

Guía 3, Problema 15

Juan Schmidt

Enunciado

Un fluido de partículas que interactúan con un potencial repulsivo puede ser modelado como un "gas reticular". 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 energía cero. Una celda ocupada por 2 partículas tiene energía ϵ , y ninguna celda puede estar ocupada por más de 2 partículas. En el ensamble grancanónico 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 la presión en términos de T y c en los límites en que c es muy pequeña y muy cercana a su máximo valor.

Resolución

En el Problema 2 de esta misma guía vimos que en muchos casos resultaba útil factorizar la función de partición canónica del sistema completo en un producto de funciones de partición de cada partícula individual. Sin embargo, no podemos aplicar eso a este ejercicio ya que las partículas **no son independientes**, tienen una interacción repulsiva entre ellas. Además, aunque el enunciado no lo explicita, las partículas son **indistinguibles**, ya que solo importa cuantas partículas hay en cada celda, y no "quiénes son" esas partículas.

Como vimos que factorizar nos simplifica mucho las cuentas, intentaremos ver si al menos podemos factorizar la función de partición del sistema en un producto de funciones de partición **de cada celda** en lugar de de cada partícula. Empezaremos mostrando que vale la siguiente herramienta, y luego la usaremos para encontrar la solución del problema.

Herramienta

Si dentro del sistema hay *subsistemas* distinguibles que no interactúan entre sí (es decir, que una partícula de un subsistema no puede interactuar con una de otro subsistema), entonces es posible factorizar la función de partición en un producto de funciones de partición de cada subsistema. Si los subsistemas pueden intercambiar partículas entre ellos, entonces es Z_{GC} quien se factoriza:

$$Z_{GC} = \prod_{i \text{ (subsistemas)}} Z_{GC,i} \quad (1)$$

En la Figura (1) se esquematiza al sistema. Cada celda la indexamos con i que va desde 1 hasta N , y en cada celda tenemos n_i partículas, donde n_i puede ser 0, 1 o 2.





 $i = 1$ $n_1 = 2$	$i = 2$ $n_2 = 0$	 $i = 3$ $n_3 = 1$	$i = 4$ $n_4 = 0$
...
... ...	 i $n_i = 2$
...	 $i = N$ $n_i = 1$

Figura 1

Podemos empezar escribiendo la energía total de los posibles microestados del sistema, que nos servirá para escribir las funciones de partición del sistema. Como las partículas son interactuantes, no podemos escribir a la energía como suma de la energía de cada partícula. Por suerte, una partícula sólo pueden interactuar con otra que **estén en la misma celda**, de forma que las celdas no interactúan entre sí. La energía del sistema entonces puede escribirse como la suma de las energías de cada celda. Según el enunciado, las únicas celdas que aportan energía ϵ serán aquellas con $n_i = 2$. Por lo tanto, la energía total de un microestado vendrá dada por

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon \delta_{n_i,2} \quad (2)$$

Para escribir la función de partición canónica Z_C tenemos que sumar sobre todos los estados con un número total de partículas fijo (llamémoslo M). Los posibles estados vendrán dados según cómo distribuya las M partículas en los N sitios, recordando que cada sitio puede tener 0, 1 o 2 partículas únicamente. Podríamos como primer intento escribir

$$Z_C = \sum_{n_1=0}^2 \sum_{n_2=0}^2 \dots \sum_{n_N=0}^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon \delta_{n_i,2}} \quad (3)$$

pero estaríamos descuidando el hecho de que el número total de partículas dado por $\sum_{i=1}^N n_i$ esté fijado en M . Una manera de emparchar esto es agregar a $\delta_{\sum_i n_i, M}$ multiplicando

$$Z_C = \sum_{n_1=0}^2 \sum_{n_2=0}^2 \dots \sum_{n_N=0}^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon \delta_{n_i,2}} \delta_{\sum_i n_i, M} \quad (4)$$

A esta función de partición no la podemos factorizar entre funciones de partición de cada celda. Esto se debe a que la ocupación (y por lo tanto la energía) de cada celda no es **independiente** de la ocupación (energía) del resto si fijamos que la suma total de partículas debe ser M . Lograríamos factorizarla si pudiéramos de alguna forma relajar esta condición. Veamos que esto lo podemos lograr en el ensamble grancanónico. La función de partición grancanónica se escribe a partir de la función de partición canónica como

$$Z_{GC} = \sum_{M=0}^{\infty} z^M Z_C \quad (5)$$

donde $z = e^{\beta\mu}$ es la *fugacidad*, y μ es el potencial químico. Reemplazando el Z_C de la expresión (4) en (5), se obtiene

$$Z_{GC} = \sum_{M=0}^{\infty} z^M \sum_{n_1=0}^2 \sum_{n_2=0}^2 \dots \sum_{n_N=0}^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon \delta_{n_i,2}} \delta_{\sum_i n_i, M} \quad (6)$$

Entonces, estamos sumando sobre todos los posibles números de partículas en cada celda, de manera que respeten el número total de partículas M . Pero a su vez, estamos sumando sobre todos los posibles valores de M . Para entender esto un poco mejor, supongamos que hay solo 2 celdas en nuestro sistema, y que podemos elegir $n_1 = 0, 1, 2$ y $n_2 = 0, 1, 2$. Representemos en la Figura 2 a cada combinación de (n_1, n_2) como un punto en el diagrama.

