

Termodinámica y Mecánica Estadística II

<http://www.famaf.unc.edu.ar/~serra/termoII.2017.html>

Guía 4 - Setiembre de 2017

Problema 1: Utilice el principio variacional de Gibbs para obtener la expresión para la densidad de probabilidad que maximiza la entropía imponiendo además de la condición de normalización, el vínculo $U = \langle E \rangle$ y corrobore que obtiene de esta forma el ensamble canónico.

Problema 2: Se estudian varios sistemas A, B, C, \dots , los cuales son aproximadamente independientes unos de otros (y se encuentran a igual temperatura), pues la interacción entre ellos puede considerarse nula. Muestre que la función partición y la energía libre de Helmholtz están dadas por $Z_{AUBU\dots} = Z_A \cdot Z_B \cdots$ y $F_{AUBU\dots} = F_A + F_B + \dots$

Problema 3: Muestre que en el ensamble canónico se tienen las relaciones:

a) $U(T, V, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N$

b) $S(T, V, N) = k_B \left(1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln Z_N$

c) $C_v = k_B \beta^2 (\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2)$

Infiere de este resultado la positividad del calor específico.

Problema 4: La molécula genética del ADN existe como un par entrecruzado de moléculas poliméricas, cada una con N unidades monoméricas. Las dos moléculas de polímeros están entrelazadas a través de N “pares elementales”. Se requiere de una energía ϵ para desunir un par elemental, y esto sólo es posible si tiene un par elemental vecino ya desunido (o bien si está en el extremo de la molécula). Hallar la probabilidad de tener n pares desunidos a temperatura T si

- a) uno de los extremos no puede despegarse, de modo que la molécula se “desenrolla” por un solo extremo;
- b) la molécula puede desenrollarse por ambos extremos.

Problema 5: Obtenga utilizando el ensamble canónico la entropía $S(U, V, N)$ de un gas ideal clásico y corrobore que coincide con la entropía microcanónica. Obtenga también la presión como función de N, V y T y una expresión para $\mu(T, p, N)$ y grafique μ en función de T .

Problema 6: Calcule la energía interna de un sólido tridimensional clásico. Derive una expresión para el calor específico y estudie los casos límites $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$.

Problema 7: Considere un sistema clásico de N moléculas diatómicas no interactuantes encerradas en un volumen V a una temperatura T . El hamiltoniano para cada molécula es

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \frac{K}{2}|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2$$

Encuentre

- a) la energía libre de Helmholtz del sistema;
- b) el calor específico a volumen constante;
- c) el valor medio del cuadrado del radio molecular $\langle |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 \rangle$.

Problema 8:

- a) Calcule el segundo coeficiente del virial para un gas de esferas rígidas.
 b) Calcule el segundo coeficiente del virial para un gas de partículas que interactúan mediante el potencial de pares

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } 0 \leq r \leq \sigma \\ -\epsilon & \text{si } \sigma \leq r \leq R \\ 0 & \text{si } r \geq R \end{cases}$$

Calcule en esta aproximación la ecuación de estado para la energía interna por partícula y compare el límite de esferas rígidas con el obtenido en el punto anterior.

- c) Calcule la función distribución de pares para el gas ideal. Haga un gráfico comparando esta con las obtenidas a orden cero en la densidad para los gases descritos en los puntos anteriores y el gas de Lennard-Jones.

Problema 9: Calcule el segundo coeficiente del virial para un gas de partículas que interactúan mediante el potencial de Sutherland

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } 0 \leq r \leq \sigma \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m & \text{si } r > \sigma \end{cases} .$$

De un desarrollo válido para altas temperaturas y compare los primeros términos del desarrollo con lo obtenido en el problema anterior.

Problema 10: a) Muestre que, en el límite de bajas densidades, la ecuación de estado de Van der Waals toma la forma

$$\beta P v \approx 1 + \frac{1}{v}(b' - \beta a')$$

- b) Muestre que esta ecuación tiene la misma forma que la del gas imperfecto de los problemas precedentes. Utilice esto para obtener una expresión de los parámetros fenomenológicos de van der Waals en términos de los parámetros microscópicos de los potenciales de interacción.

Problema 11: El *teorema del virial* es consecuencia de la invariancia del espacio de fases de un sistema de N partículas bajo transformaciones canónicas, como ser un cambio de escala. Considere N partículas clásicas con coordenadas $\{\vec{q}_i\}$, momentos conjugados $\{\vec{p}_i\}$ y Hamiltoniano $\mathcal{H}(\{\vec{q}_i\}, \{\vec{p}_i\})$.

