Termodinámica y Mecánica Estadística II

Guía 4 - 14 de septiembre de 2021

Problema 1: Se estudian varios sistemas $A, B, C, \cdots$, 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 pueden expresarse como $Z_{A\cup B\cup\ldots} = Z_A \cdot Z_B \cdots$ y $F_{A\cup B\cup\ldots} = F_A + F_B + \cdots$

Problema 2: Muestre que en el ensamble canónico son válidas las relaciones:

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

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

Infiera de este resultado la positividad del calor específico.

Problema 3: Utilizando el ensamble canónico obtenga 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 $\mu(T,p,N)$; grafique μ en función de T.

Problema 4: Calcule la energía interna de un sólido tridimensional clásico. Derive una expresión para el calor específico y estudie los casos límites $T \to 0$ y $T \to \infty$.

Problema 5: 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

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

Encuentre

a) la energía libre de Helmholtz del sistema;

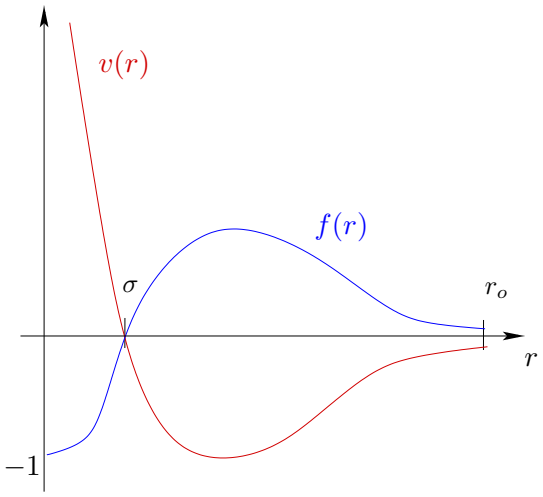
b) el calor específico a volumen constante;

c) el valor medio del cuadrado del radio molecular $\langle\,|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|^2\rangle$.

Problema 6: *Gas imperfecto.* Considere un sistema de N moléculas contenidas en una caja de volumen V. El hamiltoniano del sistema es

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i^2/2m + \sum_{i<j}u_{ij} \qquad\qquad u_{ij}\equiv u(|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)$$

donde $\boldsymbol{p}_i$ y $\boldsymbol{r}_i$ son respectivamente el momento y la posición de la i-ésima molécula. La forma del potencial intermolecular $u(r)$ se muestra en la figura; también se grafica $f_{ij} = f(|\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_j|)$, con $f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1$.



a) Muestre que la ecuación de estado del sistema es

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + v\frac{\partial\zeta(v,T)}{\partial v} \qquad\qquad v = \frac{V}{N}\,,$$

donde

$$\zeta(v,T) = \frac{1}{N}\ln\left[\frac{1}{V^N}\int \mathrm{d}^3r_1\cdots\mathrm{d}^3r_N\prod_{i<j}(1+f_{ij})\right]\,.$$

b) Desarrollando la productoria $\prod(1+f_{ij})$ muestre que

$$\zeta(v,T) = \frac{1}{N}\ln\left[\frac{1}{V^N}\int \mathrm{d}^3r_1\cdots\mathrm{d}^3r_N\;(1+\sum_{i<j}f_{ij}+\cdots)\right] = \ln\left[1+\frac{N}{2v}\int\mathrm{d}^3r\;f(r)+\cdots\right]^{1/N}\,.$$

c) Notando que $\int \mathrm{d}^3r\; f(r)$ es sólo función de T, en la ecuación de estado puede explicitarse la derivada respecto de v. Muestre que para el límite de muy bajas densidades $Nr_\circ^3/v \ll 1$, resulta adecuada la aproximación

$$\frac{Pv}{kT} \approx 1 - \frac{1}{2v}\int_0^\infty \mathrm{d}r\;4\pi r^2\;f(r)\,.$$

El coeficiente de $1/v$ es llamado *segundo coeficiente del virial*.

Problema 7: 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 del problema anterior. Dé una expresión para los parámetros a' y b'.

