

PROBLEMAS Y SOLUCIONES DE

MECÁNICA ESTADÍSTICA EN EQUILIBRIO

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$E = \frac{m^{3/2} V}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} \sqrt{E} dE = \frac{m^{3/2} V}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}} (2\pi)^3 \sqrt{E} dE$$

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

VALERIA CORNETTE



nueva editorial universitaria

Problemas y soluciones de
mecánica estadística en equilibrio

Universidad Nacional de San Luis

Rector: CPN Víctor A. Moriñigo

Vicerrector: Mg. Héctor Flores

Subsecretaría General de la UNSL

Lic. Jaquelina Nanclares

Nueva Editorial Universitaria

Avda. Ejército de los Andes 950

Tel. (+54) 0266-4424027 Int. 5197 / 5110

www.neu.unsl.edu.ar

E mail: unslneu@gmail.com

Prohibida la reproducción total o parcial de este material sin permiso expreso de NEU



RED DE EDITORIALES
DE UNIVERSIDADES
NACIONALES



neu
nueva editorial universitaria



Universidad
Nacional de
San Luis

VALERIA CORNETTE

Problemas y soluciones de
mecánica estadística en equilibrio



Universidad
Nacional
de San Luis

Cornette, Valeria

Problemas y soluciones de mecánica estadística en equilibrio /
Valeria Cornette - 1a ed. - San Luis: Nueva Editorial Universitaria
UNSL, 2022. Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-733-305-3

1. Física. 2. Mecánica Estadística I. Título.

CDD 531.015195

Nueva Editorial Universitaria

Directora:

Lic. Jaquelina Nanclares

Director Administrativo

Sr. Omar Quinteros

Administración

Esp. Daniel Becerra

Dpto de Imprenta:

Sr. Sandro Gil

Dpto. de Diseño:

Tec. Enrique Silvage

ISBN 978-987-733-305-3

© 2022 Nueva Editorial Universitaria

Avda. Ejército de los Andes 950 - 5700 San Luis

Contenidos

<i>Prólogo</i>	<i>vi</i>
<i>Al Lector</i>	<i>ix</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>x</i>
<i>Capítulo 1: Ensamble Microcanónico</i>	<i>1</i>
<i>Capítulo 2: Ensamble Canónico</i>	<i>37</i>
<i>Capítulo 3: Ensamblés Canónicos Generalizados</i>	<i>111</i>
<i>Capítulo 4: Equilibrio entre Fases y Especies Químicas</i>	<i>149</i>
<i>Capítulo 5: Sistemas de Partículas Cuánticas</i>	<i>183</i>
<i>Bibliografía</i>	<i>213</i>

Prólogo

Desde que en 1903, Josiah Willard Gibbs acuñara el nombre de Mecánica Estadística para designar a la rama de la física que estudia el comportamiento de sistemas macroscópicos constituidos por una cantidad estadísticamente significativa de componentes equivalentes, realizando hipótesis sobre los elementos que los conforman y sus interacciones mutuas, su importancia no ha dejado de crecer. En efecto, hoy en día no parece imaginable un plan de estudios para formar licenciados en Física que prescindiera de una asignatura destinada a tal efecto. Esto es particularmente cierto en la Universidad Nacional de San Luis (UNSL), donde la presencia de grupos de investigación dedicados a utilizar la Mecánica Estadística como metodología para sus desarrollos científicos es una característica del Departamento de Física de dicha Institución. Tal situación tiene un claro origen y un precursor que generó el surgimiento de ese interés por la disciplina; el Dr. Jorge Andrés Zgrablich, nuestro querido Giorgio.

Giorgio conducía un grupo germinal de estudios en el área y de manera paralela dictaba el curso de Mecánica Estadística que entusiasmaba a los jóvenes que éramos sus estudiantes a interesarse cada vez más en el tema. Ese grupo de investigación creció y se volvió una referencia regional e internacional y convirtió a la Mecánica Estadística en una asignatura de gran importancia en nuestra carrera de Licenciatura en Física (me refiero a la de la UNSL). Como fruto de tan rica experiencia surgió el libro “*Elementos de Mecánica Estadística*” (ISBN de la obra: 978-607-477-058-2) que publicó en 2009 la Universidad Autónoma Metropolitana de México. El libro tiene el sello y el estilo de su autor y constituye un verdadero curso introductorio donde, adicionalmente, se proveen los elementos necesarios para que el futuro profesional los utilice en su proceso de investigación. Estos *apuntes*

de clase muestran no solo el formalismo tradicional, sino que la disciplina está viva y es de actualidad a través de la discusión, en el texto, de temas de reciente aparición en la literatura. Un gran mérito de la obra es ofrecer una colección de problemas bastante abarcativa donde se evidencia que muchos de ellos han sido escogidos con la intención que el estudiante ejercite su capacidad de razonamiento, evitando la mera aplicación de los resultados obtenidos en el desarrollo de la teoría. También se cuenta con planteos que estimulan al estudiantado a recurrir a fuentes bibliográficas complementarias para lograr resolverlos. Así, los problemas planteados en cada capítulo no son solo ejemplos de aplicación de la teoría, sino que constituyen desafíos que complementan el proceso enseñanza-aprendizaje e invitan a acercarse a la disciplina desde una concepción más “*profesional*”. Todos estos ingredientes hicieron que el curso de Giorgio tuviera gran prestigio y recibiera invitaciones para ser dictado en diferentes universidades extranjeras.

A principios de la primer década del presente milenio se incorporó al grupo de investigación Valeria Cecilia Cornette, quien realizó su tesina de grado y su doctorado en la discusión del efecto de la influencia del tamaño y forma del objeto percolante en los parámetros que caracterizan el problema clásico de percolación en dos dimensiones. Adicionalmente, Valeria cumplía sus funciones docentes como ayudante en la cátedra de Giorgio. Para todos era evidente, para sus alumnos aún más que para el resto, que le aportaba a las clases su dosis de compromiso, alegría, conocimientos y humanidad con que Valeria encara todos sus desafíos. Su aporte a la cátedra de “Mecánica Estadística” era relevante y su desarrollo profesional era absolutamente compatible con la temática. Con el paso del tiempo Valeria asumió la responsabilidad del dictado de la asignatura, un pilar importante de

nuestra Licenciatura en Física y lo hizo con mucha solvencia y expertiz. Quizás le haya agregado un mayor formalismo a sus clases. Fruto de esa diaria búsqueda de la mejora continua surge este libro que compendia los problemas resueltos que proponía Giorgio en su “Elementos de Mecánica Estadística” y que, obviamente resulta un complemento esencial de aquel.

Esta obra está dividida en cinco capítulos. Los primeros tres destacan los fundamentos de los ensambles microcanónicos, canónicos y canónicos generalizados sentando las bases teóricas fundamentales de cualquier desarrollo posterior que los utilice como marco de referencia. Una vez estudiados los sistemas de partículas clásicas se pasa al desarrollo del equilibrio entre fases y especies químicas y, finalmente, al estudio de sistemas de partículas cuánticas. Los problemas se ofrecen resueltos con toda puntilliosidad y detalle brindando la posibilidad al estudiante de cotejar la teoría aprendida en una aplicación práctica, la más de las veces de interés propio. El aporte de Valeria complementa la obra de Giorgio y la hace más autocontenida y, finalmente representa un recurso pedagógico que disfrutarán generaciones de estudiantes, muy especialmente aquellos de la UNSL.

Quienes conocemos a Valeria sabemos del profesionalismo, respeto y rigor con que ha encarado este desafío. Sepa el lector que esta obra no está exenta de pasión por lo que se hace y se deja como legado.

Dr. Félix Daniel Nieto Quintas

Al Lector:

Este libro, como su nombre lo indica, presenta una colección de problemas de Mecánica estadística en el equilibrio. La fuente principal de los enunciados propuestos en los diferentes ejercicios puede ser encontrada en el libro de texto “Elementos de Mecánica Estadística” de Giorgio Zgrablich, sin embargo, algunos de estos enunciados también se encuentran en otros libros de Mecánica Estadística como: “Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics” de Callen, Herbert B. y “Fundamentals of Statistical and Thermal Physics” de Reif, F.

Esta colección de problemas engloba los principales temas de estudio que el estudiante encontrará en un curso de Mecánica Estadística, por lo que constituye un material complementario, en el cual podrá aplicar los conceptos estudiados a la resolución de los mismos.

Como se menciona en el prólogo, muchos de los planteos propuestos representan desafíos en los que invito al lector a proponer soluciones alternativas, discutir los resultados e ir más allá de las preguntas específicamente planteadas en los enunciados, y en este proceso, espero, pueda descubrir y disfrutar lo apasionante de la Mecánica Estadística.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a todos aquellos que de una u otra forma contribuyeron a que este trabajo se llevara a cabo.

En primera instancia me gustaría manifestar mi profundo agradecimiento a quien fuera mi profesor de Mecánica Estadística, el Dr. Enrique Miranda, ya que fue el inspirador y motivador de que este trabajo se transformara en un libro.

A quien fue mi formador como investigadora y amigo el Dr. Félix Nieto por su apoyo incondicional y entusiasmo en este proyecto.

A mi colega y amigo el Dr. Raúl López, por sus consejos y guía para concretarlo.

A los colegas y amigos del Dpto. de Física de la Universidad de San Luis, en especial al Dr. Gonzalo Dos Santos, quien colaboró en la revisión y discusión de algunos problemas.

Agradecer a la Universidad Nacional de San Luis, a quien debo mi formación como docente e investigadora y al CONICET (INFAP), cuyo apoyo a lo largo de este proceso fue de gran importancia.

A mi esposo, mi amigo y compañero de vida Adrián Priano por su apoyo, paciencia y amor.

A mis padres, Margarita y Adolfo, y a toda mi familia (Cornette, Priano y Garitta) por su apoyo, cariño y alegrarse conmigo por este proyecto.

Finalmente quisiera mencionar a mi querido profesor Giorgio Zgrablich, quien ya no se encuentra entre nosotros, por ser quien propuso, y generó la inquietud que me llevó a enfrentar y resolver los problemas que se presentan en este libro.

Capítulo 1

Ensamble Microcanónico

Problema 1

“Tres espines”

Consideremos un sistema de tres espines no interactuantes en equilibrio con un campo magnético H (este sistema no es realmente macroscópico, pero resulta ilustrativo). Cada espín puede estar solamente con dos orientaciones: paralelo a H , con momento magnético μ y energía $-\mu H$, o antiparalelo con momento magnético $-\mu$ y energía μH .

- a) Enumere e identifique todos los estados posibles del sistema.
- b) Si se conoce que el sistema tiene una energía $-\mu H$:
- ¿Cuáles son los estados accesibles?
 - ¿Cuál es la probabilidad de que el 1^{er} espín esté paralelo al campo?
 - ¿Cuál es el momento magnético medio de ese espín?

Resolución

Parte a

Dado que los estados posibles de cada espín son:

↑ paralelo a H .

↓ antiparalelo a H .

Los estados posibles para un sistema compuesto de tres espines no interactuantes son:

$$1) \uparrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3 \quad 5) \uparrow_1 \downarrow_2 \downarrow_3$$

$$2) \uparrow_1 \uparrow_2 \downarrow_3 \quad 6) \downarrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3$$

$$3) \uparrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3 \quad 7) \downarrow_1 \uparrow_2 \downarrow_3$$

$$4) \downarrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3 \quad 8) \downarrow_1 \downarrow_2 \downarrow_3$$

Podemos pensar la situación como si quisiéramos ordenar N objetos distinguibles (espines) en M cajas numeradas (estados posibles), sin restricción de objetos por cajas.

$$N^\circ \text{ de formas de ordenar} = M^N$$

En este caso: $M=2$ (orientación de los espines).

$$N=3 \text{ (N}^\circ \text{ de espines distinguibles).}$$

Por lo tanto, el N° de estados posibles del sistema $= 2^3 = 8$.

Parte b

Consideramos que el sistema compuesto de tres espines no interactuantes tiene energía $U = -\mu H$.

- i. Los estados accesibles del sistema que tienen energía $-\mu H$ son:

$$2) \uparrow_1 \uparrow_2 \downarrow_3$$

$$3) \uparrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3$$

$$4) \downarrow_1 \uparrow_2 \uparrow_3$$

Cada espín paralelo al campo aporta al sistema una energía $-\mu H$ mientras que cada espín antiparalelo al campo aporta una energía μH . Por lo tanto, los estados accesibles son aquellos que contengan 2 espines paralelos al campo y uno antiparalelo siendo:

$$U = -\mu H - \mu H + \mu H = -\mu H$$

ii. La probabilidad de que el 1^{er} espín este paralelo al campo (tener en cuenta los estados accesibles del punto i) será:

$$P(\uparrow_1) = \frac{2}{3}; \text{ por lo tanto, } P(\downarrow_1) = \frac{1}{3}$$

iii. Podemos calcular el momento magnético medio del 1^{er} espín a partir de sus probabilidades:

$$\langle \mu \rangle = \sum_i^2 \mu_i P_i = \mu P(\uparrow_1) - \mu P(\downarrow_1)$$

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{2}{3} - \mu \frac{1}{3} = \frac{1}{3} \mu$$

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{3} \mu$$

Problema 2

“Osciladores Armónicos”

a) Un sistema está compuesto por dos osciladores armónicos de frecuencia natural ω_0 , cada uno tiene energías permitidas $(n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_0$ (n es un entero mayor o igual a cero). Calcule el número de estados accesibles y la entropía.

b) Un segundo sistema se compone de dos osciladores armónicos de frecuencia natural $2\omega_0$. Calcule el número de estados accesibles y la entropía.

c) Muestre que la entropía del sistema compuesto de los dos subsistemas anteriores separados por un tabique totalmente aislante es:

$$S_{tot} = k_B \ln \left(\frac{\varepsilon' \varepsilon''}{2\hbar^2 \omega_0^2} \right)$$

Resolución

Parte a

Consideramos N osciladores unidimensionales. Cada oscilador puede tener energías $E = (n + 1/2) \hbar \omega_0$ ($n \geq 0$). El sistema tiene una energía ε' .

$$\varepsilon' = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0$$

$$\varepsilon' = \sum_{i=1}^N \left(n_i \hbar \omega_0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \right) = \hbar \omega_0 \sum_{i=1}^N n_i + \frac{N \hbar \omega_0}{2}$$

El número de cuantos M para distribuir en N osciladores es:

$$M = \sum_{i=1}^N n_i = \frac{\varepsilon'}{\hbar \omega_0} - \frac{N}{2}$$

El número de estados accesibles será:

$$\Omega' = \frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!} = \frac{\left(\frac{\varepsilon'}{\hbar \omega_0} - \frac{N}{2} + N - 1 \right)!}{\left(\frac{\varepsilon'}{\hbar \omega_0} - \frac{N}{2} \right)! (N - 1)!}$$

Para $N=2$:

$$\Omega' = \frac{\left(\frac{\varepsilon'}{\hbar\omega_0}\right)!}{\left(\frac{\varepsilon'}{\hbar\omega_0} - 1\right)! (1)!} = \frac{\varepsilon' \left(\frac{\varepsilon'}{\hbar\omega_0} - 1\right)!}{\left(\frac{\varepsilon'}{\hbar\omega_0} - 1\right)!}$$

$$\Omega' = \frac{\varepsilon'}{\hbar\omega_0}$$

De la definición microscópica de la entropía $S = k_B \ln \Omega$, obtenemos:

$$S' = k_B \ln \left(\frac{\varepsilon'}{\hbar\omega_0} \right)$$

Parte b

Trabajamos de forma análoga al sistema anterior. Siendo ε'' la energía del sistema, podemos escribir:

$$\varepsilon'' = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2}\right) 2\hbar\omega_0 = 2\hbar\omega_0 \sum_{i=1}^N n_i + N\hbar\omega_0$$

$$M = \sum_{i=1}^N n_i = \frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0} - \frac{N}{2}$$

El número de estados accesibles será:

$$\Omega'' = \frac{(M + N - 1)!}{M! (N - 1)!} = \frac{\left(\frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0} - \frac{N}{2} + N - 1\right)!}{\left(\frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0} - \frac{N}{2}\right)! (N - 1)!}$$

Para $N=2$:

$$\Omega'' = \frac{\left(\frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0}\right)!}{\left(\frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0} - 1\right)! (1)!} = \frac{\frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0} \left(\frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0} - 1\right)!}{\left(\frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0} - 1\right)!}$$

$$\Omega'' = \frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0}$$

Y la entropía

$$S'' = k_B \ln \left(\frac{\varepsilon''}{2\hbar\omega_0} \right)$$

Parte c

- Consideramos un sistema compuesto de los dos subsistemas anteriores separados por un tabique totalmente aislante.
- Cada subsistema se puede considerar estadísticamente independiente, siendo el número accesibles del sistema compuesto igual a:

$$\Omega_{Tot} = \Omega' \Omega''$$

Por lo tanto, la entropía total será:

$$S_{Tot} = k_B \ln \Omega_{Tot}$$

$$S_{Tot} = k_B \ln \Omega' \Omega'' = k_B \ln \left(\frac{\varepsilon'}{\hbar \omega_0} \frac{\varepsilon''}{2\hbar \omega_0} \right)$$

$$S_{Tot} = k_B \ln \left(\frac{\varepsilon' \varepsilon''}{2\hbar^2 \omega_0^2} \right)$$

Problema 3

“Calor específico (Modelo de Einstein)”

Calcular el calor específico molar en el modelo de Einstein de un sólido cristalino. Mostrar que tiende a $3R$ a altas temperaturas y que se comporta exponencialmente cerca de $T=0$, calculando el término exponencial más importante. ($R = k_B N_A$, $N_A = n^\circ$ de Avogadro).

Resolución

Desde el número de estados accesibles para el modelo de Einstein dado por:

$$\Omega^* = \frac{(3\tilde{N} + U/\hbar\omega_0)!}{(3\tilde{N})!(U/\hbar\omega_0)!} \quad (1.3.1)$$

siendo $\tilde{N} = NN_A$, N_A : Número de Avogadro

* Esta expresión puede ser encontrada en varios libros de texto (Callen 1985; Zgrablich 2009).

Para calcular el calor específico molar, obtendremos una expresión para la entropía en función de U , y a partir de ésta obtendremos $c_V = \frac{\partial u}{\partial T}$, donde $u = U/N$, es la energía por oscilador.

De la definición de entropía $S = k_B \ln \Omega$ y la ecuación (1.3.1) obtenemos la expresión:

$$S = 3R \ln \left(1 + \frac{u}{u_0} \right) + 3R \frac{u}{u_0} \ln \left(1 + \frac{u_0}{u} \right)$$

siendo $R = N_A k_B$ y $u_0 = 3N_A \hbar \omega_0$.

Obtenemos una expresión para la energía como función de T a partir de la relación termodinámica $\left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_V = \frac{1}{T}$, operando se obtiene:

$$u = \frac{u_0}{e^{\frac{u_0}{3RT}} - 1} \quad (1.3.2)$$

A partir de esta ecuación podemos calcular $c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$

$$c_V = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{u_0}{3RT}}}{\left(e^{\frac{u_0}{3RT}} - 1 \right)^2} \quad (1.3.3)$$

Siendo $T_E = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}$ la temperatura de Einstein.

