

Física Estadística

Relación 4: Colectividad canónica

Problema 1. Calcule la función de partición canónica para un gas ideal clásico formado por N partículas sin interacción confinadas en un volumen V , utilizando la definición de la función de partición canónica clásica.

Tenemos por tanto un gas ideal clásico con N partículas indistinguibles. Es más, suponemos que las partículas se mueven en 3 dimensiones, ya que el enunciado no dice nada al respecto. El Hamiltoniano del sistema se puede escribir como

$$H = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

que no es más que el Hamiltoniano de un sistema ideal. Por tanto la función de partición canónica del sistema factoriza,

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad \text{con } Z_1 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

La función de partición para una partícula se puede integrar de manera trivial

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

Finalmente,

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\Lambda(T)^3} \right]^N$$

Calculemos ahora la energía libre de Helmholtz. Para ello, empleamos la aproximación de Stirling, $\ln N! = N \ln N - N$, válida para $N \gg 1$,

$$\begin{aligned} A &= -k_B T \ln Z = -k_B T \left[N \ln \left(\frac{V}{\Lambda(T)^3} \right) - \ln N! \right] \\ &= -k_B T \left[N \ln \left(\frac{V}{\Lambda(T)^3} \right) - N \ln N + N \right] = N k_B T [\ln [n \Lambda(T)^3] - 1] \end{aligned}$$

donde hemos introducido la densidad $n = N/V$. Tal y como esperábamos, $A(T, V, N)$ es extensiva. Recordando ahora la expresión termodinámica para la energía libre de Gibbs,

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN$$

podemos calcular a partir de $A(T, V, N)$ las diferentes magnitudes termodinámicas que caracterizan a este sistema ideal: potencial químico, presión y ecuación de estado, energía

interna, y entropía. En particular:

$$\begin{aligned}
 \mu &= \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = k_B T \ln [n \Lambda(T)^3] \\
 P &= - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = N k_B T \frac{1}{V} \quad \Rightarrow \quad PV = N k_B T \\
 U &= - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \\
 S &= - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} (U - A) = N k_B \left(\frac{5}{2} - \ln [n \Lambda(T)^3] \right)
 \end{aligned} \tag{1}$$

La última fórmula para la entropía no es más que la ecuación de Sackur-Tetrode que ya vimos al estudiar el gas ideal en la colectividad microcanónica. En particular, recordemos que en el límite $T \rightarrow 0$, esta entropía no va a cero por lo que no cumple el tercer principio de la termodinámica. Esto se debe al tratamiento clásico que hemos hecho del gas ideal, despreciando la importancia fundamental de los fenómenos cuánticos a bajas temperaturas. No obstante, es una buena aproximación para temperaturas elevadas.

Problema 2. Consideremos un sistema ideal formado por dos partículas, cada una de las cuales puede estar en tres niveles diferentes de energía, de valores $0, \epsilon, 3\epsilon$. El sistema está en equilibrio a temperatura T . Obtenga la función de partición canónica para partículas distinguibles e indistinguibles:

1. Realizando el conteo directo sobre las energías E_n accesibles para el sistema.
2. Aplicando la propiedad de factorización, $Z = Z_1^N$ para partículas distinguibles o $Z = Z_1^N/N!$ para partículas indistinguibles, donde Z_1 es la función de partición canónica para una partícula.

Apartado 1. En primer lugar debemos determinar los posibles valores de la energía total de este sistema de dos partículas, dependiendo del microestado en que se encuentren. Para ello, debemos distinguir si son partículas distinguibles o distinguibles. En particular,

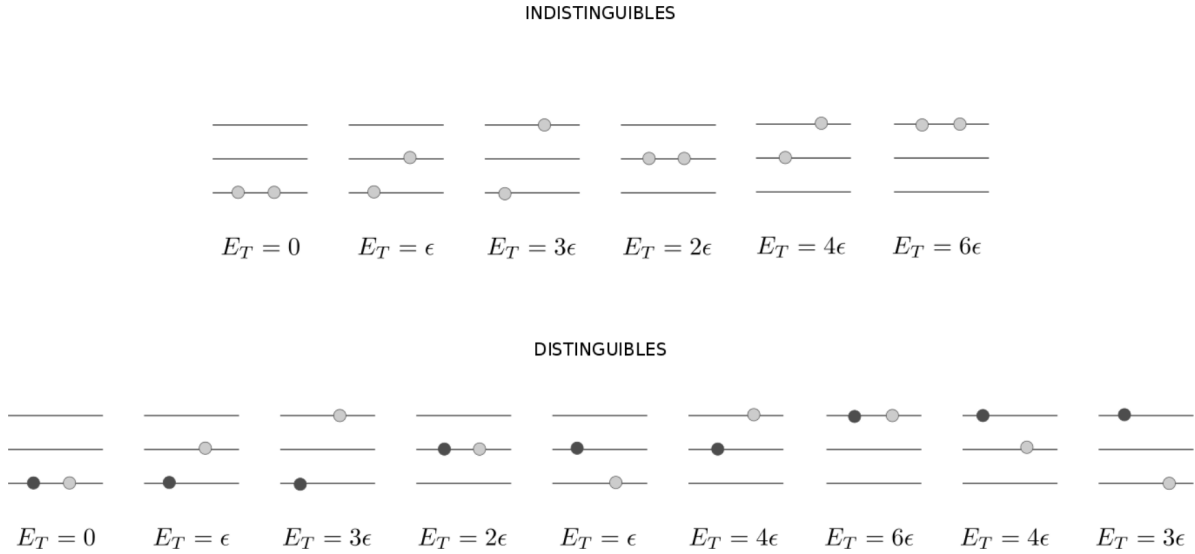


Figura 1. Microestados y su energía total para el sistema de dos partículas indistinguibles (arriba) o distinguibles (abajo).

Nótese que en el caso de partículas *distinguibles*, su intercambio conduce a un nuevo microestado (de igual energía). La función de partición canónica en este sistema con niveles discretos se puede escribir como la suma sobre microestados del factor de Boltzmann asociado

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

siendo E_n la energía del estado n . De manera equivalente, Z se puede escribir como la suma sobre los diferentes valores de la energía E_n , pesando cada factor de Boltzmann $e^{-\beta E_n}$ con el número de microestados con esa energía, $\Omega(E_n)$, i.e.

$$Z = \sum_{E_n} \Omega(E_n) e^{-\beta E_n}$$

Usando esta última expresión para los dos casos de la figura, obtenemos:

- Partículas indistinguibles: $Z = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon} + e^{-6\beta\epsilon}$
- Partículas distinguibles: $Z = 1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon} + 2e^{-3\beta\epsilon} + 2e^{-4\beta\epsilon} + e^{-6\beta\epsilon}$

Apartado 2. En este caso, debemos calcular en primer lugar la función de partición para una partícula

$$Z_1 = \sum_n e^{-\beta\epsilon_n} = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon}$$

Si tenemos N partículas *distinguibles* e independientes (como es el caso), la función de partición canónica total factoriza y tenemos

$$Z = Z_1^N = (1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon})^N$$

En nuestro caso particular, con $N = 2$ partículas distinguibles, deducimos por tanto

$$Z = 1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon} + 2e^{-3\beta\epsilon} + 2e^{-4\beta\epsilon} + e^{-6\beta\epsilon}$$

que concuerda con el resultado del apartado anterior, basado en el conteo directo.

En el caso de tener partículas indistinguibles, una primera idea consistiría en corregir el cálculo anterior con un factor $N!$ en el denominador para tener en cuenta la indistinguibilidad de las partículas. Sin embargo, vamos a ver que esta forma de proceder es incorrecta aquí, y en seguida vamos a entender por qué. En concreto, siguiendo esta línea de razonamiento, escribiríamos $Z = Z_1^N / N!$, que particularizado para $N = 2$ resulta

$$Z = \frac{1}{2!} (1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon})^2 = \frac{1}{2} + e^{-\beta\epsilon} + \frac{1}{2}e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon} + \frac{1}{2}e^{-6\beta\epsilon}$$

Este resultado está en desacuerdo con el resultado del apartado anterior para partículas indistinguibles. ¿Por qué? Si recordamos el Tema 4 sobre Sistemas Ideales, la propiedad de factorización $Z = Z_1^N / N!$ para un sistema de N partículas indistinguibles sin interacción era válida exclusivamente en el *límite de altas temperaturas*, donde los números de ocupación de los diferentes niveles eran $n_k = 0, 1$, siendo la probabilidad de que dos partículas coincidieran en el mismo nivel muy baja. Esa aproximación falla claramente en el presente ejemplo, donde tenemos tres estados donde dos partículas ocupan el mismo nivel (ver Fig. 1), precisamente los casos donde la expresión anterior discrepa del cálculo del apartado 1. Si quisiéramos realizar el cálculo de manera correcta, deberíamos obtener la función de partición sumando sobre todos los posibles estados m_i de las dos partículas, pero corrigiendo la suma teniendo en cuenta los números de ocupación n_k de los niveles (ver Tema 4: Sistema Ideales)

$$Z = \sum_{m_1, m_2} \frac{n_1 \dots n_k \dots}{N!} e^{-\beta[\epsilon(m_1) + \epsilon(m_2)]}$$

siendo el resultado de esta suma el del apartado 1.

