Termodinámica y Mecánica Estadística II

Guía 5 - 6 de octubre de 2021

Problema 1: Deduzca la expresión para la densidad de probabilidad que maximiza la entropía en el ensamble gran canónico para sistemas *clásicos*.

Problema 2: Obtenga la presión de un gas ideal clásico como función de $\langle N \rangle$, T y V usando el ensamble gran canónico.

Problema 3: Expresando la función gran partición $\mathcal{Z}$ en términos de T, V y $z = e^{\beta\mu}$ como variables independientes, use las relaciones

$$F = \langle N \rangle kT \ln z - kT \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \qquad \text{y} \qquad \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}(z, T, V)$$

para mostrar que

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T,V} = kT \ln z \equiv \mu \; .$$

Problema 4: Muestre que en el ensamble gran canónico la fluctuación cuadrática media del número de partículas puede expresarse como

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

Particularice para un gas ideal, en el 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 5: Generalice el problema anterior para el caso de un sistema abierto multicomponente, analizando primero qué vínculos deben imponerse al maximizar la entropía de información.

En particular, muestre que

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

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

Problema 6: 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.

Problema 7: *El ensamble a presión constante.* Suponga que se tiene un sistema clásico con un número N constante de partículas en contacto con un reservorio a temperatura T mantenido a presión constante P (es decir, su volumen puede fluctuar).

a) Use el principio de máxima entropía estadística para calcular la densidad de probabilidad ρ y la función partición $Y_N(T, P)$ en este ensamble. ¿Con qué función termodinámica debe relacionarse el logaritmo de la función partición?

b) Calcule la varianza del volumen y relaciónela con la compresibilidad isotérmica κ_T. Use este resultado para demostrar que $\kappa_T \geq 0$.

c) Use este ensamble para calcular la ecuación de estado del gas ideal monoatómico clásico.

Problema 8: *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 compárela con la del gas ideal.

Problema 9: Muestre que el operador aniquilación es el conjugado hermitiano del operador creación y viceversa.

Problema 10: Verifique las siguientes relaciones:

$$\left[\hat{a}_m, \hat{a}_{m'} \right] \; = \; 0$$

$$\left[\hat{a}_m^\dagger, \hat{a}_{m'}^\dagger \right] \; = \; 0$$

$$\left[\hat{a}_m, \hat{a}_{m'}^\dagger \right] \; = \; \delta_{m,m'}$$

Problemas complementarios

Problema 11: 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 $-\epsilon_0$ comparada con la de la molécula libre, encuentre la función gran partición del sistema y determine el cociente de ocupación de trampas $\langle m \rangle / N$, donde m es el número de trampas adsorbidas.

Problema 12: 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 $\bar{N}_m \ll \bar{N}_a$?