\beta W}}.$$

Tratándose de tan pocos estados es más fácil pensar todo probabilísticamente. Por ejemplo, decir

$$E_A = E(0)p(0) + E(1)p(1) = 0 \times \frac{1}{Z} + (-W) \times \frac{ze^{\beta W}}{Z} = \frac{1}{Z} (-W)ze^{\beta W},$$

etc. Hasta aquí las cosas para un sólo sitio de cada clase. Teniendo en cuenta que hay  $M$  sitios de cada tipo, la energía media total de las moléculas adsorbidas será  $E = M(E_A + E_B)$ .

(b) La temperatura es tal que las vibraciones están congeladas y la rotación puede tratarse clásicamente, pues  $\Theta_{\text{rot}} \simeq 1.4 \times 10 \text{ K} = 14 \text{ K}$  que es bastante menor que  $500 \text{ K}$ . Vale entonces escribir

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)e^{-\beta l(l+1)k\Theta_{\text{rot}}} \simeq \int_0^{\infty} dl 2le^{-\beta l^2 k\Theta_{\text{rot}}} = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}.$$

La función de partición del gas en el gran canónico es entonces  $Z_{\text{gas}} = \exp(zZ_1Z_{\text{rot}})$ , donde  $Z_1 = \frac{V}{\lambda^3}$ . Además tenemos la igualdad

$$\beta PV = \log Z_{\text{gas}} = zZ_1Z_{\text{rot}}.$$

Luego,

$$\mu = kT \log z = kT \left[ \log(\beta P \lambda^3) + \log\left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right) \right].$$

(c) Tomando un sitio de cada clase sobre la superficie, sus números medios de ocupación son

$$n_A = z \frac{\partial Z_A}{\partial z} = \frac{1}{1 + z^{-1}e^{-\beta W}}, \quad n_B = z \frac{\partial Z_B}{\partial z} = \frac{1}{1 + z^{-1}e^{-2\beta W}}.$$

Esto es compatible con las energías medias, que, como los sitios sólo pueden estar a lo sumo simplemente ocupados, deben satisfacer  $E_A = -n_A W$  y  $E_B = -2n_B W$ . O, si se prefiere pensarlo en términos de probabilidades,

$$n_A = 0 \times \frac{1}{Z} + 1 \times \frac{ze^{\beta W}}{Z},$$

etc. El número medio total de moléculas en cada tipo de sitio es  $Mn_i$ . Lo único que resta hacer es reemplazar  $z$  por el resultado obtenido en el ítem anterior. Por ejemplo,

$$Mn_A = M \left[ 1 + \frac{kT}{\lambda^3 P} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} e^{-\beta W} \right]^{-1}.$$

■ No puede negarse que la solución del problema ha sido bastante directa. Lo que sigue abajo es una larga digresión, que pone en palabras algo que resultará muy evidente a primera vista: que los grados de libertad congelados son irrelevantes. Es una de esas cosas tan evidentes que apenas uno trata de elaborar un argumento más formal acerca de por qué son evidentes, se encuentra con que no sabe qué decir, porque ya el primer paso parece llevar a una contradicción.

En la solución anterior, se omitieron desde el comienzo los grados de libertad congelados. Pero si, por ejemplo, se hubieran incluido para el gas los grados de libertad de vibración (antes de decidir si estaban congelados o no), es fácil ver que el resultado final hubiera sido

$$n_A = \left[ 1 + \frac{kT}{\lambda^3 P} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} Z_{\text{vib}} e^{-\beta W} \right]^{-1}. \quad (2)$$

Esto descubre una sutileza en el problema. La función de partición de vibración puede calcularse exactamente,