Problema 3. Un sistema está compuesto por N partículas distinguibles e independientes (sin interacción), cada una de las cuales presenta únicamente tres estados, no degenerados, con energías 0 , b y $2b$. Suponiendo que el sistema está en equilibrio a temperatura T , emplee la colectividad canónica para calcular la energía interna del sistema, el número de ocupación medio del estado fundamental y el calor específico a volumen constante en el límite $\frac{b}{k_B T} \ll 1$.

$$\begin{array}{ll} \text{---} & \varepsilon_2=2b \quad g_2=1 \\ \text{---} & \varepsilon_1=b \quad g_1=1 \\ \text{---} & \varepsilon_0=0 \quad g_0=1 \end{array}$$

Tenemos N partículas independientes y *distinguibles*, por lo que la función de partición canónica factoriza, i.e.

$$Z = (Z_1)^N, \quad \text{con } Z_1 = \sum_{k=0}^2 e^{-\beta \varepsilon_k} = 1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b}$$

y por tanto

$$Z = (1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b})^N$$

Calculemos en primer lugar la energía interna del sistema,

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = Nb \frac{e^{-\beta b} + 2e^{-2\beta b}}{1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b}}$$

Para la capacidad calorífica a volumen constante, obtenemos

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_{N,V} = -\frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \frac{Nb^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\beta b} + 4e^{-2\beta b} + e^{-3\beta b}}{(1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b})^2}$$

donde hemos usado que $\beta = 1/k_B T$. Nótese que tanto la energía interna como la capacidad calorífica son variables *extensivas* (proporcionales a N).

Por último, busquemos el número medio de ocupación del estado fundamental, $\langle n_0 \rangle$. La probabilidad de que una partícula de nuestro sistema ideal ocupe un estado de energía ε_k no es más que el factor de Boltzmann $e^{-\beta \varepsilon_k}$ asociado a ese nivel de energía, multiplicado por el número de estados $\Omega(\varepsilon_k)$ con esa energía, que en este caso es $\Omega(\varepsilon_k) = 1$ ya que los niveles no están degenerados, todo ello convenientemente normalizado con la función de partición canónica de una partícula, esto es

$$P_1(\varepsilon_k) = \Omega(\varepsilon_k) \frac{e^{-\beta \varepsilon_k}}{Z_1} \quad \Rightarrow \quad P_1(\varepsilon_0 = 0) = \frac{1}{1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b}}$$

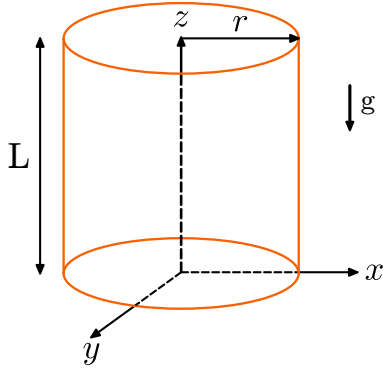
El número medio de ocupación del estado fundamental será por tanto $\langle n_0 \rangle = NP_1(\varepsilon_0 = 0) = N/(1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b})$, cuyos límites a altas y bajas temperaturas son $\langle n_0 \rangle \rightarrow N/3$ y $\langle n_0 \rangle \rightarrow N$, respectivamente, como cabría esperar. Nótese que los números medios de ocupación de los diferentes niveles también se pueden obtener con sencillez a partir de la expresión para la energía interna, ya que podemos escribir $U = \sum_k \langle n_k \rangle \varepsilon_k$, y comparando con la expresión de U arriba obtenemos

$$\langle n_0 \rangle = \frac{N}{1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b}} \quad , \quad \langle n_1 \rangle = \frac{Ne^{-\beta b}}{1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b}} \quad , \quad \langle n_2 \rangle = \frac{Ne^{-2\beta b}}{1 + e^{-\beta b} + e^{-2\beta b}}$$

Problema 4. Un gas está formado por partículas idénticas de masa m sobre las que actúa el campo gravitatorio terrestre en la dirección $-\hat{z}$. Dicho gas se encuentra confinado en una columna vertical de sección S y altura L , donde se supone que la temperatura es uniforme e igual a T . Se pide:

1. Calcular la función de partición canónica del sistema suponiendo un comportamiento clásico.
2. Demostrar que la energía interna del sistema es igual a la de un gas ideal clásico con 5 grados de libertad cuadráticos por partícula para temperaturas bajas, y un gas con 3 grados de libertad cuadráticos por partícula para temperaturas altas.
3. Despreciando las interacciones entre partículas, calcular la altura media de las partículas en el cilindro.

Apartado 1.



Tenemos por tanto un gas ideal clásico de partículas indistinguibles en un recipiente cilíndrico de volumen $V = SL$. Debido a la ausencia de interacción entre las partículas, el Hamiltoniano total será suma de Hamiltonianos monoparticulares, $H = \sum_{i=1}^N H_i$, con $H_i = \mathbf{p}_i^2/2m + mgz_i$ el Hamiltoniano de una partícula con momento \mathbf{p}_i y altura z_i en un campo gravitatorio, siendo g la aceleración de la gravedad en la superficie de la Tierra. Por tanto, la función de partición canónica factorizará, y podemos escribir

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_1)^N \quad \Rightarrow \quad Z_1 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta(\mathbf{p}^2/2m + mgz)} d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

Las integrales que definen Z_1 se pueden calcular de manera simple

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} d\mathbf{p} \int_V e^{-\beta mgz} d\mathbf{r} = \frac{1}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 e^{-\beta p^2/2m} dp \underbrace{\int dx dy}_S \int_0^L dz e^{-\beta mgz} \\ &= \frac{S}{\Lambda(T)^3} \frac{1 - e^{-\beta mgL}}{\beta mg} \end{aligned}$$

donde hemos introducido la longitud de onda térmica $\lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. La función de partición será por tanto

$$Z = \frac{S^N}{N! \Lambda(T)^{3N}} \left(\frac{1 - e^{-\beta mgL}}{\beta mg} \right)^N$$

Apartado 2. En primer lugar calculamos la energía interna a una temperatura arbitraria,

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{N,V} = - \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

Para hacer esta derivada de la manera más sencilla posible, resulta conveniente escribir la función de partición del apartado anterior como

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{C}{\beta^{5/2}} (1 - e^{-\beta D}) \right]^N$$

donde C y D son dos constantes independientes de β , y donde hemos usado que $\Lambda \propto \beta^{1/2}$. De esta forma escribimos explícitamente la dependencia de Z en β . Realizando la derivada de esta manera, obtenemos tras un poco de álgebra

$$U = \frac{5}{2} N k_B T - N m g L \frac{e^{-\beta m g L}}{1 - e^{-\beta m g L}}$$

En el límite de bajas temperaturas, $T \rightarrow 0$, o equivalentemente $\beta \rightarrow \infty$, tenemos que $e^{-\beta m g L} \rightarrow 0$, por lo que

$$U \xrightarrow{T \rightarrow 0} \frac{5}{2} N k_B T$$

que no es más que la energía interna de un gas ideal clásico con 5 grados de libertad cuadráticos por partícula, de acuerdo al teorema de equipartición. Por otra parte, en el límite de altas temperaturas, donde $\beta \rightarrow 0$, tenemos que $e^{-\beta m g L} \rightarrow 1$ y además $(1 - e^{-\beta m g L}) \rightarrow \beta m g L$ a primer orden, de donde

$$U \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{5}{2} N k_B T - N m g L \frac{1}{\beta m g L} = \frac{3}{2} N k_B T$$

que, de manera similar al caso anterior, es simplemente la energía interna que el teorema de equipartición predice para un gas ideal clásico con 3 grados de libertad cuadráticos por partícula.

Apartado 3. La altura media de una partícula (por ejemplo, la k -ésima) se define como

$$\langle z_k \rangle = \int_0^L \xi p_k(\xi) d\xi$$

donde $p_k(\xi)$ es la densidad de probabilidad de que la partícula k se encuentre a una altura ξ . Esta densidad de probabilidad se puede obtener como un *marginal* de la probabilidad $\rho(\alpha)$ de un microestado $\alpha = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ de nuestro sistema de N partículas. En la colectividad canónica, que describe la estadística de nuestro sistema a temperatura T fija, la densidad de probabilidad $\rho(\alpha)$ viene dada por

$$\rho(\alpha) = \frac{e^{-\beta H(\alpha)}}{N! h^{3N} Z} \quad \text{con } Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(\alpha)} d\alpha$$

de tal manera que esta densidad de probabilidad está correctamente normalizada

$$\int \rho(\alpha) d\alpha = 1$$

Para todo sistema clásico ideal (i.e. sin interacciones entre las partículas) como el del problema, con un Hamiltoniano suma $H(\alpha) = \sum_{i=1}^N H_i(\alpha_i)$, la probabilidad de un microestado global α factoriza en el producto de probabilidades de los diferentes microestados $\alpha_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ para cada una de las partículas (la exponencial de la suma es el producto de exponenciales), i.e.

