

Física Teórica 3 – primer cuatrimestre de 2025

Primer parcial resuelto¹

■ **Problema 1.** Una caja de volumen V contiene tres gases ideales de partículas de tipo A , B y C con masas m_i con $i = A, B, C$ conocidas. Los gases se encuentran en equilibrio con un reservorio a temperatura T (con el que no pueden intercambiar otra cosa que calor). Ahora bien, existe una reacción química, que podemos representar de manera esquemática como $A + B \leftrightarrow C$ (para la cual despreciamos el cambio de energía interna).

- a) Muestre que la minimización de la energía libre de Helmholtz implica la condición de equilibrio químico $\mu_A + \mu_B = \mu_C$. Escriba la presión total en términos de las de cada uno de los gases, y luego exprese el resultado en términos de T y de las densidades $n_i = N_i/V$.
- b) Utilizando el ensamble más conveniente, calcule la densidad de equilibrio n_C en términos de n_A , n_B , de las correspondientes masas y de la temperatura. La relación a encontrar es consecuencia directa de la condición de equilibrio químico derivada en el punto anterior.
- c) Imagine ahora un problema alternativo en el que las paredes del recipiente tienen N_s sitios adsorbentes. Estos pueden estar vacíos (energía 0) u ocupados por una única partícula de tipo C (energía $-\varepsilon$). Cuando este sistema alternativo llega al equilibrio, se logran medir únicamente las densidades n'_A y n'_B . Calcule (i) la fracción de sitios ocupados en términos de dichas densidades y (ii) la cantidad total de partículas de tipo C en el sistema, N'_C , en términos de n'_A , n'_B , tomando como datos V , T , N_s , ε y las masas m_i . Discuta sus resultados en los límites $\varepsilon \rightarrow +\infty$ y $\varepsilon \rightarrow -\infty$.

■ **Solución.**

- a) Debido a que el sistema está mantenido a una temperatura fija por un reservorio, la maximización de la entropía total $S_{\text{tot}} = S_{\text{res}} + S$ es equivalente a la minimización de la energía libre de Helmholtz $F = U - TS$. Al ser una transformada de Legendre de la energía interna U con respecto a S , tenemos, para el sistema en cuestión,

$$F = F(T, V, N_A, N_B, N_C), \quad (1)$$

y su diferencial se escribe

$$dF = -SdT - PdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \mu_C dN_C. \quad (2)$$

Tanto T como V permanecen constantes (la caja es rígida). Dada la reacción química $A+B \leftrightarrow C$, ni el número total de partículas ni los de cada tipo de partícula por separado

¹nico.koven@gmail.com, zanella.j@df.uba.ar

permanecerán constantes. Sin embargo, como para formar una partícula de tipo C se necesitan exactamente una de tipo A y una de tipo B, esto implica las siguientes relaciones para las variaciones de los correspondientes números de partículas:

$$N_A + N_C = \text{constante y } N_B + N_C = \text{constante} \quad \Rightarrow \quad dN_A = dN_B = -dN_C. \quad (3)$$

Por lo tanto, minimizar la energía libre implica

$$0 = dF = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \mu_C dN_C = (\mu_A + \mu_B - \mu_C) dN_A, \quad (4)$$

es decir que la condición de equilibrio químico es

$$\mu_A + \mu_B = \mu_C. \quad (5)$$

Con respecto a la presión, basta notar que, salvo por la variación en las respectivas densidades, las partículas de los tres gases ideales involucrados no interactúan entre sí. Por lo tanto, como estamos tratando con gases ideales tenemos

$$\frac{P_A}{N_A} = \frac{P_B}{N_B} = \frac{P_C}{N_C} = \frac{kT}{V} \quad \Rightarrow \quad P = P_A + P_B + P_C = \frac{kT}{V}(N_A + N_B + N_C). \quad (6)$$

b) Trabajamos en el gran canónico para usar fácilmente la condición de equilibrio químico. Como siempre, tenemos

$$Z_{\text{gc}}^{(i)} = \exp\left(\frac{z_i V}{\lambda_i^3}\right), \quad \lambda_i = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m_i}}, \quad z_i = e^{\beta \mu_i}, \quad i = A, B, C, \quad (7)$$

con las correspondientes densidades medias de partículas,

$$n_i \equiv \frac{\langle N_i \rangle}{V} = \frac{z_i}{V} \frac{\partial \log Z_{\text{gc}}^{(i)}}{\partial z_i} = \frac{z_i}{\lambda_i^3}. \quad (8)$$