- *Análisis a Temperaturas Altas ($T \gg T_E$)*

Desarrollamos en serie el término exponencial de la ecuación (1.3.3). Dado $e^{cx} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(cx)^n}{n!}$, donde $x = \frac{1}{T}$ y $c = \frac{u_0}{3R}$.

$$e^{cx} = 1 + cx + \frac{(cx)^2}{2!} + \frac{(cx)^3}{3!} + \dots$$

$$e^{cx} - 1 = cx + \frac{(cx)^2}{2!} + \frac{(cx)^3}{3!} + \dots$$

Cuando $T \gg T_E \Rightarrow x = \frac{1}{T} \rightarrow 0$, despreciamos los términos de la serie a partir de la 2^{da} potencia.

$$c_V = 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{\left(1 + \frac{u_0}{3RT} \right)}{\left(\frac{u_0}{3RT} \right)^2} = 3R \left(1 + \frac{T_E}{T} \right)$$

Para $T \gg T_E$

$$c_V \approx 3R(1 + 0) = 3R$$

- *Análisis a Temperaturas Bajas ($T \rightarrow 0$)*

Cuando $T \rightarrow 0$ el término exponencial se hace muy grande ($e^{\frac{u_0}{3RT}} \gg 1$), analizando la ecuación (1.3.3) con esta condición obtenemos:

$$c_V \approx 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{u_0}{3RT}}}{\left(e^{\frac{u_0}{3RT}} \right)^2} \approx 3R \left(\frac{T_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}$$

El modelo de Einstein predice una dependencia del tipo exponencial de c_v a bajas temperaturas, apartándose de los datos encontrados experimentalmente, los cuales presentan una dependencia de $c_v \sim T^3$ (Figura 1.3.1).

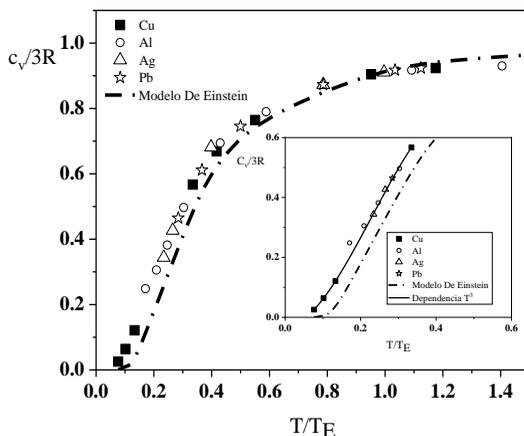


Figura 1.3.1: Calor específico en función de la temperatura para diferentes sólidos (símbolos) y la aproximación del modelo de Einstein (línea de trazos).

Problema 4

“Número Cuántico medio (Modelo de Einstein)”

Obtener el número cuántico medio, $\langle n \rangle$, de un oscilador de Einstein en función de la temperatura. Ignorando el hecho de que el cristal se funde para valores grandes de $k_B T / \hbar \omega_0$, calcular $\langle n \rangle$ para $k_B T / \hbar \omega_0 = 0, 1, 2, 3, 4, 10, 50, 100$.

Resolución

El valor medio de la energía por oscilador está dada por:

$$u^* = \frac{u_0}{e^{\frac{u_0}{3RT}} - 1}$$

Siendo $u=U/N$, $u_0 = 3N_A \hbar\omega_0$ y $R = N_A k_B$. Podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$u = \frac{3N_A \hbar\omega_0}{e^{\frac{3N_A \hbar\omega_0}{3N_A k_B T}} - 1}$$

$$u' = \frac{\hbar\omega_0}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1}$$

Donde hemos llamado $u' = u/3N_A$. La cantidad $\hbar\omega_0/k_B$, es conocida como la temperatura de Einstein (T_E) del cristal y generalmente es del orden de magnitud de la temperatura de fusión del sólido. Dado que la energía de un oscilador de Einstein es $U=n\hbar\omega_0$, entonces la energía media por oscilador será $u' = \langle n \rangle \hbar\omega_0$.

Por lo tanto:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1}$$

Valores de $\langle n \rangle$ para distintos valores de $k_B T / \hbar\omega_0 = T/T_E$

*Ver ecuación (1.3.2)

T/TE	$\langle n \rangle$
0	0
1	0.58197671
2	1.54149408
3	2.52772647
4	3.52081166
10	9.50833194
50	49.5016667
100	99.5008333

Podemos observar de los valores de la tabla que un sólido se funde antes de que los osciladores de Einstein alcancen un número cuántico promedio apreciablemente mayor que 1.

Problema 5

“Modelo de Einstein modificado”

El modelo de Einstein puede mejorarse suponiendo que la frecuencia ω_o depende del volumen molar del cristal de la forma:

$$\omega_o = \omega_o^0 - A \ln(v/v_0) \quad (1.5.1)$$

- a) Calcular la compresibilidad isotérmica del cristal.
- b) Calcular el calor transferido si un mol del cristal es comprimido a temperatura constante desde v_i a v_f .

Resolución***Parte a***

La compresibilidad isotérmica está dada por: $K = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$

Dada la relación $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_S = -P$

Siendo $U = n\hbar\omega_0$

Reemplazamos la frecuencia por la expresión (1.5.1);

$$U = n\hbar[\omega_0^0 - A \ln(v/v_0)] \quad \rightarrow \quad n = \frac{U}{\hbar[\omega_0^0 - A \ln(v/v_0)]} \quad (1.5.2)$$

$$U = n\hbar\omega_0^0 - n\hbar A \ln(v/v_0)$$

$$\text{entonces} \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_S = -n\hbar A \left(\frac{v_0}{v} \right) \frac{1}{v_0} = -\frac{n\hbar A}{v} = -P \quad (1.5.3)$$

Despejamos v como función de $P \rightarrow v = \frac{n\hbar A}{P}$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{n\hbar A}{P^2} \Rightarrow K = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{n\hbar A}{vP^2} \quad (1.5.4)$$

Reemplazando la expresión encontrada en (1.5.3) obtenemos una expresión para la compresibilidad isotérmica.

$$K = \frac{1}{P} \quad (1.5.5)$$

Si reemplazamos el número de cuantos de la expresión (1.5.2) en (1.5.4)

$$K = \frac{\hbar A}{vP^2} \cdot \frac{U}{\hbar[\omega_o^0 - A \ln(v/v_o)]}$$

Y siendo

$$U^* = \frac{3N\hbar\omega_o}{e^{\frac{\hbar\omega_o}{k_B T}} - 1}$$

Con $\omega_o = \omega_o^0 - A \ln(v/v_o)$

Podemos eliminar U para expresar el resultado en función de variables medibles.

$$K = \frac{A}{vP^2} \cdot \frac{3N\hbar}{e^{\frac{\hbar[\omega_o^0 - A \ln(\frac{v}{v_o})]}{k_B T}} - 1}$$

Reemplazando la compresibilidad por el resultado encontrado en la ecuación (1.5.5) podemos encontrar una ecuación de P vs v^\dagger .

$$\frac{1}{P} = \frac{A}{vP^2} \cdot \frac{3N\hbar}{e^{\frac{\hbar[\omega_o^0 - A \ln(\frac{v}{v_o})]}{k_B T}} - 1}$$

* Expresión de energía encontrada en el formalismo Microcanónico (Zgrablich 2009).

† Procedimiento de verificación propuesto por el Prof. Enrique Miranda. CONICET - CCT Mendoza.

$$P = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{3NA\hbar}{e^{\frac{\hbar[\omega_o^0 - A \ln(\frac{v}{v_0})]}{k_B T}} - 1} \right)$$

Parte b

El calor transferido a temperatura constante puede ser calculado a partir del primer principio de la termodinámica, siendo $dU=0$;

$$dQ = Pdv$$

$$Q = \int_{v_i}^{v_f} \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{3NA\hbar}{e^{\frac{\hbar[\omega_o^0 - A \ln(\frac{v}{v_0})]}{k_B T}} - 1} \right) dv$$

Esta integral puede ser resuelta realizando algunos cambios de variables. Renombramos algunas constantes:

$$A_1 = 3NA\hbar; A_2 = \frac{\hbar\omega_o^0}{k_B T}; A_3 = \frac{\hbar A}{k_B T}$$

$$Q = \int_{v_i}^{v_f} \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{A_1}{e^{\frac{A_2 - A_3 \ln(\frac{v}{v_0})}{u}} - 1} \right) dv$$

$$u = e^{A_2 - A_3 \ln(\frac{v}{v_0})} - 1$$

$$\frac{du}{dv} = -\frac{A_3}{v} e^{A_2 - A_3 \ln(\frac{v}{v_0})} \rightarrow dv = -\frac{v}{A_3} \frac{du}{(u+1)}$$

$$Q = -\frac{A_1}{A_3} \int_{v_i}^{v_f} \frac{du}{(u+1)u}$$

$$Q = -\frac{A_1}{A_3} \int_{v_i}^{v_f} \frac{du}{\left(\frac{1}{u} + 1\right)u^2} = \frac{A_1}{A_3} \int_{v_i}^{v_f} \frac{dx}{x}$$

Siendo $x = \left(\frac{1}{u} + 1\right)$

$$Q = \frac{A_1}{A_3} \left[\ln x \right]_{v_i}^{v_f}$$

$$Q = \frac{A_1}{A_3} \left[\ln \left(\frac{1}{u} + 1 \right) \right]_{v_i}^{v_f} = \frac{A_1}{A_3} \left[\ln \left(\frac{1+u}{u} \right) \right]_{v_i}^{v_f}$$

$$Q = \frac{A_1}{A_3} \left[\ln \left(\frac{e^{A_2 - A_3 \ln \left(\frac{v}{v_0} \right)}}{e^{A_2 - A_3 \ln \left(\frac{v}{v_0} \right)} - 1} \right) \right]_{v_i}^{v_f}$$

$$Q = \frac{A_1}{A_3} \left[A_2 - A_3 \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) \right]_{v_i}^{v_f} - \ln \left(e^{A_2 - A_3 \ln \left(\frac{v}{v_0} \right)} - 1 \right) \right]_{v_i}^{v_f}$$

$$Q = \frac{A_1}{A_3} \left[A_2 - A_3 \ln \left(\frac{v_f}{v_i} \right) - \ln \left(\frac{e^{A_2 - A_3 \ln \left(\frac{v_f}{v_0} \right)} - 1}{e^{A_2 - A_3 \ln \left(\frac{v_i}{v_0} \right)} - 1} \right) \right]$$

$$Q = 3N\hbar \left[\omega_0^0 - A \ln \left(\frac{v_f}{v_i} \right) \right] - \frac{3N}{k_B T} \ln \left(\frac{e^{\frac{\hbar \left[\omega_0^0 - A \ln \left(\frac{v_f}{v_0} \right) \right]}{k_B T}} - 1}{e^{\frac{\hbar \left[\omega_0^0 - A \ln \left(\frac{v_i}{v_0} \right) \right]}{k_B T}} - 1} \right)$$

Problema 6

“Modelo de dos estados”

En el modelo de dos estados, considere que la energía ε del estado excitado de un átomo depende de su distancia media de otros átomos vecinos, de tal forma que:

$$\varepsilon = \frac{a}{v^\gamma}; \quad v = \frac{V}{N}$$

donde a y γ son constantes positivas. Mostrar que la ecuación de estado del sistema es:

$$P = \left(\frac{\gamma a}{v^{\gamma+1}} \right) \left[e^{\left(\frac{a}{k_B T v^\gamma} \right)} + 1 \right]^{-1}$$

(P = presión). Esto se conoce como el modelo de Gruneisen de un sólido, γ = parámetro de Gruneisen.

Resolución

Los átomos tienen dos estados de energía accesibles. Donde la energía del estado excitado está dada por $\varepsilon = \frac{a}{v^\gamma}$.

Aplicando el formalismo Microcanónico podemos encontrar el número de estados accesibles al sistema.

$$\Omega = \frac{N!}{\left(\frac{U}{\varepsilon}\right)! \left(N - \frac{U}{\varepsilon}\right)!}$$

Y por lo tanto la entropía será $S = k_B \ln \Omega$.

Aplicando la aproximación de Stirling obtenemos la siguiente expresión.

$$S = k_B \left[N \ln N - \frac{U}{\varepsilon} \ln \left(\frac{U}{\varepsilon}\right) - \left(N - \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln \left(N - \frac{U}{\varepsilon}\right) \right]$$

Primero obtendremos una expresión para la energía.

Dada la relación $\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{1}{T}$,

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln \left(\frac{N\varepsilon}{U} - 1 \right) = \frac{1}{T}$$

$$U = \frac{N\varepsilon}{e^{\frac{1}{k_B T}} + 1} \quad (1.6.1)$$

Dada la relación $\left. \frac{\partial S}{\partial v} \right|_U = \frac{P}{T} \rightarrow \frac{1}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial v} \right|_U = \frac{P}{T}$,

Reemplazamos el valor de ε en la expresión de la entropía y derivamos respecto v .

$$S = k_B \left[N \ln N - \frac{Uv^\gamma}{a} \ln \left(\frac{Uv^\gamma}{a} \right) - \left(N - \frac{Uv^\gamma}{a} \right) \ln \left(N - \frac{Uv^\gamma}{a} \right) \right]$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = \frac{k_B \gamma U v^{\gamma-1}}{a} \ln \left(\frac{Na}{Uv^\gamma} - 1 \right) = \frac{PN}{T}$$

$$P = \frac{T k_B \gamma U v^{\gamma-1}}{aN} \ln \left(\frac{Na}{Uv^\gamma} - 1 \right) \quad (1.6.2)$$

Finalmente reemplazamos (1.6.1) en (1.6.2)

$$P = \frac{T k_B \varepsilon \gamma v^{\gamma-1}}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + 1 \right) a} \ln \left(\frac{\left(e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + 1 \right) a}{\varepsilon v^\gamma} - 1 \right)$$

Siendo $\varepsilon = \frac{a}{v^\gamma}$

$$P = \frac{T k_B \gamma}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + 1 \right) v} \ln \left(\left(e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + 1 \right) - 1 \right)$$

$$P = \frac{T k_B \gamma}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + 1 \right)} \frac{\varepsilon}{k_B T v}$$

$$P = \left(\frac{\gamma a}{v^{\gamma+1}} \right) \left[e^{\left(\frac{a}{k_B T v^\gamma} \right)} + 1 \right]^{-1}$$

Problema 7

“Modelo de dos estados (Espines)”

Siguiendo los lineamientos del modelo de dos estados, estudiar el comportamiento de un sistema de N spines no interactuantes en un campo magnético H , suponiendo que cada spin solamente puede estar en dos estados: paralelo, con $\varepsilon_1 = -\mu H$, y antiparalelo, con $\varepsilon_2 = +\mu H$.

Resolución

La energía total del sistema puede ser expresada como

$$U = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2; \text{ donde } N = N_1 + N_2.$$

Trabajando con estas ecuaciones obtenemos:

$$N_1 = \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\mu H} \right); \quad N_2 = \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\mu H} \right);$$

Aplicando el formalismo Microcanónico encontramos el número de estados accesibles:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{\frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\mu H} \right)! \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\mu H} \right)!}$$

Y por lo tanto la entropía será $S = k_B \ln \Omega$.

Aplicando la aproximación de Stirling obtenemos la siguiente expresión.

$$S = k_B \left[N \ln N - \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\mu H} \right) \ln \frac{1}{2} \left(N - \frac{U}{\mu H} \right) - \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\mu H} \right) \ln \frac{1}{2} \left(N + \frac{U}{\mu H} \right) \right]$$

A partir de la entropía podemos encontrar una expresión para la energía y para la capacidad calorífica como función de la temperatura.

Dada la relación $\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{1}{T}$;

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{k_B}{2\mu H} \ln \frac{\left(N - \frac{U}{\mu H} \right)}{\left(N + \frac{U}{\mu H} \right)} = \frac{1}{T}$$

$$U = \mu H N \frac{\left(1 - e^{-2\mu H/k_B T} \right)}{\left(1 + e^{-2\mu H/k_B T} \right)}$$

Podemos expresar la energía usando funciones hiperbólicas:

$$\bar{U} = -\mu H \tanh \left(\frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad (1.7.1)$$

Donde $\bar{U} = U/N$ es el valor medio de la energía.

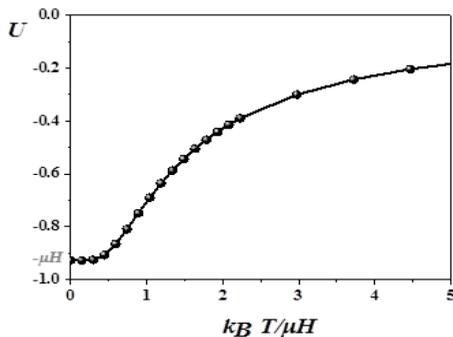


Figura 1.7.1: Energía media en función de la temperatura (ecuación 1.7.1).

Se obtiene la capacidad calorífica a partir de $C_H = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_H$.

$$C_H = k_B \left(\frac{\mu H}{k_B T}\right)^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (1.7.2)$$

C_H presenta un máximo conocido como *lomo de Schottky* y tiende a cero tanto a altas como a bajas temperaturas (Figura 1.7.2). Comportamiento esperado en sistemas con un par de estados de baja energía.

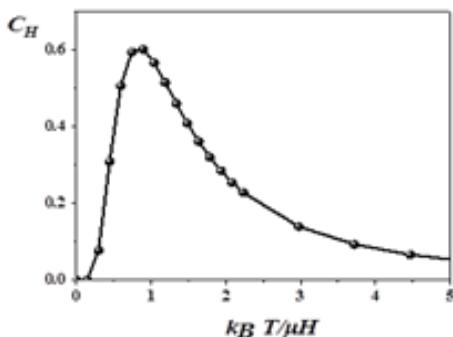


Figura 1.7.2: Calor específico en función de la temperatura (ecuación 1.7.2).

Problema 8

“Esfera en un espacio N -dimensional”

Un punto es elegido al azar en una esfera de radio 1 en un espacio N -dimensional.

- a. ¿Cuál es la probabilidad de que caiga dentro de la esfera de radio 0.99999999?
- b. Evaluar esa probabilidad para $N = 3$ y $N = N_A$.

Resolución

Parte a

La probabilidad de que un punto dentro de una esfera de radio r , elegido al azar, esté dentro de una esfera de radio r' , está dada por:

$$P = \frac{\Omega(r')}{\Omega(r)} \quad (1.8.1)$$

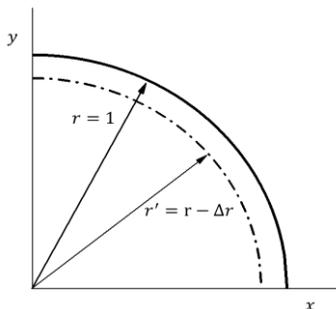


Figura 1.8.1: Esquema en 2 dimensiones.

