

# Ejercicio adicional Guía 3

Juan Schmidt

## Enunciado

Considere un gas de moléculas formadas por unidades  $A$ . Estas pueden encontrarse aisladas (monómeros) y suficientemente alejadas para no interactuar entre ellas, o bien formando dímeros  $A_2$ . Tenga en cuenta que cada dímero puede separarse en dos monómeros, y a su vez 2 monómeros pueden unirse para formar un dímero. Para simplificar el problema, puede pensar que tanto los monómeros como los dímeros se comportan como partículas puntuales. Naturalmente, la masa de un dímero será el doble que la de un monómero

$$m_{A_2} = 2m_A \quad (1)$$

Por otro lado, la energía de unión es  $u_0$ . En otras palabras, la energía de un dímero será

$$\epsilon(A_2) = \frac{p^2}{2m_{A_2}} - u_0. \quad (2)$$

Suponga que el sistema es cerrado, es decir, a pesar de que tenga una mezcla de monómeros y dímeros, la cantidad de unidades  $A$  está fija.

(a) Calcule la función de partición de todo el sistema en el ensamble que considere más conveniente. Escriba la restricción que hay para el número de monómeros y el número de dímeros para que el sistema sea cerrado.

(b) Calcule el número de dímeros y el número de monómeros que tendrá el sistema en función de  $T$  y del número de unidades  $A$  (incluyendo tanto los aislados como las que forman dímeros). Interprete el límite en que  $kT \ll u_0$ .

(c) Calcule la energía media  $U$  del sistema en equilibrio en función de la temperatura  $T$  y del número total de unidades  $A$ .

(d) En límite en que  $kT \ll u_0$ , exprese a  $U$  en términos del número de monómeros y el número de dímeros. ¿Puede identificar la contribución de la energía cinética y de la energía potencial?

Comentario de color: como ejemplo de esto podemos tomar al  $\text{NO}_2$  que es un gas color marrón. Al enfriarlo, se puede ver que el color desaparece ya que el  $\text{NO}_2$  dimeriza en  $\text{N}_2\text{O}_4$  que es incoloro. Este ejercicio modela esa situación sólo de forma cualitativa, ya que no estamos teniendo en cuenta que las moléculas pueden rotar y vibrar.

## Resolución

(a) Buscando, en lo posible, factorizar la función de partición uno comprueba de que hay dos grados de libertad distinguibles: el número de monómeros  $N_A$  y el número de dímeros  $N_{A_2}$ . En el ensamble canónico no son independientes ya que deben cumplir que

$$N_A + 2N_{A_2} = N \quad (3)$$

donde  $N$  es el número total de unidades  $A$ . Sin embargo, en el ensamble grancanónico relajamos esta restricción, y sí podemos tratar a los dos grados de libertad como independientes. Por lo tanto

$$Z_{GC} = Z_{GC}(A) \cdot Z_{GC}(A_2) \quad (4)$$

Podemos imaginar que hay dos subsistemas (uno solo con monómeros y otro sólo con dímeros) coexistiendo en el mismo espacio, que pueden intercambiar unidades  $A$ . Para el subsistema de monómeros

$$Z_{GC}(A) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_C(A) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{Z_1(A)^N}{N!} \quad (5)$$

donde

$$Z_1(A) = \int d^3r \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2m_A}} = \frac{V}{\lambda^3} \quad (6)$$

Reemplazando en (5) obtenemos

$$Z_{GC}(A) = e^{z \frac{V}{\lambda^3}} \quad (7)$$

Por otro lado, para el otro subsistema, la función de partición de un dímero individual

$$Z_1(A_2) = \int d^3r \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta \frac{p^2}{2 \cdot 2m_A}} e^{\beta u_0} = \frac{2^{3/2} V}{\lambda^3} e^{\beta u_0} \quad (8)$$

con lo cual

$$Z_C(A_2) = \frac{Z_1(A_2)^{N_{A_2}}}{N_{A_2}!} \quad (9)$$

Notar que el número de factores independientes no tiene que ver con el número de unidades  $A$  del subsistema, sino del número de dímeros  $A_2$ , ya que  $Z_1(A_2)$  corresponde a la función de partición de un dímero, no de una unidad. Al escribir  $Z_{GC}$  de este subsistema, tenemos que sumar sobre todas las unidades de este. Es cierto que podemos elegir si sumar sobre el número de unidades o el número de dímeros (pensando a cada uno de estos como una partícula). Sin embargo si queremos que el  $z$  sea el mismo que el que usamos en la eq (5) entonces debemos ser consistentes y sumar sobre el mismo tipo de partícula para ambos subsistemas, es decir sobre las unidades de  $A$ . De lo contrario, si sumamos sobre monómeros en un subsistema, y sobre dímeros en el otro subsistema, deberíamos hablar de un  $z_{monomeros}$  y otro  $z_{dímeros}$ . Para evitar esto, siempre contaremos sobre unidades de  $A$

