

Física Estadística

Relación 6: Sistemas ideales

Problema 1. El Hamiltoniano de una molécula diatómica contenida en un volumen V puede escribirse como la suma de tres términos, $H_1 = H_1^{\text{tras}} + H_1^{\text{vib}} + H_1^{\text{rot}}$, con

$$H_1^{\text{tras}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad , \quad H_1^{\text{vib}} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2}(r - r_0)^2 \quad , \quad H_1^{\text{rot}} = \frac{1}{2\mu r_0^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right)$$

donde el término H_1^{tras} es la energía de traslación del centro de masas de la molécula, siendo m su masa total. El hamiltoniano H_1^{vib} , con r es la distancia interatómica y p_r su momento conjugado, describe las vibraciones armónicas de una partícula de masa μ (masa reducida de la molécula) alrededor de r_0 , que es la distancia que minimiza la energía de interacción entre los átomos. Por último, el hamiltoniano de rotación H_1^{rot} es el de una masa puntual μ moviéndose sobre la superficie de una esfera de radio r_0 . Calcule la función de partición y el calor específico de un gas ideal de N moléculas diatómicas.

Por ser un gas ideal, el hamiltoniano total es la suma de los hamiltoniano monoparticulares, y la función de partición canónica factoriza, $Z_N(T, V) = Z_1(T, V)^N / N!$. Es más, como el hamiltoniano de cada molécula diatómica es a su vez aditivo, la función de partición de una molécula también factoriza en tres contribuciones independientes, relacionadas respectivamente con el movimiento del centro de masas, la vibración molecular y la rotación:

$$Z_1 = Z_1^{\text{tras}}(\beta, V) Z_1^{\text{vib}}(\beta, \omega) Z_1^{\text{rot}}(\beta, r_0)$$

La función de partición de traslación es la de una partícula libre,

$$Z_1^{\text{tras}} = \frac{1}{h^3} \int_V d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} = \frac{V}{\Lambda(T)^3}$$

donde hemos introducido una vez más la longitud de onda térmica de De Broglie $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. La función de partición de vibración es

$$\begin{aligned} Z_1^{\text{vib}} &= \frac{1}{h} \int_0^\infty dr \int_{-\infty}^{+\infty} dp_r e^{-\beta \left(\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega^2}{2}(r-r_0)^2 \right)} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_r e^{-\beta \frac{p_r^2}{2\mu}} \int_0^\infty dr e^{-\beta \frac{\mu\omega^2}{2}(r-r_0)^2} \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi\mu}{\beta}} \int_0^\infty dr e^{-\beta \frac{\mu\omega^2}{2}(r-r_0)^2} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi\mu}{\beta}} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta\mu\omega^2}} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{\beta\mu\omega^2}{2}} r_0 \right) \right] \end{aligned}$$

donde hemos usado la integral $\int_0^{+\infty} dx e^{-a(x-x_0)^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} [1 + \operatorname{erf}(\sqrt{a}x_0)]$, siendo $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dz e^{-z^2}$ la función error (ver figura).

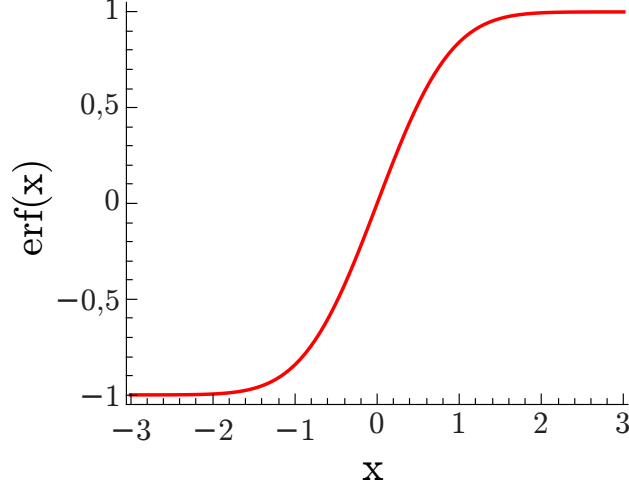


Figura 1. Sigmoide típica de la función error $\text{erf}(x)$.