Problema 8: Pruebe el teorema de *Van Leeuwen*: el fenómeno del diamagnetismo no existe en física clásica (recuerde que diamagnetismo significa $\chi_T < 0$, con $\chi_T = (\partial M/\partial H)_T$).
Las siguientes ayudas pueden ser útiles:

- **a)** Si $\mathcal{H}(\boldsymbol{p}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{q}_1, \ldots, \boldsymbol{q}_N)$ es el hamiltoniano de un sistema de partículas cargadas en ausencia de un campo externo, entonces $\mathcal{H}(\boldsymbol{p}_1 - (e/c)\boldsymbol{A}_1, \ldots, \boldsymbol{p}_N - (e/c)\boldsymbol{A}_N, \boldsymbol{q}_1, \ldots, \boldsymbol{q}_N)$ es el hamiltoniano del mismo sistema en presencia de un campo magnético externo $\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A}$, donde $\boldsymbol{A}_i$ es el valor de $\boldsymbol{A}$ en la posición $\boldsymbol{q}_i$.
- **b)** La magnetización inducida del sistema en la dirección de $\boldsymbol{B}$ 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 $\boldsymbol{B}$, $B = |\boldsymbol{B}|$, y Z_N es la función de partición del sistema en presencia de $\boldsymbol{B}$.

Problema 9: *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 $\boldsymbol{H}$, el hamiltoniano del sistema es

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

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 $\boldsymbol{H}$ 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 $\chi = \beta\mu^2(1/\theta^2 - \mathrm{csch}^2\theta)$.
- **c)** Verifique que a altas temperaturas χ satisface la ley de Curie. Encuentre la constante de Curie.

Problema 10: 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 $\boldsymbol{E}$ es

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

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 11: 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 12: Considere nuevamente el sistema de la guía anterior, 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 13: Los núcleos de los átomos en cierto sólido cristalino tienen espín 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 espín 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 espín 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,

a) encuentre expresiones para las contribuciones de los núcleos a la energía interna y entropía molares del sólido, en función de la temperatuta T;

b) 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;

c) construya un gráfico cualitativo para la dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica. Calcular dicha dependencia explícitamente. ¿Cuál es el valor correspondiente para temperaturas muy altas?

Problema 14: *Sólido de Debye.* **a)** Calcule la energía interna de un sólido tridimensional de Debye. Muestre que ésta tiene la forma

$$U = 3\,k\,N\,T\;D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$$

donde D es la función de Debye.

b) Muestre que en este sistema se satisface la tercera ley de la termodinámica ($S \to 0$ para $T \to 0$).

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

Problema 15: 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 16: *Modelo de Ising.* Uno de los modelos más estudiados en magnetismo es el modelo de Ising. En este modelo se plantea un Hamiltoniano de la forma

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J_{ij}\; s_i\; s_j - h\sum_i s_i \qquad\qquad s_i = \pm 1,\; h \equiv \mu B$$

siendo B la inducción magnética aplicada. Considerando el caso particular $J_{ij} = 0$,

a) calcule la función de partición y la energía libre de Gibbs;

b) calcule la magnetización como $M = \langle \mu \sum s_i \rangle$ y $M = -\partial G/\partial B$. Grafique M en función de h y muestre que el sistema es paramagnético;

c) calcule $\left\langle \left(\delta \sum \mu s_i\right)^2 \right\rangle$ donde $\delta \sum \mu s_i \equiv \sum \mu s_i - M$. Compare con la susceptibilidad isotérmica χ;

d) para los puntos b) y c) estudie los límites $T \to 0$ y $T \to \infty$. En el último caso compruebe que χ cumple la ley de Curie.

Problema 17: 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.

a) Calcule la función partición para el sistema.

b) Calcule la probabilidad de que ambos osciladores posean el mismo número cuántico. Analice para $T \to 0$ y $T \to \infty$.

c) Repita el punto b) para el caso $\Delta > \hbar\omega$.
¿Qué ocurre cuando $\Delta = \hbar\omega$?

d) Calcule la energía media del sistema a temperatura T. Evalúe el límite $T \to 0$ para todos los valores Δ posibles.

Problema 18: 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 $\ell = 0, 1, \cdots, \infty$. La degeneración en la energía para cada valor de ℓ es $2\ell + 1$, ya que L_z puede tomar los valores $-\ell, -\ell+1, \cdots, \ell$. 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 19: 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 partición si se trata de:

a) partículas distinguibles;

b) partículas de Maxwell-Boltzmann;

c) partículas de Bose-Einstein;

d) partículas de Fermi-Dirac.