$$Z_{GC}(A_2) = \sum_{N \text{ par}}^{\infty} z^N \frac{Z_1(A_2)^{N_{A_2}}}{N_{A_2}!} = \sum_{N \text{ par}}^{\infty} z^N \frac{Z_1(A_2)^{N/2}}{(N/2)!} \quad (10)$$

notar que sumamos solo sobre  $N$  pares ya que en el subsistema de dímeros, todas las unidades están agrupadas de a dos. Notar también que el número de dímeros  $N_{A_2} = N/2$ . Para poder resolver la sumatoria, podemos sumar sobre todos los enteros  $N' = N/2$ , que es equivalente a sumar sobre solo los  $N$  pares. Por lo tanto

$$Z_{GC}(A_2) = \sum_{N'=0}^{\infty} z^{2N'} \frac{Z_1(A_2)^{N'}}{N'!} = e^{z^2 \frac{2^{3/2} V}{\lambda^3} e^{\beta u_0}} \quad (11)$$

La función de partición del sistema completo entonces es

$$Z_{GC} = e^{z \frac{V}{\lambda^3} (1 + z 2^{3/2} e^{\beta u_0})} \quad (12)$$

(b) Para esta parte podemos usar la relación

$$N = z \frac{\partial(\ln Z_{GC})}{\partial z} \quad (13)$$

de la cual obtenemos

$$N = \frac{zV}{\lambda^3} \left( 1 + z 2^{5/2} e^{\beta u_0} \right) \quad (14)$$

De aquí podemos despejar  $z(N)$ , obteniendo

$$z = \frac{e^{-\beta u_0}}{2^{7/2}} \left( -1 + \sqrt{1 + 2^{9/2} \frac{N \lambda^3}{V} e^{\beta u_0}} \right) \quad (15)$$

Como derivamos a la  $Z_{GC}$  de todo el sistema, obtuvimos el número total  $N$  de unidades del sistema. Sin embargo, si queremos el número de unidades formando monómeros, derivamos sólo la  $Z_{GC}(A)$  escrita en (5), obteniendo

$$N_A = \frac{zV}{\lambda^3} \quad (16)$$

mientras que para el número de unidades formando dímeros, derivamos sólo la  $Z_{GC}(A_2)$  escrita en (11), obteniendo

$$2N_{A_2} = 2^{5/2} \frac{z^2 V}{\lambda^3} e^{\beta u_0} \quad (17)$$

Notar que sumando (16) con (17) reobtenemos el  $N$  calculado en (14). Si reemplazamos en estos la fugacidad  $z$  que escribimos en (15), podemos obtener el número de monómeros  $N_A$  y de dímeros  $N_{A_2}$  en función de  $T$  y  $N$  como pide el enunciado.

Para evaluar el caso límite  $u_0 \gg kT$ , es decir para uniones fuertes o temperaturas bajas, lo más cómodo es aproximar la expresión (14). En tal caso podemos desprestigiar el primer término, obteniendo la misma expresión que teníamos para  $2N_{A_2}$ . Como era de esperar, al bajar la temperatura, todas las unidades buscarán dimerizar, ya que la energía del dímero es menor que la de dos monómeros.

El otro límite no sale tan fácilmente. Lo que podemos hacer es simplemente  $e^{\beta u_0} \approx 1$ . Lo único que quisiera remarcar de este límite es que a altas temperaturas no todas las unidades se encuentran como monómeros, sino que seguirá habiendo una mezcla. Lo único que ocurrirá es que la proporción de monómeros en ese límite es la máxima que puede alcanzar el sistema.

Tener el sistema sólo con monómeros sería análogo a tener poblado sólo el estado excitado en el Problema 4 de la Guía 3, lo cual ocurriría únicamente a  $T < 0$ . En efecto, en este caso hacer que  $\beta < 0$  y  $u_0$  muy grande en lugar de muy chico, nos permitiría aproximar  $e^{\beta u_0} \approx 0$  en la expresión (14), obteniendo para  $N$  la misma expresión que para  $N_A$  de la eq (16).

(c) Para calcular  $U$  de todo el sistema usamos

$$U = -\frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \beta} \quad (18)$$

Obteniendo

$$U = \frac{3}{2\beta} \frac{zV}{\lambda^3} \left(1 + z2^{3/2} e^{\beta u_0}\right) - u_0 \frac{zV}{\lambda^3} 2^{3/2} e^{\beta u_0} \quad (19)$$

donde  $z$  está dado por la eq (15).