El resultado general anterior puede simplificarse suponiendo que la amplitud de las vibraciones de la molécula es mucho menor que r_0 . En este caso, $\sqrt{\beta\mu\omega^2}r_0 \gg 1$ y podemos aproximar $\text{erf}(\sqrt{\frac{\beta\mu\omega^2}{2}}r_0) \approx 1$, por lo que tendremos

$$Z_1^{\text{vib}} \approx \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi\mu}{\beta}} \sqrt{\frac{\pi}{2\beta\mu\omega^2}} 2 = \frac{2\pi}{\beta h \omega}$$

Por último, la función de partición de rotación es

$$\begin{aligned} Z_1^{\text{rot}} &= \frac{1}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi e^{-\beta \frac{1}{2\mu r_0^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right)} = \\ &= \frac{2\pi}{h^2} \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\theta e^{-\frac{\beta}{2\mu r_0^2} p_\theta^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_\varphi e^{-\frac{\beta}{2\mu r_0^2} \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}} = \frac{4\pi^2 \mu r_0^2}{\beta h^2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \frac{8\pi^2 \mu r_0^2}{\beta h^2} \end{aligned}$$

La función de partición total es por tanto

$$Z_N = \frac{1}{N!} (Z_1^{\text{tras}} Z_1^{\text{vib}} Z_1^{\text{rot}})^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right)^N \left(\frac{2\pi}{\beta h \omega} \right)^N \left(\frac{8\pi^2 \mu r_0^2}{\beta h^2} \right)^N = \frac{V}{N!} \left(\frac{2^{11/2} \pi^{9/2} \mu r_0^2 m^{3/2}}{h^6 \omega \beta^{7/2}} \right)^N$$

Vemos por tanto que, en lo que respecta a la dependencia en temperatura, $Z_N = \frac{1}{N!} (A\beta^{-7/2})^N$, con A una variable independiente de β (o equivalentemente T). De esta forma podemos calcular con sencillez la energía interna

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = \frac{7}{2} N k_B T$$

por lo que el calor específico resulta

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k_B + k_B + k_B = \frac{7}{2} k_B$$

tal y como corresponde, por el teorema de equipartición, a un sistema con 7 grados de libertad cuadráticos para cada molécula (tres traslacionales, 2 vibracionales y otros 2 rotacionales).

Problema 2. Consideramos un sistema con un número variable de partículas clásicas indistinguibles, cada una de masa m , en una caja de volumen V . Para crear cada una de las partículas hay que suministrar una energía γ ; una vez creada la partícula, pasa a formar parte de un gas ideal de volumen V . De esta forma la energía total del sistema con n partículas será igual a la energía cinética total de éstas más $n\gamma$, con $n = 0, 1, 2, \dots$. Se pide:

1. Usando la colectividad canónica, demostrar que la energía libre de Helmholtz se puede escribir como $F = -k_B T V X(T)$, donde $X(T) = \Lambda(T)^{-3} e^{-\beta\gamma}$ y $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ es la longitud de onda térmica.
2. Calcular la probabilidad de que haya n partículas en la caja y, a partir de esa probabilidad, el valor medio $\langle n \rangle$ de partículas.
3. Calcular la energía media y la ecuación de estado del sistema.

