

Problema 1.— Se tiene 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 en el volumen V . Las energías permitidas para el sistema son $n\gamma$ más las energías cinéticas de las n partículas que haya dentro de V , para $n = 1, 2, \dots$.

(a) Usando el colectivo canónico, demostrar que la energía libre de Helmholtz se puede escribir como

$$F = -kTVX(T)$$

$$\text{donde } X(T) = \left(2\pi mkT/h^2\right)^{3/2} e^{-\gamma/kT}.$$

(b) Calcular la probabilidad de que haya n partículas en la caja y, a partir de esa probabilidad, el valor medio $\bar{N}$ de partículas.

(c) Calcular la energía media y la ecuación de estado del sistema.

Solución:

(a) Las energías permitidas del sistema serán ($n = 0, 1, 2, \dots$)

$$n\gamma + \varepsilon_\nu(n) \tag{1}$$

donde $n\gamma$ es la energía “de creación” de las partículas y $\varepsilon_\nu(n)$ es la energía cinética de las n partículas que haya dentro del volumen V (ν son los números cuánticos para el movimiento traslacional de las partículas que haya). Así, para escribir la función de partición del sistema hay que tener en cuenta que la energía del sistema dependerá del número de partículas que haya en el volumen, y que este número es variable. Por lo tanto será

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\nu} e^{-\beta n\gamma} e^{-\beta \varepsilon_\nu(n)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\gamma} \sum_{\nu} e^{-\beta \varepsilon_\nu(n)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\gamma} Z_{tr}(n) \tag{2}$$

donde $Z_{tr}(n) = \sum_{\nu} e^{-\beta \varepsilon_\nu(n)}$ es la función de partición de un sistema de n partículas libres indistinguibles que, como sabemos, puede escribirse como

$$Z_{tr}(n) = \frac{(z)^n}{n!} \tag{3}$$

donde z es la función de partición de una sola partícula y viene dada por

$$z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \tag{4}$$

Usando (3) y (4), la expresión (2) nos queda

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\gamma/kT} \frac{V^n}{n!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3n/2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V^n}{n!} \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\gamma/kT} \right]^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{V^n X^n}{n!} = e^{VX} \end{aligned} \tag{5}$$

donde hemos definido

$$X(T) \equiv \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\gamma/kT} \tag{6}$$

que es, evidentemente, una función de la temperatura T .

De esta forma, la función de Helmholtz es

$$F = -kT \ln Z = -kTVX(T) \tag{7}$$

(b) Por la propia definición de probabilidad y de función de partición, tenemos que la probabilidad de que haya n partículas en la caja se puede escribir, usando (5), como

$$P(n) = \frac{1}{Z} \frac{V^n X^n}{n!} = \frac{V^n X^n}{n!} e^{-VX} \quad (8)$$

que tiene la forma de una distribución de Poisson. Por lo tanto, el valor medio es

$$\bar{N} = \sum_{n=0}^{\infty} n P(n) = VX \quad (9)$$

(c) Conociendo la expresión para la función de partición (5) con (6), o la función de Helmholtz (7), todas las magnitudes relevantes se pueden calcular sin dificultad. Así, por ejemplo, la energía media

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = -V \left(\frac{\partial X(\beta)}{\partial \beta} \right)_V = VX \left(\gamma + \frac{3}{2} kT \right) = \bar{N} \left(\gamma + \frac{3}{2} kT \right) \quad (10)$$

donde hemos usado (9). De igual forma, para la presión (ecuación de estado) tenemos

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kTX = kT \frac{VX}{V} = \frac{\bar{N}}{V} kT \quad (11)$$

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

Problema 2.— Se quiere estudiar un modelo muy simplificado del equilibrio entre un sólido y su vapor (es decir, a lo largo de la curva de sublimación). Para ello se usará la aproximación de Einstein para el sólido, el vapor se considerará como un gas ideal ocupando un volumen constante V_G , y se supondrá que la interacción entre el vapor y el sólido es muy débil y puede despreciarse. El sistema completo se supone aislado, de forma que si N_S y N_G son el número de átomos en el sólido y en el vapor, respectivamente, el número total $N = N_S + N_G$ permanece constante (pero no el número de átomos en el sólido y en el gas, ya que un átomo puede abandonar el sólido para formar parte del gas y viceversa).