El número de estados accesibles es proporcional al volumen de la esfera, y el volumen de la esfera es proporcional a su radio elevado a la dimensión N .

$$\Omega(r) \approx V_N(r) \approx r^N$$

Por lo tanto, podemos escribir la ecuación (1.8.1) como:

$$P = \frac{r'^N}{r^N} = \frac{(r - \Delta r)^N}{r^N}$$

$$P = \left(1 - \frac{\Delta r}{r}\right)^N \quad (1.8.2)$$

Parte b

Para una esfera de radio $r = 1$ la ecuación (1.8.2) toma la forma:

$$P = (1 - \Delta r)^N$$

Y siendo $\Delta r = 1 - 0.9999999 = 1 \times 10^{-8}$

$$P = (0.9999999)^N$$

Para $N = 3$

$$P = (0.9999999)^3 = 0.99999997$$

Para $N = N_A = 6.02214 \times 10^{23}$

$$P = (0.9999999)^{N_A} = 0$$

Podemos observar que la probabilidad de que un punto de la superficie de una esfera, elegido al azar, caiga dentro del volumen, para altas dimensionalidades, es igual a cero.

Problema 9

“Gas ideal en el límite clásico”

Considere un gas ideal de N partículas puntuales de masa m , en un volumen V y con energía entre E y $E + \delta E$. Suponiendo que es aplicable un tratamiento clásico (el espacio de las fases puede considerarse como un continuo), mostrar que:

$$\Omega(E) = CV^N E^{3N/2}$$

donde C es una constante.

Calcular la entropía y la ecuación de estado del gas.

Resolución

Clásicamente el hamiltoniano de un gas ideal viene dado por:

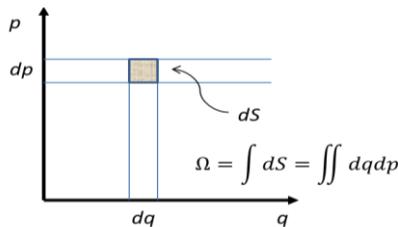
$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

Los estados accesibles con energía $\leq E$ son todos cuyos momentos y coordenadas generalizadas cumplan con:

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E ; \quad 0 \leq q_i \leq L (\forall i)$$

Siendo $\sum_{i=1}^{3N} p_i \leq \sqrt{2Em}$ el radio de la hipersfera en el espacio de los momentos p_i y q_i dentro de un hipercubo de arista L .

El número de microestados accesibles es igual a:



$$\Omega(E) \approx \iint dq^{3N} dp^{3N}$$

$$\Omega(E) \approx \underbrace{\int_0^L \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i}_{V^N} \underbrace{\int_0^{\sqrt{2Em}} \prod_{i=1}^N dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}}_{\text{Volumen de la hipersfera de dimensión } N \text{ y radio } \sqrt{2Em}}$$

El volumen de una hiperesfera de dimensión d y radio r está dado por:

$$V_{hiperesfera} = \frac{(\pi r^2)^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}d + 1\right)}$$

Donde $\Gamma(z)$ es la función gama.

$$V_{hiperesfera} = \frac{\left(\pi(\sqrt{2Em})^2\right)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right)}$$

Por lo tanto, el número de microestados será:

$$\Omega(E) = V^N \frac{(\pi 2mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right)}$$

$$\boxed{\Omega(E) = CV^N E^{3N/2}}$$

$$\text{Donde } C = \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N+1\right)}$$

A partir del número de microestados accesibles podemos encontrar la entropía, la energía y la ecuación de estado para un gas ideal.

Entropía

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$S = k_B \ln(CV^N E^{3N/2})$$

$$S = k_B \left(\ln C + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E \right)$$

Energía

Dada la relación $\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}$;

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{k_B 3N}{2E} = \frac{1}{T}$$

Despejando E obtenemos:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

Ecuación de Estado

Dada la relación $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}$;

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{k_B N}{V} = \frac{P}{T}$$

Despejando P obtenemos:

$$P = \frac{N k_B T}{V}$$

Problema 10

“Calor específico (Banda elástica)”

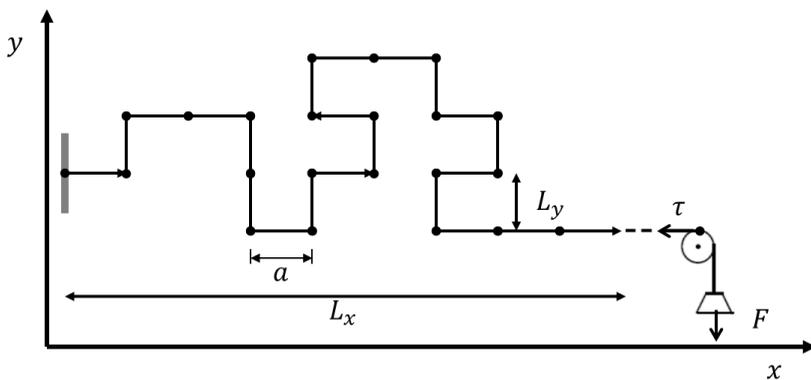
Calcular el calor específico a longitud constante de una banda elástica de N cadenas poliméricas. Expresar el resultado en términos de T y L_x .

Resolución

Modelo de la banda elástica

Modelo de la banda elástica de N elementos:

- Cada elemento de la cadena es un monómero de longitud a .
- La longitud total de la cadena es L_x .
- Cada monómero tiene cuatro orientaciones posibles.
- Monómeros en la dirección y tienen una energía ε .
- Monómeros en la dirección x no tienen energía.
- La cadena está sometida a una tensión τ .



Definimos:

- $N_x^+ = n^\circ$ de monómeros en x (sentido positivo)
- $N_x^- = n^\circ$ de monómeros en x (sentido negativo)
- $N_y^+ = n^\circ$ de monómeros en y (sentido positivo)
- $N_y^- = n^\circ$ de monómeros en y (sentido negativo)

Siendo N el número total de monómeros de la cadena y U la energía interna de la banda, tenemos:

$$N = N_x^+ + N_x^- + N_y^+ + N_y^- \quad (1.10.1)$$

$$U = \varepsilon(N_y^+ + N_y^-)$$

$$L_x = a(N_y^+ - N_y^-)$$

Además, podemos escribir las siguientes relaciones:

$$N_x^+ - N_x^- = \frac{L_x}{a} = L'_x \quad (1.10.2)$$

$$N_y^+ - N_y^- = \frac{L_y}{a} = L'_y \quad (1.10.3)$$

$$N_y^+ + N_y^- = \frac{U}{\varepsilon} = U' \quad (1.10.4)$$

Trabajamos con el sistema de ecuaciones (1.10.1, 1.10.2, 1.10.3 y 1.9.4) para expresar el n° de monómeros en cada orientación en función de las variables del sistema.

$$N_x^+ = \frac{1}{2}(N - U' + L'_x)$$

$$N_x^- = \frac{1}{2}(N - U' - L'_x)$$

$$N_y^+ = \frac{1}{2}(U' + L'_y)$$

$$N_y^- = \frac{1}{2}(U' - L'_y)$$

El número de microestados accesibles del sistema será:

$$\Omega = \frac{N!}{N_x^+! N_x^-! N_y^+! N_y^-!}$$

Por lo tanto

$$\Omega = \frac{N!}{\frac{1}{2}(N - U' + L'_x)! \frac{1}{2}(N - U' - L'_x)! \frac{1}{2}(U' + L'_y)! \frac{1}{2}(U' - L'_y)!}$$

A partir de Ω podemos obtener la entropía $S = k_B \ln \Omega$ y otras cantidades de interés como el calor específico a longitud constante. Para ello se propone obtenerlo a partir de la relación termodinámica

$$c_{L_x} = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{L'_x} \quad (1.10.6)$$

Podemos escribir:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial L'_x} \frac{\partial L'_x}{\partial T}$$

Del primer principio de la termodinámica $dU = \partial W + \partial Q$ y siendo $\partial Q = 0$ (sistema aislado):

$$dU = -\tau dL'_x$$

Luego

$$\frac{\partial S}{\partial L'_x} = \frac{\partial S}{\partial U} \frac{dU}{dL'_x} = -\frac{\tau}{T} \quad (1.10.7)$$

Para encontrar la $\frac{\partial L'_x}{\partial T}$ utilizamos la expresión:

$$\frac{L'_x}{N} = \frac{\sinh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right)}{\cosh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) + e^{-\varepsilon/k_B T}}$$

Luego

$$\frac{1}{N} \frac{\partial L'_x}{\partial T} = -\frac{\tau a}{k_B T^2} \cdot \left[\frac{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left(\cosh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) + \frac{\varepsilon}{\tau a} \sinh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) \right)}{\left(\cosh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)^2} \right] \quad (1.10.8)$$

Finalmente reemplazando las expresiones (1.10.7 y 1.10.8) en (1.10.6) el calor específico está dado por:

$$c_{L_x} = \frac{\tau^2 a}{k_B T^2} \cdot \left[\frac{\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right) \left(\cosh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) + \frac{\varepsilon}{\tau a} \sinh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) \right)}{\left(\cosh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)^2} \right] \quad (1.10.9)$$

* Ecuación que puede ser desarrollada o encontrada en los libros (Callen 1985 pág.342), (Zgrablich 2009 pág.32).

En la Figura (1.10.1) se muestra el calor específico vs T para la ecuación (1.10.9). Resultados cualitativamente equivalentes son encontrados para este modelo y otros modelos similares obtenidos por medio de simulación de Monte Carlo (Wang-Landau)(Ferreira et al. 2012).

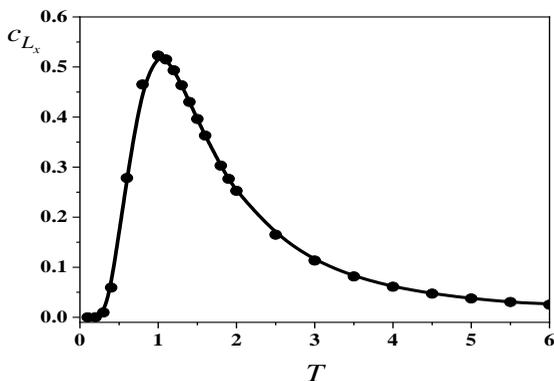


Figura 1.10.1: Calor específico vs T (ecuación 1.10.9).

Problema 11

“Coeficiente de Expansión Térmica (B. Elástica)”

Calcular el coeficiente de expansión térmica longitudinal de una banda elástica, definido como:

$$K'_T = (1/L_x)(\partial L_x / \partial T)_\tau$$

Expresar K'_T en función de T y analizar el comportamiento cualitativo. Comparar este comportamiento con el de un alambre metálico y discutir el resultado.

Resolución

En base al modelo estudiado en el problema 10, y de la ecuación (1.10.8) tenemos que:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial L'_x}{\partial T} = - \frac{\tau a}{k_B T^2} \cdot \left[\frac{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left(\cosh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) + \frac{\varepsilon}{\tau a} \sinh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) \right)}{\left(\cosh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)^2} \right]$$

Por lo tanto, reemplazando en la definición del coeficiente de expansión térmica longitudinal, encontramos:

$$K'_T = - \frac{\tau a}{k_B T^2} \cdot \left[\frac{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \left(\cosh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) + \frac{\varepsilon}{\tau a} \sinh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) \right)}{\sinh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) \left(\cosh\left(\frac{\tau a}{k_B T}\right) + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right)} \right] \quad (1.11.1)$$

Se observa que el coeficiente de expansión térmica es negativo, lo cual significa que la banda elástica disminuye (se contrae) su longitud al aumentar la temperatura.

*La mayoría de los materiales se expanden en todas las direcciones a medida que se calientan y la banda elástica sin estirar no es una excepción. Pero debido a su estructura molecular, **la banda elástica sometida a una tensión** se comporta de manera muy diferente.*

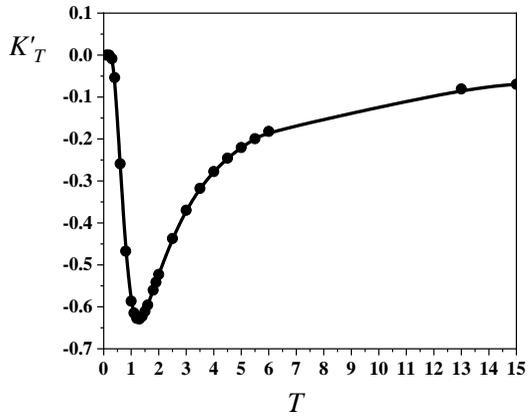


Figura 1.11.1: Coeficiente de expansión térmica vs T (ecuación 1.11.1).

Capítulo 2

Ensamble Canónico

Problema 1***“Entropía”***

Demostrar que:

$$S = -\partial F / \partial T$$

Expresión de la entropía en función de F (energía libre de Helmholtz).

Resolución

Partiendo de la expresión del potencial de Helmholtz (F) en el formalismo canónico.

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -k_B T \ln Z \quad (2.1.1)$$

Entonces

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -k_B \ln Z - k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (2.1.2)$$

Por definición

$$F = U - TS$$

$$S = \frac{1}{T} (U - F) \quad (2.1.3)$$

Siendo

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (2.1.4)$$

Reemplazamos (2.1.2) y (2.1.4) en (2.1.3)

$$S = \frac{1}{T} \left(-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + k_B T \ln Z \right)$$

$$S = -\frac{1}{T} \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \frac{dT}{d\beta} + k_B \ln Z \quad (2.1.5)$$

Dado que $\beta = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow d\beta = -\frac{dT}{k_B T^2} \Rightarrow \frac{dT}{d\beta} = -k_B T^2$

Reemplazando en la ecuación (2.1.5), se obtiene:

$$S = -\frac{1}{T} (-k_B T^2) \frac{\partial \ln Z}{\partial T} + k_B \ln Z$$

$$S = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} + k_B \ln Z \quad (2.1.6)$$

Comparando las ecuaciones (2.1.2) y (2.1.6) se observa que:

$$\boxed{S = -\frac{\partial F}{\partial T}}$$

La misma relación puede ser encontrada desde la termodinámica.

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Siendo $dU = TdS - PdV$

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - PdV$$

Por lo tanto

$$\boxed{-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}$$

Problema 2

“Presión”

Demostrar que la presión P de un sistema en equilibrio con un reservorio térmico es:

$$P = \beta^{-1} (\partial \ln Z / \partial V)$$

Resolución

A partir de la relación termodinámica:

$$dF = -SdT - PdV$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P = \frac{\partial \left(-\frac{1}{\beta} \ln Z\right)}{\partial V}$$

Finalmente se obtiene:

$$P = \beta^{-1} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$$

Problema 3

“Calor Específico”

Mostrar que el calor específico de un sistema en equilibrio térmico con un reservorio se puede escribir como:

$$C_v = N^{-1} k_B \beta^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial^2 \beta^2} \right)$$

Resolución

- El Calor específico a volumen constante está dado por:

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

-En el formalismo canónico U está dado por:

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

-Entonces:

$$c_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} \right)_v$$

Donde $\beta = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2}$

y

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = -\frac{\partial^2 \ln Z}{(\partial \beta)^2}$$

Luego,

$$c_v = \frac{1}{N} \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) \left(-\frac{\partial^2 \ln Z}{(\partial \beta)^2} \right)$$

$$c_v = N^{-1} k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{(\partial \beta)^2} \quad (3.2.1)$$

Problema 4

“Aleación Binaria”

Suponga una aleación binaria compuesta por N_A átomos de tipo A y N_B átomos del tipo B. Los A pueden estar en el estado fundamental o en el primer estado excitado que tiene energía E . Los B pueden estar en el estado fundamental o en el primer estado excitado que tiene energía $2E$. En ambos casos los demás estados energéticos están muy altos y son despreciables a temperatura ambiente. Encuentre el potencial de Helmholtz y a partir de ahí el calor específico del sistema.

Resolución

- El sistema es una aleación binaria compuesta de:
 - N_A átomos del tipo A.
 - N_B átomos del tipo B.
- Los átomos del tipo A pueden estar:
 - Estado fundamental con $\varepsilon = 0$.
 - 1° estado excitado con $\varepsilon = E$.
- Los átomos del tipo B pueden estar:
 - Estado fundamental con $\varepsilon = 0$.
 - 1° estado excitado con $\varepsilon = 2E$.
- Estados energéticos más altos de A y B son despreciables

Potencial de Helmholtz

Obtenemos la función de partición para un átomo de A y un átomo de B.

$$Z_A = \sum_{j=1}^2 e^{-\beta E_j} = 1 + e^{-\beta E}$$

$$Z_B = \sum_{j=1}^2 e^{-\beta E_j} = 1 + e^{-2\beta E}$$

Para los N_A átomos la función de partición es:

$$Z_A = Z_A^{N_A}$$

Y para las N_B átomos

$$Z_B = Z_B^{N_B}$$

Por lo tanto, la función de partición del sistema completo será

$$Z = Z_A Z_B$$

La energía libre de Helmholtz está dada por:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z_A Z_B = -\frac{1}{\beta} (\ln Z_A + \ln Z_B)$$

Reemplazando obtenemos:

$$F = -\frac{1}{\beta} [N_A \ln(1 + e^{-\beta E}) + N_B \ln(1 + e^{-2\beta E})]$$

Calor específico

Utilizando el resultado encontrado en el problema 3 (ecuación 3.2.1), podemos calcular el calor específico conociendo la función de partición.

$$c_v = N^{-1} k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{(\partial \beta)^2}$$

$$c_v = N^{-1} k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z_A Z_B)}{(\partial \beta)^2}$$

$$c_v = N^{-1} k_B \beta^2 \left[\frac{N_A \partial^2 \ln(z_A)}{(\partial \beta)^2} + \frac{N_B \partial^2 \ln(z_B)}{(\partial \beta)^2} \right]$$

$$c_v^* = N^{-1} k_B \beta^2 \left[\frac{N_A \partial^2 \ln(1 + e^{-\beta E})}{(\partial \beta)^2} + \frac{N_B \partial^2 \ln(1 + e^{-2\beta E})}{(\partial \beta)^2} \right]$$

Problema 5

“Sal Paramagnética”

Una sal paramagnética contiene 1 mol de iones no interactuantes de momento magnético igual a 1 magnetón de Bohr μ_B ($\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}$ J/Tesla). Un campo magnético H es aplicado en una cierta dirección, los estados permitidos de cada momento magnético son paralelo o antiparalelo al campo.

a. Si el sistema es mantenido a $T = 4\text{K}$ y H es aumentado desde 1 Tesla a 10 Tesla, ¿cuál es el calor transferido desde el reservorio térmico?

b. Si el sistema se aísla ahora térmicamente y H es disminuido desde 10 Tesla a 1 Tesla, ¿cuál es la temperatura final del sistema? Este proceso se conoce como “enfriamiento por desmagnetización adiabática”.

* El mismo resultado puede ser obtenido de las siguientes relaciones $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$; $c_v = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T}$. Se propone como ejercicio para el lector.