Apartado 1. Podemos imaginar este problema como un sistema en contacto con un reservorio de partículas. El microestado del sistema vendrá dado por el número de partículas $n = 0, 1, 2, \dots$ que han escapado del reservorio al sistema, y (dado un valor de n) por las coordenadas y momentos de esas n partículas, $\alpha_n = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n)$. La energía del sistema en ese microestado será entonces

$$E(\alpha_n) = \varepsilon_n(p) + n\gamma = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + n\gamma$$

donde $n\gamma$ es la energía que cuesta *crear* las partículas en el sistema (esto es, extraerlas del reservorio) y $\varepsilon_n(p)$ es la energía cinética de las n partículas que haya dentro del volumen V . Así, al sumar sobre microestados para escribir la función de partición canónica del sistema hay que sumar sobre los posibles valores de n e integrar sobre las coordenadas y momentos de cada una de las n partículas. Por tanto

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n! h^{3n}} \int_V d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_n e^{-\beta(\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + n\gamma)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\gamma n} Z_{\text{tr}}(n)$$

donde $Z_{\text{tr}}(n) = Z_1^n/n!$ es la función de partición canónica de un sistema de n partículas libres e indistinguibles en un volumen V , con

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_V d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} = \frac{V}{\Lambda(T)^3}$$

tal y como ya hemos calculado en múltiples ocasiones, siendo $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ la longitud de onda térmica. De esta manera

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\gamma n} Z_{\text{tr}}(n) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\gamma n} \frac{V^n}{n! \Lambda(T)^{3n}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(V X)^n}{n!} = e^{V X}$$

donde hemos definido $X(T) = \Lambda(T)^{-3} e^{-\beta\gamma}$. De esta forma, la energía libre de Helmholtz es

$$A = -k_B T \ln Z = -k_B T V X(T)$$

Como corolario importante a este apartado, nótese que la suma

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\gamma n} Z_{\text{tr}}(n)$$

puede interpretarse como la función de partición *macrocanónica* de un gas ideal a temperatura T en un volumen V y con potencial químico $\mu = -\gamma$. Esto nos permite obtener una interpretación clara del significado físico del potencial químico como la energía que cuesta introducir una partícula en un sistema dado.

Apartado 2. La probabilidad de tener n partículas en el sistema en un microestado $\alpha_n = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n)$ es

$$\rho(\alpha_n; n) = \frac{1}{n! h^{3n} Z} e^{-\beta(\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + n\gamma)}$$

La probabilidad de encontrar a n partículas en el sistema será entonces

$$P(n) = \int d\alpha_n \rho(\alpha_n; n) = \frac{1}{n! h^{3n} Z} \int_V d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_n e^{-\beta(\sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + n\gamma)} = \frac{(VX)^n}{n!} e^{-VX}$$

que no es más que una distribución de Poisson con parámetro VX . Por tanto, el valor medio es

$$\langle N \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P(n) = VX$$

Apartado 3. Conocida la energía libre de Helmholtz, todas las magnitudes relevantes se pueden calcular sin dificultad. Por ejemplo, la energía media será

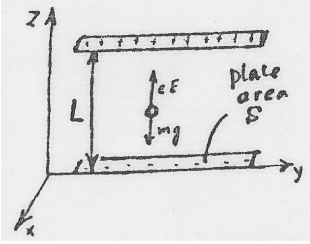
$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = -V \left(\frac{\partial X(\beta)}{\partial \beta} \right)_V = VX \left(\gamma + \frac{3}{2} k_B T \right) = \langle N \rangle \left(\gamma + \frac{3}{2} k_B T \right)$$

De igual forma, para la presión (ecuación de estado) tenemos,

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = k_B T X = k T \frac{VX}{V} = \frac{\langle N \rangle}{V} k_B T$$

que es, como podía esperarse, la ecuación de estado de un gas ideal.

Problema 3. Una gota de aceite de masa m tiene una carga eléctrica e y realiza un movimiento *browniano* (o camino aleatorio) entre dos condensadores horizontales con separación L entre placas y una diferencia de potencial ε . Ignorando los efectos de tamaño finito, (1) construya la distribución de probabilidad en la colectividad canónica para la gota de aceite, (2) calcule la probabilidad de que la partícula esté a una altura z por encima del condensador inferior, y (3) a partir de ella calcule la altura media de la gota.



