

Física Estadística.

Soluciones examen parcial de febrero

1. Una cremallera tiene N enlaces. Cada enlace tiene un estado en que está cerrado, con energía 0, y otro en que está abierto, con energía ϵ . La cremallera sólo puede abrirse desde la izquierda, y un enlace sólo puede abrirse si todos los enlaces a su izquierda están abiertos. (A veces se utiliza este modelo para describir moléculas de ADN.)

a) Encuentre la función de partición.

La energía de un estado con n enlaces abiertos es $\epsilon_n = n\epsilon$. Por lo tanto, la función de partición es

$$Z = \sum_{n=0}^N e^{-\beta n\epsilon}.$$

Definiendo $\eta \equiv e^{-\beta\epsilon}$ y haciendo la suma, esto es:

$$Z = \frac{1 - \eta^{N+1}}{1 - \eta}.$$

b) Obtenga el número medio de enlaces abiertos, $\langle n \rangle$, y demuestre que a temperaturas bajas ($T \ll \epsilon$), $\langle n \rangle$ es independiente de N .

El número medio de enlaces abiertos es

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^N n e^{-\beta n\epsilon}}{Z} = \frac{\sum_{n=0}^N n \eta^n}{\sum_{n=0}^N \eta^n} \\ &= \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \ln Z = \eta \frac{\partial}{\partial \eta} \ln \left(\frac{1 - \eta^{N+1}}{1 - \eta} \right) \\ &= \frac{\eta}{1 - \eta} - \frac{(N+1)\eta^{N+1}}{1 - \eta^{N+1}}. \end{aligned}$$

Si $\epsilon \gg kT = \beta^{-1}$ tenemos que $\eta \ll 1$, luego

$$\langle n \rangle \simeq \eta \equiv e^{-\beta\epsilon},$$

que no depende de N .

2. Un recipiente de volumen V_1 contiene N moléculas de un gas ideal a temperatura T y presión P_1 . La energía de una molécula puede ser escrita como

$$E(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \epsilon_k,$$

donde ϵ_k representa los niveles de energía internos de las moléculas del gas.

a) Evalúe la energía libre F . Muestre explícitamente la dependencia con el volumen.

La función de partición del gas ideal es

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\beta E_k} \right)^N.$$

La energía libre es

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Z = -kT \ln \left[\frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\beta E_k} \right)^N \right] \\ &= -NkT \ln \left(\sum_k e^{-\beta E_k} \right) + kT \ln N! \end{aligned}$$

Utilizando la aproximación de Stirling,

$$\begin{aligned} F &= -NkT \ln \sum_k e^{-\beta E_k} + NkT \ln \frac{N}{e} \\ &= -NkT \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\beta E_k} \right]. \end{aligned}$$

Introduciendo la expresión explícita de la energía E_k , tenemos

$$\begin{aligned} F &= -NkT \ln \left[\frac{e}{N} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2m} \sum_k e^{-\beta\epsilon_k} \right] \\ &= NkT \ln \left[\frac{eV_1}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\beta\epsilon_k} \right] = -NkT \ln \frac{eV_1}{N} + Nf(kT), \end{aligned}$$

donde

$$f(\beta) \equiv -kT \ln \left[\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_k e^{-\beta\epsilon_k} \right].$$

Considere ahora otro recipiente, también a temperatura T , con el mismo número de moléculas de un gas idéntico y a presión P_2 .

b) Obtenga la entropía total de los dos gases en función de P_1 , P_2 , T y N .

Podemos calcular la entropía total S de ambos gases (utilizando que los gases son idénticos de manera que $f(kT)$ es la misma para ambos contenedores):

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial(kT)} \right)_V.$$

La entropía de cada contenedor es

$$S_1 = N \ln \frac{eV_1}{N} - Nf'(kT),$$

$$S_2 = N \ln \frac{eV_2}{N} - Nf'(kT),$$

y la entropía total,

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 = N \ln \frac{eV_1}{N} - Nf'(kT) + N \ln \frac{eV_2}{N} - Nf'(kT) \\ &= N \ln \frac{kT}{P_1} + N \ln \frac{kT}{P_2} - 2Nf'(kT) = -N \ln(P_1 P_2) + 2N \ln(kT) - 2Nf'(kT). \end{aligned}$$

c) Conectamos ahora los dos recipientes de manera que sus gases se pueden mezclar sin hacer trabajo. Evalúe el cambio de entropía del sistema (compruebe que su resultado tiene sentido para el caso $P_1 = P_2$).

Al conectar los recipientes, el volumen es $V = V_1 + V_2$, el número de partículas es $2N$, y la temperatura sigue siendo T (ya que no se realiza trabajo en la mezcla). Ahora la entropía es

$$\begin{aligned} \tilde{S} &= 2N \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} - 2Nf'(kT) \\ &= -2N \ln P + 2N \ln(kT) - 2Nf'(kT). \end{aligned}$$

La presión es ahora

$$\tilde{P} = \frac{2P_1 P_2}{P_1 + P_2},$$

de manera que

$$\begin{aligned} \tilde{S} &= -2N \ln \frac{2P_1 P_2}{P_1 + P_2} + 2N \ln(kT) - 2Nf'(kT) \\ &= -N \ln \left[\left(\frac{2P_1 P_2}{P_1 + P_2} \right)^2 \right] + 2N \ln(kT) - 2Nf'(kT). \end{aligned}$$

El incremento de la entropía es por tanto

$$\Delta S = \tilde{S} - S = -N \ln \frac{4P_1 P_2}{(P_1 + P_2)^2} = N \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2}.$$

Se tiene que $\Delta S \geq 0$, ya que

$$\frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2} \geq 1 \iff (P_1 - P_2)^2 \geq 0,$$

que siempre se cumple. Cuando $P_1 = P_2$ ($V_1 = V_2$), $\Delta S = 0$.