Resolución***Parte a***

Cada ion tiene dos energías posibles si su momento magnético se encuentra paralelo o antiparalelo al campo H, sus energías serán $E_1 = -\mu_B H$ y $E_2 = \mu_B H$, respectivamente. Luego, obtenemos la función de partición para un ion:

$$z = \sum_{i=1}^2 e^{-\beta E_i} = e^{\beta \mu_B H} + e^{-\beta \mu_B H}$$

$$z = 2 \cosh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right)$$

$$1 \text{ mol de iones} = N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Luego la función de partición del sistema será:

$$Z = 2^{N_A} \cosh^{N_A}\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right)$$

Siendo $F = -k_B T \ln Z$ y $S^* = -\frac{\partial F}{\partial T}$

$$S = N_A k_B \ln z + N_A k_B T \frac{\partial \ln z}{\partial T} \quad (2.5.1)$$

* Ver problema 1 del Capítulo 2.

Donde: $\frac{\partial \ln z}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \right) \right]$

$$\frac{\partial \ln z}{\partial T} = \frac{2 \sinh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \left(-\frac{\mu_B H}{k_B T^2} \right)}{2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)} = -\frac{\mu_B H}{k_B T^2} \tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)$$

Reemplazando en la expresión (2.5.1) se obtiene:

$$S = N_A k_B \ln z - \frac{N_A k_B T \mu_B H}{k_B T^2} \tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)$$

$$S = N_A k_B \ln \left[2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \right] - \frac{N_A \mu_B H}{T} \tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \quad (2.5.2)$$

El calor transferido:

$$dQ = T dS \Rightarrow Q = T(S_f - S_i)$$

Evaluamos la ecuación (2.5.2) para H_i y H_f

$$S_f = N_A k_B \ln 2 \cosh \left(\frac{\mu_B H_f}{k_B T} \right) - \frac{\mu_B N_A H_f}{T} \tanh \left(\frac{\mu_B H_f}{k_B T} \right)$$

$$S_i = N_A k_B \ln 2 \cosh\left(\frac{\mu_B H_i}{k_B T}\right) - \frac{\mu_B N_A H_i}{T} \tanh\left(\frac{\mu_B H_i}{k_B T}\right)$$

$$S_f - S_i = N_A k_B \ln \frac{\cosh\left(\frac{\mu_B H_f}{k_B T}\right)}{\cosh\left(\frac{\mu_B H_i}{k_B T}\right)} - \frac{\mu_B N_A}{T} \left(H_f \tanh\left(\frac{\mu_B H_f}{k_B T}\right) - H_i \tanh\left(\frac{\mu_B H_i}{k_B T}\right) \right)$$

Reemplazando los datos:

$$H_f = 10 \text{ Tesla}$$

$$H_i = 1 \text{ Tesla}$$

$$k_B = 1.3 \times 10^{-23} \frac{J}{^\circ K}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \frac{J}{\text{Tesla}}$$

$$T = 4 \text{ K}$$

$$S_f - S_i = 8.31 \frac{J}{\text{molK}} \ln(2.73) - 1.39 \frac{J}{\text{Tesla} \cdot \text{molK}} (9.33 - 0.166) \text{ Tesla}$$

$$S_f - S_i = 8.37 \frac{J}{\text{molK}} - 12.79 \frac{J}{\text{molK}}$$

$$S_f - S_i = -4.42 \frac{J}{\text{molK}}$$

Por lo tanto, el calor transferido será:

$$Q \cong 4K \cdot \left(-4.42 \frac{J}{\text{molK}} \right)$$

$$Q \cong -17.68 \frac{J}{\text{mol}}$$

Se puede observar que la entropía disminuye a medida que el campo magnético es mayor. Este comportamiento se debe a que los momentos magnéticos están más alineados a medida que el campo aumenta disminuyendo su entropía.*

Parte b

Proceso adiabático $\Rightarrow dQ = TdS = 0$

$$S_f = S_i$$

Dado que en este sistema la entropía es una función de T y de H

$$S(T_i, H_f) = S(T_i, H_i)$$

Y teniendo en cuenta que los iones de la sal paramagnética no interactúan entre sí, se puede considerar que el único parámetro

* Puede ampliar el estudio de este tema en (Reif 2009) capítulo 11, pag. 445.

influyente en la función es la razón, $\frac{\mu_B H}{k_B T}$, de la energía magnética $\mu_B H$ comparado con la energía térmica $k_B T$. Por lo tanto, la función de partición y la entropía dependen solamente de este cociente $\Rightarrow S = S\left(\frac{H}{T}\right)$

$$S\left(\frac{H_f}{T_f}\right) = S\left(\frac{H_i}{T_i}\right)$$

De forma que
$$\frac{H_f}{T_f} = \frac{H_i}{T_i} \Rightarrow \frac{T_f}{T_i} = \frac{H_f}{H_i}$$

Siendo:

$$H_f = 1 \text{ Tesla}$$

$$H_i = 10 \text{ Tesla}$$

$$T_i = 4 \text{ K}$$

$$T_f = ?$$

Obtenemos:

$$T_f = \frac{1 \text{ Tesla}}{10 \text{ Tesla}} \cdot 4 \text{ K} = 0.4 \text{ K}$$

Si bien este resultado nos llevaría a pensar (erróneamente) que el proceso de desmagnetización adiabática permitiría, haciendo el campo $H_f=0$ obtener una $T_f=0$, este no es el comportamiento

observado experimentalmente, y la razón radica en que la suposición de que los iones paramagnéticos no interactúan entre si no es apropiada a tan bajas temperaturas.*

Problema 6

“Energía de un átomo”

Se tiene un átomo con niveles de energía 0, E_1 , E_2 , E_3 , etc. con degeneración 1, 2, 2, 1, ... La probabilidad de ocupación de niveles superiores es despreciable a temperaturas ordinarias. Se supone que el átomo está en un campo de radiación a temperatura T . Encuentre la dispersión en la energía del átomo y la probabilidad de ocupación de cada nivel a temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$), si las energías valen: $E_1/k_B = 200\text{K}$, $E_2/k_B = 300\text{K}$, $E_3/k_B = 400\text{K}$.

Resolución

Dispersión en la energía del átomo (σ):

$$\sigma = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$$

La Función de partición está dada por:

* Esta discusión está muy bien desarrollada en (Reif 2009) capítulo 11, pag.449.

$$Z = \sum_j g(E_j) e^{-\beta E_j}$$

Siendo $g(E_j) =$ multiplicidad del nivel de energía E_j

$$Z = 1 + 2e^{-\beta E_1} + 2e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} \quad (2.6.1)$$

Y teniendo en cuenta los valores de las energías vemos que:

$$\frac{E_0}{k_B} = 0; \quad \frac{E_1}{k_B} = 200K; \quad \frac{E_2}{k_B} = 300K; \quad \frac{E_3}{k_B} = 400K$$

Reemplazando en la ecuación (2.6.1) tenemos:

$$Z = 1 + 2e^{-200/T} + 2e^{-300/T} + e^{-400/T}$$

Calculamos para $T = 300K$,

$$Z \cong 3.026$$

El valor medio de la energía está dado por:

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln(1 + 2e^{-\beta E_1} + 2e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3})}{\partial \beta}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} (-2E_1 e^{-\beta E_1} - 2E_2 e^{-\beta E_2} - E_3 e^{-\beta E_3})$$

$$\langle E \rangle = \frac{(2E_1 e^{-\beta E_1} + 2E_2 e^{-\beta E_2} + E_3 e^{-\beta E_3})}{Z}$$

Reemplazando los valores obtenemos:

$$E_1 = 200K \cdot k_B \cong 200K \cdot \left(1.380 \times 10^{-23} \frac{J}{K}\right)$$

$$E_1 \cong 2.76 \times 10^{-21} J ;$$

$$E_2 \cong 4.14 \times 10^{-21} J ;$$

$$E_3 \cong 5.52 \times 10^{-21} J$$

Luego

$$\langle E \rangle \cong 2.42 \times 10^{-21} J$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle^2 \cong 5.87 \times 10^{-42} J^2$$

El valor medio del cuadrado de la energía está dado por:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\sum_j g(E_j) E_j^2 e^{-\beta E_j}}{\sum_j g(E_j) e^{-\beta E_j}} = \frac{2E_1^2 e^{-\beta E_1} + 2E_2^2 e^{-\beta E_2} + E_3^2 e^{-\beta E_3}}{Z}$$

Reemplazando obtenemos:

$$\langle E^2 \rangle \cong 9.41 \times 10^{-42} J^2$$

Luego,

$$\sigma = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} \cong \sqrt{3.53 \times 10^{-42} J^2} = 1.87 \times 10^{-21} J$$

Probabilidad de ocupación de cada nivel:

$$f_j = \frac{g(E_j)e^{-\beta E_j}}{z}$$

$$f_0 = \frac{1}{z} \cong \frac{1}{3.026} \cong 0.33$$

$$f_1 = \frac{2e^{-\beta E_1}}{z} \cong 0.339$$

$$f_2 = \frac{2e^{-\beta E_2}}{z} \cong 0.243$$

$$f_3 = \frac{e^{-\beta E_3}}{z} \cong 0.087$$

$$\sum_{j=0}^3 f_j = 0.33 + 0.339 + 0.243 + 0.087 = 0.99$$

Problema 7

“Átomo de Hidrógeno”

Considere un átomo de hidrógeno en equilibrio con el campo de radiación a temperatura T. El átomo puede estar en el estado fundamental 1s que es doble o en el estado p que es óctuple. Suponiendo que la probabilidad de estar en los demás estados es

despreciable, encuentre la probabilidad de que el átomo se encuentre en un estado p .

Resolución

Probabilidad de que el átomo se encuentre en un estado p :

Estado $1s \rightarrow E_0 = 0 \rightarrow \text{degeneración} = 2$

Estado $p \rightarrow E_1 = E \rightarrow \text{degeneración} = 8$

Función de partición: $Z = \sum_j g(E_j) e^{-\beta E_j} = 2 + 8e^{-\beta E}$

Probabilidad de estar en el estado p :

$$f_p = \frac{8e^{-\beta E}}{z} = \frac{8e^{-\beta E}}{2 + 8e^{-\beta E}} = \frac{4e^{-\beta E}}{1 + 4e^{-\beta E}}$$

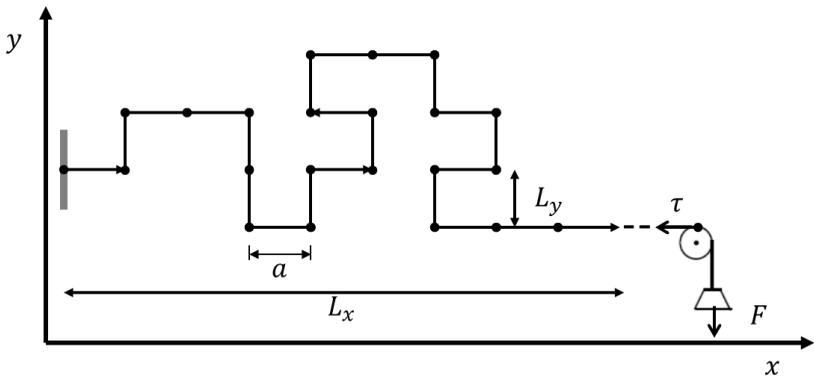
$$f_p = \frac{4}{(e^{\beta E} + 4)} = 4(e^{\beta E} + 4)^{-1}$$

Problema 8

“Banda Elástica”

Considere el modelo del polimérico de una banda elástica*. Calcule la función de partición de un monómero y a partir de ahí obtenga la energía libre de Helmholtz. Obtenga la probabilidad de que un monómero esté en la dirección positiva; encuentre también la longitud media de la cadena y su energía media. Verifique que los resultados coinciden con los hallados en el caso del Microcanónico.

Resolución



* Este modelo puede ser encontrado en los libros de texto (Callen 1985; Zgrablich 2009).

Longitud de la cadena $L_x = (N_x^+ - N_x^-)a$

Energía total del polímero: $E = \underbrace{(N_y^+ + N_y^-)\varepsilon}_{\text{Energía interna}} - \underbrace{\tau L_x}_{\text{Trabajo externo}}$

$$\Rightarrow E = (N_y^+ + N_y^-)\varepsilon + (N_x^+ - N_x^-)a\tau$$

Podemos asociar de esta ecuación los siguientes estados de energía:

$a\tau \rightarrow -x$ (Monómero unitario a lo largo de $-x$)

$a\tau \rightarrow x$ (Monómero unitario a lo largo de x)

$\varepsilon \rightarrow -y$ (Monómero unitario a lo largo de $-y$)

$\varepsilon \rightarrow y$ (Monómero unitario a lo largo de y)

- *Función de Partición de un monómero de la cadena*

$$z = \sum_j e^{-\beta E_j} = e^{-\beta a\tau} + e^{\beta a\tau} + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}$$

$$z = 2e^{-\beta\varepsilon} + 2 \cosh(\beta a\tau)$$

- *Potencial de Helmholtz*

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln z^N$$

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln[2e^{-\beta\varepsilon} + 2 \cosh(\beta a \tau)]$$

- *Probabilidad de que un monómero esté en la dirección +x*

$$P_{+x} = \frac{e^{\beta a \tau}}{z} = \frac{e^{\beta a \tau}}{2(e^{-\beta\varepsilon} + \cosh(\beta a \tau))}$$

- *Longitud media*

$$\langle L_x \rangle = N(P_{+x} + P_{-x}) a$$

$$P_{-x} = \frac{e^{-\beta a \tau}}{z}$$

$$\Rightarrow \langle L_x \rangle = \frac{Na}{z} (e^{\beta a \tau} - e^{-\beta a \tau})$$

$$\langle L_x \rangle = \frac{2Na \sinh(\beta a \tau)}{2(e^{-\beta \varepsilon} + \cosh(\beta a \tau))}$$

$$\langle L_x \rangle^* = \frac{Na \sinh(\beta a \tau)}{(\cosh(\beta a \tau) + e^{-\beta \varepsilon})}$$

- *Energía media por monómero*

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N} = - \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln(2e^{-\beta \varepsilon} + 2 \cosh(\beta a \tau))}{\partial \beta}$$

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{z} (-2\varepsilon e^{-\beta \varepsilon} + 2a\tau \sinh(\beta a \tau))$$

$$\langle E \rangle = - \frac{(\varepsilon e^{-\beta \varepsilon} - a\tau \sinh(\beta a \tau))}{(e^{-\beta \varepsilon} + \cosh(\beta a \tau))}$$

* Comparar con la expresión que puede ser encontrada en los libros (Callen 1985, pág. 342) y (Zgrablich 2009, pág. 32), la cual fue obtenida en el formalismo Microcanónico.

Problema 9

“Densidad de Modos”

Obtener la ecuación:

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega$$

para la densidad de modos y discutir su generalidad.

Resolución

Los átomos del cristal están armónicamente acoplados a sus átomos vecinos, de modo tal que existen $3N$ modos normales colectivos vibracionales. Las frecuencias de esos modos están distribuidas de acuerdo con una función de densidad de estados $D(\omega)$, que depende del material.

Dada la función de partición $Z = \sum_j g(\varepsilon_j) e^{-\beta\varepsilon_j}$

Si $N \gg 1 \Rightarrow Z = \int e^{-\beta\varepsilon} D(\varepsilon) d\varepsilon$

Donde $\rightarrow D(\varepsilon)$ =densidad de estados

Buscamos una expresión $D(\varepsilon)$ o $D(\omega)$; $\omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}$

- Consideramos una caja cúbica de dimensión lineal L .
- Consideremos una onda estacionaria paralela a un borde del cubo \Rightarrow debe tener una longitud de onda λ tal que un n° entero n de $\lambda/2$ entren en L .

$$\rightarrow n \frac{\lambda}{2} = L \Rightarrow \lambda = \frac{2L}{n}$$

El vector de onda es:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi n}{2L}$$

$$k = \frac{\pi n}{L}$$

Dado que el volumen del cubo es $V = L^3 \Rightarrow L = V^{1/3}$

En tres dimensiones $\mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{V^{1/3}} \right) (n_x, n_y, n_z)$

$$\text{o } k^2 = \left(\frac{\pi}{V^{1/3}} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Relación de dispersión (relación entre el módulo del vector de ondas y la frecuencia de cada modo).

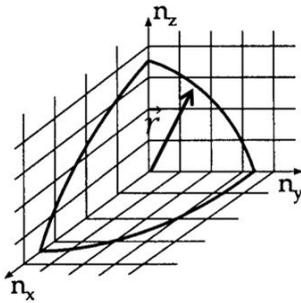
$$\omega = \omega(k) \text{ o inversamente } k = k(\omega)$$

- El N° de modos con frecuencia menores que ω es:

$$(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} \leq V^{1/3} \frac{k(\omega)}{\pi}$$

- Para entender esto, pensamos $(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$ como el radio en un espacio abstracto en el cual n_x , n_y y n_z son distancias enteras en las tres coordenadas. Sólo un octante tiene sentido físico, para las cuales n_x , n_y y n_z toman valores positivos.

Por lo tanto, el n° modos con frecuencias $\leq \omega$, $N(\omega)$, será:



$$\frac{1}{8} V_{esfera} \Rightarrow V_{esfera} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = V^{1/3} \frac{k(\omega)}{\pi}$$

$$N(\omega) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \right) \left(V^{1/3} \frac{k(\omega)}{\pi} \right)^3$$

$$N(\omega) = \frac{V}{6\pi^2} k^3(\omega) \quad (2.9.1)$$

La densidad de modos en el intervalo $d\omega$ está dada por el diferencial de la expresión para el n° de modos encontrada (ecuación 2.9.1).

$$D(\omega)d\omega = \frac{dN(\omega)}{d\omega} d\omega$$

$$D(\omega) = \frac{3V}{6\pi^2} k^2(\omega) \frac{dk(\omega)}{d\omega}$$

Densidad de modos

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} k^2 \frac{dk(\omega)}{d\omega} d\omega \quad (2.9.2)$$

Ecuación general obtenida para ondas estacionarias, la cual puede ser aplicada al estudio diferentes sistemas, como, por ejemplo: modos vibracionales de un cristal, ondas electromagnéticas de una cavidad radiante.

Problema 10

“Modelo de Debye”

Calcular la energía media de un sólido cristalino en el modelo de Debye y de allí obtener la ecuación:

$$C_v = k_B \hbar^2 \beta^2 \sum_{\text{modos}} \frac{\omega^2 e^{\beta \hbar \omega(\lambda)}}{(e^{\beta \hbar \omega(\lambda)} - 1)^2}$$

Resolución

-Energía media:

Dada la expresión $\bar{U} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$;

$$Z^* = \prod_{\text{modos}} (1 - e^{-\beta \hbar \omega(\lambda)})^{-1}$$

$$\bar{U} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \sum_{\text{modos}} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega(\lambda)}) \right)$$

$$\bar{U} = \sum_{\text{modos}} \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega(\lambda)}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega(\lambda)})}$$

$$\boxed{\bar{U} = \sum_{\text{modos}} \frac{\hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega(\lambda)} - 1)}}$$

* La expresión para la función de partición en el modelo de Debye puede ser obtenida en libros de texto (Callen 1985; Zgrablich 2009).

