Física Teórica 3 — primer cuatrimestre de 2024

Primer recuperatorio resuelto

■ **1**. Una superficie con sitios adsorbentes está en equilibrio con un gas ideal de partículas de masa m, a temperatura T y presión P. Cada sitio es, en realidad, un pequeño conducto de longitud L en donde las partículas atrapadas se comportan como un gas ideal en una dimensión. Un sitio desocupado tiene energía cero. Cada partícula atrapada tiene una energía $\epsilon(p) = p^2/(2m) + \epsilon_0$, donde ϵ_0 es la energía de adsorción.

a) Encuentre el número medio $\bar{n}(T, P)$ de partículas en cada sitio en función de T y P.

b) Escriba la probabilidad $p(n)$ de que un sitio esté ocupado por n partículas. El resultado debe quedar escrito únicamente en términos de n y de $\bar{n}$.

c) ¿Cuál es la fracción de sitios ocupados?

■ **Solución**. La función de partición gran canónica de un sitio adsorbente es

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_{n=0}^{\infty} z^n Z_n, \tag{1}$$

donde Z_n es la función de partición canónica de un gas unidimensional, con una modificación trivial debido a la energía de adsorción ϵ_0,

$$Z_n = \frac{Z_1^n}{n!} = \frac{1}{n!}\left(\frac{Le^{-\beta\epsilon_0}}{\lambda}\right)^n. \tag{2}$$

Luego

$$\mathcal{Z}_1 = e^{zZ_1} = \exp\left(\frac{zLe^{-\beta\epsilon_0}}{\lambda}\right). \tag{3}$$

La fugacidad es la misma que la del gas que sirve de reservorio,

$$z = \beta P \lambda^3. \tag{4}$$

El número medio de partículas en cada sitio es

$$\bar{n} = z\frac{\partial \log \mathcal{Z}_1}{\partial z} = zZ_1 = \frac{zLe^{-\beta\epsilon_0}}{\lambda} = \beta P \lambda^2 L e^{-\beta\epsilon_0}. \tag{5}$$

Estas relaciones permiten escribir

$$\mathcal{Z}_1 = e^{\bar{n}}, \qquad z^n Z_n = \frac{\bar{n}^n}{n!}. \tag{6}$$

La probabilidad de que haya n partículas en un sitio determinado es

$$p(n) = \frac{z^n Z_n}{\mathcal{Z}_1} = \frac{1}{n!}\, e^{-\bar{n}}\, \bar{n}^n. \tag{7}$$

Se trata de una distribución de Poisson. La fracción de sitios ocupados es igual a uno menos la fracción de sitios desocupados, que es igual a la probabilidad de que un sitio dado esté vacío:

$$f = 1 - p(0) = 1 - e^{-\bar{n}}. \tag{8}$$

■ **2**. En dos dimensiones, el problema del gas ideal de partículas de masa m con energía

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \sqrt{\epsilon_0^2 + (pc)^2},$$

donde $\epsilon_0 = mc^2$, puede resolverse en términos de funciones elementales.

a) Encuentre la entropía por partícula, s.

b) Encuentre el calor específico por partícula a área constante, c_A.

c) A partir de la función c_A, analice los límites no relativista y ultrarrelativista.

■ **Solución**. Una manera de calcular la entropía es a través del ensamble canónico. El objetivo es calcular U y F, y luego escribir

$$S = \frac{U - F}{T}. \tag{9}$$

En la práctica, esto es lo mismo que calcular $-\partial F/\partial T$, pero como el punto de partida es la relación $F = -kT \log Z(\beta)$, resulta un poco más directa la Ec. (9).

Si las partículas ocupan un área A, la función de partición de una partícula es

$$Z_1 = \frac{A}{h^2} \int d^2p \; e^{-\beta\epsilon(p)}. \tag{10}$$

Con el cambio de variables $x = \beta\epsilon(p)$, queda

$$p^2 = \frac{1}{c^2}\left(\frac{x^2}{\beta^2} - \epsilon_0^2\right), \qquad \tfrac{1}{2}dp^2 = \frac{x}{\beta^2 c^2}\,dx. \tag{11}$$

Luego,

$$Z_1 = \frac{2\pi A}{(\beta hc)^2}\int_{\beta\epsilon_0}^{\infty} dx\; x e^{-x} = \frac{2\pi A}{(\beta hc)^2}(1+\beta\epsilon_0)e^{-\beta\epsilon_0} = \frac{A}{\lambda^2}\left(\frac{1+\beta\epsilon_0}{\beta\epsilon_0}\right)e^{-\beta\epsilon_0}. \tag{12}$$

La función de partición de N partículas será

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}. \tag{13}$$

Además,

$$\log Z = N\log Z_1 - \log N! \simeq N\big(1 + \log Z_1 - \log N\big). \tag{14}$$

En el último paso usamos la aproximación de Stirling para el logaritmo de $N!$.