(a) Recordando que el modelo de Einstein del sólido es equivalente a considerar $3N_s$ osciladores cuánticos unidimensionales todos de la misma frecuencia ω , demostrar que la función de partición canónica del sólido es

$$Z_S = e^{-N_S \beta \varepsilon_0} [1 - e^{-\beta \hbar \omega}]^{-3N_S}$$

donde $\beta = 1/kT$ y $\varepsilon_0 = 3\hbar\omega/2$.

(b) Sabiendo que en el equilibrio entre las dos especies (sólido y vapor) a temperatura constante la energía libre de Helmholtz del sistema tiene que ser mínima, demostrar que la presión de vapor del gas viene dada por la expresión

$$P = \left(\frac{kT}{V_G} \right) z_G e^{\varepsilon_0/kT} \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT} \right)^3$$

donde z_G es la función de partición de un átomo en el vapor.

Solución:

(a) En el modelo de Einstein la energía permitida de cada oscilador es

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \quad (1)$$

de forma que la función de partición de un oscilador es

$$z_S = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} = e^{-\beta \hbar \omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (2)$$

y para $3N_S$ osciladores (en el sólido los osciladores se encuentran en puntos fijos de la red, por lo que se consideran distinguibles)

$$\begin{aligned} Z_S &= (z_S)^{3N_S} = e^{-3N_S \beta \hbar \omega / 2} (1 - e^{-\beta \hbar \omega})^{-3N_S} \\ &= e^{-N_S \beta \varepsilon_0} [1 - e^{-\beta \hbar \omega}]^{-3N_S} \end{aligned} \quad (3)$$

donde $\varepsilon_0 = 3\hbar\omega/2$.

(b) Para los átomos del gas, recordando que se supone ideal, la función de partición será

$$Z_G = \frac{(z_G)^{N_G}}{N_G!} \quad (4)$$

donde z_G es la función de partición de un átomo y hemos tenido en cuenta que los átomos del gas son indistinguibles.

De esta forma, teniendo en cuenta que la interacción entre el vapor y el sólido se puede despreciar, la función de partición del sistema completo será

$$Z = Z_S Z_G \quad (5)$$

por lo que la energía libre de Helmholtz se escribirá como

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z_S - kT \ln Z_G \quad (6)$$

Como la función F tiene que ser mínima en el equilibrio y nos dicen que la temperatura es constante, derivamos (6) con respecto a N_G y tenemos en cuenta que, como $N_G + N_S = N = \text{cte.}$ por lo que $dN_G = -dN_S$. Así

$$\frac{\partial F}{\partial N_G} = kT \frac{\partial \ln Z_S}{\partial N_S} - kT \frac{\partial \ln Z_G}{\partial N_G} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln Z_S}{\partial N_S} = \frac{\partial \ln Z_G}{\partial N_G} \quad (7)$$

Ahora, usando (3), tenemos

$$\frac{\partial \ln Z_S}{\partial N_S} = -\beta\varepsilon_0 - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^3 = \ln \left[\frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^3} \right] \quad (8)$$

y de (4), usando la aproximación de Stirling $\ln N! \sim N \ln N - N$,

$$\frac{\partial \ln Z_G}{\partial N_G} = \ln z_G - \ln N_G = \ln \left[\frac{z_G}{N_G} \right] \quad (9)$$

por lo que, de (7), (8) y (9), obtenemos

$$\frac{z_G}{N_G} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^3} \quad (10)$$

Teniendo en cuenta que la ecuación de estado del gas es $PV_G = N_G kT$, donde V_G es el volumen ocupado por el gas, y usando (10) nos queda finalmente

$$P = \left(\frac{kT}{V_G} \right) z_G e^{\varepsilon_0/kT} (1 - e^{-\hbar\omega/kT})^3 \quad (11)$$

que es el resultado pedido, donde, recordamos, z_G es la función de partición de un átomo del vapor.