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}.$$

La temperatura de vibración era  $\hbar\omega = 6000$  K, que es mucho mayor que los 500 K del problema. Puede aproximarse entonces

$$Z_{\text{vib}} \simeq e^{-\beta\hbar\omega/2}.$$

A modo de verificación, si uno calcula explícitamente estos números obtiene

$$\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = 0.00247876\dots,$$

$$e^{-\beta\hbar\omega/2} = 0.00247875\dots$$

Son números muy pequeños. Notar que cuanto más grande es la temperatura de vibración, más cercano a cero es el factor  $Z_{\text{vib}}$ . Paradójicamente, cuanto mayor es la temperatura de vibración y menos accesibles son los estados vibracionales, mayor es el efecto de  $Z_{\text{vib}}$  sobre el resultado final para el número de partículas adsorbidas en la ec. (2). En el límite, para estados vibracionales completamente inaccesibles sería  $n_A = 1$ . Es como si algo inexistente a todos los fines prácticos tuviera un efecto catastrófico. El tiempo que permanecemos ignorantes de los grados de libertad internos, todo anduvo bien. Y ahora que sabemos que existen, aunque sean inaccesibles, todo se va al diablo. Además, ¿por qué no seguir incluyendo términos hasta llegar a las excitaciones de los quarks dentro de los núcleos? Supongo que estas cosas las habrán visto en las teóricas, en relación al fracaso de la física clásica para predecir los calores específicos aplicando simple equipartición.

En nuestro caso, el problema se origina en el hecho de que los niveles vibracionales tienen un mínimo de energía  $\epsilon_{0\text{vib}} = \hbar\omega/2$  que puede ser muy grande. Esta energía está presente sea cual sea la temperatura, aun cuando ésta sea tan baja que no llegue a excitarse ningún nivel de vibración por encima del fundamental. Algo similar ocurre con otros grados de libertad, e incluso con la energía en reposo  $mc^2$ . Las excitaciones que no se excitan no deberían tener ningún efecto en los cálculos de cosas tan concretas como el número de partículas adsorbidas, contrariamente a lo que parece indicar la ec. (2). Hay al menos dos caminos posibles para resolver esta paradoja.

Si uno dice que  $-W$  es la energía **total** que tienen las partículas adsorbidas, entonces la función de partición del gas debe ser calculada teniendo en cuenta todos los grados de libertad explícitamente. El resultado para el número de moléculas adsorbidas deberá incluir por lo tanto no sólo la función de partición de vibración, como en la ec. (2), sino las funciones de partición asociadas a todos los grados de libertad internos. En el cálculo de alguna de ellas debe incluirse también la energía en reposo\*. Los grados de libertad que a las temperaturas relevantes del problema están congelados tendrán funciones de partición que sólo incluirán el término asociado a sus niveles fundamentales,

$$Z_\alpha \simeq g_\alpha e^{-\beta\epsilon_{0\alpha}}.$$

Aquí  $\alpha$  es el índice que nombra al grado de libertad interno en cuestión,  $g_\alpha$  es la degeneración de su nivel fundamental y  $\epsilon_{0\alpha}$  es la energía del fundamental. Para mayor sencillez en el argumento, supondremos que

---

\*Asimismo,  $-W = mc^2 + \dots$ , y puede ser enorme comparada con  $kT$ .

para todo  $\alpha$  es  $g_\alpha = 1$ . Ya vimos, por ejemplo, que

$$Z_{\text{vib}} \simeq e^{-\beta\hbar\omega/2}.$$

Habr muchos de estos grados de libertad y los valores numéricos de estas funciones de partición pueden ser muy pequeños. Además se plantea el problema de que puede haber grados de libertad con energías de excitación tan altas que incluso no hayan sido observados nunca. Podemos imaginar tantas de estas interacciones como querramos sin tener forma de comprobar si verdaderamente existen o no. Sería extraño que los cálculos realizados para temperaturas ordinarias dependieran de interacciones desconocidas o inaccesibles. Todo cálculo sería inconclusivo. Cmo pudimos calcular funciones de partición tan despreocupadamente y pretender que decían algo acerca de sistemas reales?