$$\rho(\alpha) = \frac{e^{-\beta H(\alpha)}}{\int e^{-\beta H(\alpha)} d\alpha} = \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\beta H_i(\alpha_i)}}{\int e^{-\beta H_i(\alpha_i)} d\alpha_i} \equiv \prod_{i=1}^N \rho_i(\alpha_i)$$

donde cada una de las distribuciones de probabilidad monoparticulares $\rho_i(\alpha_i)$ está apropiadamente normalizada, $\int \rho_i(\alpha_i) d\alpha_i = 1$. Nótese que esta factorización de la densidad de probabilidad global implica la independencia estadística de las partículas (que sigue necesariamente de la ausencia de interacción entre ellas). La densidad de probabilidad de que la partícula k se encuentre a cierta altura ξ no es más que la suma de las probabilidades de todos los microestados del sistema donde la partícula k tiene una altura fija ξ , i.e. se puede escribir en general como

$$p_k(\xi) = \int \rho(\alpha) \delta(z_k - \xi) d\alpha$$

donde recordemos que $d\alpha = (d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N, d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N)$, con $d\mathbf{r}_i = dx_i dy_i dz_i$ y $d\mathbf{p}_i = dp_i^{(x)} dp_i^{(y)} dp_i^{(z)}$. Teniendo en cuenta la propiedad de factorización de la medida de probabilidad, $\rho(\alpha) = \prod_{i=1}^N \rho_i(\alpha_i)$, y que la delta de Dirac afecta únicamente al estado de la partícula k , obtenemos

$$\begin{aligned} p_k(\xi) &= \left(\prod_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \int \rho_i(\alpha_i) d\alpha_i \right) \int \rho_k(\alpha_k) \delta(z_k - \xi) d\alpha_k = \\ &= \frac{\int e^{-\beta \mathbf{p}_k^2/2m} d\mathbf{p}_k \int_V e^{-\beta mgz_k} \delta(z_k - \xi) d\mathbf{r}_k}{\int e^{-\beta \mathbf{p}_k^2/2m} d\mathbf{p}_k \int_V e^{-\beta mgz_k} d\mathbf{r}_k} = \beta mg \frac{e^{-\beta mg\xi}}{1 - e^{-\beta mgL}} \end{aligned}$$

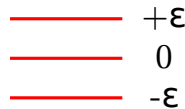
Por tanto, la probabilidad de encontrar una partícula a cierta altura ξ decae exponencialmente con la altura, como consecuencia del campo gravitatorio. Podemos comprobar que esta densidad de probabilidad está correctamente normalizada, ya que $\int_0^L p_k(\xi) d\xi = 1$. Con esta distribución ya podemos calcular la altura media

$$\langle z_k \rangle = \int_0^L \xi p_k(\xi) d\xi = L \left(\frac{1}{\beta mgL} - \frac{e^{-\beta mgL}}{1 - e^{-\beta mgL}} \right)$$

Problema 5. Un sistema está formado por N partículas distinguibles e independientes que pueden estar en tres niveles de energía no degenerados, con energías $\{-\varepsilon, 0, \varepsilon\}$. Dicho sistema se encuentra en equilibrio con un baño térmico a temperatura T . Empleando la colectividad canónica, encuentre:

1. La energía libre de Helmholtz.
2. La entropía, la energía interna y el calor específico a volumen constante del sistema.
3. El número de ocupación medio de los diferentes niveles de energía, y sus límites cuando $T \rightarrow \infty$ y $T \rightarrow 0$.

Apartado 1.



Este problema es muy parecido al ejercicio 3. Tenemos N partículas independientes y *distinguibles*, por lo que la función de partición canónica factoriza

$$Z = (Z_1)^N \quad \text{con} \quad Z_1 = \sum_{k=0}^2 e^{-\beta \epsilon_k} = e^{-\beta \varepsilon} + 1 + e^{\beta \varepsilon}$$

Por tanto, la función de partición es

$$Z = (1 + e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon})^N$$

y la energía libre de Helmholtz

$$A = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln (1 + e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon}) = -k_B T N \ln [1 + 2 \cosh (\beta \varepsilon)]$$

Apartado 2. Calculamos en primer lugar la energía interna del sistema,

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_N = N \varepsilon \frac{e^{-\beta \varepsilon} - e^{\beta \varepsilon}}{1 + e^{\beta \varepsilon} + e^{-\beta \varepsilon}} = N \varepsilon \frac{1 - e^{2\beta \varepsilon}}{1 + e^{\beta \varepsilon} + e^{2\beta \varepsilon}}$$

cuyos límites de altas y bajas temperaturas, $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$) y $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) respectivamente, son

$$U \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0, \quad U \xrightarrow{T \rightarrow 0} -N \varepsilon$$

que se corresponden con el caso en el que las partículas se reparten por igual entre los tres niveles de energía disponibles, $(-\varepsilon, 0, \varepsilon)$, por lo que la energía media es 0 (límite $T \rightarrow \infty$), o con el caso en el que todas las partículas residen en el estado fundamental, de energía $-\varepsilon$. Para el calor específico a volumen constante

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = - \frac{1}{N k_B T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_N = \frac{\varepsilon^2}{k_B T^2} e^{\beta \varepsilon} \frac{1 + 4e^{\beta \varepsilon} + e^{2\beta \varepsilon}}{(1 + e^{\beta \varepsilon} + e^{2\beta \varepsilon})^2}$$

Finalmente, la entropía la podemos obtener a partir de la fórmula $A = U - TS$, i.e.

$$S = \frac{1}{T}(U - A) = Nk_B \left[\beta\epsilon \frac{1 - e^{2\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon} + e^{2\beta\epsilon}} + \ln(1 + e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}) \right]$$

Esta misma expresión se puede obtener aplicando la definición termodinámica $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N}$. Nótese que, en cualquier caso, la entropía resultante cumple el tercer principio de la termodinámica, ya que $S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$. En particular

$$S \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} Nk_B(-\beta\epsilon + \beta\epsilon) = 0$$

Apartado 3. Por último, busquemos el número de ocupación medio $\langle n_k \rangle$ de los diferentes niveles de energía ϵ_k , con $\epsilon_0 = -\epsilon$, $\epsilon_1 = 0$ y $\epsilon_2 = +\epsilon$. Al igual que en problema tres, basta con leerlos de la expresión para la energía interna del sistema, sabiendo que $U = \sum_k \langle n_k \rangle \epsilon_k$. De esta forma obtenemos que

$$\langle n_0 \rangle = N \frac{e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}} \quad , \quad \langle n_1 \rangle = N \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}} \quad , \quad \langle n_2 \rangle = N \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}}$$

Estos números de ocupación medios también se pueden obtener a través de los factores de Boltzmann asociados a cada uno de los estados ϵ_k (ver problema 3), i.e. $\langle n_k \rangle = N\Omega(\epsilon_k)e^{-\beta\epsilon_k}/Z_1$, siendo $\Omega(\epsilon_k) = 1 \forall k$ ya que los niveles de energía no están degenerados. En el límite de altas temperaturas, tendremos que $\langle n_k \rangle \rightarrow N/3 \forall k$, mientras que a bajas temperaturas $\langle n_k \rangle \rightarrow N\delta_{k,0}$, tal y como ya hemos discutido más arriba.

Problema 6. Un recipiente de volumen V contiene N moléculas (idénticas e independientes) de un gas ideal a temperatura T . La energía de cada molécula puede expresarse como:

$$\varepsilon_k(\mathbf{p}) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + k\Delta$$

donde $k = 0, 1, 2, \dots$ es un número cuántico interno y Δ el espaciado entre niveles energéticos internos de las moléculas. Obtenga la energía libre de Helmholtz y la ecuación de estado del sistema.

Puesto que tenemos un gas ideal de moléculas indistinguibles, con Hamiltoniano total $H = \sum_{i=1}^N H_i$, siendo H_i la energía de la molécula i , la función de partición canónica del sistema factorizará y tendrá la forma

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

donde Z_1 es la función de partición de una molécula. Puesto que el Hamiltoniano de una molécula es suma de una parte asociada a sus grados de libertad traslacionales y otra asociada a grados de libertad internos, independientes de los anteriores, i.e. $H_1(\mathbf{p}, k) = H_1^{(\text{tr})}(\mathbf{p}) + H_1^{(\text{in})}(k)$ con $H_1^{(\text{tr})}(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$ y $H_1^{(\text{in})}(k) = k\Delta$, a su vez la función de partición de una molécula factoriza en dos contribuciones, una traslacional y otra interna, por lo que

$$Z_1 = Z_1^{(\text{tr})} Z_1^{(\text{in})}$$

donde la función de partición traslacional la podemos escribir clásicamente como

$$Z_1^{(\text{tr})} = \frac{1}{h^3} \int_V d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} e^{-\beta H_1^{(\text{tr})}(\mathbf{p})} = \frac{V}{h^3} \int d\mathbf{p} e^{-\mathbf{p}^2/2m} = \frac{V}{\Lambda(T)^3}$$

donde hemos introducido la longitud de onda térmica $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. La función de partición asociada a los grados de libertad internos se escribe como

$$Z_1^{(\text{in})} = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\beta H_1^{(\text{in})}(k)} = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\beta k\Delta} = \sum_{k=0}^{\infty} (e^{-\beta\Delta})^k = \frac{1}{1 - e^{-\beta\Delta}}$$

donde hemos sumado la serie geométrica resultante, suponiendo que $\Delta > 0$ por lo que $e^{-\beta\Delta} < 1$. Por tanto, la función de partición total será

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\Lambda(T)^3 (1 - e^{-\beta\Delta})} \right]^N$$

La energía libre de Helmholtz sigue a partir de la expresión $A(T, V, N) = -k_B T \ln Z$. Suponiendo un sistema macroscópico, con muchas moléculas, donde podemos usar la aproximación de Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$, obtenemos por tanto

$$A = -k_B T \ln Z = N k_B T \{ \ln [n \Lambda(T)^3 (1 - e^{-\beta\Delta})] - 1 \}$$

donde $n = N/V$ es la densidad de moléculas en el sistema. Para obtener la ecuación de estado, calculamos la presión del gas molecular

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V} \quad \Rightarrow \quad PV = Nk_B T$$

Por tanto la ecuación de estado es simplemente la del gas ideal (o gas de Boltzmann), por lo que comprobamos que los grados de libertad internos no afectan a la ecuación de estado, como ya habíamos descrito en el capítulo 4.

