FÍSICA ESTADÍSTICA

EXAMEN 2

7 de octubre de 2015

- **Problemas**

  1 Considere un sistema donde solo se tienen dos niveles de energía, $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$.

  A Si el sistema se encuentra aislado, es decir, no intercambia energía ni partículas con sus alrededores:

  a Encuentre el intervalo de energías del sistema para el cual la temperatura del sistema es negativa.

  b Encuentre la energía del sistema como función de la temperatura y del número de partículas. Discuta el límite cuando la temperatura tiende a cero y cuando tiende a $\pm\infty$.

  B Si ahora el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico a una temperatura $T > 0$ pero sin intercambiar partículas con el baño térmico:

  a Encuentre la energía libre de Helmholtz.

  b Encuentre el potencial químico del sistema. Discuta el límite cuando $T \to 0$ y cuando $T \to \infty$. Verifique que $\mu = \mu(T)$ es una cantidad acotada. ¿Cuáles son esas cotas?

  C Considere ahora que el sistema está en equilibrio termodinámico a temperatura T y potencial químico μ:

  a Calcule la gran función de partición y escríbala en términos de la fugacidad $z = e^{\beta\mu}$.

  b Encuentre el número promedio de partículas en términos de z. Discuta sus resultado.

  2 Considere un gas clásico diluido cuyos átomos están en interacción. Considere que el potencial intermolecular $u(r)$, donde r es la distancia entre un par de átomos, tiene las siguientes características:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq a, \\ -\epsilon_0 \tilde{u}\,(a/r) & r > a \end{cases}$$

  donde $\tilde{u}(r) \sim O(1)$ es una función que decrece rápida y monotónamente a cero con r y ϵ_0 una energía característica de la atracción interatómica. Si el gas está en equilibrio termodinámico a una temperatura T tal que $\epsilon_0 \ll k_B T$

  A Encuentre la ecuación de estado del gas. [Considere que en este régimen $e^{-\beta u(r)} \simeq 1 - \beta u(r)$].

- **Soluciones**

  1.A.a El número de configuraciones que corresponde a $N = N_1 + N_2$ partículas con energía $E = \epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2$ es

$$W(E,N) = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

con $N_1 = (\epsilon_2 N - E)/\Delta\epsilon$ y $N_2 = (E - \epsilon_1 N)/\Delta\epsilon$, donde $\Delta\epsilon \equiv \epsilon_2 - \epsilon_1$. Así en el límite $N \gg 1$ la entropía es

$$S(E,N) = k_B \ln \left[N \ln N - \frac{\epsilon_2 N - E}{\Delta\epsilon} \ln \left(\frac{\epsilon_2 N - E}{\Delta\epsilon} \right) - \frac{E - \epsilon_1 N}{\Delta\epsilon} \ln \left(\frac{N - \epsilon_1 N}{\Delta\epsilon} \right) \right]$$

y la temperatura

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{T} = \frac{k_B}{\Delta\epsilon} \ln \left(\frac{\epsilon_2 N - E}{E - \epsilon_1 N} \right).$$

La temperatura es negativa cuando el argumento del logarítmo es menor que uno lo cual da

$$E > N \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2)}{2}.$$

1.A.b Resolviendo para E en la expresión para la temperatura se tiene que

$$E(T,N) = N \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2 e^{-\Delta/k_B T})}{(1 + e^{-\Delta/k_B T})}.$$

Cuando $T \to 0$, $E \to N\epsilon_1$; y $E \to N(\epsilon_1 + \epsilon_2)/2$ cuando $T \to \pm\infty$, adicionalmente $E \to N\epsilon_2$ cuando $T \to 0^-$.

1.B.a La función de partición canónica es

$$Z_N(\beta) = \sum_{N_1=0}^{N} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} e^{-\beta\epsilon_1 N_1} e^{-\epsilon_2 (N-N_1)} = \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} \right)^N$$

y por lo tanto

$$F(T,N) = -k_B T \ln Z_N(T) = -k_B T N \ln \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} \right)$$

1.B.b El potencial químico

$$\mu(T,N) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T = -k_B T \ln \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} \right) = \mu(T)$$

Cuando $T \to \infty$ es claro que $\mu \to -k_B T \ln 2$ y $\mu \to \epsilon_1$ cuando $T \to 0$ por lo que $-k_B T \ln 2 \leq \mu \leq \epsilon_1$.

1.C.a La gran función de partición es

$$\Xi(T,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} \right)^N.$$

La suma converge a

$$\Xi(T,\mu) = \frac{1}{1 - z \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} \right)}$$

solo si $\mu < -k_B T \ln \left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} \right)$. Esto implica que en este caso μ no es una variable termodinámica independiente.

De la relación termodinámica $-k_B T \ln \Xi(T,\mu) = U - TS - N\mu$ tenemos, dado que en nuestro caso $U = TS + \mu N$, $-k_B T \ln \Xi(T,\mu) = 0$ lo que implica $\Xi(T,\mu) = 1$ que se satisface solo si $z\left(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}\right) = 1$ que corresponde a la expresión obtenida para el potencial químico en el ensamble canónico.

1.C.b El número promedio de partículas es indeterminado.

2.A La función de partición canónical del sistema se escribe como

$$\begin{aligned} Z_N(T,V) &= Z_N^{ideal}(T) Q_N(T,V) \\ &\simeq \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \left[1 + \frac{N^2}{V} 2\pi \int_0^\infty dr\, r^2 \left(e^{-\beta u(r)} - 1\right)\right] \end{aligned}$$

Dado que $U(r)$ decrece rápido a cero para valores más grandes que a, supongamos que para una separación $r = \alpha a$, con $\alpha > 1$, esto es satisface, entonces

$$Z_N(T,V) \simeq \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \left[1 + \frac{N^2}{V} 2\pi \frac{a^3}{3}\left(-1 + \beta\epsilon_0(\alpha^3 - 1)\right)\right]$$

donde se ha usado que $e^{\beta\epsilon} \simeq 1 + \beta\epsilon$ (que corresponde al límite de altas temperaturas)y $\tilde{u} \simeq 1$. Así la energía libre de Helmholtz es

$$\begin{aligned} F(T,V,N) = -k_B T &\left[\ln\left(\frac{1}{N!\lambda^{3N}}\right)\right. \\ &\left. + \ln\left(V^N \left[1 + \frac{N^2}{V} 2\pi \frac{a^3}{3}\left(-1 + \beta\epsilon_0(\alpha^3 - 1)\right)\right]\right)\right]. \end{aligned}$$

La ecuación de estado se obtiene de la relación $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$, por lo que

$$P = k_B T \frac{N}{V}\left[1 - \frac{N}{V} \frac{2\pi \frac{a^3}{3}\left(-1 + \beta\epsilon_0(\alpha^3 - 1)\right)}{1 + \frac{N^2}{V} 2\pi \frac{a^3}{3}\left(-1 + \beta\epsilon_0(\alpha^3 - 1)\right)}\right].$$

o

$$P \simeq k_B T \frac{N}{V}\left[1 - \frac{N}{V} \frac{2\pi \frac{a^3}{3}\left(-1 + \beta\epsilon_0(\alpha^3 - 1)\right)}{1 + \frac{N^2}{V} 2\pi \frac{a^3}{3}\left(-1 + \beta\epsilon_0(\alpha^3 - 1)\right)}\right].$$