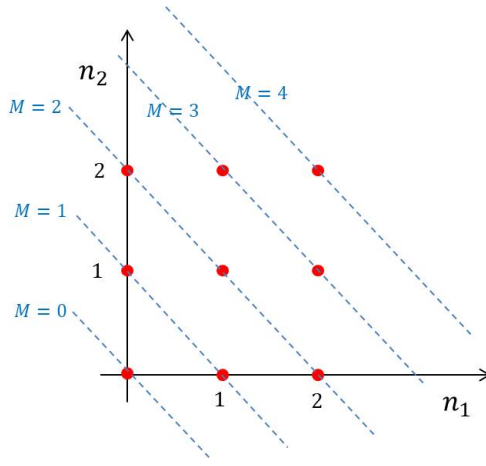


Figura 2

Al fijar el número total de partículas $n_1 + n_2 = M$, las posibles combinaciones de (n_1, n_2) están sobre una diagonal. Si sumamos para todos los puntos de una dada diagonal, y luego también sumamos para cada una de las posibles diagonales (es decir sobre todos los posibles M), en definitiva estamos sumando sobre todos los puntos del diagrama, sin ninguna restricción. Esto, ejemplificado para solo 2 celdas, se extrapola al caso de N celdas: si sumamos sobre todas las posibles combinaciones (n_1, n_2, \dots, n_N) que cumplan con la restricción de sumar a M , y luego sumamos sobre todos los posibles M , es equivalente a sumar sobre todas las combinaciones (n_1, n_2, \dots, n_N) sin restricción alguna. Por lo tanto,

$$Z_{GC} = \sum_{n_1=0}^2 \dots \sum_{n_N=0}^2 e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon \delta_{n_i,2}} z^{\sum_i n_i} \quad (7)$$

Más rigurosamente, lo que hicimos fue colapsar la sumatoria sobre M con la delta que nos imponía la restricción del número de partículas

$$\sum_{M=0}^{\infty} z^M \delta_{\sum_i n_i, M} = z^{\sum_i n_i} \quad (8)$$

Ahora sí tenemos que la ocupación en cada celda es independiente una de otra, y además la energía del sistema se puede escribir como la suma de energías de cada celda. Esto nos permite factorizar de forma similar a lo que hicimos en el Problema 2, usando primer la propiedad del producto de potencias de igual base

$$e^{-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon \delta_{n_i,2}} z^{\sum_{i=1}^N n_i} = \prod_{i=1}^N e^{-\beta \epsilon \delta_{n_i,2}} z^{n_i} \quad (9)$$

y luego la factorización

$$Z_{GC} = \prod_{i=1}^N \sum_{n_i=0}^2 z^{n_i} e^{-\beta \epsilon \delta_{n_i,2}} \quad (10)$$

Aquí podemos identificar que

$$Z_{GC} = \prod_{i=1}^N Z_{GC,i} \quad (11)$$

Ahora que ya mostramos que podemos usar la herramienta mencionada, utilicémosla para resolver explícitamente este problema. Para nuestro problema, podemos escribir la función de partición de cada celda explícitamente:

$$Z_{GC,i} = \sum_{n_i=0}^2 z^{n_i} e^{-\beta \epsilon \delta_{n_i,2}} = 1 + z + z^2 e^{-\beta \epsilon} \quad (12)$$

con lo cual la función de partición del sistema completo será

$$Z_{GC} = \prod_{i=1}^N (1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}) = (1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon})^N \quad (13)$$

Haciendo el puente con la termodinámica, calculamos el potencial grancanónico como

$$\Xi = -k_B T \ln Z_{GC} = -k_B T N \ln (1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}) \quad (14)$$

Este potencial está expresado en términos de sus variables naturales T, V, μ con lo cual contiene toda la información termodinámica. Recordemos que la dependencia con μ está dentro de la definición de z . Por otro lado, la dependencia con V está escondida en el número de celdas N , cada una de las cuales tiene un volumen v . Por lo tanto, el volumen total del sistema será $V = vN$. Con esto en mente podemos expresar a Ξ explícitamente en términos de V y μ pero no es menester.