Problema 7. Un gas clásico está constituido por N moléculas dipolares idénticas que no interactúan entre sí encerradas en un volumen V , a temperatura uniforme T , y que se encuentran sometidas a la acción de un campo eléctrico externo. Bajo estas condiciones, el Hamiltoniano de una molécula dipolar viene dado por:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu \cos \theta$$

donde la primera parte cinética del Hamiltoniano se refiere al movimiento del centro de masas de la molécula, mientras que la segunda parte hace referencia a los grados de libertad rotacionales, siendo m es la masa de la molécula, I su momento de inercia y μ su momento dipolar. Obtened la energía libre y comprobad que se trata de una magnitud extensiva.

Tenemos un gas ideal de moléculas (indistinguibles y sin interacción) con grados de libertad internos. La función de partición canónica debe por tanto factorizar, $Z = Z_1^N/N!$, donde Z_1 es la función de partición de una molécula. En tres dimensiones, cada molécula tiene 6 grados de libertad traslacionales (las tres componentes del vector posición del centro de masas, junto con las tres componentes del vector momento conjugado), más otros cuatro grados de libertad orientacionales asociados a los dos ángulos $\theta \in [0, \pi]$ y $\phi \in [0, 2\pi)$ necesarios para determinar la orientación de la molécula dipolar, junto con sus dos momentos conjugados p_θ y p_ϕ . Por tanto, la función de partición clásica de una molécula se escribe como

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^5} \int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta dp_\phi e^{-\beta \left[\frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu \cos \theta \right]} \\ &= \frac{1}{h^5} \underbrace{\int_V d\mathbf{r}}_V \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p} e^{-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}^2}}_{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta e^{-\frac{\beta}{2I} p_\theta^2}}_{\sqrt{2\pi I k_B T}} \int_0^\pi d\theta e^{\beta \mu \cos \theta} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi e^{-\beta \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}}}_{\sqrt{2\pi I k_B T} \sin \theta} \\ &= \frac{2\pi V}{\Lambda(T)^3} \frac{2\pi I k_B T}{h^2} \underbrace{\int_0^\pi \sin \theta e^{\beta \mu \cos \theta} d\theta}_{\frac{2}{\beta \mu} \sinh(\beta \mu)} = 8\pi^2 \frac{VI(k_B T)^2}{\Lambda(T)^3 \mu h^2 \sinh(\beta \mu)} \end{aligned}$$

donde hemos introducido de nuevo la longitud de onda térmica $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ en la tercera línea. La función de partición canónica será por tanto

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[8\pi^2 \frac{VI(k_B T)^2}{\Lambda(T)^3 \mu h^2 \sinh(\beta \mu)} \right]^N$$

y para la energía libre obtenemos, usando la aproximación de Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$

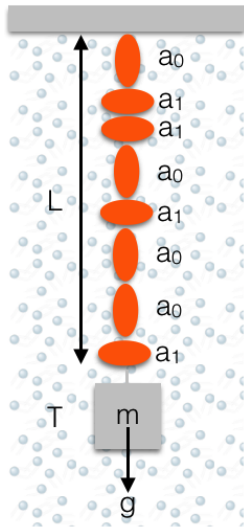
$$A = -k_B T \ln Z = N k_B T \left[\ln \left(\frac{N}{Z_1} \right) - 1 \right] = \underbrace{N k_B T [\ln(n \Lambda^3) - 1]}_{\text{gas ideal}} + \underbrace{N k_B T \ln \left(\frac{\mu h^2}{8\pi^2 I k_B^2 T^2 \sinh(\beta \mu)} \right)}_{a_{\text{in}}(T)}$$

donde el primer término es la energía libre del gas ideal (ver problema 1) y el segundo término corresponde a la contribución de los grados de libertad internos.

Problema 8. Una fibra muscular polimérica de longitud variable L está suspendida de un punto fijo, dentro de una solución a temperatura T , y lleva un peso de masa m en su extremo. El polímero puede ser modelado como un conjunto de N monómeros (de masa despreciable) encadenados en serie para formar la fibra. Cada monómero puede estar en un estado *relajado* 0, de energía ϵ_0 y longitud a_0 , o en un estado *contraído* 1, de energía $\epsilon_1 = \epsilon_0 + \Delta$ ($\Delta > 0$) y longitud $a_1 = a_0 - b$ ($0 < b < a_0$). Teniendo en cuenta la energía potencial gravitatoria de la masa m suspendida, realizar las siguientes tareas:

1. Calcular la función de partición canónica del polímero. Mostrar que factoriza en funciones de partición para cada monómero.
2. Calcular la energía libre de Helmholtz total, y encontrar una expresión para la longitud media del polímero $\langle L(T, f) \rangle$ en función de T y de la fuerza $f \equiv mg$ (g es la aceleración de la gravedad).
3. Estudiar la variación de $\langle L(T, f) \rangle$ con f a temperatura fija (incluyendo los límites $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$), así como la variación de $\langle L(T, f) \rangle$ con T para f fijo (incluyendo los límites $f \rightarrow 0$ y $f \rightarrow \infty$).
4. Estudiar si, en el límite de fuerza f pequeña, el polímero obedece la ley de Hooke, i.e. $f = -K\delta L$, donde δL es la elongación del polímero respecto a su longitud en ausencia de fuerza, y K es la constante del *muelle*. En caso afirmativo, calcular explícitamente K en función de las variables del problema.

Apartado 1.



Tenemos N monómeros, y cada uno de ellos puede estar en dos estados, de diferente energía y elongación: un estado relajado que llamamos 0, con energía ϵ_0 y elongación a_0 , y otro estado contraído que denotamos como 1, con energía $\epsilon_1 = \epsilon_0 + \Delta$ (con $\Delta > 0$) y elongación $a_1 = a_0 - b$, con $0 < b < a_0$. Los diferentes monómeros están alineados uno tras otro en la fibra polimérica y son claramente distinguibles. Por tanto el microestado del polímero vendrá dado por un vector $\mathbf{k} = (k_1, k_2, \dots, k_N)$ donde $k_i = 0, 1$ indica el estado del monómero i . La energía total de la cadena en el microestado \mathbf{K} es entonces

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i} + V_{\text{grav}}(\mathbf{k})$$

donde $V_{\text{grav}}(\mathbf{k}) = mgh$ es la energía potencial gravitatoria asociada a mantener la masa m que pende de la fibra polimérica a cierta altura h , suponiendo esta masa puntual y siendo g la aceleración de la gravedad. Esta altura depende de la longitud total del polímero, $L(\mathbf{k})$, por lo que la energía potencial gravitatoria depende del microestado \mathbf{k} de la cadena. Si el punto fijo de suspensión del polímero está a una altura L_0 ,

se cumple que $h = L_0 - L(\mathbf{k})$, de donde $V_{\text{grav}}(\mathbf{k}) = mgL_0 - mgL(\mathbf{k})$. El término mgL_0 es constante y únicamente desplaza el origen de energías, por lo que no afecta a la dinámica ni termodinámica del sistema y puede ser despreciado. Esto equivale a fijar el origen arbitrario de la energía potencial gravitatoria en el punto de suspensión de la cadena polimérica. Por tanto podemos escribir la energía renormalizada del sistema como

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i} - mgL(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N (\epsilon_{k_i} - mga_{k_i})$$

donde en el segundo término hemos usado que la longitud del polímero no es más que la suma de las elongaciones de cada uno de sus monómeros, i.e. $L(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N a_{k_i}$. Vemos por tanto que la energía total del sistema se escribe como suma de las energías individuales de cada uno de los monómeros, $\epsilon_{k_i} - mga_{k_i}$, teniendo éstas en cuenta la componente gravitatoria asociada a la masa final y la elongación particular del monómero. Esta propiedad de suma de la energía total permite ver al polímero con masa final como un sistema ideal, por lo que esperamos que la función de partición canónica factorice. Calculamos ahora la función de partición canónica