Por lo tanto, la condición de equilibrio químico implica

$$1 = e^{\beta(\mu_A + \mu_B - \mu_C)} = \frac{z_A z_B}{z_C} = \frac{n_A \lambda_A^3 n_B \lambda_B^3}{n_C \lambda_C^3} \quad \Rightarrow \quad n_C = n_A n_B \left(\frac{\lambda_A \lambda_B}{\lambda_C}\right)^3. \quad (9)$$

Ya que estamos, podemos comprobar lo que dijimos sobre las presiones en el punto anterior, usando el hecho de que la función total se factoriza en el producto de las de cada uno de los gases:

$$P_i = \frac{kT}{V} \log Z_{\text{gc}}^{(i)} = \frac{kT z_i}{\lambda_i^3} = n_i kT, \quad (10)$$

$$P = \frac{kT}{V} \log Z_{\text{gc}} = \frac{kT}{V} \log [Z_{\text{gc}}^{(A)} Z_{\text{gc}}^{(B)} Z_{\text{gc}}^{(C)}] = P_A + P_B + P_C. \quad (11)$$

c) Ahora pensamos de nuevo el problema pero agregando una red de N_s sitios adsorbentes. Este subsistema está en equilibrio con la mezcla de gases. Ahora bien, estos sitios sólo pueden estar vacíos u ocupados con una partícula de tipo C, con respectivas energías 0 y $-\varepsilon$, entonces la única fugacidad relevante para los sitios es z_C . Por lo tanto, como los sitios son independientes entre sí, la función de partición correspondiente es

$$Z_s = (1 + z_C e^{\beta\varepsilon})^{N_s}. \quad (12)$$

La fracción de sitios ocupados puede entonces calcularse por ejemplo a partir de la energía media:

$$\chi = \frac{\langle N_{\text{ocupados}} \rangle}{N_s} = -\frac{\langle E \rangle}{\varepsilon N_s} = \frac{1}{\varepsilon N_s} \left. \frac{\partial \log Z_s}{\partial \beta} \right|_{z_C} = \frac{z_C e^{\beta\varepsilon}}{1 + z_C e^{\beta\varepsilon}} = \frac{1}{1 + z_C^{-1} e^{-\beta\varepsilon}}. \quad (13)$$

Esto equivale a decir que la cantidad de partículas de tipo C atrapadas en el sistema de sitios es $N_C^{(s)} = N_s \chi$. Estas ya no participan en las reacciones porque no están en contacto con las partículas A y B. En otras palabras, en la mezcla de gases sólo quedan $N_C^{(g)}$ partículas de tipo C, y es en términos de esta cantidad que podemos expresar la fugacidad:

$$z_C = \frac{N_C^{(g)} \lambda_C^3}{V}, \quad N_C^{(g)} = V n'_A n'_B \left(\frac{\lambda_A \lambda_B}{\lambda_C} \right)^3 \quad \Rightarrow \quad z_C = n'_A n'_B (\lambda_A \lambda_B)^3. \quad (14)$$

En conclusión, obtenemos

$$N_C = N_C^{(g)} + N_C^{(s)} = V n'_A n'_B \left(\frac{\lambda_A \lambda_B}{\lambda_C} \right)^3 + N_s \left[1 + \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{n'_A n'_B (\lambda_A \lambda_B)^3} \right]^{-1}. \quad (15)$$

Vemos que los límites por los que pregunta el enunciado arrojan resultados intuitivos. Cuando $\varepsilon \rightarrow +\infty$, tenemos $e^{-\beta\varepsilon} \rightarrow 0$ y por ende