Volviendo al problema de las moléculas adsorbidas, si se incluyesen todos los grados de libertad congelados obtendríamos algo de la forma,

$$\begin{aligned} n_A &= \left[ 1 + \frac{kT}{\lambda^3 P} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \left( \prod_{\alpha} Z_{\alpha} \right) e^{-\beta W} \right]^{-1} \simeq \left\{ 1 + \frac{kT}{\lambda^3 P} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \exp \left[ -\beta \left( W + \sum_{\alpha} \epsilon_{0\alpha} \right) \right] \right\}^{-1} \\ &= \left[ 1 + \frac{kT}{\lambda^3 P} \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} e^{-\beta W'} \right]^{-1}, \end{aligned}$$

donde

$$W' = W + \sum_{\alpha} \epsilon_{0\alpha} \equiv W + \epsilon_0, \quad (3)$$

y  $\alpha$  recorre los grados de libertad congelados a la temperatura de interés. A todos los efectos prácticos, el problema sigue estando definido por una energía de adsorción, pero de valor  $W'$ . Si se trabajase con  $W'$  en lugar de  $W$ , no sería necesario decir nada acerca de los grados de libertad congelados, sino simplemente omitirlos desde el comienzo. Además, si hubiera grados de libertad aún por descubrirse, su omisión sería irrelevante. Mientras no se logren excitar los grados de libertad congelados,  $W'$  es la única cantidad que importa, y la única cantidad accesible experimentalmente. Del mismo modo, en mecánica no relativista uno no escribe que la energía es  $mc^2 + \frac{p^2}{2m}$ . Pero así como no hace eso, tampoco resuelve problemas en donde haya creación y aniquilación de partículas.

Notar, por último, que la ecuación (3) más propiamente debería ser escrita como

$$-W' = -W - \epsilon_0,$$

para indicar que lo que se está haciendo en realidad es sustraer de la energía total de las partículas adsorbidas la energía del nivel fundamental de las moléculas en el gas. Es decir, lo que se está haciendo, en esencia, es definir las energías de modo que para las moléculas del gas el mínimo sea 0. La energía  $-W'$  representa pura y exclusivamente la energía de interacción de la pared con la molécula.

Otra forma de eliminar los grados de libertad inaccesibles, pero con niveles fundamentales de energía no despreciables, consiste en proponer la siguiente hipótesis: que la interacción de la superficie adsorbente

con las moléculas adsorbidas es lo suficientemente débil como para no afectar los grados de libertad internos que están congelados a las temperaturas de interés. Por ejemplo: si la interacción con la pared es débil, el potencial interatómico que da lugar al enlace de los átomos y a las vibraciones de la molécula no se verá afectado por el hecho de que las moléculas estén adsorbidas. Entonces, al calcular la función de partición de un sitio en la pared habría que incluir sí o sí la suma sobre los estados vibracionales:

$$Z_A = 1 + z \sum_{\text{est. vib.}} e^{\beta W} e^{-\beta \epsilon_{\text{vib}}} = 1 + z e^{\beta W} Z_{\text{vib}}.$$

Y así deberíamos incluir el resto de los grados de libertad más duros:

$$Z_A = 1 + z e^{\beta W} \prod_{\alpha} Z_{\alpha}.$$

En contraste con el argumento de los párrafos anteriores, bajo este punto de vista,  $W$  es exclusivamente la energía de interacción de la molécula con la pared. A las temperaturas de interés, las funciones de partición de los grados de libertad congelados se reducirán a los términos de sus niveles fundamentales

$$\prod_{\alpha} Z_{\alpha} \simeq e^{-\beta \sum_{\alpha} \epsilon_{0\alpha}} \prod_{\alpha} g_{\alpha} \equiv g_0 e^{-\beta \epsilon_0}.$$

Aquí hemos vuelto a incluir la posibilidad de que los niveles fundamentales estén degenerados. En definitiva,

$$Z_A \simeq 1 + z g_0 e^{-\beta \epsilon_0} e^{\beta W}.$$

Es razonable que la rotación de la molécula, y todos los otros grados de libertad poco energéticos sí se vean afectados por la interacción con la pared. En todo caso, su efecto residual estará incluido en  $W$ .