La energía es

$$\frac{U}{N} = -\frac{\partial \log Z_1}{\partial \beta} = 2kT + \epsilon_0 - \frac{\epsilon_0}{1+\beta\epsilon_0}. \tag{15}$$

Por otro lado, la energía libre de Helmholtz es

$$\frac{F}{N} = -\frac{kT}{N}\log Z = -kT\left\{\log\left[\frac{A}{N\lambda^2}\left(\frac{1+\beta\epsilon_0}{\beta\epsilon_0}\right)\right]+1\right\} + \epsilon_0. \tag{16}$$

Entonces, para la entropía por partícula resulta

$$\frac{s}{k} = \frac{\beta}{N}(U-F) = 3 - \frac{\beta\epsilon_0}{1+\beta\epsilon_0} + \log\left[\frac{A}{N\lambda^2}\left(\frac{1+\beta\epsilon_0}{\beta\epsilon_0}\right)\right]. \tag{17}$$

Con la energía a la vista, el calor específico es

$$\frac{c_A}{k} = \frac{1}{Nk}\frac{\partial U}{\partial T} = 2 - \left(\frac{\beta\epsilon_0}{1+\beta\epsilon_0}\right)^2. \tag{18}$$

En el límite no relativista, $\beta\epsilon_0 \gg 1$. Entonces,

$$\frac{c_A}{k} \to 1. \tag{19}$$

En el límite ultrarrelativista, $\beta\epsilon_0 \ll 1$, y

$$\frac{c_A}{k} \to 2. \tag{20}$$

Esto está de acuerdo con la fórmula general

$$\frac{c}{k} = \frac{d}{n}, \tag{21}$$

válida en d dimensiones para una relación de dispersión de la forma $\epsilon(p) = \alpha p^n$.

■ **3**. N espines ocupan los N sitios de una cadena lineal. Cada espín puede estar en dos estados, $\downarrow$ y $\uparrow$. Un espín en el estado $\downarrow$ tiene energía cero. Un espín en el estado $\uparrow$ tiene energía ϵ. Además, no puede haber dos espines consecutivos en el estado $\uparrow$.

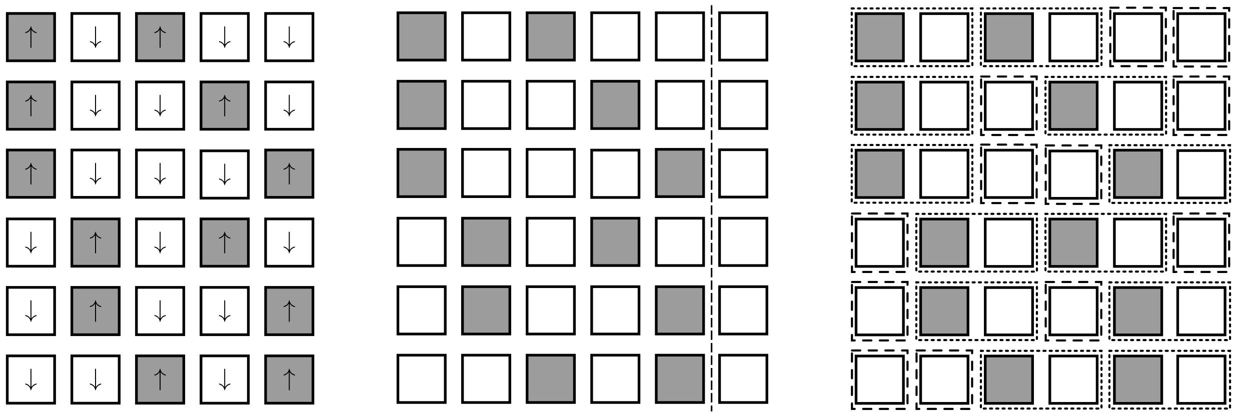
a) ¿Cuál es el número $\Omega(j)$ de estados de la cadena con j espines en el estado $\uparrow$?

b) Escriba la función de partición exacta $Z(\beta, N)$ en el ensamble canónico.

c) Asumiendo que $N \gg 1$, encuentre la fracción media $\overline{x}(\beta)$ de espines en el estado $\uparrow$.

d) Encuentre la dispersión cuadrática media de x, es decir, $\left\langle (x-\overline{x})^2 \right\rangle$.