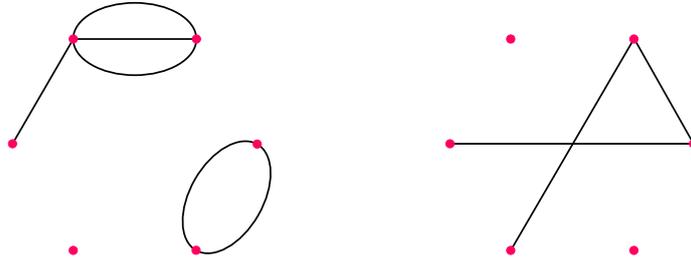
$$N_C \rightarrow V n'_A n'_B \left(\frac{\lambda_A \lambda_B}{\lambda_C} \right)^3 + N_s. \quad (16)$$

En este régimen es extremadamente favorable para cada sitio adsorber una partícula, por lo que resultan estar todos ocupados. En consecuencia, la contribución de los sitios se trivializa, desacoplándose del asunto de los gases. En cambio, cuando $\varepsilon \rightarrow -\infty$, tenemos $e^{-\beta\varepsilon} \rightarrow +\infty$ (la temperatura es definida positiva en este sistema) y por ende

$$N_C \rightarrow V n'_A n'_B \left(\frac{\lambda_A \lambda_B}{\lambda_C} \right)^3, \quad (17)$$

es decir que todos los sitios están vacíos, y recuperamos el resultado del ítem anterior.

■ **Problema 2.** Considere un grafo con k nodos, tal que el número de aristas entre pares de nodos puede tomar cualquier valor entero mayor o igual a cero. Cada arista aporta al grafo una energía $\varepsilon > 0$. La figura muestra dos estados de un grafo con seis nodos.



- Calcule el número medio de aristas en función de β .
- El grado g de un nodo es igual al número de aristas que se conectan con el nodo. Considere un nodo en particular y calcule el valor medio de g como función de β .
- Escriba la distribución de probabilidad $P(g)$. El ítem anterior puede resolverse sin necesidad de conocer $P(g)$.

■ **Solución.** Podemos pensar que entre cada par de nodos hay siempre una arista representativa, que puede estar en los estados $n = 0, 1, 2, \dots$. El número n indica cuántas aristas, en realidad, unen ese par de nodos. Hablaremos, entonces, del estado de cada par de nodos. La energía de un par de nodos depende del número de aristas entre ellos, $\varepsilon_n = \varepsilon n$. Por lo tanto, puesto que hay $N = \binom{k}{2}$ pares de nodos, el sistema es equivalente a N osciladores armónicos cuánticos distinguibles. La función de partición de cada par de nodos es

$$Z_{\text{par}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon}}. \quad (18)$$

Luego, el número medio de aristas entre cada par de nodos está dado por

$$n_{\text{par}} = \frac{E_{\text{par}}}{\varepsilon} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \log Z_{\text{par}}}{\partial \beta} = \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}}. \quad (19)$$

El número medio total de aristas en el grafo es $N n_{\text{par}}$. Para calcular el valor medio de g , si hay en promedio n_{par} aristas entre cada par de nodos, ya que cada nodo forma pares con otros $k - 1$ nodos, debe ser

$$\langle g \rangle = (k - 1) n_{\text{par}} = (k - 1) \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{1 - e^{-\beta \varepsilon}}. \quad (20)$$

En cuanto a la probabilidad $P(g)$, para que un nodo tenga grado g , el total de las aristas que lo conectan con cada uno de los otros $k - 1$ nodos debe sumar g . Consideremos el nodo 1. Su grado es

$$g = n_2 + \dots + n_k, \quad (21)$$

donde n_i es el número de aristas que unen al nodo 1 con cada uno de los otros nodos. La probabilidad de que ocurra una configuración con n_2, \dots, n_k aristas unidas al nodo 1 es

$$P(n_2, \dots, n_k) = \frac{e^{-\beta \varepsilon n_2}}{Z_{\text{par}}} \dots \frac{e^{-\beta \varepsilon n_k}}{Z_{\text{par}}} = \frac{1}{Z_{\text{par}}^{k-1}} e^{-\beta \varepsilon (n_2 + \dots + n_k)}. \quad (22)$$