El argumento se completa volviendo a la función de partición del gas. Separando explícitamente el término de rotación e incluyendo todos los grados de libertad congelados es

$$\log Z_{\text{gas}} = z Z_1 Z_{\text{rot}} \prod_{\alpha} Z_{\alpha} \simeq z Z_1 Z_{\text{rot}} g_0 e^{-\beta \epsilon_0}.$$

Pero así, en todas las funciones de partición, tanto del gas como de las moléculas adsorbidas, aparece siempre la combinación  $z g_0 e^{-\beta \epsilon_0}$ . A todos los efectos prácticos, podemos elegir como parámetro  $z' = z g_0 e^{-\beta \epsilon_0}$ . Esto tiene el efecto de eliminar el nivel fundamental  $\epsilon_0$  en todas las ecuaciones. Es equivalente a omitir desde el comienzo todos los grados de libertad internos congelados y a fijar el nivel fundamental en el valor 0.

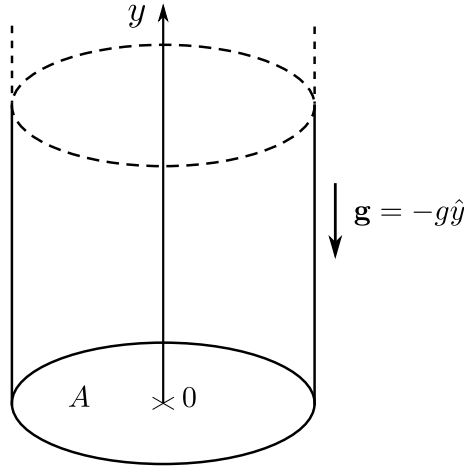
En resumen, sea cual sea el camino que se elija, uno puede olvidarse de los grados de libertad congelados y resolver el problema como quedó hecho más arriba.

**Problema 3.** Un gas de  $N$  fermiones no interactuantes de masa  $m$  y de espín  $s$  se encuentra confinado dentro de un cilindro. El cilindro tiene altura infinita y el área de su base es  $A$ . La base del cilindro está en  $y = 0$ . En la dirección del eje del cilindro actúa un campo gravitatorio uniforme de aceleración  $\mathbf{g} = -g\hat{y}$ , con  $g > 0$ . El gas está a  $T = 0$ . Usando la aproximación semiclásica para la densidad de estados en el espacio de fases:

- a) Encuentre la energía de Fermi.



- b) ¿Cuál es la altura máxima  $y_{\max}$  que alcanzan las partículas dentro del cilindro?
- c) Encontrar la ecuación que determina la fugacidad  $z = e^{\beta\mu}$  cuando  $T > 0$ . (Esta ecuación puede escribirse exactamente en términos de las funciones  $f_\nu$ .)
- d) Encontrar la primera corrección no nula al potencial químico  $\mu$  cuando  $T > 0$ .



Problema 3

■ **Solución.** (a) En general la relación entre  $N$  y el potencial químico, es

$$N = \frac{4\pi g_s A}{h^3} \int_0^\infty dy \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{1 + z^{-1} e^{\beta \frac{p^2}{2m} + \beta mgy}}. \quad (4)$$

Cuando la temperatura es cero, el número de ocupación es un escalón que termina en la energía de Fermi,  $n(E) \rightarrow \Theta(\epsilon_F - E)$ ,

$$N = \frac{4\pi g_s A}{h^3} \int_0^\infty dy \int_0^\infty dp p^2 \Theta\left(\epsilon_F - \frac{p^2}{2m} - mgy\right).$$

Integrando en  $p$  queda

$$N = \frac{4\pi g_s A}{h^3} \int_0^\infty dy \frac{1}{3} (2m)^{3/2} (\epsilon_F - mgy)^{3/2} \Theta(\epsilon_F - mgy).$$

La última función escalón es necesaria, puesto que la integral en  $p$  arranca de  $p = 0$ . Si el escalón original, para  $y$  fija, corta antes de  $p = 0$  entonces la integral en  $p$  es cero. La integral en  $y$  suscita las mismas consideraciones. Finalmente,

$$N = \frac{4\pi g_s A}{3h^3} (2m)^{3/2} \frac{2}{5} \frac{\epsilon_F^{5/2}}{mg} \Theta(\epsilon_F).$$

La última función escalón puede omitirse en todo lo que sigue; representa el resultado obvio de que para una energía de Fermi negativa no puede haber ninguna partícula en el cilindro. Luego,

$$\epsilon_F = \left[ \frac{15}{8\pi g_s} \frac{N}{A} \frac{mg h^3}{(2m)^{3/2}} \right]^{2/5}. \quad (5)$$