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta E(\mathbf{k})} = \sum_{k_1=0,1} \sum_{k_2=0,1} \cdots \sum_{k_N=0,1} \prod_{i=1}^N e^{-\beta(\epsilon_{k_i} - mga_{k_i})} = \left(\sum_{k=0,1} e^{-\beta(\epsilon_k - mga_k)} \right)^N \\ &= [e^{-\beta(\epsilon_0 - mga_0)} + e^{-\beta(\epsilon_1 - mga_1)}]^N \end{aligned}$$

y por lo tanto demostramos la propiedad de factorización, $Z = Z_1^N$ con $Z_1 = e^{-\beta(\epsilon_0 - mga_0)} + e^{-\beta(\epsilon_1 - mga_1)}$. Usando los parámetros Δ y b , también podemos escribir Z como

$$Z = e^{-\beta N(\epsilon_0 - mga_0)} [1 + e^{-\beta(\Delta + mgb)}]^N$$

Antes de proseguir, y por completitud, calculemos la función de partición de otra manera equivalente. Si denotamos como $n_k \in [0, N]$ al número de monómeros en el estado $k = 0, 1$, tenemos entonces que $N = n_0 + n_1$. Por tanto, dados N y n_1 , el número de monómeros en estado relajado, $n_0 = N - n_1$ está fijo, y la energía de la cadena la podemos escribir como

$$E(n_1) = (N - n_1)\epsilon_0 + n_1\epsilon_1 - mg[(N - n_1)a_0 + n_1a_1] = N(\epsilon_0 - mga_0) + n_1(\Delta + mgb)$$

Puesto que el número total de monómeros N de la cadena está fijo, la energía viene determinada exclusivamente por n_1 , el número de monómeros en estado contraído. Usando la relación entre la función de partición canónica y la microcanónica en el caso discreto, podemos escribir

$$Z = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} = \sum_{n_1=0}^N \Omega[E(n_1)] e^{-\beta E(n_1)}$$

donde $\Omega[E(n_1)]$ es el número de microestados del polímero con energía $E(n_1)$, o equivalentemente el número de microestados del polímero con n_1 monómeros contraídos.

Esto no es más que el número combinatorio $\binom{N}{n_1}$, de donde

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} e^{-\beta[N(\epsilon_0 - mga_0) + n_1(\Delta + mgb)]} = e^{-\beta N(\epsilon_0 - mga_0)} \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} e^{-\beta n_1(\Delta + mgb)} \\ &= e^{-\beta N(\epsilon_0 - mga_0)} [1 + e^{-\beta(\Delta + mgb)}]^N \end{aligned}$$

donde hemos usado la fórmula del binomio de Newton, $(1+a)^N = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} a^n$. Recuperamos por tanto la función de partición ya obtenida, sumando esta vez sobre niveles de energía en vez de sobre microestados.

Apartado 2. Para la energía libre de Helmholtz, tenemos que

$$\begin{aligned} A &= -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln [e^{-\beta(\epsilon_0 - mga_0)} + e^{-\beta(\epsilon_1 - mga_1)}] \\ &= N(\epsilon_0 - mga_0) - N k_B T \ln [1 + e^{-\beta(\Delta + mgb)}] \end{aligned}$$

Para calcular la longitud media del polímero, $\langle L \rangle(T, f)$, con $f \equiv mg$ la fuerza gravitatoria, escribimos

$$\langle L \rangle(T, f) = \langle L(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{\mathbf{k}} L(\mathbf{k}) \rho(\mathbf{k})$$

donde $\rho(\mathbf{k})$ es la probabilidad de un microestado $\mathbf{k} = (k_1, k_2, \dots, k_N)$, que en la colectividad canónica es $\rho(\mathbf{k}) = Z^{-1} e^{-\beta E(\mathbf{k})}$. Puesto que tenemos un sistema ideal, donde la energía total se escribe como suma de las energías de los monómeros y la función de partición factoriza, la probabilidad de un microestado también factoriza, i.e.

$$\rho(\mathbf{k}) = \prod_{i=1}^N \rho(k_i) \quad \text{con} \quad \rho(k_i) = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta(\epsilon_{k_i} - mga_{k_i})}$$

estando cada probabilidad monoparticular normalizada, $\sum_{k_i=0,1} \rho(k_i) = 1$. Por tanto, teniendo en cuenta que $L(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N a_{k_j}$, tenemos que

$$\begin{aligned} \langle L(\mathbf{k}) \rangle &= \sum_{k_1=0,1} \sum_{k_2=0,1} \cdots \sum_{k_N=0,1} \left(\sum_{j=1}^N a_{k_j} \right) \prod_{i=1}^N \rho(k_i) = \sum_{j=1}^N \sum_{k_j=0,1} a_{k_j} \rho(k_j) \\ &= N \frac{a_0 e^{-\beta(\epsilon_0 - mga_0)} + a_1 e^{-\beta(\epsilon_1 - mga_1)}}{e^{-\beta(\epsilon_0 - mga_0)} + e^{-\beta(\epsilon_1 - mga_1)}} = N \left(a_0 - \frac{b}{1 + e^{\beta(\Delta + fb)}} \right) \end{aligned}$$

donde al final de la primera línea hemos usado la normalización de los diferentes $\rho(k_j)$, y en la última expresión hemos introducido la fuerza $f = mg$ y usado que $a_1 = a_0 - b$ y $\epsilon_1 = \epsilon_0 + \Delta$.

Otra forma de hallar la longitud media de la cadena consiste en expresar la longitud en términos del número de monómeros contraídos y promediar a partir de ahí. En particular, está claro que $L(N, n_1) = (N - n_1)a_0 + n_1 a_1 = Na_0 - n_1 b$, por lo que $\langle L \rangle = Na_0 - \langle n_1 \rangle b$, siendo $\langle n_1 \rangle = \sum_{n_1=0}^N n_1 \rho(n_1)$ el número medio de monómeros contraídos. La probabilidad de encontrar $n_1 = \nu$ monómeros contraídos es simplemente la suma de la probabilidad de todas las configuraciones compatibles (i.e. que presentan ν monómeros contraídos),

$$\rho(n_1 = \nu) = \sum_{\mathbf{k}} \rho(\mathbf{k}) \delta[n_1(\mathbf{k}) - \nu] = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\mathbf{k})} \delta[n_1(\mathbf{k}) - \nu]$$

con $n_1(\mathbf{k})$ el número de monómeros en estado 1 de la configuración \mathbf{k} . Como la energía depende exclusivamente de $n_1(\mathbf{k})$ como hemos visto antes, tenemos entonces que

$$\rho(n_1) = \frac{\Omega(n_1)}{Z} e^{-\beta E(n_1)} = \frac{1}{Z} \binom{N}{n_1} e^{-\beta[N(\epsilon_0 - mga_0) + n_1(\Delta + mgb)]}$$

donde $\Omega(n_1) = \binom{N}{n_1}$ es el número de microestados del polímero con n_1 monómeros contraídos. Por tanto

$$\langle n_1 \rangle = \sum_{n_1=0}^N n_1 \rho(n_1) = \frac{1}{Z} e^{-\beta N(\epsilon_0 - mga_0)} \sum_{n_1=0}^N \binom{N}{n_1} n_1 e^{-\beta n_1(\Delta + mgb)}$$

Es sencillo convencerse que esta expresión resulta también al derivar la energía libre respecto al parámetro Δ con todo lo demás constante, por lo que

$$\langle n_1 \rangle = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \Delta} \right) = \left(\frac{\partial A}{\partial \Delta} \right) = \frac{N}{1 + e^{\beta(\Delta + fb)}}$$

de donde

$$\langle L \rangle = Na_0 - \langle n_1 \rangle b = N \left(a_0 - \frac{b}{1 + e^{\beta(\Delta + fb)}} \right)$$

tal y como habíamos calculado antes.

Apartado 3. El objetivo de este apartado es estudiar la dependencia de la longitud media de la cadena con la temperatura y la fuerza en diferentes límites. La expresión general de partida es la que ya hemos derivado,

$$\langle L \rangle = Na_0 - \langle n_1 \rangle b = N \left(a_0 - \frac{b}{1 + e^{\beta(\Delta + fb)}} \right)$$

En el límite de bajas temperaturas, $T \rightarrow 0$ o equivalentemente $\beta \rightarrow \infty$, tenemos que

$$\langle L \rangle \xrightarrow{\beta \rightarrow \infty} Na_0$$

que se corresponde con el estado fundamental (o de mínima energía) de la cadena, con todos los monómeros relajados y con máxima elongación. En cambio, a altas temperaturas

$$\langle L \rangle \xrightarrow{\beta \rightarrow 0} N(a_0 - \frac{b}{2}) = \frac{N}{2}(a_0 + a_1)$$

esto es, en promedio con la mitad de los monómeros contraídos y la otra mitad relajados. Esto es así ya que a altas temperaturas las diferencias energéticas entre ambos estados son irrelevantes y el estado de máxima entropía se corresponde con un reparto igualitario entre ambos estados. Pasamos ahora a estudiar el comportamiento límite con la fuerza gravitatoria. En el caso $f \rightarrow \infty$, está claro que

$$\langle L \rangle \xrightarrow{f \rightarrow \infty} Na_0$$

i.e. la cadena quedará totalmente estirada por efecto de la gravedad. Por último, para $f \rightarrow 0$ tenemos que

$$\langle L \rangle \xrightarrow{f \rightarrow 0} N \left(a_0 - \frac{b}{1 + e^{\beta \Delta}} \right)$$

por lo que en ausencia de gravedad el polímero presentará una longitud media que depende de manera no trivial de la temperatura, como cabría esperar.