- a) Escriba la expresión formal para la función partición $Z[\mathcal{H}]$ y muestre que es invariante bajo el cambio de variables

$$\begin{aligned} \vec{q}_i &= \lambda \vec{q}'_i \\ \vec{p}_i &= \frac{1}{\lambda} \vec{p}'_i \\ \mathcal{H}(\{\vec{q}_i\}, \{\vec{p}_i\}) &= \mathcal{H}_\lambda(\{\vec{q}'_i\}, \{\vec{p}'_i\}) \end{aligned}$$

de un par cualquiera de variables conjugadas; es decir, muestre que $Z[\mathcal{H}_\lambda]$ es independiente de λ

- b) Suponga que

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\{\vec{q}_i\})$$

y use la independencia de $Z[\mathcal{H}_\lambda]$ con λ para demostrar la relación virial

$$\left\langle \frac{\vec{p}_i^2}{m} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V}{\partial \vec{q}_i} \cdot \vec{q}_i \right\rangle$$

c) Muestre que para el caso particular $V(\{\vec{q}_i\}) = \sum_i v(\vec{q}_i) = \sum_i c q_i^\alpha$ se tiene

$$\left\langle \frac{\vec{p}_i^2}{m} \right\rangle = \alpha \langle v(\vec{q}_i) \rangle$$

Note que esta relación implica que para Hamiltonianos que solo poseen términos cuadráticos las energías cinética y potencial medias son iguales.

d) La relación anterior se usa frecuentemente para estimar la masa de galaxias distantes. La velocidad medida de las estrellas exteriores de la galaxia G-8.333 es aproximadamente 200 km/s. Estime el cociente entre la masa de dicha galaxia y su tamaño. (Recuerde que la constante de gravitación es $G = 6,670 \times 10^{-11} \text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2}$)

Problema 12: Pruebe el teorema de *Van Leeuwen*: el fenómeno del diamagnetismo no existe en física clásica (recordar que diamagnetismo significa $\chi_T < 0$, con $\chi_T = (\partial M / \partial H)_T$).

Las siguientes ayudas pueden ser útiles:

a) Si $\mathcal{H}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ es el hamiltoniano de un sistema de partículas cargadas en ausencia de un campo externo, entonces $\mathcal{H}(\mathbf{p}_1 - (e/c)\mathbf{A}_1, \dots, \mathbf{p}_N - (e/c)\mathbf{A}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ es el hamiltoniano del mismo sistema en presencia de un campo magnético externo $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, donde \mathbf{A}_i es el valor de \mathbf{A} en la posición \mathbf{q}_i .

b) La magnetización inducida del sistema en la dirección de \mathbf{B} es:

$$M = \left\langle -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial B} \right\rangle = kT \frac{\partial (\ln Z_N)}{\partial B},$$

donde \mathcal{H} es el hamiltoniano en presencia de \mathbf{B} , $B = |\mathbf{B}|$, y Z_N es la función de partición del sistema en presencia de \mathbf{B} .

Problema 13: *Paramagnetismo de Langevin*. Considere un sistema de N átomos, cada uno de los cuales tiene un momento magnético intrínseco μ . En presencia de un campo magnético externo \mathbf{H} , el hamiltoniano del sistema es:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - h \sum_i \cos \alpha_i,$$

donde $h \equiv \mu H$, $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ es el hamiltoniano en ausencia del campo magnético externo, α_i es el ángulo que forman \mathbf{H} y el momento magnético del i -ésimo átomo. Muestre que:

a) El momento magnético inducido es $M = N\mu(\coth \theta - 1/\theta)$, donde $\theta \equiv \beta h$.

b) Muestre que la susceptibilidad magnética por átomo es $\chi = \beta\mu^2(1/\theta^2 - \text{csch}^2 \theta)$.

c) Verifique que a altas temperaturas χ satisface la ley de Curie. Encuentre la constante de Curie.

Problema 14: Considere un gas ideal clásico compuesto de N moléculas diatómicas, cada una de las cuales posee un momento dipolar eléctrico μ . El hamiltoniano de una molécula, bajo la acción de un campo eléctrico \mathbf{E} es:

$$\mathcal{H} = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu |\mathbf{E}| \cos \theta,$$

donde P es el momento lineal total de la molécula. Determine las propiedades termodinámicas del gas. Halle la polarización $\mathcal{P} \equiv N \langle \mu \cos \theta \rangle$ y la susceptibilidad eléctrica. Muestre que en campo nulo χ es inversamente proporcional a la temperatura.

Problema 15: Considere nuevamente el sistema del problema 10 de la guía 2, donde cada componente tiene acceso a dos estados con energía 0 y ϵ . Repita los cálculos utilizando el formalismo correspondiente al ensamble canónico. ¿En qué cambian los resultados? Explique.

Problema 16: Los núcleos de los átomos en cierto sólido cristalino tienen spin uno. De acuerdo con la teoría cuántica, cada núcleo puede estar en cualquiera de los tres estados cuánticos identificados con el número cuántico $m = 1, 0$ ó -1 . Este número mide la proyección del spin nuclear a lo largo de un eje cristalino del sólido. Como la distribución de la carga eléctrica en el núcleo no tiene simetría esférica, sino elipsoidal, la energía de un núcleo depende de la orientación de su spin respecto del campo eléctrico interno que existe en el punto en que está situado. Así, un núcleo tiene la misma energía ϵ en los estados con $m = 1$ y $m = -1$, y energía cero en el estado $m = 0$. Suponiendo que el sistema esté en equilibrio térmico con un reservorio a temperatura T ,

- encuentre expresiones para las contribuciones de los núcleos a la energía interna y entropía molares del sólido, en función de la temperatura T ;
- mediante un conteo directo del número total de estados accesibles para el sistema como un todo, calcule la entropía y compare con las expresiones encontradas en a); analice los límites de temperaturas muy bajas y muy altas;
- construya un gráfico cualitativo para la dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica. Calcule dicha dependencia explícitamente. ¿Cuál es el valor correspondiente para temperaturas muy altas?