-Calor específico molar

En el problema 3 se obtuvo la siguiente expresión para el calor específico molar en función de la función de partición:

$$C_v = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

Siendo:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\text{modos}} \left(\frac{\hbar \omega}{(e^{\beta \hbar \omega(\lambda)} - 1)} \right) = \sum_{\text{modos}} \frac{\hbar^2 \omega^2 e^{\beta \hbar \omega(\lambda)}}{(e^{\beta \hbar \omega(\lambda)} - 1)^2}$$

$$C_v = k_B \hbar^2 \beta^2 \sum_{\text{modos}} \frac{\omega^2 e^{\beta \hbar \omega(\lambda)}}{(e^{\beta \hbar \omega(\lambda)} - 1)^2}$$

Problema 11

“Ley de radiación del Plank”

Mostrar que la densidad de energía (energía por unidad de volumen) de la radiación electromagnética en el rango de frecuencias $(\omega, \omega + d\omega)$ obedece a la “Ley de radiación de Plank”

$$\left(\frac{U_\omega}{V}\right) d\omega = \left(\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\right) [\exp(\beta\hbar\omega) - 1]^{-1} d\omega$$

y que a alta temperatura ($k_B T \gg \hbar\omega$) ésta se reduce a la “ley de Rayleigh-Jeans”

$$\left(\frac{U_\omega}{V}\right) d\omega = \left(\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\right) k_B T d\omega$$

Resolución

Llamamos $\mu(\omega) = \frac{U_\omega}{V} \Rightarrow$ densidad de energía

Dado la expresión de la energía libre de Helmholtz:

$$F^* = k_B T \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\omega}) D(\omega) d\omega$$

* La expresión para la energía de Helmholtz puede ser obtenida en (Callen 1985; Zgrablich 2009).

donde la densidad de modos para ondas electromagnéticas en una cavidad está dada por:

$$D^*(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2$$

Siendo c , la velocidad de la luz.

$$F = k_B T \int_{\omega}^{\omega+d\omega} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

La energía está dada por la relación:

$$U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial\beta} = \int_{\omega}^{\omega+d\omega} \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

$$U = \int_{\omega}^{\omega+d\omega} \frac{\hbar\omega^3 V}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)\pi^2 c^3} d\omega$$

Entonces la densidad de energía ($\mu = \frac{U}{V}$), en el rango de frecuencias entre ω y $\omega + d\omega$ está dada por:

Ley de radiación de Planck

$$\mu(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1} d\omega \quad (2.11.1)$$

* Ecuación obtenida a partir de la expresión general obtenida en el Problema 9, ecuación (2.9.2).

- Cuando $k_B T \gg \hbar \omega$:

Podemos desarrollar en serie el término exponencial en la ecuación (2.11.1)

$$e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} = 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 + \dots \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

$$\mu(\omega) d\omega \cong \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\left(1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T} - 1 \right)} d\omega$$

$$\mu(\omega) d\omega \cong \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{k_B T}{\hbar \omega} d\omega$$

Ley de Rayleigh-Jeans

$$\mu(\omega) d\omega \cong \left(\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \right) k_B T d\omega$$

Problema 12

“Energía de un Fotón”

Considerando que el número de fotones por unidad de volumen en el rango de frecuencias $(\omega, \omega + d\omega)$ es

$$\left(\frac{N_\omega}{V}\right) d\omega = \left(\frac{U_\omega}{V}\right) \left(\frac{d\omega}{\hbar\omega}\right).$$

Calcular el número total de fotones por unidad de volumen. Mostrar que la energía media por fotón es $\approx 2.2 k_B T$.

Resolución

Dado que el número de Fotones por unidad de volumen en el rango de Frecuencias $(\omega, \omega + d\omega)$ es:

$$\frac{N_\omega}{V} d\omega = \frac{U_\omega}{V} \frac{d\omega}{\hbar\omega}$$

Entonces el n° total de fotones por unidad de volumen estará dado por:

$$\int_0^\infty \frac{N_\omega}{V} d\omega = \int_0^\infty \frac{U_\omega}{V} \frac{d\omega}{\hbar\omega}$$

Del problema n°11 (ecuación 2.11.1), sabemos que $\frac{U_\omega}{V} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$, por lo tanto:

$$\int_0^\infty \frac{N_\omega}{V} d\omega = \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)}$$

$$\int_0^\infty \frac{N_\omega}{V} d\omega = \frac{1}{\pi^2 c^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{\omega^2}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} d\omega}_I \quad (2.12.1)$$

Realizando un cambio de variable:

$$x = \beta \hbar \omega \Rightarrow \omega^2 = \frac{x^2}{\beta^2 \hbar^2}; \quad dx = \beta \hbar d\omega \Rightarrow d\omega = \frac{dx}{\beta \hbar}$$

Y luego reemplazando en la integral I de la ecuación (2.12.1)

$$\int_0^\infty \frac{\omega^2}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)} d\omega = \frac{1}{\beta^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2}{(e^x - 1)} dx$$

De tablas obtenemos que $\int_0^\infty \frac{x^2}{(e^x - 1)} dx = 2.404$

Reemplazando finalmente en la ecuación (2.12.1):

$$\int_0^\infty \frac{N_\omega}{V} d\omega = \frac{k_B^3 T^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \cdot 2.404$$

Obtenemos la siguiente expresión:

$$\boxed{\frac{N_{tot}}{V} = \frac{2.404}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{c \hbar} \right)^3} \quad (2.12.2)$$

Del problema N° 11 sabemos que la ley de radiación de Planck está dada por:

$$\frac{U_\omega}{V} d\omega = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 C^3} \frac{d\omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)}$$

$$U_\omega = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)} d\omega \quad (2.12.3)$$

Si llamamos $\beta \hbar \omega = x \Rightarrow \omega^3 = \frac{x^3}{\beta^3 \hbar^3}$

$$\beta \hbar d\omega = dx \Rightarrow d\omega = \frac{dx}{\beta \hbar}$$

$$\int_0^\infty \frac{\omega^3}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)} d\omega = \frac{1}{\beta^4 \hbar^4} \int_0^\infty \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx$$

De tablas obtenemos $\int_0^\infty \frac{x^3}{(e^x - 1)} dx = \frac{\pi^4}{15}$

Luego reemplazando en la ecuación (2.12.3)

$$\frac{U_\omega}{V} = \frac{\hbar k_B^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^4} \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^2 k_B^4 T^4}{15 c^3 \hbar^3}$$

$$\mu = \frac{\pi^2}{15} \left(\frac{k_B T}{c \hbar} \right)^3 k_B T$$

De la expresión (2.12.2) despejamos $\left(\frac{k_B T}{c \hbar} \right)^3 = \frac{\pi^2 N_{tot}}{2.404}$

Estamos interesados en la energía media por fotón, por lo tanto:

$$\frac{\mu}{N_{tot}} = \frac{\pi^2}{15} \left(\frac{\pi^2}{2.404} \right) k_B T$$

$$\boxed{\mu' \cong 2.7 k_B T}$$

Problema 13

“Gas de Electrones”

a. Demostrar que la función de partición de un electrón de un gas de electrones colocado en un campo magnético H es:

$$Z = 2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)$$

Siendo μ_B el magnetón de Bohr.

b. Calcular la energía magnética de un gas de electrones en dicho campo magnético.

Mostrar luego que dichos electrones dan origen a una magnetización que viene dada por:

$$M = n \mu \tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)$$

Siendo n el número de electrones por unidad de volumen.

c. Hallar los límites de la función de partición y de la magnetización para temperaturas muy altas y muy bajas.

Resolución

Parte a

-Los valores de energía que puede tomar un electrón del gas de electrones son:

- $-\mu_B H \rightarrow$ paralelo a H
- $\mu_B H \rightarrow$ antiparalelo a H

Función de Partición

$$z = \sum_j e^{-\beta E_j} = e^{-\mu_B H/k_B T} + e^{\mu_B H/k_B T}$$

$$z = 2 \cosh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right)$$

Parte b

Energía Magnética de un gas de electrones

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln z^N}{\partial \beta}$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \right) = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln 2 + \ln \left[\cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \right] \right)$$

$$U = -N \frac{\mu_B H \sinh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)}{\cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)} = -N \mu_B H \tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)$$

Magnetización

La magnetización se puede calcular, dada la relación:

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{T,N}$$

Donde:

$$F = -Nk_B T \ln z = -Nk_B T \ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \right)$$

$$M = Nk_B T \frac{\frac{\mu_B}{k_B T} \left(2 \sinh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \right)}{2 \cosh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)}$$

$$M = \mu_B N \tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right)$$

Parte C

Límites de la función de partición y de la magnetización para altas y bajas temperaturas.

Magnetización:

Para temperaturas altas:

$$\frac{\mu_B H}{k_B T} \ll 1$$

Entonces dado que $\tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) = \frac{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}$,

Podemos desarrollar en serie las exponenciales:

$$\tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) = \frac{\left(1 + \frac{\mu_B H}{k_B T} + \dots \right) - \left(1 - \frac{\mu_B H}{k_B T} - \dots \right)}{\left(1 + \frac{\mu_B H}{k_B T} + \dots \right) + \left(1 - \frac{\mu_B H}{k_B T} - \dots \right)} \rightarrow \text{Se pueden despreciar los términos de orden superior}$$

$$\tanh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right) = \frac{1 + \frac{\mu_B H}{k_B T} - 1 + \frac{\mu_B H}{k_B T}}{1 + \frac{\mu_B H}{k_B T} + 1 - \frac{\mu_B H}{k_B T}} = \frac{2 \frac{\mu_B H}{k_B T}}{2} = \frac{\mu_B H}{k_B T}$$

Para T altas o $\frac{\mu_B H}{k_B T} \ll 1$:

$$M = N \frac{\mu_B^2 H}{k_B T}$$

Vemos que la orientación del dipolo no cambia el resultado, debido a que a altas temperaturas los dipolos están orientados al azar y por lo tanto no tienen una orientación predominante.

Si T es pequeño $\Rightarrow \frac{\mu_B H}{k_B T} \gg 1 \Rightarrow e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} \gg e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}} = \frac{1}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}}$

$$\tanh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right) = \frac{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}} \approx \frac{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}} = 1$$

Entonces:

$$M \approx N \mu_B$$

Se observa que la magnetización es independiente del campo H, el sistema exhibe una orientación máxima de los momentos dipolares, sea cual sea el valor del campo aplicado.

Función de Partición

Para altas temperaturas $\Rightarrow \frac{\mu_B H}{k_B T} \ll 1$

$$z = e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}} = \left(1 + \frac{\mu_B H}{k_B T} + \dots\right) + \left(1 - \frac{\mu_B H}{k_B T} - \dots\right)$$

$$z \approx 2$$

Para T pequeño $\Rightarrow \frac{\mu_B H}{k_B T} \gg 1$

$$Z = \underbrace{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}}_{\approx 0} + e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} \approx e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}$$

$$z \approx e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}$$

Estos resultados son comprendidos en forma más clara analizando la probabilidad de que el momento dipolar del electrón se encuentre orientado paralelo o antiparalelo al campo.

$$P(\uparrow) = \frac{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{z} \quad \text{y} \quad P(\downarrow) = \frac{e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{z}$$

En el caso de altas temperaturas: $\frac{\mu_B H}{k_B T} \ll 1$

Encontramos $z \approx 2$ y

$$e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} \approx e^0 = 1$$

$$e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}} \approx \frac{1}{e^0} = 1$$

Por lo tanto,

$P(\uparrow) = \frac{1}{2} \quad \text{y} \quad P(\downarrow) = \frac{1}{2}$
--

La agitación térmica es tan alta que el dipolo tiene la misma probabilidad de encontrarse tanto en una orientación como en la otra.

Para $T \rightarrow 0$; $\frac{\mu_B H}{k_B T} \gg 1$

Siendo $z \approx e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}$, luego:

$$P(\uparrow) = \frac{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}} \quad \text{y} \quad P(\downarrow) = \frac{e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{2\mu_B H}{k_B T}}} \approx 0$$

Luego,

$$P(\uparrow) = 1 \quad \text{y} \quad P(\downarrow) = 0$$

A muy bajas temperaturas los dipolos se encuentran completamente orientados con el campo.

Problema 14

“Protones en un campo H ”

Una muestra de petróleo se coloca en un campo magnético H . Recordar que los protones tienen spin $\frac{1}{2}$ y momento magnético μ . Se aplica un campo de radio frecuencia y ese campo puede inducir transiciones entre los dos estados posibles de polarización de los protones si la frecuencia ν cumple con la relación de Bohr: $\mathbf{h} \nu = 2 \mu \mathbf{H}$. La potencia absorbida del campo de radiación es entonces proporcional a la diferencia entre el número de núcleos entre un estado y el otro. Suponiendo que los protones están en equilibrio térmico a temperatura T , indique cuál es la dependencia de la potencia absorbida con T .

Resolución

- ν es la frecuencia de las posibles transiciones en la polarización de los protones \Rightarrow dos energías posibles $E = \pm \mu H$.

- ν cumple con la relación de Bohr $\Rightarrow h\nu = 2\mu H \Rightarrow$

$$H = \frac{h\nu}{2\mu}$$

Función de partición para un protón:

$$z = \sum_j e^{-\beta E_j} = e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}$$

n° de núcleos en el estado (+) = N · Probabilidad de estar en (+)

$$NP(+)= \frac{Ne^{\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}$$

n° de núcleos en el estado (-) = N · Probabilidad de estar en (-)

$$NP(-)= \frac{Ne^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}$$

La potencia absorbida es proporcional a la diferencia entre el n° de núcleos entre un estado y otro.

$$\text{Potencia} \propto (NP_{(+)} - NP_{(-)}) = N(P_{(+)} - P_{(-)})$$

$$\text{Potencia} \propto N \left(\frac{e^{\beta\mu H} - e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}} \right)$$

$$\text{Potencia} = AN \tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \rightarrow A = \text{cte. de proporcionalidad}$$

$$\text{Dado que se cumple que } h\nu = 2\mu H \Rightarrow H = \frac{h\nu}{2\mu}$$

$$\text{Potencia} = AN \tanh \left(\frac{h\nu}{2k_B T} \right)$$

$$\text{Cuando } \mu H \ll k_B T \text{ o } \frac{h\nu}{2} \ll k_B T$$

$$\tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) = \frac{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B H}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B H}{k_B T}}}$$

Si desarrollamos en serie las exponenciales:

$$\tanh \left(\frac{\mu_B H}{k_B T} \right) \cong \frac{\left(1 + \frac{\mu_B H}{k_B T} + \dots \right) - \left(1 - \frac{\mu_B H}{k_B T} - \dots \right)}{\left(1 + \frac{\mu_B H}{k_B T} + \dots \right) + \left(1 - \frac{\mu_B H}{k_B T} - \dots \right)}$$

$$\cong \frac{1 + \frac{\mu_B H}{k_B T} - 1 + \frac{\mu_B H}{k_B T}}{1 + \frac{\mu_B H}{k_B T} + 1 - \frac{\mu_B H}{k_B T}} = \frac{\mu_B H}{k_B T}$$

$$\tanh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right) \cong \frac{\mu_B H}{k_B T} \quad \text{para } \mu_B H \ll k_B T$$

$$\tanh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \cong \frac{h\nu}{2k_B T}$$

$\text{Potencia} \cong \frac{ANh\nu}{2k_B T} \cong \frac{C}{T}$

siendo

$$C = cte = \frac{ANh\nu}{2k_B}$$

Problema 15

“Partícula en una caja”

Considere una partícula de masa m en un volumen cúbico V . Mostrar que la separación de niveles sucesivos de energía es:

$$\Delta E \approx \pi^2 \hbar^2 / 2mV^{2/3}$$

- a) Evaluar ΔE para átomos de He en un volumen $V = 1 \text{ m}^3$.
- b) Mostrar que para $T > 10^{-8} \text{ K}$ la suma cuántica en la función de partición puede ser aproximada por una integral.

Resolución

A partir de resolver la ecuación de Schrödinger para una partícula en una caja cúbica de lado L , encontramos la expresión de la energía dada por:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2 \quad (2.15.1)$$

Donde $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$

Podemos reescribir la ecuación (2.15.1) en función del volumen V .

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} n^2 \quad (2.15.2)$$

En la tabla 2.15.1 se han calculado algunos niveles de energía (llamamos E_0 a la constante $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}}$).

Tabla 2.15.1: Niveles de energía calculados con la ecuación (2.15.2)

n^2	combinación de n_x, n_y, n_z						Energía total	Dege-neración
3	(1,1,1)						$E_1 = 3E_0$	1
6	(2,1,1)	(1,2,1)	(1,1,2)				$E_2 = 6E_0$	3
9	(2,2,1)	(1,2,2)	(2,1,2)				$E_3 = 9E_0$	3
11	(3,1,1)	(1,3,1)	(1,1,3)				$E_4 = 11E_0$	3
12	(2,2,2)						$E_5 = 12E_0$	1
14	(3,2,1)	(3,1,2)	(2,3,1)	(2,1,3)	(1,3,2)	(1,2,3)	$E_6 = 14E_0$	6
17	(2,2,3)	(3,2,2)	(2,3,2)				$E_7 = 17E_0$	3
18	(1,1,4)	(1,4,1)	(4,1,1)				$E_8 = 18E_0$	3
19	(1,3,3)	(3,1,3)	(3,3,1)				$E_9 = 19E_0$	3
21	(1,2,4)	(1,4,2)	(2,1,4)	(2,4,1)	(4,1,2)	(4,2,1)	$E_{10} = 21E_0$	6

Consideraremos dos niveles sucesivos

Por ejemplo: $\Delta E = E_2 - E_1 = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}}$

Ahora consideraremos otros niveles de energía sucesivos.

Por ejemplo: $\Delta E = E_5 - E_4 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} ;$

$$\Delta E = E_6 - E_5 = 2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}}$$

Podemos observar que la diferencia entre niveles sucesivos es $\leq 3E_0$, por lo que podríamos generalizar la expresión como:

$$\Delta E \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}}$$

Cuanto menor es la masa de la partícula y más pequeña es la caja más separados estarán los niveles. En cambio, si m y V son grandes, ΔE tiende a cero.

Parte a

- Consideramos un átomo de He en un volumen $V=1\text{m}^3$, siendo $m=6.65 \times 10^{-27}\text{kg}$.

$$\Delta E \approx \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} = 8.25 \times 10^{-42}\text{J}$$

lo cual representa una cantidad despreciable y la energía parece continua, esto es debido a que el volumen considerado es muy grande (macroscópico) a pesar de que el átomo de He es muy ligero.