Apartado 4. Por último, queremos estudiar si, en el límite de fuerza f pequeña, el polímero obedece la ley de Hooke, i.e. $f = -K\delta L$, donde δL es la elongación del polímero respecto a su longitud en ausencia de fuerza, y K es la constante del *muelle*. Para ello partimos de la expresión general de la longitud media $\langle L \rangle(T, f)$ y hacemos un desarrollo en serie de Taylor a primer orden en f , truncando órdenes superiores ya que suponemos que f es pequeña,

$$\langle L \rangle(T, f) \underset{f \ll 1}{\approx} \langle L \rangle(T, f = 0) + \left. \frac{\partial \langle L \rangle(T, f)}{\partial f} \right|_{f=0} f + \mathcal{O}(f^2)$$

Si definimos ahora la elongación de la cadena respecto a su longitud en ausencia de fuerza como $\delta L = \langle L \rangle(T, f) - \langle L \rangle(T, f = 0)$, podemos reescribir la expresión anterior como

$$(-f) = - \left(\left. \frac{\partial \langle L \rangle(T, f)}{\partial f} \right|_{f=0} \right)^{-1} \delta L = -K\delta L$$

siendo $(-f)$ la fuerza de restitución del polímero frente a la masa que pende de él. Vemos por tanto que se cumple la ley de Hooke, siendo la constante del *muelle*

$$K = \left(\left. \frac{\partial \langle L \rangle(T, f)}{\partial f} \right|_{f=0} \right)^{-1}$$

Para calcular explícitamente K en función de las variables del problema, partimos de la expresión general para $\langle L \rangle(T, f)$ obtenida con anterioridad y derivamos

$$\langle L \rangle(T, f) = N \left(a_0 - \frac{b}{1 + e^{\beta(\Delta + fb)}} \right) \Rightarrow \left. \frac{\partial \langle L \rangle(T, f)}{\partial f} \right|_{f=0} = \frac{N\beta b^2 e^{\beta \Delta}}{(1 + e^{\beta \Delta})^2}$$

y por tanto

$$K = \frac{e^{-\beta \Delta} (1 + e^{\beta \Delta})^2}{N\beta b^2}$$

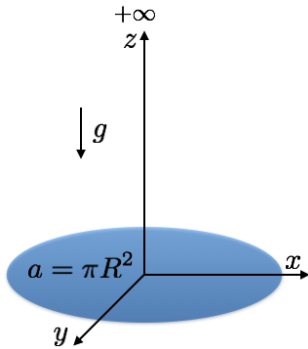
Vemos por tanto que la constante elástica efectiva del polímero aumenta con la temperatura, i.e. es más difícil elongar el polímero a altas temperaturas. La razón subyacente es que a altas temperaturas el polímero busca maximizar su entropía, mientras que el número de microestados compatibles con una elongación dada decrece conforme crece $\langle L \rangle$ (por ejemplo, en el límite de elongación total $\langle L \rangle = Na_0$ hay un único microestado compatible). Es por esto que la constante elástica efectiva del polímero aumenta con la temperatura.

Problema 9. Un sistema clásico compuesto por N partículas idénticas de masa m se encuentra en equilibrio térmico a temperatura T . Cada partícula puede moverse sobre un plano bidimensional horizontal de área a , donde además de su energía cinética tiene una energía de ligadura $-\epsilon$, o moverse en el espacio por encima de ese plano quedando sometida sólo a la acción del campo gravitatorio. Demuestre que el número medio de partículas en el plano es

$$N \frac{f(T)}{1 + f(T)} \quad \text{con} \quad f(T) = \beta m g \Lambda(T) e^{\beta \epsilon}, \quad (2)$$

siendo $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m K T}$ la longitud de onda térmica. ¿Cómo quedaría modificado este resultado si, además de una energía de ligadura $-\epsilon$, las partículas adsorbidas en el plano estuvieran sujetas a un potencial armónico $V(x, y) = \frac{1}{2}\kappa(x^2 + y^2)$ respecto al centro del plano? Calcule en este caso la densidad de partículas adsorbidas a distancia $r = \sqrt{x^2 + y^2}$.

Apartado 1.



Tenemos por tanto N partículas idénticas de masa m a temperatura T . La geometría del problema viene representada en la figura al margen, donde suponemos por simplicidad que el plano en $z = 0$ es circular, de área $a = \pi R^2$, siendo R su radio. Las partículas no interaccionan entre sí, por lo que tenemos un sistema ideal donde el Hamiltoniano total se puede escribir como $H(\alpha) = \sum_{i=1}^N H_i(\alpha_i)$, siendo $H_i(\alpha_i)$ el Hamiltoniano de la partícula i en el microestado monoparticular α_i ,

$$H_i(\alpha_i) = \begin{cases} H^{(3d)}(\alpha_i) \equiv \frac{p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2}{2m} + mgz_i & \text{si } 0 < z_i < +\infty \\ H^{(2d)}(\alpha_i) \equiv \frac{p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2}{2m} - \epsilon & \text{si } z_i = 0 \end{cases}$$

El primer término representa la energía de una partícula con $z > 0$ sujeta a un campo gravitatorio externo caracterizado por una aceleración g , mientras que el segundo término representa la energía de una partícula confinada en el plano $z = 0$ (i.e. moviéndose en $2d$ y de ahí que $p_{z,i} = 0$) y con una energía de ligadura $-\epsilon$.

Puesto que tenemos un sistema ideal de partículas indistinguibles, la función de partición canónica factoriza y se escribe como

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

La función de partición de una partícula es la integral sobre todos los microestados α de la partícula de $e^{-\beta H_1(\alpha)}$. Para poder calcular Z_1 , debemos entonces distinguir entre los

microestados ligados en el plano bidimensional ($z = 0$) y los microestados libres en el volumen tridimensional ($z > 0$). Por tanto

$$Z_1 = Z_1^{(2d)} + Z_1^{(3d)}$$

donde

$$Z_1^{(2d)} = \frac{1}{h^2} \int_a dx dy \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y e^{-\beta[(p_x^2 + p_y^2)/2m - \epsilon]} = \frac{ae^{\beta\epsilon}}{\Lambda(T)^2}$$

$$Z_1^{(3d)} = \frac{1}{h^3} \int_a dx dy \int_0^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y dp_z e^{-\beta[(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m + mgz]} = \frac{a}{\beta mg \Lambda(T)^3}$$

donde hemos usado la longitud de onda térmica $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$. Por tanto

$$Z_1 = \frac{a}{\beta mg \Lambda(T)^3} [1 + \beta mg \Lambda(T) e^{\beta\epsilon}]$$

El número medio de partículas en el plano se puede escribir como $\langle n(z=0) \rangle = Np(z=0)$, donde $p(z=0)$ es la probabilidad de encontrar una partícula en el plano $z=0$. Esta probabilidad la podemos encontrar a partir de la probabilidad $\rho(\alpha)$ de un microestado α del sistema de N partículas. Como ya vimos en problemas anteriores, al tratarse de un sistema ideal las diferentes partículas son estadísticamente independientes y la probabilidad $\rho(\alpha)$ factoriza en probabilidades monoparticulares, $\rho(\alpha) = \prod_{i=1}^N \rho_1(\alpha_i)$, siendo α_i un microestado de la partícula i (i.e. sus coordenadas y momentos conjugados). Esta probabilidad monoparticular toma la forma

$$\rho_1(\alpha_i) = \begin{cases} \frac{1}{Z_1 h^2} e^{-\beta H^{(2d)}(\alpha_i)} & \text{si } z_i = 0 \\ \frac{1}{Z_1 h^3} e^{-\beta H^{(3d)}(\alpha_i)} & \text{si } 0 < z_i < +\infty \end{cases}$$

y está correctamente normalizadas

$$\begin{aligned} \int \rho_1(\alpha) d\alpha &= \frac{1}{Z_1 h^2} \int_a dx dy \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y e^{-\beta H^{(2d)}(x,y,p_x,p_y)} \\ &+ \frac{1}{Z_1 h^3} \int_a dx dy \int_0^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y dp_z e^{-\beta H^{(3d)}(x,y,z,p_x,p_y,p_z)} = \frac{Z_1^{(2d)} + Z_1^{(3d)}}{Z_1} = 1 \end{aligned}$$

La probabilidad de que una partícula se encuentre en el plano $z=0$ se puede escribir entonces como

$$p(z=0) = \int \rho_1(\alpha) \delta(z) d\alpha = \frac{1}{Z_1 h^2} \int_a dx dy \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y e^{-\beta H^{(2d)}(x,y,p_x,p_y)} = \frac{Z_1^{(2d)}}{Z_1}$$

Usando las expresiones obtenidas antes, llegamos por tanto a

$$\langle n(z=0) \rangle = N \frac{Z_1^{(2d)}}{Z_1^{(2d)} + Z_1^{(3d)}} = N \frac{\beta mg \Lambda(T) e^{\beta\epsilon}}{1 + \beta mg \Lambda(T) e^{\beta\epsilon}} = N \frac{f(T)}{1 + f(T)}$$

donde hemos definido la función $f(T) \equiv \beta mg \Lambda(T) e^{\beta \epsilon}$, tal y como queríamos demostrar.

