Física Teórica 3 — segundo cuatrimestre de 2024

PRIMER RECUPERATORIO – RESUELTO*

■ **1**. Dos recipientes, A y B, forman un sistema cerrado con un total de N partículas. Los recipientes intercambian partículas entre sí. La probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula pase del recipiente A al B es αn_A, donde n_A es el número de partículas en el recipiente A. Análogamente, la probabilidad por unidad de tiempo de que una partícula pase del recipiente B al A es βn_B. Para facilitar la notación, defina $n = n_A$.

a) Escriba la ecuación maestra asociada a n.

b) Escriba la ecuación de evolución para el valor medio de n.

c) Escriba la ecuación de evolución para la variancia de n.

d) ¿Cuál es el valor medio del número de partículas en cada recipiente en el equilibrio?

e) ¿Cuál es la variancia del número de partículas en cada recipiente en el equilibrio?

Solución. Hasta el ítem b, el problema es idéntico al del primer parcial. La ecuación maestra es

$$\frac{dp_n}{dt} = \alpha(n+1)p_{n+1} + \beta(N+1-n)p_{n-1} - \big[\alpha n + \beta(N-n)\big]p_n, \tag{1}$$

válida incluso para $n < 0$. La ecuación de evolución para el valor medio de n es

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = -(\alpha+\beta)\bar{n} + \beta N. \tag{2}$$

En el equilibrio,

$$n_{\text{eq}} = \frac{\beta}{\alpha+\beta}N, \qquad n_{B_{\text{eq}}} = \frac{\alpha}{\alpha+\beta}N. \tag{3}$$

Para obtener la ecuación de evolución para la variancia de n, multipliquemos la ecuación maestra por n^2 y sumemos para todo n,

$$\frac{d\left\langle n^2\right\rangle}{dt} = -(\alpha+\beta)n^2 + (\alpha-\beta+2N\beta)\bar{n} + N\beta. \tag{4}$$

Por otro lado,

$$\frac{d\bar{n}^2}{dt} = 2\bar{n}\frac{d\bar{n}}{dt} = -2(\alpha+\beta)\bar{n}^2 + 2\bar{n}\beta N. \tag{5}$$

Luego, puesto que $\sigma^2 = \left\langle n^2\right\rangle - \bar{n}^2$,

$$\frac{d\sigma^2}{dt} = -2(\alpha+\beta)\sigma^2 + (\alpha-\beta)\bar{n} + N\beta. \tag{6}$$

*zanellaj@df.uba.ar

En el equilibrio,

$$\sigma_{eq}^2 = \frac{\alpha\beta}{(\alpha+\beta)^2}N. \tag{7}$$

Esta expresión es simétrica respecto de α y β, de modo que la variancia del número de partículas del otro recipiente es la misma.

■ **2**. Una superficie con sitios adsorbentes está en equilibrio con un gas ideal de partículas de masa m, a presión P y temperatura T. Cada sitio adsorbente puede tener un número arbitrario de partículas adsorbidas, formando una multicapa. La energía de un sitio vacío es cero. La energía de un sitio con una sola partícula adsorbida es $-\epsilon_0$. Por cada partícula adicional, la energía disminuye en $-\epsilon_1$. Así, la energía de un sitio con $n \geqslant 1$ partículas adsorbidas es

$$\epsilon(n) = -\big[\epsilon_0 + (n-1)\epsilon_1\big]. \tag{8}$$

a) Escriba la función de partición gran canónica de un sitio adsorbente.

b) En función de la presión y de la temperatura, ¿cuál es el número medio de partículas adsorbidas en cada sitio?

c) En función de la presión y de la temperatura, ¿cuál es la fracción media de sitios ocupados?

Solución. La función de partición gran canónica de un sitio de la superficie es

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= 1 + ze^{\beta\epsilon_0} + z^2 e^{\beta\epsilon_0}e^{\beta\epsilon_1} + \ldots + z^n e^{\beta\epsilon_0}e^{\beta\epsilon_1(n-1)} + \ldots \\ &= 1 + ze^{\beta\epsilon_0}\left(1 + ze^{\beta\epsilon_1} + z^2e^{2\beta\epsilon_1} + \ldots\right) = 1 + \frac{ze^{\beta\epsilon_0}}{1-ze^{\beta\epsilon_1}} = 1 - e^{\beta\Delta\epsilon} + \frac{e^{\beta\Delta\epsilon}}{1-ze^{\beta\epsilon_1}},\end{aligned} \tag{9}$$

donde

$$\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_1. \tag{10}$$

El número medio de partículas adsorbidas en cada sitio es

$$n = \frac{z}{\mathcal{Z}}\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial z} = \left[1 + \frac{ze^{\beta\epsilon_0}}{1-ze^{\beta\epsilon_1}}\right]^{-1}\frac{ze^{\beta\epsilon_0}}{(1-ze^{\beta\epsilon_1})^2} = \frac{ze^{\beta\epsilon_0}}{(1-ze^{\beta\epsilon_1})\left[1+ze^{\beta\epsilon_1}\left(e^{\beta\Delta\epsilon}-1\right)\right]}. \tag{11}$$