Lo primero que pide el enunciado es calcular la concentración media de partículas, que podemos obtenerla como el cociente entre el número total de partículas y el número total de celdas $\langle M \rangle / N$. El valor medio $\langle M \rangle$ podemos calcularlo de dos formas:

[1] derivando a $\ln Z_{GC}$ respecto de su multiplicador de Lagrange asociado $-\beta\mu$

$$\langle M \rangle = - \frac{\partial(\ln Z_{GC})}{\partial(-\beta\mu)} = z \frac{\partial(\ln Z_{GC})}{\partial z}; \quad (15)$$

o [2] derivando a Ξ respecto de μ para T y V constantes:

$$\langle M \rangle = - \left. \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} = -z\beta \frac{\partial \Xi}{\partial z}. \quad (16)$$

Puede ser cómodo tener en mente las versiones de estas derivadas respecto de z en lugar de μ (se obtienen simplemente usando la regla de la cadena y que $z = e^{\beta\mu}$). Por cualquiera de los dos caminos, obtenemos

$$c = \frac{\langle M \rangle}{N} = \frac{z + 2z^2 e^{-\beta\epsilon}}{1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}} \quad (17)$$

Para poder obtener la presión del sistema, debemos derivar a Ξ respecto del volumen, es decir, respecto de vN

$$p = - \frac{\partial \Xi}{\partial (vN)} \quad (18)$$

pero, quién ya se haya hartado de derivar, puede despejar p de la ecuación de Gibbs-Duhem

$$p = - \frac{U - T.S - \mu.N}{V} \quad (19)$$

reconociendo que aparece explícitamente la definición del potencial grancanónico $\Xi = U - T.S - \mu.N$, con lo cual

$$p = - \frac{\Xi}{V} \quad (20)$$

está es una herramienta útil para tener en mente siempre que quieran calcular presiones usando el ensamble grancanónico. Por el camino que sea deberíamos llegar a que

$$p = \frac{k_B T}{v} \ln (1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}) \quad (21)$$

Uno en principio puede expresar a p en términos de c en lugar de z valiéndose de la ec. (17). Si despejamos z de esta expresión obtenemos

$$z = \frac{-(1-c) \pm \sqrt{(1-c)^2 + 4c(2-c)e^{-\beta\epsilon}}}{2(2-c)e^{-\beta\epsilon}} \quad (22)$$

Son dos soluciones aunque sólo una tiene sentido físico. Dado que definimos a la fugacidad como $e^{\beta\mu}$ esta siempre debe ser un número positivo, por lo tanto seleccionamos únicamente el $+$ del \pm . Para no ir arrastrando toda esta expresión, veamos el límite en que $c \ll 1$, es decir cuando hay muy pocas

partículas en relación al número de celdas, como pide el enunciado. En ese caso, si aproximamos la ec. (22) a primer orden en c obtenemos que

$$z \approx c \quad (23)$$

Por lo tanto, en este límite, la presión en función de c es

$$p \approx \frac{k_B T}{v} \ln(1 + c + c^2 e^{-\beta\epsilon}) \approx \frac{k_B T c}{v} \quad (24)$$

que no es más que la ecuación de estado de un gas ideal, si recordamos que $c = M/N$ y $v = V/N$.

Veamos el otro límite. El valor máximo de c es 2 ya que el sistema puede tener a lo sumo 2 partículas en todas sus celdas. Por lo tanto, veamos que pasa cuando $c = 2 - \delta$ con $\delta \ll 1$. Para eso, no podemos desarrollar la expresión (22) alrededor de $c = 2$ ya que hay una singularidad para ese valor. Lo que haremos en vez es aproximar z^{-1} , cuyo Taylor a primer orden resulta

$$z^{-1} \approx \delta e^{-\beta\epsilon} \quad (25)$$

Por lo tanto, en este límite la presión es

$$p \approx \frac{k_B T}{v} \ln\left(1 + \frac{e^{\beta\epsilon}}{\delta} + \frac{e^{\beta\epsilon}}{\delta^2}\right) \approx \frac{k_B T}{v} \ln\left(\frac{e^{\beta\epsilon}}{\delta^2}\right) \approx -2 \frac{k_B T}{v} \ln \delta \quad (26)$$

Para la energía media $\langle E \rangle$, podemos derivar a $\ln Z_{GC}$ respecto del multiplicador de Lagrange asociado, que en este caso es β , obteniendo:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial(\ln Z_{GC})}{\partial \beta} = \frac{N \epsilon z^2 e^{\beta\epsilon}}{1 + z + z^2 e^{\beta\epsilon}} \quad (27)$$

A partir de esta expresión podemos también analizar como es la energía promedio por sitio ($u = \langle E \rangle / N$) en ambos límites, obteniendo

$$u \approx \epsilon c^2 e^{\beta\epsilon} \quad (28)$$

para $c \ll 1$, y

$$u \approx \frac{\epsilon}{\delta^2 e^{-2\beta\epsilon} + \delta + 1} \approx \epsilon - \epsilon \delta \quad (29)$$

para $\delta = 2 - c \ll 1$.