En primer lugar, debemos escribir el hamiltoniano de este sistema. La gota de aceite a una altura z está sujeta a la acción de la gravedad, con una energía potencial gravitatoria mgz , y a un campo eléctrico externo $E = \varepsilon/L$ que resulta en una energía potencial eléctrica $-eEz$ (tomando el origen del potencial en la placa inferior). Por tanto el hamiltoniano de la gota es

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz - eEz$$

Así, podemos calcular la función de partición canónica del sistema

$$Z = \frac{1}{h^3} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\beta(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz - eEz)} = \frac{1}{\Lambda(T)^3} \int_S dx dy \int_0^L dz e^{-\beta(mg - eE)z} = \frac{S}{\Lambda(T)^3} \frac{1 - e^{-\beta(mg - eE)L}}{\beta(mg - eE)}$$

donde S es la superficie de una placa condensadora. Así, la densidad de probabilidad de encontrar a la gota de aceite en un microestado (\mathbf{r}, \mathbf{p}) será

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Zh^3} e^{-\beta(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + mgz - eEz)}$$

La probabilidad de que la gota de aceite esté a cierta altura z vendrá dada por la densidad de probabilidad marginal, i.e.

$$P(z) = \int_S dx dy \int d\mathbf{p} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\beta(mg - eE)}{1 - e^{-\beta(mg - eE)L}} e^{-\beta(mg - eE)z}$$

Por último, la altura media será

$$\langle z \rangle = \int_0^L dz z P(z) = \frac{1 - [\beta(mg - eE)L + 1]e^{-\beta(mg - eE)L}}{[1 - e^{-\beta(mg - eE)L}]\beta(mg - eE)}$$

donde hemos usado la integral $\int dx x e^{-ax} = -e^{-ax}(x + 1/a)/a$. Pueden calcularse ahora diferentes límites para la altura media. En particular, en el caso $mg = eE$, aplicando dos veces la regla de L'Hopital a la expresión anterior, vemos que $\langle z \rangle = \frac{L}{2}$. En el límite de altas temperaturas, $T \rightarrow \infty$ o $\beta \rightarrow 0$, encontramos de nuevo que $\langle z \rangle \rightarrow \frac{L}{2}$. Por último, si $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$), tenemos varias posibilidades dependiendo del signo de $(mg - eE)$: (i) si $mg > eE$ entonces $\langle z \rangle = 0$, (ii) si $mg < eE$ entonces $\langle z \rangle = L$, y (iii) si $mg = eE$ entonces $\langle z \rangle = \frac{L}{2}$ como antes.

Problema 4. Considere un gas ideal ultra-relativista en dos dimensiones en equilibrio térmico a una temperatura extremadamente alta. En este caso, las energías de las partículas vienen dadas por $\varepsilon = pc$, siendo p el módulo del momento lineal y c la velocidad de la luz. Calcule el calor específico a volumen constante.

A falta de más información en el enunciado, suponemos que es un gas ideal con N partículas, sin interacciones entre ellas. El hamiltoniano del sistema será entonces, en el límite ultra-relativista, $H = \sum_{i=1}^N p_i c$, y la función de partición canónica factorizará, $Z_N = Z_1^N / N!$, con

$$Z_1 = \frac{1}{h^2} \int_S dx dy \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\infty dp p e^{-\beta pc} = 2\pi S \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^2$$

donde hemos escrito la integral sobre el momento en coordenadas polares por conveniencia en el cálculo. Por tanto

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[2\pi S \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^2 \right]^N$$

Calculamos ahora la energía interna

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial \beta} \right) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[N \ln \left(2\pi S \left(\frac{1}{\beta hc} \right)^2 \right) \right] = \frac{2N}{\beta} = 2N k_B T$$

y por tanto el calor específico es

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2k_B$$