La fugacidad que figura en estas expresiones es igual a la fugacidad del gas en el reservorio,

$$z = \beta P\lambda^3. \tag{12}$$

La fracción media de sitios ocupados es igual a la probabilidad de que un sitio esté ocupado (la distribución es una binomial), que, a su vez, es igual a uno menos la probabilidad de que el sitio esté vacío:

$$f = 1 - p(0) = 1 - \frac{1}{\mathcal{Z}} = \frac{\mathcal{Z}-1}{\mathcal{Z}} = \frac{ze^{\beta\epsilon_0}}{1+ze^{\beta\epsilon_1}\left(ze^{\beta\Delta\epsilon}-1\right)}. \tag{13}$$

■ **3**. En cuatro 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 ecuación de estado, $P(T, V, N)$.

b) Encuentre la energía media por partícula, $u(T, V, N)$.

c) A partir de la función $u(T, V, N)$, analice los límites no relativista y ultrarrelativista. Verifique que se obtienen los resultados esperados.

Ayuda: pruebe con el cambio de variable $x = \beta\sqrt{\epsilon_0^2 + (pc)^2}$.

■ **Solución**. La función de partición canónica es

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}, \tag{14}$$

donde

$$Z_1 = \frac{V\Omega_4}{h^4}\int_0^\infty dp\; p^3 e^{-\beta\,\epsilon(\mathbf{p})}. \tag{15}$$

La presión puede obtenerse sin calcular la integral,

$$P = kT\frac{\partial \log Z}{\partial V} = \frac{NkT}{V}. \tag{16}$$

Para calcular explícitamente Z_1, podemos hacer el cambio de variable

$$x = \beta\sqrt{\epsilon_0^2 + (pc)^2}, \qquad \frac{2x}{\beta^2 c^2}dx = dp^2. \tag{17}$$

Luego, teniendo en cuenta que $\Omega_4 = 2\pi^2$,

$$Z_1 = \frac{2\pi^2 V}{(\beta hc)^4}\int_{\beta\epsilon_0}^\infty dx\; x\left(x^2 - \beta^2\epsilon_0^2\right)e^{-x}. \tag{18}$$

Pero

$$\int dx\; x^3 e^{-x} = -\left(x^3 + 3x^2 + 6x + 6\right)e^{-x}, \qquad \int dx\; xe^{-x} = -(x+1)e^{-x}. \tag{19}$$

Entonces,

$$Z_1 = \frac{4\pi^2 V}{(\beta hc)^4}\Big[(\beta\epsilon_0)^2 + 3\beta\epsilon_0 + 3\Big]e^{-\beta\epsilon_0}. \tag{20}$$

A manera de verificación, si $\beta\epsilon_0 \gg 1$,

$$Z_1 \simeq \frac{4\pi^2 mV}{h^4\beta^2}e^{-\beta\epsilon_0} = \frac{V}{\lambda^4}e^{-\beta\epsilon_0}. \tag{21}$$

Salvo por el factor exponencial, asociado al mínimo de la energía, esta es la expresión usual para un gas no relativista en cuatro dimensiones.

La energía media por partícula es

$$\frac{E}{N} = -\frac{\partial \log Z_1}{\partial \beta} = \epsilon_0 + 4kT - kT\frac{2(\beta\epsilon_0)^2 + 3\beta\epsilon_0}{(\beta\epsilon_0)^2 + 3\beta\epsilon_0 + 3}. \tag{22}$$

En el régimen no relativista, $\beta\epsilon_0 \gg 1$ y

$$\frac{E}{N} \simeq \epsilon_0 + 2kT. \tag{23}$$

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

$$\frac{E}{N} \simeq \epsilon_0 + 4kT. \tag{24}$$

Esto está de acuerdo al resultado general según el cual, en d dimensiones para una relación de dispersión $\epsilon(\mathbf{p}) = \alpha p^n$,

$$\frac{E}{N} = \frac{d}{n}kT. \tag{25}$$

La única diferencia es la energía en reposo, que debe sumarse a la energía térmica.