Problema 17: *Sólido de Debye.* a) Calcule la energía interna de un sólido tridimensional de Debye. Muestre que ésta tiene la forma:

$$U = 3kNT D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$$

donde D es la función de Debye.

b) Derive la expresión para el calor específico y estudie los casos límites $T \gg \theta_D$ y $T \ll \theta_D$.

Problema 18: Calcule la función de partición de un gas de fotones. Encuentre una expresión para el número medio de fotones de frecuencia ω , la función de correlación $\langle \delta n(\omega) \delta n(\omega') \rangle$ (donde $\delta n(\omega) \equiv n(\omega) - \langle n(\omega) \rangle$) y el calor específico.

Problema 19: *Paramagneto ideal de espines 1/2:* Resuelva este modelo ahora en el ensamble canónico. El Hamiltoniano del sistema es

$$\mathcal{H} = -\mu_0 \vec{H} \cdot \sum_i \vec{\sigma}_i$$

donde $\vec{H} = H\hat{k}$ es el campo magnético aplicado y $\vec{\sigma}$ tiene como componentes las matrices de Pauli.

- calcule la función de partición y la energía libre; verifique que el resultado coincide con el calculado clásicamente para variables $\sigma = \pm 1$.
- calcule la magnetización como $M = \langle \mu_0 \sum \sigma_i \rangle$ y $M = -\partial F / \partial H$. Grafique M en función de H y muestre que el sistema es paramagnético.
- Calcule la varianza de $\sum \mu_0 \sigma_i$ y relacionela con la susceptibilidad isotérmica χ .
- para los puntos b) y c) estudie los límites $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$. En el último caso compruebe que χ cumple la ley de Curie.

Problema 20: Los problemas 3 y 4 de la guía 3, pueden resolverse en el ensamble canónico en forma combinada, esto es, considere un sistema de N átomos localizados definido por el Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = D \sum_{i=1}^N s_i^2 - \mu_0 H \sum_{i=1}^N s_i,$$

donde las variables s_i pueden asumir los valores $0, \pm 1$ para todo valor de i .

- calcule la función de partición y la energía libre.
- calcule la magnetización como $m = \langle \mu_0 \sum s_i \rangle / N$ y $m = -\partial f / \partial H$. Grafique m / μ_0 en función de H y muestre que el sistema es paramagnético. Estudie los límites $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$.
- Compare con los resultados obtenidos en los problemas 3 y 4 de la guía 3.

Problema 21: Dos osciladores armónicos simples, cada uno de frecuencia natural ω , están acoplados de modo tal que no interactúan si se hallan en diferentes estados cuánticos, mientras que su energía *combinada* cuando poseen el mismo número cuántico n es $(2n + 1) \hbar \omega + \Delta$ ($\Delta < \hbar \omega$). El sistema está en equilibrio térmico a temperatura T .

- Calcule la función de partición para el sistema.
- Calcule la probabilidad de que ambos osciladores posean el mismo número cuántico. Analice para $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$.
- Repita el punto b) para el caso $\Delta > \hbar \omega$.
- ¿Qué ocurre cuando $\Delta = \hbar \omega$?
- Calcule la energía media del sistema a temperatura T . Evalúe el límite $T \rightarrow 0$ para todos los valores Δ posibles.

Problema 22: Considere un gas ideal compuesto por N moléculas diatómicas. Cada molécula está formada por dos átomos distintos separados por una distancia fija, de modo que las moléculas pueden rotar y los niveles de rotación deben tratarse cuánticamente. Si el momento de inercia es I , la energía cinética de rotación es $L^2/2I$, y el momento angular puede tomar los valores $L = \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)}$, con $\ell = 0, 1, \dots, \infty$. La degeneración en la energía para cada valor de ℓ es $2\ell + 1$, ya que L_z puede tomar los valores $-\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$. Suponiendo que la energía de rotación y de traslación son independientes, escriba la función de partición del sistema en términos de la temperatura de rotación $\Theta_{rot} = \hbar^2/2kI$. Calcule la energía interna y el calor específico en el límite de altas temperaturas.

Problema 23: Un sistema consiste de dos partículas, cada una con dos posibles estados de energía ϵ y 2ϵ , y se halla en contacto con un reservorio térmico de temperatura T . Escriba la función de partición si se trata de:

- partículas distinguibles;
- partículas de Maxwell-Boltzmann;
- partículas de Bose-Einstein;
- partículas de Fermi-Dirac.