(d) En el límite  $u_0 \gg kT$  vemos que se puede escribir como

$$U = \frac{3}{2} kT \frac{z^2 V}{\lambda^3} 2^{3/2} e^{\beta u_0} - u_0 \frac{z^2 V}{\lambda^3} 2^{3/2} e^{\beta u_0} \quad (20)$$

que se puede escribir de manera muy sencilla en términos de  $N_{A_2}$  como

$$U = \frac{3}{2} kT N_{A_2} - u_0 N_{A_2} \quad (21)$$

en donde podemos distinguir que el primer término corresponde a la energía cinética de los dímeros y el segundo a la energía potencial.

## En el ensamble canónico

(a) La función de partición del sistema también se puede escribir en el ensamble canónico. Uno podría tentarse de escribir

$$Z_C = \frac{Z_1(A)^{N_A}}{N_A!} \frac{Z_1(A_2)^{N_{A_2}}}{N_{A_2}!} \quad (22)$$

pero esto estaría incompleto, ya que en la función de partición canónica hay que sumar sobre todos los microestados compatibles con el vínculo del número total de partículas. En este caso ese vínculo relaciona  $N_A$  y  $N_{A_2}$  según la eq (3). Esto nos mata sólo un grado de libertad, pudiendo expresar

$$N_A = N - 2N_{A_2} \quad (23)$$

pero todavía tenemos libertad de elegir cualquier  $N_{A_2}$  entero entre 0 y  $N/2$ . Todas estas posibilidades tienen que estar tomadas en cuenta como posibles microestados en la función de partición, con lo cual

$$Z_C = \sum_{N_{A_2}=0}^{N/2} \frac{Z_1(A)^{N-2N_{A_2}} Z_1(A_2)^{N_{A_2}}}{(N-2N_{A_2})! N_{A_2}!} \quad (24)$$

(b) Este inciso también se podría resolver en el ensamble canónico, si se trata por separado la función de partición de los monómeros y la de los dímeros. Para el subsistema de monómeros tenemos

$$Z_C(A) = \frac{1}{N_A!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^{N_A} \quad (25)$$

que podemos escribir en término del número de unidades del subsistema simplemente reemplazando  $N_1 = N_A$ . Para el subsistema de dímeros tenemos

$$Z_C(A_2) = \frac{1}{N_{A_2}!} \left( 2^{3/2} \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta u_0} \right)^{N_{A_2}} \quad (26)$$

que para escribirla en término del número de unidades hay que reemplazar  $N_2/2 = N_{A_2}$ . A partir de ambas funciones de partición, podemos calcular sus respectivas energías libres  $F = -kT \ln Z_C$

$$F(A) = kTN \ln N_1 - kT \ln N_1 - kTN \ln \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) \quad (27)$$

$$F(A_2) = \frac{kT}{2} N_2 \ln N_2 - \frac{kT}{2} N_2 - \frac{kT}{2} N_2 \ln \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) - \frac{5}{4} kT N_2 \ln 2 - \frac{N_2}{2} u_0 \quad (28)$$

podemos calcular el potencial químico  $\mu$  partiendo de ambas  $F$ . Hay que igualar ambos  $\mu$  para que el sistema global esté en equilibrio, ya que ambos subsistemas pueden intercambiar partículas. Tengan presente que para poder igualarlos, tenemos que haber derivado ambas  $F$  respecto del mismo tipo de partícula, en este caso unidades. No sería correcto igualar si hubiéramos derivado a  $F_A$  respecto al número de monómeros, y a  $F_{A_2}$  respecto al número de dímeros. En tal caso deberíamos referirnos a un  $\mu_{monomeros}$  y otro  $\mu_{dimeros}$ .

$$kT \ln N_1 - \ln \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) = \frac{kT}{2} \ln N_2 - \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) - \frac{5}{4} kT \ln 2 - \frac{u_0}{2} \quad (29)$$

Cancelando  $kT$  y uniendo los logaritmos:

$$N_1 \frac{\lambda^3}{V} = \sqrt{N_2 \frac{\lambda^3}{2^{5/2} V} e^{-\beta u_0}} \quad (30)$$

de aquí podemos comprobar que

$$N_2 = N_1^2 \frac{\lambda^3}{V} 2^{5/2} e^{\beta u_0} \quad (31)$$

Recordando la restricción de que el número de unidades total  $N_1 + N_2$  tiene que ser  $N$  llegamos a una ecuación cuadrática en  $N_1$  cuya solución es

$$N_1 = \frac{\lambda^3 e^{-\beta u_0}}{2^{7/2} V} \left( -1 + \sqrt{1 + 2^{9/2} \frac{N \lambda^3}{V} e^{\beta u_0}} \right) \quad (32)$$

que coincide con lo obtenido para  $N_A$  en el ensamble gran-canónico, si reemplazamos (15) en (16).

(c) Basta con calcular la energía de cada subsistema en función de  $N_1$  y  $N_2$  y sumar. Luego expresar a  $N_2$  en términos de  $N_1$  usando (31), y finalmente reemplazar lo obtenido para  $N_1$  según (32).

(d) Esto es igual que en el otro ensamble