La probabilidad $P(g)$ se obtiene sumando sobre todos los valores de n_i que satisfacen (21):

$$P(g) = \frac{1}{Z_{\text{par}}^{k-1}} \Omega(g) e^{-\beta \varepsilon g}. \quad (23)$$

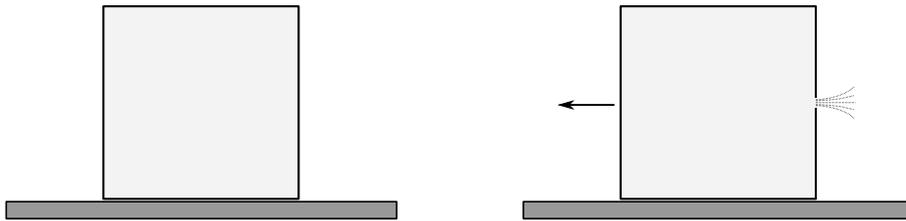
Aquí, $\Omega(g)$ es el número de tales configuraciones. El número $\Omega(g)$ es igual al número de maneras de distribuir las g aristas entre los $k-1$ pares que forma el nodo 1 con el resto de los nodos. Esto es igual al número de formas de distribuir g objetos indistinguibles entre $k-1$ cajas distinguibles:

$$\Omega(g) = \binom{k+g-2}{g}. \quad (24)$$

En definitiva,

$$P(g) = (1 - e^{-\beta \varepsilon})^{k-1} \binom{k+g-2}{g} e^{-\beta \varepsilon g}. \quad (25)$$

■ **Problema 3.** Un recipiente cúbico de masa despreciable está en reposo sobre una superficie horizontal sin rozamiento. El recipiente contiene un gas ideal de N partículas de masa m , en equilibrio a temperatura T y presión P . La presión exterior es cero. Sobre una de las caras verticales del recipiente se abre una pequeña abertura de área \mathcal{A} , cuyo efecto en la función de distribución del gas es despreciable. ¿Cuál es la aceleración inicial del recipiente? Desprecie el efecto de la gravedad.



■ **Solución.** Por conservación del impulso, la aceleración del recipiente será

$$a_{\hat{z}} = -\frac{1}{M} \dot{p}_z \hat{z} \simeq -\frac{1}{mN} \dot{p}_z \hat{z}, \quad (26)$$

donde $\dot{p}_z \hat{z}$ es el flujo total de impulso que escapa por la abertura y $M = mN$ es la masa total del sistema, despreciando la variación debida a las partículas que escapan. Aquí se ha tomado que la normal a la abertura es \hat{z} . Las otras componentes del flujo son cero por

simetría. El flujo en la dirección z es

$$\begin{aligned} \dot{p}_z &= \mathcal{A} \int_{p_z > 0} d^3p \frac{p_z}{m} p_z f_0(p) = \frac{2\pi\mathcal{A}}{m} \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^1 d(\cos\theta) \cos^2\theta \int_0^\infty dp p^4 e^{-\beta p^2/2m} \\ &= \frac{2\pi\mathcal{A}}{3m} \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} (2mkT)^{5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{\mathcal{A}}{2} nkT = \frac{P\mathcal{A}}{2}. \end{aligned} \quad (27)$$

Esta no es la única forma de calcular la integral. Finalmente,

$$a = -\frac{P\mathcal{A}}{2mN}. \quad (28)$$

La solución intuitiva en este problema consiste en pensar que, al abrir la abertura, se pierde el balance entre las fuerzas de presión que actúan sobre el recipiente: de un lado del recipiente, simétricamente respecto de la abertura, hay un elemento de área \mathcal{A} sobre el cual el gas ejerce una fuerza $-P\mathcal{A}\hat{z}$, mientras que en la abertura el gas ha dejado de ejercer esta misma fuerza, pero en sentido contrario. Entonces, podría pensarse que la fuerza neta sobre el recipiente es $-P\mathcal{A}\hat{z}$. Queda como ejercicio que encuentren la falla en este argumento.