(b) Ninguna partícula puede tener mayor energía que  $\epsilon_F$ , es decir,  $\frac{p^2}{2m} + mgy \leq \epsilon_F$ . La máxima altura posible se obtiene para el máximo valor de la energía y para  $p = 0$ . Así,

$$y_{\max} = \frac{\epsilon_F}{mg} = \frac{1}{(mg)^{3/5}} \left[ \frac{15}{8\pi g_s} \frac{N}{A} \frac{h^3}{(2m)^{3/2}} \right]^{2/5}.$$

Dicho de otra manera: para  $T = 0$  los estados tienen 1 o ninguna partícula. Los que tienen 1 partícula son todos aquellos para los que  $\epsilon = \frac{p^2}{2m} + mgy \leq \epsilon_F$ . Fijada la energía, el máximo de  $y$  se obtiene para el mínimo de  $p$ , que es cero. Entonces

$$y_{\max}(\epsilon) = \frac{\epsilon}{mg}.$$

El máximo de los máximos se obtiene cuando  $\epsilon = \epsilon_F$ .

(c) Volviendo a la ec. (4), cuando  $T > 0$  podemos hacer el cambio de variable  $x = \beta p^2/2m$ , con lo que resulta

$$N = \frac{2\pi g_s A}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty dy \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{1 + z^{-1}e^{x+\beta mgy}}.$$

La integral en  $x$  es la  $f_{3/2}$ , pero evaluada en un punto que depende de  $y$

$$N = \frac{2\pi g_s A}{h^3} (2mkT)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \int_0^\infty dy f_{3/2}(ze^{-\beta mgy}).$$

Haciendo el cambio de variables  $\zeta = ze^{-\beta mgy}$ , queda

$$\int_0^\infty dy f_{3/2}(ze^{-\beta mgy}) = \frac{kT}{mg} \int_0^z d\zeta \frac{f_{3/2}(\zeta)}{\zeta} = f_{5/2}(z).$$

Luego de unos simples reemplazos resulta

$$N = \frac{g_s A}{\lambda^3} \frac{kT}{mg} f_{5/2}(z).$$

(d) Cuando  $T \rightarrow 0$ , el potencial químico tiende a la energía de Fermi. Para  $T$  suficientemente chico será  $z = e^{\beta\mu}$  mucho mayor que 1 y podrá usarse el desarrollo de la función  $f_{5/2}$  para valores grandes de su argumento. Así queda

$$\begin{aligned} N &= \frac{g_s A}{\lambda^3} \frac{kT}{mg} \frac{(\beta\mu)^{5/2}}{\Gamma\left(\frac{7}{2}\right)} \left[ 1 + \frac{5}{2} \frac{3}{2} \frac{\pi^2}{6} \frac{(kT)^2}{\mu^2} \right] \\ &= \frac{8\pi g_s}{15} \frac{(2m)^{3/2} A}{mgh^3} \mu^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{(kT)^2}{\mu^2} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

La aproximación de orden cero consiste en escribir  $T = 0$ , y da, según corresponde, la energía de Fermi, como es fácil verificar a partir de la ec. (5). Para encontrar la primera corrección, podemos escribir una ecuación implícita para  $\mu$ , despejando el  $\mu^{5/2}$  que figura delante del corchete en la ec. (6),

$$\mu = \frac{\epsilon_F}{\left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{(kT)^2}{\mu^2} \right]^{2/5}}.$$

Aquí no tiene mayor sentido conservar términos de orden mayor a  $T^2$ , de modo que basta con desarrollar hasta ese orden, con lo que resulta

$$\mu = \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2 (kT)^2}{4 \mu^2} \right].$$

Como el término proporcional a  $(kT)^2$  dentro del corchete ya es una corrección, basta con reemplazar el  $\mu$  que aparece ahí con la solución de orden cero. Finalmente,

$$\mu = \epsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi^2 (kT)^2}{4 \epsilon_F^2} \right].$$

