Termodinámica y Mecánica Estadística II

Guía 6 - Octubre de 2009

Problema 1: Obtenga la presión de un gas ideal clásico como función de N, T y V usando el ensamble gran canónico.

Problema 2: a) Muestre que en el ensamble gran canónico la fluctuación cuadrática media del número de partículas puede expresarse como

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial}{\partial z}\ln \mathcal{Z}(z,T,V)\right)$$

b) Muestre que la dispersión del número de partículas puede escribirse como

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{k_T}{\beta v \langle N \rangle}$$

Particularice para un gas ideal, verifique que se cumple

$$\left(\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2}\right)^{1/2} = \langle N \rangle^{-1/2}$$

Problema 3: Use las relaciones

$$\begin{aligned} F &= N k_B T \ln z - k_B T \ln \mathcal{Z}(z,T,V) \\ N &= z\frac{\partial}{\partial z}\ln \mathcal{Z}(z,T,V) \end{aligned}$$

para mostrar que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} = k_B T \ln z \equiv \mu$$

Problema 4: Considere una superfice adsorbente con N trampas. Cada una de las trampas puede adsorber una sola molécula. La superficie está en contacto con un gas ideal a presión P, temperatura T y potencial químico μ. Suponiendo que cada molécula adsorbida tiene una energía $-E_0$ comparada con la de la molécula libre. Encuentre la función gran partición del sistema y determine el cociente de ocupación de trampas $\frac{\langle m \rangle}{N}$, donde m es el número de trampas adsorbidas.

Problema 5: A temperaturas muy elevadas, un gas contenido en un volumen V está compuesto de átomos de masa m y potencial químico μ_a. Al disminuir la temperatura algunos átomos comienzan a combinarse formando moléculas diatómicas de masa $2m$, potencial químico μ_m y energía de ligadura $-\phi$ $(\phi > 0)$. Suponemos que las moléculas no tienen estados vibracionales ni rotacionales, de manera que cada molécula tiene energía $-\phi$ más su energía cinética traslacional. Utilizando la estadística de Maxwell-Boltzmann:

a) Calcule la función de gran partición para la mezcla de átomos y moléculas.

b) Obtenga las expresiones para los números medios de átomos y moléculas, $\bar{N}_a$ y $\bar{N}_m$ respectivamente.

c) ¿Cuál debe ser la relación entre μ_a y μ_m en el equilibrio termodinámico a P y T dados?.

d) ¿Para qué rango de temperaturas $\bar{N}_m \gg \bar{N}_a$?. En ese rango de temperaturas escriba la ecuación de estado del sistema en términos del número medio total de átomos, $\bar{N} = \bar{N}_a + 2\bar{N}_m$.

e) ¿Cuál es la ecuación de estado en términos de $\bar{N}$ en el rango de temperatura en que se cumple $\bar{N}_m \ll \bar{N}_a$?.

Problema 6: *El ensamble de las presiones* Suponga que se tiene un sistema con un número N constante de partículas en contacto con un reservorio a temperatura T mantenido a presión constante (esto es, su volumen puede fluctuar)

a) Use el principio de máxima entropía para calcular las probabilidades y la función partición en este ensamble. Con que función termodinámica debe relacionar el logaritmo de la función partición?

b) Resuelva ahora el problema 11 de la guia 5.

Problema 7: *El gas de esferas rígidas* Calcule la función partición en el ensamble de las presiones para un gas de esferas rígidas unidimensional. Obtenga la ecuación de estado y comparela con la del gas ideal.

Problema 8: Calcule la función gran partición para un sistema de osciladores armónicos cuánticos no interactuantes, todos de igual frecuencia. Considere los dos casos siguientes:

a) estadística de Boltzmann;

b) estadística de Bose.

Problema 9: *El gas de red:* Si *cubificamos* el espacio en celdas del tamaño de las moléculas del gas, entonces la parte configuracional de la función partición puede aproximarse por un modelo discreto introduciendo una variable de ocupación de sitio

$$\nu_i = \begin{cases} 1 & \text{si la celda } i \text{ esta ocupada} \\ 0 & \text{si la celda } i \text{ esta desocupada} \end{cases}$$

Entonces el Hamiltoniano para un sistema de N partículas sera

$$\mathcal{H}_N = -\sum_{(i,j)} K_{i,j}\,\nu_i\,\nu_j$$

donde la suma es sobre todos los pares de celdas y debe cumplirse el vínculo $\sum_i \nu_i = N$.

a) Escriba la función partición y la función gran-partición. Vea que esta ultima es mapeable a la función partición del modelo de Ising en presencia de un campo externo:

$$\mathcal{H}_N = -\sum_{(i,j)} J_{i,j}\,\sigma_i\,\sigma_j - h\sum_i \sigma_i \quad ; \ \sigma_i = \pm 1$$

encuentre la relacion entre $(J_{i,j}, h)$ y $(K_{i,j}, \mu)$, donde μ es el potencial químico del gas.

b) Muestre que para el gas de red la densidad del gas ρ_g, el calor específico C_v, la compresibilidad isotermica K_T estan relacionadas con m, χ_T y C_m del modelo de Ising de la siguiente manera:

$$\rho_g = \frac{1}{2}(1-m) \quad ; \quad \frac{4}{v^2}K_T = \chi_T \quad ; \quad \frac{1}{v}C_v = C_m$$

Problema 10: Muestre que para el caso de un sistema abierto multicomponente, se cumple:

$$\langle \delta N_i\,\delta N_j \rangle = \left(\frac{\partial \langle N_i \rangle}{\partial \beta\mu_j}\right)_{\beta,\beta\mu_i,V}$$

donde $\delta N_i = N_i - \langle N_i \rangle$.

Problema 11: Encuentre la varianza para las fluctuaciones de la energía en el ensamble gran canónico; relacione esta cantidad con funciones respuesta como el calor específico y la compresibilidad.