Parte b

La función de partición de la partícula de He está dada por:

$$z = \sum_{i=1} g_i e^{-\beta E_i} = g_1 e^{-\beta E_1} + g_2 e^{-\beta E_2} + g_3 e^{-\beta E_3} + g_4 e^{-\beta E_4} + \dots$$

De la tabla (2.15.1) podemos reemplazar los valores calculados:

$$z = e^{-\beta 3E_0} + 3e^{-\beta 6E_0} + 3e^{-\beta 9E_0} + 3e^{-\beta 11E_0} + \dots$$

Siendo:

$$E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} = 8.25 \times 10^{-42} J \quad \text{y} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} = 0.72 \times 10^{31} J^{-1}$$

El término exponencial en la sumatoria tiene un valor de $e^{-\beta E_0} \approx 1$.

Podemos observar que para $T \geq 10^{-8} K$ la diferencia entre un nivel de energía y el siguiente es despreciable, por lo tanto, podemos aproximar la suma a una integral. Teniendo en cuenta esta aproximación:

$$z \approx \iiint_1^{\infty} e^{-\beta E_n} dn_x dn_y dn_z$$

Siendo $E_n = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}$ y considerando la simetría de la caja.

Podemos resolver:

$$z \approx \int_1^\infty e^{-\beta \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} \right) n_x^2} dn_x \int_1^\infty e^{-\beta \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} \right) n_y^2} dn_y \int_1^\infty e^{-\beta \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} \right) n_z^2} dn_z$$

Realizando un cambio de variable adecuado $x = \sqrt{\beta \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} \right)} n$

$$\int_0^\infty e^{-\beta \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} \right) n_x^2} dn_x = \frac{(2mk_B T)^{1/2} V^{1/3}}{\pi \hbar} \underbrace{\int_0^\infty e^{-x^2} dx}_{\frac{\sqrt{\pi}}{2}}$$

$$z \approx \frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2}$$

Notar que esta es la función de partición clásica para una partícula libre.*

* Ver problema 16 del Capítulo 2.

Problema 16

“Energía y velocidad más probable de un Gas ideal”

Dado un gas ideal calcular la energía más probable y la velocidad más probable. Muestre que esta última conduce a una energía que es diferente de la más probable. Discuta el resultado.

Resolución

- Gas ideal:
 - La energía potencial de las fuerzas intermoleculares es despreciable.
 - La energía asociada con movimientos internos de rotación y vibración es despreciable.
 - Toda la energía molecular es traslacional.

$$E_i = \frac{P_i^2}{2m} = \frac{1}{2}mv_i^2$$

Este sistema responde a una estadística de Maxwell-Boltzmann

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i}$$

Donde:

$n_i = N * P_i$ (probabilidad de que una partícula se encuentre en un estado de energía E_i).

$n_i = n^\circ$ de partículas que hay en cada estado con energía E_i .

$g_i =$ degeneración.

$N = n^\circ$ total de partículas.

Cálculo de la función de partición

- Consideramos la energía cinética de un gas ideal que ocupa un volumen suficientemente grande

$$Z_{discreto} = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \rightarrow Z_{continuo} = \int_0^\infty e^{-\beta E} g(E) dE$$

Donde $g_i \rightarrow g(E)dE$ (Representa el n° de estados moleculares en el intervalo E y $E + dE$). Este n° proviene de las diferentes orientaciones que puede tener un momento \mathbf{p} para una energía determinada.

Dada la ecuación del n° de densidad de modos:

$$D^*(\omega)d\omega = \frac{V k^2 dk}{2\pi^2 d\omega} d\omega$$

Siendo $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega \Rightarrow k(\omega) = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}$

$$\Rightarrow \frac{dk}{d\omega} = \frac{1}{2} \frac{\frac{2m}{\hbar}}{\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}} = \frac{m}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}}$$

* Revisar problema 9 del Capítulo 2.

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \frac{2m^2\omega}{\hbar^2} \frac{1}{\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}} d\omega$$

$$D(\omega)d\omega = \frac{V}{\pi^2} \sqrt{\frac{\frac{m^4\omega^2}{\hbar^4}}{\frac{2m\omega}{\hbar}}} d\omega = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^{3/2}} \sqrt{\omega} d\omega$$

$$\text{Dado } E = \hbar\omega \rightarrow dE = \hbar d\omega$$

$$g(E)dE = D(E)dE = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^{3/2}} \sqrt{\frac{E}{\hbar}} \frac{dE}{\hbar}$$

$$g(E)dE = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} dE = \frac{m^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} (2\pi)^3 \sqrt{E} dE$$

$$g(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} dE$$

- Función de partición:

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta E} g(E) dE = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \underbrace{\int_0^\infty E^{1/2} e^{-\beta E} dE}_{\frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^{3/2}}}$$

$$Z = \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \cdot \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^{3/2}}$$

$$Z = \frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2}$$

Aplicando la fórmula de la distribución de Maxwell-Boltzmann

$$n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta E_i} \rightarrow dn = \frac{N}{Z} e^{-\beta E} g(E) dE$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{N}{Z} \frac{4\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} E^{1/2} e^{-\beta E}$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{4\pi N \sqrt{2} m^{3/2}}{\sqrt{2^3} m^{3/2} (\pi k_B T)^{3/2}} E^{1/2} e^{-\beta E}$$

Obtenemos la ecuación de Maxwell para la distribución de Energías de una molécula de gas ideal.

$$f(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{2\pi N}{(\pi k_B T)^{3/2}} E^{1/2} e^{-\beta E} \quad (2.16.1)$$

Dada la relación: $E = \frac{1}{2} m v^2$

$$\frac{dn}{dv} = \frac{dn}{dE} \frac{dE}{dv} \Rightarrow dE = m v dv$$

$$\frac{dE}{dv} = mv$$

$$\frac{dn}{dv} = \frac{2\pi N}{(\pi k_B T)^{3/2}} \left(\frac{1}{2} mv^2\right)^{1/2} e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)} \cdot mv$$

$$\frac{dn}{dv} = \frac{4\pi N}{(\pi k_B T)^{3/2}} \left(\frac{1}{2^2 \cdot 2} m \cdot m^2\right)^{1/2} v^2 e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)}$$

Obtenemos la ecuación de Maxwell para la distribución de velocidades.

$$f(v) = \frac{dn}{dv} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)} \quad (2.16.2)$$

- Buscamos ahora la Energía más probable:

Dada la ecuación (2.16.1):

$$\frac{dn}{dE} = \frac{2\pi N}{\underbrace{(\pi k_B T)^{3/2}}_{cte \rightarrow \text{siendo } T=cte}} E^{1/2} e^{-\beta E}$$

Si llamamos $y = E^{1/2} e^{-\beta E} \rightarrow$ solo es necesario calcular el máximo de y .

$$\frac{dy}{dE} = \frac{1}{2} \frac{e^{-\beta E}}{\sqrt{E}} - \beta E^{1/2} e^{-\beta E} = 0$$

$$\frac{1}{2\sqrt{E}} e^{-\beta E} = \beta E^{1/2} e^{-\beta E}$$

$$E = \frac{1}{2\beta}$$

Energía más probable:

$$E_{mp} = \frac{k_B T}{2}$$

Buscamos la velocidad más probable:

Dada la ecuación (2.16.2):

$$\frac{dn}{dv} = \underbrace{4N\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}}_{cte} v^2 e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)}$$

Siendo $y' = v^2 e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)}$

$$\frac{dy'}{dv} = 2ve^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)} - \frac{\beta}{2}mv^2(2v)e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)} = 0$$

$$2ve^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)} = \beta mv^3 e^{-\beta(\frac{1}{2}mv^2)}$$

Velocidad más probable:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Reemplazando v_{mp} en la expresión de E

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \frac{2k_B T}{m}$$

Obtenemos:

$$E' = k_B T$$

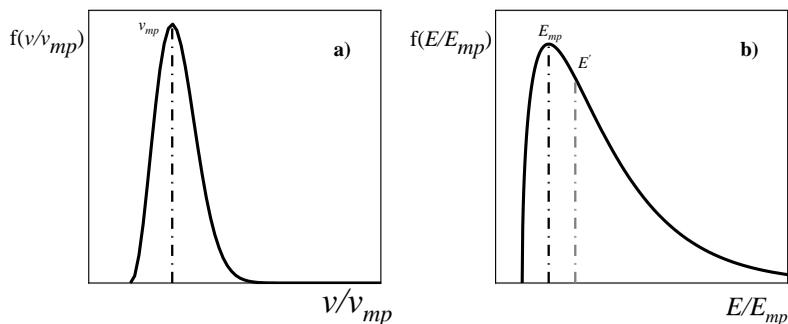


Figura 2.16.1: Funciones de distribución de Maxwell de a) Velocidades y b) Energías.

Debido a que las distribuciones no son simétricas el valor de energía más probable (E_{mp}), obtenido de la distribución (ecuación 2.16.1), no coincide con el valor de energía (E') obtenido, al reemplazar el valor de velocidad más probable (obtenido desde la distribución de velocidades 2.16.2).

Problema 17

“Longitud de onda de De Broglie”

a. Demostrar que la longitud de onda de De Broglie de una partícula de masa m que se mueve con la velocidad más probable de una distribución maxwelliana es:

$$\lambda = h/[2m k_B T]^{1/2}$$

b. Calcular la longitud de onda de De Broglie para un neutrón que se mueve con la velocidad más probable a 20°C .

c. Comparar el valor anterior con la distancia interatómica típica en un sólido. Discutir.

Resolución

Parte a

- Expresión de la longitud de onda de De Broglie de una partícula que se mueve con velocidad más probable:

Dada la relación $p = \frac{h}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$ (Longitud de onda de de Broglie)

Siendo $p = mv_{mp}$; donde m = masa de la partícula y v_{mp} = velocidad más probable.

$$v_{mp}^* = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Reemplazamos en la expresión de λ :

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{\frac{2k_B T}{m}}} = \frac{h}{\sqrt{m^2 \frac{2k_B T}{m}}}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mk_B T}}$$

Parte b

- Si la partícula es un neutrón que se mueve con v_{mp} a $T = 20^\circ\text{C}$

$$m_n = 1.6575 \times 10^{-27} \text{kg} \text{ (masa del neutrón).}$$

$$T = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}$$

* Ver problema 16 del Capítulo 2.

$$k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{J}/^\circ\text{K}$$

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{seg}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{seg}}{\sqrt{2 \cdot (1.6575 \times 10^{-27} \text{Kg}) \cdot (1.381 \times 10^{-23} \text{J}/^\circ\text{K}) \cdot 293^\circ\text{K}}}$$

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{seg}}{3.662 \times 10^{-24} \text{Kg} \frac{\text{m}}{\text{seg}}} = 1.809 \times 10^{-10} \frac{\text{Kg} \frac{\text{m}^2}{\text{seg}^2} \cdot \text{seg}}{\text{Kg} \frac{\text{m}}{\text{seg}}}$$

$$\lambda \cong 1.81 \times 10^{-10} \text{m}$$

Parte C

La distancia interatómica en un sólido es del orden de 10^{-10}m y por lo tanto, del orden de la longitud de onda encontrada, por esto se puede usar la difracción de neutrones en el estudio de los sólidos.

Problema 18

“Separación media entre partículas”

a. Mostrar que la condición de validez del tratamiento clásico de un gas ideal, $R \gg \lambda$, donde R es la separación media entre partículas, equivale a la condición:

$$(V/N)^{1/3} \gg h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$$

b. Mostrar que la condición $R \gg \lambda$, es una consecuencia del principio de incerteza de Heisenberg.

Resolución

Parte a

- Condición de validez del tratamiento clásico de un gas ideal. Siendo \bar{R} , la separación media entre partículas, la condición $\bar{R} \gg \lambda$, nos dice que la descripción cuántica puede ser equivalente al movimiento de paquetes de onda correspondientes a partículas individuales, las cuales se mueven independientemente de un modo cuasi-clásico.

-Podemos imaginar cada molécula en el centro de un pequeño cubo de arista \bar{R} , los cuales llenan todo el volumen disponible $V \Rightarrow V = \bar{R}^3 N$

$$\bar{R} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

- La cantidad de movimiento medio \bar{p} está dado por:

$$\bar{p} = \frac{h}{\lambda}$$

Obtenemos el valor medio de la cantidad de movimiento:

$$\bar{p} = \int_0^{\infty} f(p) p dp \quad (2.18.1)$$

$$\text{Siendo } f(p)^* = \frac{dn}{dp} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{p^2}{m^3} e^{-\beta \left(\frac{1}{2} \frac{p^2}{m} \right)}$$

Si llamamos a las constantes de la ecuación (2.18.1)

$$C_1 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \frac{1}{m^3};$$

$$C_2 = \frac{1}{2k_B T m};$$

Podemos reescribir la ecuación (2.18.1) como:

$$\bar{p} = C_1 \int_0^{\infty} p^3 e^{-C_2 p^2} dp \quad (2.18.2)$$

* Revisar la distribución de velocidades de Maxwell encontrada en el Problema 16 del Capítulo 2.

Realizando un cambio de variables adecuado, siendo $x = C_2 p^2$ y $dx = 2C_2 p dp$.

$$\bar{p} = \frac{C_1}{2C_2^2} \underbrace{\int_0^{\infty} x e^{-x} dx}_{=1} \quad (2.18.3)$$

Reemplazando las constantes en la ecuación (2.18.3), obtenemos:

$$\bar{p} = \frac{2}{\pi} \sqrt{2\pi m k_B T}$$

Entonces
$$\lambda = \frac{h}{\bar{p}} \approx \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Luego dado la condición $\bar{R} \gg \lambda$, tenemos:

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Parte b

Para mostrar que la condición $\bar{R} \gg \lambda$ es una consecuencia del principio de Incerteza de Heisenberg, consideramos a $\bar{R} \rightarrow$ distancia media entre partículas como la incerteza Δx que aparece

por efectos cuánticos cuando se intenta especificar simultáneamente la posición y el momento lineal, por esto, se considera a \bar{p} como la incerteza Δp .

Luego a partir de la condición $\bar{R} \gg \lambda$ y reemplazando $\bar{R} = \Delta x$ y siendo $\lambda = \frac{h}{\bar{p}} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{\Delta p}$, tenemos

$$\Delta x \gg \frac{h}{\Delta p} \Rightarrow \boxed{\Delta x \Delta p \gtrsim h} \quad \text{Principio de Incerteza de Heisenberg.}$$

Problema 19

“Ecuación de estado (Gas ideal)”

Obtener la ecuación de estado de un gas ideal:

$$PV = Nk_B T$$

Resolución

- Ecuación de Estado de un gas ideal
- Dada la expresión de la función de partición para una partícula del gas ideal:

$$Z^* = \frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2}$$

La función de partición para N partículas indistinguibles será:

$$Z = \frac{Z^N}{N!} = \frac{V^N (2m\pi k_B T)^{3N/2}}{h^{3N} N!}$$

Dada la relación: $P^\dagger = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(N \ln V + \ln \left[\frac{(2m\pi k_B T)^{3N/2}}{h^{3N}} \right] - N \ln N + N \right)$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{N}{V}$$

Entonces $P = k_B T \frac{N}{V}$

$$\boxed{PV = Nk_B T}$$

Ecuación de Estado de
un gas ideal

* Ver problema 16 del Capítulo 2.

† Expresión obtenida en el problema 2 del Capítulo 2.

Problema 20

“Gas ideal de moléculas diatómicas”

Considere un gas ideal de moléculas diatómicas heteronucleares. Cada molécula posee un momento dipolar eléctrico μ . Si el gas está inmerso en un campo eléctrico uniforme $\vec{E} = \varepsilon \hat{z}$, cada molécula tendrá, adicionalmente a la energía debida a los demás grados de libertad, una energía potencial $V = -\mu \varepsilon \cos\theta$ ($\theta =$ orientación del dipolo respecto a \hat{z}).

- a. Obtener la función de partición del gas, F y U.
- b. Obtener la constante dieléctrica del gas.

Resolución

Parte a

En buena aproximación podemos escribir el hamiltoniano de una molécula en forma aditiva.

$$H = H_t + H_v + H_r + H_e + H_N + H_p$$

Donde $H_t \rightarrow$ define el movimiento traslacional del centro de masa de la molécula $\Rightarrow \varepsilon_t(s_t) =$ energía de traslación del estado de traslación s_t .

$H_r \rightarrow$ define el movimiento rotacional de los núcleos de la molécula alrededor de sus centros de masa $\Rightarrow \varepsilon_r(s_r) =$ energía de rotación del estado de rotacional s_r .

H_v → define el movimiento vibración mutuo de los núcleos de las moléculas $\Rightarrow \varepsilon_v(s_v)$ = energía de rotación del estado de rotacional s_v .

H_e → representa el movimiento de los electrones alrededor de los núcleos supuestos en una orientación fija $\Rightarrow \varepsilon_e(s_e)$ = energía del estado electrónico correspondiente s_e .

H_N → representa el movimiento de los núcleos $\Rightarrow \varepsilon_N(s_N)$ = energía nuclear del estado s_N .

Entonces los niveles energéticos se pueden escribir como:

$$\varepsilon(s) = \varepsilon_t(s_t) + \varepsilon_r(s_r) + \varepsilon_v(s_v) + \varepsilon_e(s_e) + \varepsilon_N(s_N) + \varepsilon_p(s_p)$$

Donde H_p y ε_p representa la energía potencial debida al campo $\vec{E} = \varepsilon \hat{z}$ aplicado.

Entonces la función de partición será:

$$Z = Z_t Z_v Z_r Z_e Z_N Z_p$$

$$Z_t = \frac{z_t^N}{N!}; Z_v = \frac{z_v^N}{N!}; Z_r = \frac{z_r^N}{N!}; Z_e = \frac{z_e^N}{N!}; Z_N = \frac{z_N^N}{N!}; Z_p = \frac{z_p^N}{N!}$$

- $z_t = \frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2}$
- $z_v = (e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1}$ → se comporta como un oscilador armónico con único modo vibracional de frecuencia ω (modelo de Einstein del cristal)

- $z_r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\beta l(l+1)\epsilon_0}$; si $k_B T \gg \epsilon_0 \Rightarrow Z_r \cong \frac{k_B T}{\epsilon_0}$
- $z_e = g_e e^{\beta \epsilon_d} \rightarrow -\epsilon_d = \epsilon_0 \rightarrow$ energía del estado fundamental medido con respecto a un estado normal en que los núcleos están en reposo y con separación infinito. $g \rightarrow$ grado de degeneración.
- $z_N = g_N e^{-\beta \epsilon_{0n}}$

- $z_p = \int_0^\pi e^{-\beta V} d\Omega$

Siendo:

$$\text{Energía del dipolo } V = -e p = -\mu \epsilon \cos \theta$$

$d\Omega \rightarrow$ probabilidad de que un dipolo esté orientado según un ángulo sólido comprendido entre Ω y $\Omega + d\Omega$.