■ Segundo método: a la Capuzzi, usando la densidad de estados  $D(\epsilon)$ . La densidad de estados de energía se calcula como

$$D(\epsilon) = \frac{g_s}{h^3} \int d^3r \int d^3p \delta \left( \epsilon - \frac{p^2}{2m} - mgy \right) = \frac{4\pi g_s A}{h^3} \int_0^\infty dy \int_0^\infty p^2 dp \delta \left( \epsilon - \frac{p^2}{2m} - mgy \right).$$

Lo más sencillo es hacer primero la integral en  $y$ , teniendo en cuenta que

$$\int_0^\infty dy \delta(y - y_0) = \Theta(y_0).$$

Así resulta,

$$D(\epsilon) = \frac{4\pi g_s A}{h^3 m g} \int_0^\infty dp p^2 \Theta \left( \epsilon - \frac{p^2}{2m} \right) = \frac{4\pi g_s A (2m\epsilon)^{3/2}}{3h^3 m g} \Theta(\epsilon).$$

Compárese con el caso usual, que resulta proporcional a  $\epsilon^{1/2}$ . Luego, el número de partículas está dado por

$$N = \int_{-\infty}^\infty d\epsilon \frac{D(\epsilon)}{1 + z^{-1} e^{\beta\epsilon}} = \frac{4\pi g_s A (2m)^{3/2}}{3h^3 m g} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{1 + z^{-1} e^{\beta\epsilon}}.$$

Si la temperatura es cero, resulta

$$N = \frac{4\pi g_s A (2m)^{3/2}}{3h^3 m g} \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} = \frac{8\pi g_s A (2m)^{3/2}}{15h^3 m g} \epsilon_F^{5/2}.$$

Esto coincide con el resultado del método anterior. Si  $T > 0$ , lo que queda se lee más fácilmente que siguiendo el primer método. Es

$$N = \frac{4\pi g_s A (2m)^{3/2} \beta^{-5/2}}{3h^3 m g} \Gamma \left( \frac{5}{2} \right) f_{5/2}(z) = \frac{g_s A}{\lambda^3 m g} kT f_{5/2}(z).$$

A partir de aquí el planteo es el mismo de antes.

■ Algunas fórmulas que pueden ser útiles [incluidas en el enunciado de los parciales]:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \mu dN, & dF &= -SdT - PdV + \mu dN, \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dN, & dH &= TdS + VdP + \mu dN. \end{aligned}$$

$$\int_{|\mathbf{x}|^2 < C} d^d x = \frac{\Omega_d C^{d/2}}{d} = \frac{\pi^{d/2} C^{d/2}}{\left(\frac{d}{2}\right)!}.$$

$$\ln(N!) \simeq N \ln N - N, \quad N \gg 1.$$

Espectro del rotor rígido:  $\varepsilon_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$ . Temperatura de rotación:  $k_B \Theta_{\text{rot}} \equiv \frac{\hbar^2}{2I}$ .

$$\int \frac{d^3 p}{h^3} e^{-\beta p^2/2m} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} = \frac{1}{\lambda^3}.$$

Aproximación semiclásica:  $\sum_{\text{estados de 1 part.}} F(\varepsilon) \rightarrow \int \frac{d^3 r d^3 p}{h^3} F(\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p}))$ .

$$\int_0^\infty dx F(x) \Theta(x_0 - x) = \Theta(x_0) \int_0^{x_0} dx F(x).$$

$$f_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty dx \frac{x^{\nu-1}}{1+z^{-1}e^x}, \quad f'_\nu(z) = \frac{f_{\nu-1}(z)}{z}, \quad f_\nu(0) = 0.$$

$$f_\nu(e^{\beta\mu}) \simeq \frac{(\beta\mu)^\nu}{\Gamma(\nu+1)} \left[ 1 + \nu(\nu-1) \frac{\pi^2}{6} \frac{1}{(\beta\mu)^2} \right], \quad \text{cuando } \beta\mu \gg 1.$$

$$\Gamma(\nu+1) = \nu\Gamma(\nu) = \nu!, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}.$$

[A estas fórmulas se agregó en el pizarrón la función  $B(a, b)$ , para los que tomaron el camino difícil en el primer problema.]