Este problema también se puede resolver usando la colectividad macrocanónica, y resulta ilustrativo ver cómo. Para ello, consideramos por separado el gas tridimensional, que se puede mover por todo el contenedor, $0 < z < +\infty$, y el gas bidimensional, ligado a la superficie en $z = 0$. Si definimos la fugacidad como $\lambda = e^{\beta \mu}$, siendo μ el potencial químico, la función de partición macrocanónica del gas $3d$ es

$$\Xi_{(3d)}(T, V, \lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \frac{(Z_1^{(3d)})^N}{N!} = \exp[\lambda Z_1^{(3d)}]$$

De manera similar, la función de partición macrocanónica del gas $2d$ es

$$\Xi_{(2d)}(T, V, \lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \frac{(Z_1^{(2d)})^N}{N!} = \exp[\lambda Z_1^{(2d)}]$$

El potencial macrocanónico es $J_\nu = k_B T \ln \Xi_\nu$, siendo $\nu = 2d, 3d$, y el número medio de partículas en cada gas es por tanto

$$\langle N_\nu \rangle = \left(\frac{\partial J_\nu}{\partial \mu} \right)_{T,V} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi_\nu}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu} \right)_T = \lambda \left(\frac{\partial \ln \Xi_\nu}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = \lambda Z_1^{(\nu)}$$

Los gases $2d$ y $3d$ están en contacto térmico y material, por lo que deben estar en equilibrio termodinámico, lo que significa en particular que sus temperaturas y potenciales químicos (o fugacidades) han de ser los mismos. Por tanto

$$\lambda = \frac{\langle N_{3d} \rangle}{Z_1^{(3d)}} = \frac{\langle N_{2d} \rangle}{Z_1^{(2d)}} \quad \Rightarrow \quad \langle N_{2d} \rangle = \frac{Z_1^{(2d)}}{Z_1^{(3d)}} \langle N_{3d} \rangle$$

Teniendo en cuenta que $\langle N \rangle = \langle N_{3d} \rangle + \langle N_{2d} \rangle$, podemos entonces escribir

$$\langle N_{2d} \rangle = \frac{Z_1^{(2d)}}{Z_1^{(3d)}} (\langle N \rangle - \langle N_{2d} \rangle) \quad \Rightarrow \quad \langle N_{2d} \rangle = \langle N \rangle \frac{Z_1^{(2d)}}{Z_1^{(2d)} + Z_1^{(3d)}}$$

que es justo el resultado que hemos obtenido antes en la colectividad canónica.

Apartado 2. El cálculo en este apartado es equivalente al anterior, con la modificación armónica del Hamiltoniano de las partículas adsorbidas en la superficie en $z = 0$. En este caso, el Hamiltoniano monoparticular es

$$H_i(\alpha_i) = \begin{cases} H^{(3d)}(\alpha_i) \equiv \frac{p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2 + p_{z,i}^2}{2m} + mgz_i & \text{si } 0 < z_i < +\infty \\ H^{(2d)}(\alpha_i) \equiv \frac{p_{x,i}^2 + p_{y,i}^2}{2m} - \epsilon + \frac{1}{2}k(x_i^2 + y_i^2) & \text{si } z_i = 0 \end{cases}$$

donde ya hemos añadido un potencial armónico en el caso $2d$. Al igual que antes, $Z = Z_1^N/N!$ con $Z_1 = Z_1^{(2d)} + Z_1^{(3d)}$, quedando $Z_1^{(3d)}$ igual que antes. Para la función de partición en el plano

$$\begin{aligned} Z_1^{(2d)} &= \frac{1}{h^2} \int_a dx dy \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y e^{-\beta[(p_x^2 + p_y^2)/2m - \epsilon + k(x^2 + y^2)/2]} \\ &= \frac{e^{\beta\epsilon}}{\Lambda(T)^2} 2\pi \underbrace{\int_0^{R=\sqrt{\pi/a}} dr r e^{-\beta k r^2/2}}_{\frac{1}{\beta k} (1 - e^{-\beta k a/2\pi})} = \frac{2\pi e^{\beta\epsilon}}{\beta k \Lambda(T)^2} (1 - e^{-\beta k a/2\pi}) \end{aligned}$$

donde para hacer la integral sobre las posiciones (x, y) hemos pasado a coordenadas polares, donde la integral del término armónico es trivial. En número medio de partículas adsorbidas en el plano es ahora por tanto

$$\langle n(z=0) \rangle = N \frac{Z_1^{(2d)}}{Z_1^{(2d)} + Z_1^{(3d)}} = N \frac{f'(T)}{1 + f'(T)}$$

con la definición

$$f'(T) = mg\Lambda(T)e^{\beta\epsilon} \frac{2\pi}{ka} (1 - e^{-\beta k a/2\pi})$$

Finalmente, la probabilidad de encontrar una partícula adsorbida en el plano a cierta distancia r del centro se puede escribir simplemente a partir del peso de Boltzmann de un microestado en la superficie, sumando sobre todos los microestados a distancia r fija. Por tanto

$$p_{z=0}(r) = \int_a dx dy \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \underbrace{\frac{e^{-\beta H^{(2d)}(x,y,p_x,p_y)}}{Z_1 h^2}}_{\rho_1^{(2d)}(\alpha)} \delta(\sqrt{x^2 + y^2} - r) = \frac{\beta k r e^{-\beta k r^2/2}}{(1 - e^{-\beta k a/2\pi})}$$

y se puede comprobar que esta distribución está normalizada. Finalmente

$$\langle n_{z=0}(r) \rangle = \langle n(z=0) \rangle \times p_{z=0}(r) = N \frac{f'(T)}{1 + f'(T)} \frac{\beta k r e^{-\beta k r^2/2}}{(1 - e^{-\beta k a/2\pi})}$$

Problema 10. Considere un gas de N partículas clásicas puntuales de masa m en tres dimensiones. Las partículas interactúan a través de un potencial a dos cuerpos de la forma

$$\varphi(r_{ij}) = ar_{ij}^{-\nu}$$

donde $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ es la distancia entre las partículas, a es una constante positiva, y ν un exponente positivo. Si este gas ocupa un volumen V a temperatura T , se pide

1. Demostrar que su función de partición canónica $Z(T, V, N)$ es una función homogénea, esto es, cumple que

$$Z(\alpha T, \alpha^{-3/\nu} V, N) = \alpha^{3N(1/2-1/\nu)} Z(T, V, N)$$

donde α es un factor de escala arbitrario.

2. Demostrar que su energía libre de Helmholtz $A(T, V, N)$ obedece la relación

$$T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, N} - \frac{3}{\nu} V \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N} = A - 3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu} \right) N k T$$

(Ayuda: derivar respecto a α la primera relación de escala y evaluar en $\alpha = 1$)

Apartado 1: El Hamiltoniano del sistema es

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N \varphi(r_{ij}),$$

con $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$. Hay que tener en cuenta que es un sistema **CON INTERACCIÓN**, por lo que la función de partición canónica **NO FACTORIZA**. Podemos escribir esta función de partición, en el caso clásico, como

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp \left[-\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N \varphi(r_{ij}) \right) \right].$$

Las integrales sobre cada una de las componentes del momento van de $-\infty$ a $+\infty$, mientras que las integrales sobre cada una de las componentes de los vectores posición van de 0 a $L \equiv V^{1/3}$, donde V es el volumen del sistema. La función de partición canónica escalada se escribe como

$$Z(\alpha T, \alpha^{-3/\nu} V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \int_0^{\alpha^{-1/\nu} L} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \exp \left[-\frac{1}{k\alpha T} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N a r_{ij}^{-\nu} \right) \right],$$

donde hemos explicitado los límites de integración de cada una de las $6N$ integrales que componen esta función de partición (en particular, para una caja de volumen $V' = \alpha^{-3/\nu}V$, cada componente de los vectores posición de las partículas está restringida al intervalo $[0, L']$, con $L' = V'^{1/3} = \alpha^{-1/\nu}L$). La forma de la integral anterior sugiere hacer un cambio de variable para los momentos y otro para las posiciones con la idea de reabsorber la constante α en cada caso. En particular, definiremos $\hat{\mathbf{p}}_i = \alpha^{-1/2}\mathbf{p}_i$ y $\hat{\mathbf{r}}_i = \alpha^{1/\nu}\mathbf{r}_i$, por lo que $d\hat{\mathbf{p}}_i = \alpha^{-3/2}d\mathbf{p}_i$ y $d\hat{\mathbf{r}}_i = \alpha^{3/\nu}d\mathbf{r}_i$. Realizando el cambio de variable

$$Z(\alpha T, \alpha^{-3/\nu}V, N) = \frac{\alpha^{3N/2-3N/\nu}}{h^{3N}N!} \int_{-\infty}^{+\infty} d\hat{\mathbf{p}}_1 \dots d\hat{\mathbf{p}}_N \int_0^L d\hat{\mathbf{r}}_1 \dots d\hat{\mathbf{r}}_N \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i=1 \\ j>i}}^N a\hat{r}_{ij}^{-\nu} \right) \right],$$