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos \theta) \text{ y } d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$$

Por lo tanto:

$$z_p = \int_0^\pi 2\pi \sin \theta e^{\beta \mu \epsilon \cos \theta} d\theta = \frac{4\pi \sinh(\beta \mu \epsilon)}{\beta \mu \epsilon}$$

La función de partición será:

$$Z = \frac{z^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2} \cdot (e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1} \cdot \frac{k_B T}{\epsilon_0} \cdot g_e e^{\beta \epsilon_d} \cdot g_N e^{-\beta \epsilon_{0n}} \cdot \frac{4\pi \sinh(\beta \mu \epsilon)}{\beta \mu \epsilon} \right]^N$$

La energía de Helmholtz está dada por:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

$$F = -\frac{N}{\beta} \ln \left[\frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2} \cdot (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1} \cdot \frac{k_B T}{\varepsilon_0} \cdot g_e e^{\beta\varepsilon_d} \cdot g_N e^{-\beta\varepsilon_{0n}} \cdot \frac{4\pi \sinh(\beta\mu\varepsilon)}{\beta\mu\varepsilon} \right] + \frac{N}{\beta} \ln N - \frac{N}{\beta}$$

$$F = -\frac{N}{\beta} \left\{ \ln \left(\frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2} \right) - \ln(e^{\beta\hbar\omega} - 1) - \ln(\varepsilon_0 \beta) + \ln g_e e^{\beta\varepsilon_d} + \ln g_N e^{-\beta\varepsilon_{0n}} + \ln[4\pi \sinh(\beta\mu\varepsilon)] - \ln(\beta\mu\varepsilon) - \ln N + 1 \right\} \quad (2.20.1)$$

La energía U está dada por: $U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} \right) - \ln(e^{\beta\hbar\omega} - 1) - \ln(\varepsilon_0 \beta) + \ln g_e e^{\beta\varepsilon_d} + \ln g_N e^{-\beta\varepsilon_{0n}} + \ln 4\pi \sinh(\beta\mu\varepsilon) - \ln \beta\mu\varepsilon \right] + \frac{\partial}{\partial \beta} (-N \ln N + N)$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \left[\frac{\frac{V}{h^3} (2m\pi)^{3/2} \left(-\frac{3}{2} \right) \beta^{-5/2}}{\frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}} - \frac{\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_0 \beta} + \frac{g_e \varepsilon_d e^{\beta\varepsilon_d}}{g_e e^{\beta\varepsilon_d}} - \frac{g_N \varepsilon_{0n} e^{-\beta\varepsilon_{0n}}}{g_N e^{-\beta\varepsilon_{0n}}} + \frac{4\pi\mu\varepsilon \cosh(\beta\mu\varepsilon)}{4\pi \sinh(\beta\mu\varepsilon)} - \frac{\mu\varepsilon}{\beta\mu\varepsilon} \right]$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = N \left[-\frac{3}{2\beta} - \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} - \frac{2}{\beta} + \varepsilon_d - \varepsilon_{0n} + \frac{\mu\varepsilon}{\tanh(\beta\mu\varepsilon)} \right]$$

$$U = N \left[\frac{5}{2} k_B T + \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} - \varepsilon_d + \varepsilon_{0n} - \frac{\mu\varepsilon}{\tanh(\beta\mu\varepsilon)} \right]$$

Parte b

- Constante dieléctrica del gas:

A partir de la relación termodinámica:

$$dF^* = -SdT - PdV - MdE$$

Siendo $M = N\langle\mu\rangle$, donde $\langle\mu\rangle$ el momento dipolar promedio de una molécula en la dirección del campo externo ($\vec{E} = \varepsilon\hat{z}$). Podemos calcular el momento dipolar medio a partir de la ecuación (2.20.1)

$$\langle\mu\rangle = -\frac{\partial F}{N\partial\varepsilon} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial\varepsilon} \ln Z_p$$

$$\langle\mu\rangle = \frac{1}{\beta} \left[\frac{4\pi\mu\beta \cosh(\beta\mu\varepsilon)}{4\pi \sinh(\beta\mu\varepsilon)} - \frac{\beta\mu}{\beta\mu\varepsilon} \right]$$

* Revisar (McQuarrie 1976).

$$\langle \mu \rangle = \left[\mu \coth(\beta \mu \varepsilon) - \frac{1}{\beta \varepsilon} \right]$$

Siendo la polarización, el momento dipolar total por unidad de volumen $P = \frac{N\langle \mu \rangle}{V}$ y dada la relación $P = \chi_e \varepsilon$ (donde χ_e es la susceptibilidad eléctrica). La constante dieléctrica en función de χ_e está dada por:

$$e = 1 + 4\pi\chi_e$$

$$e = 1 + 4\pi \frac{P}{\varepsilon}$$

$$e = 1 + \frac{4\pi N}{\varepsilon V} \left[\mu \coth(\beta \mu \varepsilon) - \frac{1}{\beta \varepsilon} \right]$$

Capítulo 3

Ensembles Canónicos Generalizados

Problema 1

“Potencial químico”

Utilizando la expresión de $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ y los resultados para un gas ideal monoatómico del capítulo 2, demostrar que el potencial químico de tal gas, despreciando grados de libertad internos, es:

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln P$$

donde $\mu_0(T) = -k_B T \ln[(2\pi m k_B T/h^2)^{3/2} k_B T]$

Resolución

-Consideramos la expresión de dF dada por:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (3.1.1)$$

- La Función de Partición Canónica de un gas ideal es:

$$Z = \frac{z^N}{N!}; \quad z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

Dado que la Energía libre de Helmholtz está dada por:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln z - [-k_B T N \ln N + N k_B T]$$

$$F = -k_B T N \ln z + k_B T N \ln N - N k_B T$$

$$F = -k_B T N \left(\ln \frac{z}{N} \right) - N k_B T$$

Por lo tanto, de la expresión de (3.1.1), podemos decir que el potencial químico viene dado por:

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = -k_B T \ln z + k_B T \ln N + \frac{k_B T N}{N} - k_B T$$

$$\mu = -k_B T \left(\ln \frac{z}{N} \right) = -k_B T \ln \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.1.2)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de gases ideales $PV = Nk_B T$

Tenemos que $\frac{V}{N} = \frac{k_B T}{P} \rightarrow$ sí reemplazamos en la ecuación (3.1.2) encontramos.

$$\mu = -k_B T \ln \frac{k_B T}{P} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\mu = \underbrace{-k_B T \ln \left[k_B T \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]}_{\mu_0(T)} + k_B T \ln P$$

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln P \quad (3.1.3)$$

Problema2

“Funciones Homogéneas”

a. El teorema de Euler para funciones homogéneas de orden n , es decir aquellas que cumplen con

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (3.2.1)$$

expresa que:

$$n f(x_1, x_2, \dots, x_N) = x_1 (\partial f / \partial x_1) + x_2 (\partial f / \partial x_2) + \dots + x_N (\partial f / \partial x_N) \quad (3.2.2)$$

Diferenciando (3.2.1) respecto de λ y poniendo $\lambda=1$, demostrar la validez de (3.2.2).

b. Discutir si el potencial termodinámico Ψ es una función homogénea del volumen V y de que orden.

c. Utilizando la expresión $p = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_{T, \mu}$ y los resultados de **a** y

b, demostrar que: $pV = -\Psi = k_B T \ln \Xi$.

Resolución***Parte a:***

- Teorema de Euler para funciones homogéneas de grado n .

Las funciones homogéneas son aquellas que cumplen la ecuación:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

Diferenciamos esta ecuación respecto a λ :

$$\frac{d}{d\lambda} f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = n\lambda^{n-1} f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

Podemos llamar $\lambda x_i = x'_i \Rightarrow \frac{dx'_i}{d\lambda} = x_i$

Entonces

$$\frac{d}{dx'_i} \frac{dx'_i}{d\lambda} (f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N)) = n\lambda^{n-1} f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x'_1} x_1 + \frac{\partial f}{\partial x'_2} x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x'_N} x_N = n\lambda^{n-1} f(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

Si $\lambda = 1 \Rightarrow x'_i = x_i$

$$x_1 \frac{df}{dx_1} + x_2 \frac{df}{dx_2} + \dots \dots x_N \frac{df}{dx_N} = n\lambda^{n-1} f(x_1, x_2, \dots \dots \dots, x_N)$$

Parte b

Analizando la expresión del potencial termodinámico Ψ vemos:

$$\Psi = U - TS - \mu N \quad (3.2.3)$$

Y su diferencial:

$$d\Psi = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (3.2.4)$$

$\Psi(T, V, \mu) \rightarrow$ las variables intensivas son consideradas constantes y analizamos solo la dependencia con V .

$$\Psi(T, \alpha V, \mu) = \alpha \Psi(T, V, \mu)$$

Consideramos un crecimiento infinitesimal ($\alpha = 1 + \epsilon$; $\epsilon \ll 1$) de V y expandimos en serie de Taylor alrededor de $\epsilon = 0$.

$$\Psi(T, (1 + \epsilon)V, \mu) = \Psi(T, V, \mu) + \frac{\partial \Psi}{\partial V} (1 + \epsilon - 1)V$$

$$\Psi(T, (1 + \epsilon)V, \mu) = \Psi(T, V, \mu) + \frac{\partial \Psi}{\partial V} \epsilon V$$

De la ecuación (3.2.4) obtenemos $\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p$

$$\Psi(T, (1 + \epsilon)V, \mu) = \Psi(T, V, \mu) - \epsilon pV \quad (3.2.5)$$

Reemplazamos la expresión de $U^* = TS - pV + \mu N$ en la ecuación (3.2.3) y obtenemos:

$$\Psi = -pV$$

Finalmente reemplazando en la ecuación (3.2.5)

$$\Psi(T, (1 + \epsilon)V, \mu) = \Psi(T, V, \mu) + \epsilon \Psi(T, V, \mu)$$

$$\boxed{\Psi(T, (1 + \epsilon)V, \mu) = (1 + \epsilon)\Psi(T, V, \mu)}$$

Concluimos que Ψ si es una función homogénea del volumen V , de orden 1.

Parte C

Dado que $p = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu}$

Siendo Ψ una función homogénea de V , y teniendo en cuenta el teorema de Euler para funciones homogéneas:

* Relación de Euler (Callen 1985, pág.60), (Greiner, Neisei, and Stocker 1997, pág. 59) y (Reif 2009, pág. 314).

$$\Psi(V, \dots) = V \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_{T, \mu} + \dots$$

$$\Psi = V \underbrace{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)}_{-p} + \dots$$

$$pV = -\Psi = k_B T \ln \Xi$$

Problema 3

“Modelo de Adsorción”

Para un modelo de adsorción en superficies, en el que cada sitio puede tener un número de ocupación 0, 1 y 2 con energías 0, ε_1 y ε_2 , considere el número medio de moléculas adsorbidas por sitio $\langle n \rangle$ en el límite de $T \rightarrow 0$ para todas las combinaciones de signos y magnitudes relativas de $(\varepsilon_1 - \mu_0)$ y $(\varepsilon_2 - \mu_0)$, siendo μ_0 el potencial químico del gas a $T = 0$. Explique los resultados heurísticamente.

Resolución

Modelo de adsorción en superficies:

- Cero partículas adsorbidas $\Rightarrow \varepsilon = 0$
- Una partícula adsorbida $\Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_1$
- Dos partículas adsorbidas $\Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_2$

- Número medio de moléculas adsorbidas $\langle n \rangle$ en el límite $T \rightarrow 0$ para todas las combinaciones de signos y magnitudes relativas.

Función de partición Gran Canónica para un sitio:

$$\vartheta = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu M_j)}$$

$$\vartheta = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}$$

Función de partición Gran Canónica para N sitios $\Xi = \vartheta^N$

El gran potencial es:

$$\Psi = -\frac{N}{\beta} \ln \vartheta$$

El n° medio de moléculas adsorbidas está dado por $\langle n \rangle = -\frac{1}{N} \frac{\partial \Psi}{\partial \mu}$

Luego

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(-\frac{N}{\beta} \ln(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}) \right)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} = -\frac{N(\beta e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + 2\beta e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)})}{\beta(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)})} = -\frac{N(e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + 2e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)})}{(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)})}$$

Entonces,

$$\langle n \rangle = \frac{(e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + 2e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)})}{(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)})} \quad (3.3.1)$$

Reescribimos la ecuación (3.3.1)

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)}(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)})} + \frac{2}{e^{\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)})}$$

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{\beta[(\varepsilon_1 - \mu) - (\varepsilon_2 - 2\mu)]} + 1} + \frac{2}{e^{\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)} + e^{\beta[(\varepsilon_2 - 2\mu) - (\varepsilon_1 - \mu)]} + 1}$$

En el límite $T \rightarrow 0$; $\beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow \infty$ y $\mu \rightarrow \mu_0$

$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n \rangle = \lim_{\substack{\beta \rightarrow \infty \\ \mu \rightarrow \mu_0}} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{\beta[(\varepsilon_1 - \mu) - (\varepsilon_2 - 2\mu)]} + 1} + \frac{2}{e^{\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)} + e^{\beta[(\varepsilon_2 - 2\mu) - (\varepsilon_1 - \mu)]} + 1}$

Consideramos todas las posibles combinaciones de signos y magnitudes.

	$\lim_{T \rightarrow 0} \langle n \rangle$			
	$(\varepsilon_1 - \mu_0) > 0$ $(\varepsilon_2 - 2\mu_0) > 0$	$(\varepsilon_1 - \mu_0) > 0$ $(\varepsilon_2 - 2\mu_0) < 0$	$(\varepsilon_1 - \mu_0) < 0$ $(\varepsilon_2 - 2\mu_0) > 0$	$(\varepsilon_1 - \mu_0) < 0$ $(\varepsilon_2 - 2\mu_0) < 0$
$ \varepsilon_1 - \mu_0 > \varepsilon_2 - 2\mu_0 $	0	2	1	1
$ \varepsilon_1 - \mu_0 < \varepsilon_2 - 2\mu_0 $	0	2	1	2

Del resultado de todas las posibilidades podemos obtener el siguiente análisis del comportamiento del sistema:

- En el caso con $\varepsilon_1 > \mu_0$ y $\varepsilon_2 > 2\mu_0$, el sistema prefiere estar todo en la fase gas sin ninguna partícula adsorbida.
- En el caso con $\varepsilon_1 > \mu_0$ y $\varepsilon_2 < 2\mu_0$, la situación que minimiza la energía del sistema es cuando los sitios están ocupados con dos partículas adsorbidas.
- Mientras que en el caso con $\varepsilon_1 < \mu_0$ y $\varepsilon_2 > 2\mu_0$, la fase adsorbida con una sola partícula por sitio es la más favorable.
- Finalmente, en el caso con $\varepsilon_1 < \mu_0$ y $\varepsilon_2 < 2\mu_0$, la fase adsorbida es más favorable y el número medio de ocupación dependerá de la relación entre los módulos de los términos $|\varepsilon_1 - \mu_0|$ y $|\varepsilon_2 - 2\mu_0|$, siendo la más favorable aquella de valor más alto.

Problema 4

“Modelo de Adsorción con interacción”

En el modelo de adsorción del problema 3 suponga además que dos moléculas adsorbidas sobre un mismo sitio interactúan a través de un modo vibracional de frecuencia ω . Es decir, la energía para un sitio vacío es 0, la de un sitio con una molécula adsorbida es ε_1 y la de un sitio con dos moléculas adsorbidas es $\varepsilon_2 + n'\hbar\omega$ ($n' = 0, 1, 2, \dots$) Calcular:

- a. La gran función de partición.
- b. El potencial ψ .
- c. El número medio de ocupación $\langle n \rangle$, obtenido directamente de a)
- d. El número medio de ocupación $\langle n \rangle$, obtenido directamente de b)
- e. La probabilidad de que el sistema esté en un estado $n = 2$, $n' = 3$.

Resolución

Parte a

Gran función de Partición:

$$\text{Para un sitio tenemos } \vartheta = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu n_j)}$$

$$\text{Para N sitios } \Rightarrow \Xi = \vartheta^N = \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + \sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_2 + n'\hbar\omega - 2\mu)} \right)^N$$

$$\Xi = \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)} \sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\beta n' \hbar \omega} \right)^N$$

Donde $\sum_{n'=0}^{\infty} e^{-\beta n' \hbar \omega} = \frac{1}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})}$

$$\Xi = \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + \frac{e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})} \right)^N$$

Parte b

Potencial Gran Canónico Ψ :

$$\Psi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi = -\frac{N}{\beta} \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + \frac{e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})} \right)$$

Parte c

Número medio de ocupación $\langle n \rangle$ obtenido desde \mathbf{a} :

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_j n_j e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu n_j)}}{\sum_j e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu n_j)}} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + \frac{2e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + \frac{e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})}}$$

$$\langle n \rangle = \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + 2e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)}) + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}$$

Parte d

Número medio de ocupación $\langle n \rangle$ obtenido desde \mathbf{b} :

Dado $d\Psi = -SdT - pdV - Nd\mu$

$$\langle n \rangle = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} = -\frac{N}{\beta} \left[\frac{\beta e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + \frac{2\beta e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^2}}{\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + \frac{e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}\right)} \right]$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \mu} = -N \left[\frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + 2e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)}) + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}} \right]$$

$$\langle n \rangle = \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + 2e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)}) + e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}$$

Parte e

- Probabilidad de un sitio esté con dos partículas adsorbidas ($n=2$) y en un estado n' particular.
- Consideramos 1 sitio como el sistema y el resto como reservorio.

$$P_{2,n'} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_2 + n'\hbar\omega - 2\mu)}}{\vartheta} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_2 + n'\hbar\omega - 2\mu)}}{\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + \frac{e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}\right)}$$

$$n' = 3$$

$$P_{2,3} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu + 3\hbar\omega)}}{\left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)} + \frac{e^{-\beta(\varepsilon_2 - 2\mu)}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}\right)}$$

Problema 5***“Adsorción de electrones”***

Un sistema consiste en N sitios y N electrones. En un sitio determinado hay sólo un orbital accesible, pero puede estar ocupado por 0, 1, ó 2 electrones. La energía del sitio es cero si está vacío o bien si sólo hay un electrón. Si hay dos, la energía es ε . Adicionalmente hay un campo magnético que actúa solo sobre los spines de los electrones.

- a. Calcule el potencial químico en función de la temperatura y del campo magnético aplicado.
- b. Encuentre la capacidad calorífica del sistema.
- c. Determine la susceptibilidad magnética para campos pequeños.

Resolución

Parte a

La energía adicional $\pm\mu_B H$ debida al campo magnético externo, sólo afecta cuando hay 1 electrón adsorbido, el cual puede tener dos orientaciones posibles. Cuando hay dos electrones en el orbital, por el principio de exclusión de Pauli, estos se deben orientar de forma de tener los spines antiparalelos y la presencia del campo magnético no produce cambio en la energía.