Ayuda: Si se agrega un espín $\downarrow$ al final de la cadena, el número de estados sigue siendo $\Omega(j)$: las cadenas de $N+1$ espines, terminadas en un espín $\downarrow$ y que no tienen dos espines $\uparrow$ consecutivos se pueden descomponer en bloques de dos tipos: bloques de pares de espines $\uparrow\downarrow$ y bloques de un espín $\downarrow$. Todo lo que resta es permutar esos bloques.



■ **Solución**. A partir de la ayuda es fácil ver que

$$\Omega(j) = \binom{N+1-j}{j}. \tag{22}$$

La función de partición es

$$Z = \sum_{j=0}^{j_{\max}} \Omega(j) e^{-\beta\epsilon j} = \sum_{j=0}^{j_{\max}} \sigma(j), \tag{23}$$

donde

$$j_{\max} = \tfrac{1}{2}[N+1]. \tag{24}$$

Si todos los números involucrados son mucho mayores que uno, tomando la aproximación de Stirling con carácter de igualdad, el logaritmo del término general de la suma es

$$\begin{aligned} \log \sigma(j) &= (N-j)\log(N-j) - (N-2j)\log(N-2j) - j\log j - \beta\epsilon j \\ &= N\Big[(1-x)\log(1-x) - (1-2x)\log(1-2x) - x\log x - \beta\epsilon x\Big] = N f(x), \end{aligned} \tag{25}$$

donde $x = j/N$. Si $f(x)$ alcanza un máximo en x^*, entonces

$$f'(x^*) = -\log(1-x^*) + 2\log(1-2x^*) - \log x^* - \beta\epsilon = 0. \tag{26}$$

Esto significa que x^* es raíz de la ecuación

$$x^{*2} - x^* + \frac{1}{4+z} = 0, \tag{27}$$

donde $z = e^{\beta\epsilon}$. La solución con sentido físico es

$$x^* = \frac{1}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{z}{4+z}}\right). \tag{28}$$

Finalmente,

$$\frac{1}{N}\log Z \simeq f(x^*, \beta). \tag{29}$$

En este punto es necesario escribir la dependencia explícita de f con β. El valor medio de x es

$$\overline{x} = -\frac{1}{N\epsilon}\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{\epsilon}\left[\frac{\partial f(x^*,\beta)}{\partial x}\frac{\partial x^*}{\partial \beta} + \frac{\partial f(x^*,\beta)}{\partial \beta}\right]. \tag{30}$$

Por construcción, la derivada de f respecto a x evaluada en x^* es cero. Entonces,

$$\overline{x} = -\frac{1}{\epsilon}\frac{\partial f(x^*,\beta)}{\partial \beta}) = x^*. \tag{31}$$

Para calcular la variancia,

$$\sigma^2 = \left\langle (x-\overline{x})^2 \right\rangle = \overline{x^2} - \overline{x}^2, \tag{32}$$

notemos que

$$\sigma^2 = \frac{1}{(N\epsilon)^2}\left[\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2\right] = \frac{1}{(N\epsilon)^2}\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = -\frac{1}{N\epsilon}\frac{\partial \overline{x}}{\partial \beta}. \tag{33}$$

A partir de la Ec. (28),

$$\frac{\partial \overline{x}}{\partial \beta} = -\frac{\epsilon\sqrt{z}}{2(4+z)^{3/2}}. \tag{34}$$

Luego,

$$\sigma^2 = \frac{1}{2N}\frac{\sqrt{z}}{(4+z)^{3/2}}. \tag{35}$$

En términos del propio valor medio, queda

$$\sigma^2 = \frac{1}{2N}\left(\frac{1}{\overline{x}-\overline{x}^2} - 4\right)^{1/2}\left(\overline{x}-\overline{x}^2\right)^{3/2} = \tfrac{1}{2}\overline{x}\left|1-2\overline{x}\right|(1-\overline{x}). \tag{36}$$