y por tanto

$$Z(\alpha T, \alpha^{-3/\nu}V, N) = \alpha^{3N(1/2-1/\nu)} Z(T, V, N)$$

Apartado 2: Para la segunda parte, derivamos respecto a α la relación de escala anterior y evaluamos en $\alpha = 1$, tal y como sugiere la ayuda. Así

$$\begin{aligned} \left. \frac{d}{d\alpha} Z(\alpha T, \alpha^{-3/\nu}V, N) \right|_{\alpha=1} &= \left(\frac{\partial Z(T', V', N)}{\partial T'} \right)_{\alpha=1} T + \left(\frac{\partial Z(T', V', N)}{\partial V'} \right)_{\alpha=1} V \left(\frac{-3}{\nu} \right) \\ &= 3N \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu} \right) Z(T, V, N), \end{aligned}$$

donde para hallar la primera igualdad hemos aplicado la regla de la cadena para derivar $Z(\alpha T, \alpha^{-3/\nu}V, N)$ respecto a α , mientras que para la segunda igualdad hemos derivado la parte de la derecha de la relación de escala. Por tanto

$$T \left(\frac{\partial \ln Z(T, V, N)}{\partial T} \right) - \left(\frac{3V}{\nu} \right) \left(\frac{\partial \ln Z(T, V, N)}{\partial V} \right) = 3N \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu} \right)$$

Puesto que $\ln Z = -\beta A(T, V, N)$, podemos escribir

$$-T \left(\frac{\partial(\beta A)}{\partial T} \right) + \left(\frac{3V\beta}{\nu} \right) \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) = 3N \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu} \right),$$

y puesto que $\partial_T(\beta A) = -A/(kT^2) + \beta \partial_T A$, obtenemos

$$T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} - \frac{3}{\nu} V \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = A - 3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\nu} \right) NkT$$

Problema 11. Considere un gas formado por N partículas clásicas e indistinguibles que no interaccionan entre sí, en equilibrio térmico a temperatura T y contenido en un recipiente esférico de volumen $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Un sistema de trampas ópticas genera un campo externo en la zona central del recipiente, de tal forma que cada partícula del gas posee una energía potencial $\varphi(r)$ en función de su distancia $r = |\mathbf{r}|$ al centro de la cavidad, con

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_0 & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases}$$

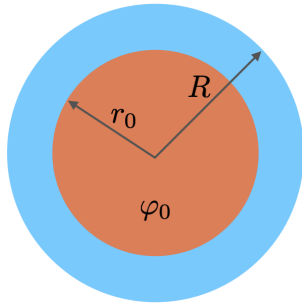
siendo $\varphi_0 \geq 0$ y $0 \leq r_0 \leq R$. Se pide:

1. Calcular la función de partición canónica del gas, $Z(T, V, N)$.
2. Calcular la energía libre de Helmholtz $A(T, V, N)$, y a partir de ella la ecuación de estado del gas. Discutir la ecuación de estado que resulta en los límites $\beta\varphi_0 \rightarrow 0$ y $\beta\varphi_0 \rightarrow \infty$.
3. Obtener la densidad media $\langle n(\mathbf{r}) \rangle$ en un punto arbitrario \mathbf{r} de la esfera, teniendo en cuenta que la función dinámica que mide la densidad en un punto, dada una configuración espacial $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ de las partículas del gas, no es más que

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i),$$

donde $\delta(x)$ es la distribución delta de Dirac.

Apartado 1.



Tenemos un gas ideal con N partículas indistinguibles y sin interacción mutua. La función de partición canónica factoriza, $Z = Z_1^N/N!$, y tenemos que

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p} e^{-\beta[\mathbf{p}^2/2m + \varphi(\mathbf{r})]} = \frac{4\pi}{\Lambda(T)^3} \int_0^R dr r^2 e^{-\beta\varphi(r)}$$

donde hemos realizado de manera trivial la integral sobre momentos, escribiendo su resultado en términos de la longitud

de onda térmica $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$, y hemos escrito la integral configuracional en coordenadas esféricas, haciendo uso de la simetría natural del problema y de la isotropía del potencial $\varphi(r)$. La integral radial es sencilla

$$\int_0^R dr r^2 e^{-\beta\varphi(r)} = e^{-\beta\varphi_0} \int_0^{r_0} dr r^2 + \int_{r_0}^R dr r^2 = \frac{1}{3} (r_0^3 e^{-\beta\varphi_0} + R^3 - r_0^3)$$

y por tanto

$$Z_1 = \frac{1}{\Lambda(T)^3} [V - V_0(1 - e^{-\beta\varphi_0})] \quad \Rightarrow \quad Z = \frac{1}{N! \Lambda(T)^{3N}} [V - V_0(1 - e^{-\beta\varphi_0})]^N$$

donde hemos definido los volúmenes de las dos esferas concéntricas, $V = 4\pi R^3/3$ y $V_0 = 4\pi r_0^3/3$.

Apartado 2. Podemos obtener a continuación la energía libre de Helmholtz como

$$A = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{1}{\Lambda(T)^3} [V - V_0(1 - e^{-\beta\varphi_0})] \right\} + k_B T (N \ln N - N)$$

donde ya hemos usado en la primera igualdad la aproximación de Stirling $\ln N! \approx N \ln N - N$, válida en el límite macroscópico donde $N \gg 1$. Podemos ver que esta energía libre es manifiestamente extensiva agrupando términos en la expresión anterior, i.e.

$$A = Nk_B T \left\{ \ln(n\Lambda^3) - \ln \left[1 - \frac{V_0}{V}(1 - e^{-\beta\varphi_0}) \right] - 1 \right\}$$

con $n = N/V$ la densidad de partículas, y donde vemos explícitamente la corrección respecto al gas ideal. Podemos derivar ahora la ecuación de estado del sistema a partir del cálculo de la presión

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B T}{V - V_0(1 - e^{-\beta\varphi_0})}$$

Esta ecuación de estado refleja el efecto de volumen excluido dependiente de la temperatura debido al potencial central, de manera similar a la corrección de volumen excluido en la ecuación de estado de Van der Waals. Vemos por tanto que en el límite $\beta\varphi_0 \rightarrow 0$ obtenemos

$$P \xrightarrow{\beta\varphi_0 \rightarrow 0} \frac{Nk_B T}{V}$$

i.e. recuperamos la ecuación de estado del gas ideal. Este límite $\beta\varphi_0 \rightarrow 0$ se alcanza bien (i) cuando $\varphi_0 \rightarrow 0$, en cuyo caso no hay campo externo en la zona central del recipiente por lo que tenemos un gas ideal, o bien (ii) en el límite de altas temperatura $\beta \rightarrow 0$, donde las diferencias energéticas entre la zona central de la trampa y la exterior son despreciables frente a la energía térmica, lo que conduce de nuevo a un comportamiento puramente ideal en todo el recipiente. En el límite contrario, $\beta\varphi_0 \rightarrow \infty$, tenemos que

$$P \xrightarrow{\beta\varphi_0 \rightarrow \infty} \frac{Nk_B T}{V - V_0}$$

Esto se corresponde de nuevo con un gas ideal, pero esta vez confinado en la corona esférica exterior, bien por el efecto de bajas temperaturas ($\beta \rightarrow \infty$) o porque el potencial central es muy alto ($\varphi_0 \rightarrow \infty$). Ambos límites hacen tremendamente improbable la penetración de partículas en el núcleo esférico de radio r_0 .

Apartado 3. Para calcular la densidad media en un punto \mathbf{r} del sistema, hacemos el promedio de la función dinámica asociada

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\alpha \rho(\alpha) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

donde $\alpha = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ es un microestado del sistema de partículas. Al tener un sistema ideal, la densidad de probabilidad $\rho(\alpha)$ factoriza en densidades de probabilidad monoparticulares, $\rho(\alpha) = \prod_{k=1}^N \rho_1(\alpha_k)$, con

$$\rho_1(\alpha_k) = \frac{1}{Z_1 h^3} e^{-\beta[\mathbf{p}_k^2/2m + \varphi(\mathbf{r}_k)]}$$

cada una de ellas normalizada, por lo que

$$\begin{aligned} \langle n(\mathbf{r}) \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d\alpha \prod_{k=1}^N \rho_1(\alpha_k) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \int d\alpha_i \rho_1(\alpha_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p} e^{-\beta[\mathbf{p}^2/2m + \varphi(\mathbf{r})]} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}{\int_V d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p} e^{-\beta[\mathbf{p}^2/2m + \varphi(\mathbf{r})]}} = N \frac{e^{-\beta\varphi(\mathbf{r})}}{V - V_0(1 - e^{-\beta\varphi_0})} \end{aligned}$$

Por tanto

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \begin{cases} \frac{N e^{-\beta\varphi_0}}{V - V_0(1 - e^{-\beta\varphi_0})} & \text{si } r < r_0 \\ \frac{N}{V - V_0(1 - e^{-\beta\varphi_0})} & \text{si } r_0 < r < R \end{cases}$$

de tal manera que la densidad en la zona central es siempre un factor $e^{-\beta\varphi_0}$ menor que la densidad en la corona exterior.