En este modelo los sitios pueden estar ocupados por $n = 0, 1$ o 2 electrones, si:

$$n_0 = 0 \rightarrow \varepsilon_0 = 0$$

$$n_1 = 1 \rightarrow \varepsilon_1^\uparrow = -\mu_B H$$

$$n_1 = 1 \rightarrow \varepsilon_1^\downarrow = \mu_B H$$

$$n_2 = 2 \rightarrow \varepsilon_2 = \varepsilon$$

Función de partición Gran Canónica para un sitio:

$$\vartheta = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_j - n_j \mu)}$$

$$\vartheta = 1 + e^{-\beta(-\mu_B H - \mu)} + e^{-\beta(\mu_B H - \mu)} + e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)}$$

El número medio de ocupación por sitio será:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_j n_j e^{-\beta(\varepsilon_j - n_j \mu)}}{\vartheta}$$

$$\langle n \rangle = \frac{e^{\beta(\mu_B H + \mu)} + e^{-\beta(\mu_B H - \mu)} + 2e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)}}{\vartheta} \quad (3.5.1)$$

Dado que tenemos N sitios y N electrones, buscamos el valor del potencial químico para que N electrones estén adsorbidos en N sitios. Esta condición se cumple para $\langle n \rangle = 1$.

Considerando esta condición en la ecuación (3.5.1):

$$\langle n \rangle = \frac{e^{\beta(\mu_B H + \mu)} + e^{-\beta(\mu_B H - \mu)} + 2e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)}}{\vartheta} = 1$$

$$e^{\beta(\mu_B H + \mu)} + e^{-\beta(\mu_B H - \mu)} + 2e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)} = \vartheta$$

$$2e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)}$$

$$e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)} = 1$$

Por lo tanto,

$$\mu = \frac{\varepsilon}{2} \quad (3.5.2)$$

Se observa que para la condición de $\langle n \rangle = 1$ el potencial químico es independiente de la temperatura y del campo magnético.

Parte b

-Capacidad Calorífica

Dado que $C = \left(\frac{\partial \langle u \rangle}{\partial T} \right)$ y $\langle u \rangle = \frac{\sum_j \varepsilon_j e^{-\beta(\varepsilon_j - n_j \mu)}}{\vartheta}$

$$\langle u \rangle = \frac{-\mu_B H e^{\beta(\mu_B H + \mu)} + \mu_B H e^{-\beta(\mu_B H - \mu)} + \varepsilon e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)}}{\vartheta}$$

$$\langle u \rangle = \frac{-\mu_B H e^{\beta\mu} (e^{\beta\mu_B H} - e^{-\beta\mu_B H}) + \varepsilon e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)}}{1 + e^{\beta\mu} (e^{\beta\mu_B H} + e^{-\beta\mu_B H}) + e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)}}$$

$$\langle u \rangle = \frac{-2\mu_B H e^{\beta\mu} \sinh(\beta\mu_B H) + \varepsilon e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)}}{1 + 2e^{\beta\mu} \cosh(\beta\mu_B H) + e^{-\beta(\varepsilon - 2\mu)}}$$

Considerando la condición (3.5.2):

$$\langle u \rangle = \frac{-\mu_B H e^{\beta\frac{\varepsilon}{2}} \sinh(\beta\mu_B H) + \varepsilon}{1 + e^{\beta\frac{\varepsilon}{2}} \cosh(\beta\mu_B H)}$$

$$C = \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}; \quad \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}$$

$$\frac{\partial \langle u \rangle}{\partial \beta} = \frac{-(\mu_B H)^2 e^{\beta \varepsilon} - \frac{3\mu_B H \varepsilon}{2} e^{\beta \frac{\varepsilon}{2}} \operatorname{senh}(\beta \mu_B H) - \left[(\mu_B H)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \right] e^{\beta \frac{\varepsilon}{2}} \operatorname{cosh}(\beta \mu_B H)}{\left(1 + e^{\beta \frac{\varepsilon}{2}} \operatorname{cosh}(\beta \mu_B H) \right)^2}$$

$$C = k_B \beta^2 \left[\frac{(\mu_B H)^2 e^{\beta \varepsilon} + \frac{3\mu_B H \varepsilon}{2} e^{\beta \frac{\varepsilon}{2}} \operatorname{senh}(\beta \mu_B H) + \left[(\mu_B H)^2 + \frac{\varepsilon^2}{2} \right] e^{\beta \frac{\varepsilon}{2}} \operatorname{cosh}(\beta \mu_B H)}{\left(1 + e^{\beta \frac{\varepsilon}{2}} \operatorname{cosh}(\beta \mu_B H) \right)^2} \right] \quad (3.5.3)$$

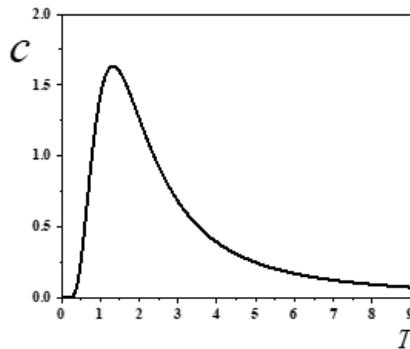


Figura 3.5.1: Capacidad calorífica vs T (ecuación 3.5.3).

Parte c

- Susceptibilidad magnética para campos pequeños

A partir de la relación entre la magnetización $\langle M \rangle$ por sitio y el campo Magnético H , se define la susceptibilidad $\Rightarrow \langle M \rangle = \chi H$

$$\text{Donde } \langle M \rangle = \frac{\sum_j m_j e^{-\beta(\epsilon_j - n_j \mu)}}{\vartheta}$$

$$\langle M \rangle = \frac{\mu_B e^{\beta(\mu_B H + \mu)} - \mu_B e^{-\beta(\mu_B H - \mu)}}{1 + e^{\beta\mu}(e^{\beta\mu_B H} + e^{-\beta\mu_B H}) + e^{-\beta(\epsilon - 2\mu)}}$$

$$\langle M \rangle = \frac{\mu_B e^{\beta\mu} 2 \sinh(\beta\mu_B H)}{1 + 2 e^{\beta\mu} \cosh(\beta\mu_B H) + e^{-\beta(\epsilon - 2\mu)}} \quad (3.5.4)$$

Aplicando la condición (3.5.2):

$$\langle M \rangle = \frac{\mu_B e^{\beta\frac{\epsilon}{2}} \sinh(\beta\mu_B H)}{1 + e^{\beta\frac{\epsilon}{2}} \cosh(\beta\mu_B H)} \quad (3.5.5)$$

→ Para campos pequeños $\frac{\mu_B H}{k_B T} \ll 1$

$$\sinh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right) \approx \frac{\mu_B H}{k_B T}$$

$$\cosh\left(\frac{\mu_B H}{k_B T}\right) \approx 1$$

$$\langle M \rangle \approx \frac{\mu_B e^{\beta \frac{\epsilon}{2}} (\beta \mu_B H)}{(1 + e^{\beta \frac{\epsilon}{2}})} = \frac{\mu_B^2 \beta H}{(1 + e^{-\beta \frac{\epsilon}{2}})}$$

$$\chi = \frac{\langle M \rangle}{H} = \frac{\mu_B^2 \beta}{(1 + e^{-\beta \frac{\epsilon}{2}})} \quad (3.5.6)$$

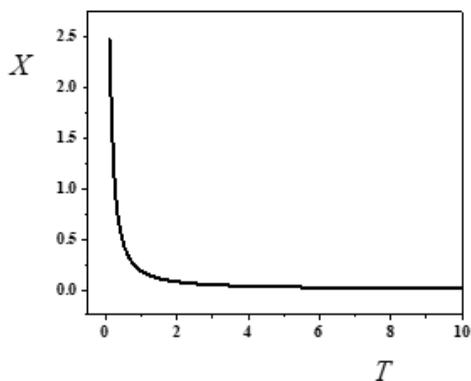


Figura 3.5.2: Susceptibilidad Magnética vs T (ecuación 3.5.6).

Problema 6

“Fluctuaciones en el número de partículas”

Estudie las fluctuaciones en el número de partículas en el formalismo gran canónico, suponiendo que las partículas son independientes de tal forma que la distribución de probabilidad del número de partículas pueda ser aproximada por una distribución de Poisson. Muestre que:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle \cong \langle N \rangle \quad ; \quad \Delta N = N - \langle N \rangle$$

- a. Muestre que se puede escribir también:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \left(\partial \langle N \rangle / \partial \beta \mu \right)_{\beta, \nu}$$

- b. De los resultados anteriores, muestre que para un gas de partículas no interactivas se tiene:

$$\left(\partial \beta \mu / \partial \rho \right) = \rho^{-1} \quad ; \quad (\rho = \text{densidad})$$

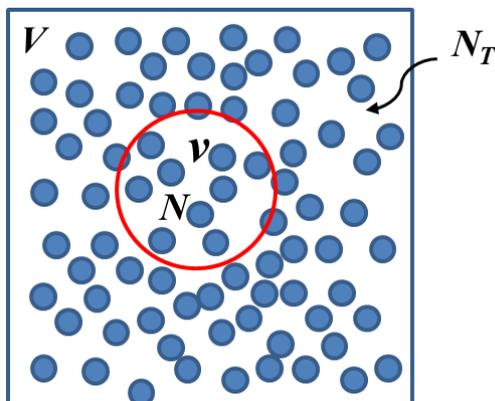
- c. Finalmente muestre que un gas de partículas no interactuantes verifica la ecuación de los gases ideales.

Resolución

Parte a

- Las partículas son independientes de forma que su distribución de probabilidad puede aproximarse a una distribución de Poisson.

- Consideramos que las N partículas pueden entrar y salir libremente de un volumen v , dentro de un volumen V donde existen un n° N_T de partículas (reservorio).



Llamamos:

- p : probabilidad de que una partícula esté dentro de v .

$$p \sim \frac{v}{V}$$

- $q = 1 - p$: probabilidad de que una partícula esté fuera

$$q \sim 1 - \frac{v}{V}$$

- $P(N)$: Probabilidad de encontrar N partículas en v ; para $p \ll 1$ y $N \ll N_T$

$$P(N) = \frac{N_T!}{N! (N_T - N)!} p^N (1 - p)^{N_T - N}$$

Donde:

$$\frac{N_T!}{(N_T - N)!} = N_T(N_T - 1)(N_T - 2) \dots \dots \dots (N_T - N + 1) \approx N_T^N$$

$$\begin{aligned} \ln(1 - p)^{N_T - N} &= (N_T - N) \ln(1 - p)^* \\ &= (N_T - N) \left(-p - \frac{p^2}{2} - \dots \right) \end{aligned}$$

$$\ln(1 - p)^{N_T - N} \approx -N_T p$$

$$(1 - p)^{N_T - N} \approx e^{-N_T p}$$

Finalmente tenemos:

$$P(N) = \frac{N_T^N}{N!} p^N e^{-N_T p}$$

llamando $\lambda = N_T p$, obtenemos:

Distribución de Poisson

$$P(N) = \frac{\lambda^N}{N!} e^{-\lambda} \quad (3.6.1)$$

* $\ln(1 - x) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n}$

El valor medio de N viene dado por:

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} NP(N) = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\lambda \cdot \lambda^{N-1}}{(N-1)!} e^{-\lambda}$$

Llamamos $N' = N - 1$

$$\langle N \rangle = \lambda \underbrace{\sum_{N'=0}^{\infty} \frac{\lambda^{N'}}{N'!}}_{=1} e^{-\lambda}$$

$$\boxed{\langle N \rangle = \lambda \quad (3.6.2)}$$

El valor medio de N^2 viene dado por:

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 P(N) = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 \frac{e^{-\lambda} \lambda^N}{N!}$$

; siendo $N(N-1) = N^2 - N$ podemos escribir:

$$* e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N(N-1) \frac{\lambda^{N-2} \lambda^2 e^{-\lambda}}{N(N-1)(N-2)!} + \underbrace{\sum_{N=0}^{\infty} N \frac{e^{-\lambda} \lambda^N}{N!}}_{\langle N \rangle}$$

Llamamos $N' = N - 2$

$$\langle N^2 \rangle = \lambda^2 \underbrace{\sum_{N'=0}^{\infty} \frac{\lambda^{N'} e^{-\lambda}}{N'!}}_{=1} + \langle N \rangle$$

$$\langle N^2 \rangle = \lambda^2 + \langle N \rangle$$

Pero de la ecuación (3.6.2): $\lambda = \langle N \rangle \Rightarrow \lambda^2 = \langle N \rangle^2$

$$\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle^2 + \langle N \rangle$$

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle$$

$$\boxed{\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle}$$

Parte b

- Obtenemos $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ desde el formalismo Gran Canónico.

Dado que el valor medio $\langle N \rangle$ está dado por:

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_j N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}$$

; donde $\Xi = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\sum_j \beta N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{\beta, V}$$

$$\boxed{\langle N \rangle = k_B T \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \right)_{\beta, V} \quad (3.6.3)}$$

Luego el valor medio de N^2 está dado por:

$$\langle N^2 \rangle = \frac{\sum_j N_j^2 e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}$$

Siendo $\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right)_{\beta, V} = \beta \sum_j N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} = \frac{\langle N \rangle \Xi}{k_B T}$

$$\left(\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{\beta, V} = \beta^2 \sum_j N_j^2 e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} = \frac{\langle N^2 \rangle \Xi}{k_B^2 T^2}$$

Por lo tanto

$$\langle N^2 \rangle = \frac{k_B^2 T^2}{\Xi} \left(\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} \right)_{\beta, V}$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{k_B^2 T^2}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \right) = \frac{k_B^2 T^2}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\langle N \rangle \Xi}{k_B T} \right)$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{k_B^2 T^2}{\Xi} \frac{\langle N \rangle}{k_B T} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} + \frac{k_B^2 T^2}{\Xi} \frac{\Xi}{k_B T} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

$$\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle \cdot \underbrace{\frac{\partial}{\partial \mu} (k_B T \ln \Xi)}_{\langle N \rangle} + k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

$$\langle N^2 \rangle = \langle N \rangle^2 + k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

Siendo $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, V}$$

Parte c

De los resultados anteriores $\langle (\Delta N)^2 \rangle \cong \langle N \rangle$; $\langle (\Delta N)^2 \rangle =$
 $\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, V}$

$$\Rightarrow \langle N \rangle \cong \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, V}$$

Dividiendo ambos miembros por el volumen

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, V} \cong \frac{1}{V} \langle N \rangle$$

$$\left(\frac{\partial \frac{\langle N \rangle}{V}}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, V} \cong \frac{\langle N \rangle}{V};$$

siendo la densidad $\rho = \frac{\langle N \rangle}{V}$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, V} \cong \rho$$

O

$$\boxed{\left(\frac{\partial \beta \mu}{\partial \rho} \right)_{\beta, V} = \rho^{-1} \quad (3.6.4)}$$

Parte d

La ecuación de gases ideales se verifica para un gas de partículas no interactuantes.

El potencial químico está dado por la ecuación (3.1.1):

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln P$$

Y la ecuación de estado gases ideales es $PV = Nk_B T$ o $P = \rho k_B T$

Por lo tanto, podemos escribir:

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln(\rho k_B T)$$

$$\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln \rho + k_B T \ln(k_B T)$$

$$\beta \mu = \beta \mu_0(T) + \ln \rho + \ln(k_B T)$$

Si derivamos $\beta \mu$ respecto de la densidad a V y β constantes, tenemos:

$$\left(\frac{\partial \beta \mu}{\partial \rho} \right)_{\beta, V} = \frac{\partial \ln \rho}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \beta \mu}{\partial \rho} \right)_{\beta, V} = \rho^{-1}}$$

verificando la ecuación (3.6.4) encontrada en el punto c.

Problema 7

“Gas ideal en el campo gravitatorio”

Considere un gas ideal en un volumen de base A y altura z , de moléculas de masa m en el campo gravitatorio, suponiendo que T no varía con la altura, obtener la expresión de la presión en función de la altura:

$$p(z) = p(0) e^{-\beta mgz}$$

conocida como "ecuación barométrica".

Resolución

Dado que el potencial químico es una constante, podemos a partir de éste deducir una ecuación para la presión en función de la altura.

Dada la ecuación:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

El potencial químico será:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} - T \frac{\partial S}{\partial N} + P \frac{\partial V}{\partial N} \right)$$

Donde $U = N(mgz + \frac{3}{2}k_B T)$

$$\frac{\partial U}{\partial N} = mgz + \frac{3}{2}k_B T \quad (3.7.1)$$

Luego, siendo un gas ideal $\Rightarrow PV = Nk_B T$

$$\frac{\partial V}{\partial N} = \frac{k_B T}{P} \quad (3.7.2)$$

Considerando que la expresión de la entropía para un gas ideal está dada por:

$$S^* = Nk_B \ln \left[V \left(\frac{2\pi m k_B T}{3h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk_B$$

$$S = Nk_B \ln V + Nk_B \frac{3}{2} \ln T + Nk_B \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{3h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} Nk_B$$

Nota: Podemos considerar que la entropía del gas ideal no se ve afectada por la adición de la energía potencial gravitatoria, dado

* Esta expresión puede ser encontrada en libros de texto (R. K. Pathria 2011; Reif 2009).

que en un pequeño elemento de volumen de altura z la energía potencial puede ser considerada constante. Siendo $F=U-TS$, podemos escribir $S = k_B [\ln(Z_{\text{libre}} e^{-\beta mgz}) + \beta(E_{\text{libre}} + mgz)] = k_B [\ln Z_{\text{libre}} + \beta E_{\text{libre}}]$.

$$\frac{\partial S}{\partial N} = k_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \underbrace{\ln \left(\frac{2\pi m k_B}{3h^2} \right)^{3/2}}_G + \frac{3}{2} \right] \quad (3.7.3)$$

Luego reemplazando (3.7.1, 3.7.2 y 3.7.3) en la expresión de μ , obtenemos:

$$\mu = mgz + \frac{3}{2} k_B T - T k_B \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + G \right] + k_B T ;$$

Reemplazando $V = \frac{N k_B T}{P}$

$$\mu = mgz + \frac{5}{2} k_B T - T k_B \left[\ln \frac{N k_B T}{P} + \frac{3}{2} \ln T + G \right]$$

Considerando el requerimiento de que μ y T son constantes tenemos:

$$d\mu = 0 = mgdz - d \left[T k_B \ln \left(\frac{N k_B T}{P} \right) \right]$$

$$0 = mgdz + d \left[Tk_B \ln \left(\frac{P}{Nk_B T} \right) \right]$$

$$0 = mgdz + Tk_B \frac{Nk_B T}{P} \frac{dP}{Nk_B T}$$

$$\int mgdz = \int -k_B T \frac{dP}{P}$$

$$mgz = -k_B T \ln P + cte$$

$$\ln P = -\frac{mgz}{k_B T} + \ln C$$

Finalmente

$$P(z) = C e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad \Rightarrow \text{para } z = 0 \Rightarrow P(0) = C$$

$$\boxed{P(z) = P(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}}} \quad \text{Ecuación barométrica}$$

Problema 8

“Banda Elástica”

Considerar el problema de la banda polimérica (Problema 9 del Capítulo 1) desde el punto de vista del formalismo canónico de Gibbs (notar que el peso aplicado juega el papel de un “reservorio de tensión”). Obtener las ecuaciones fundamentales que describen el comportamiento del sistema.

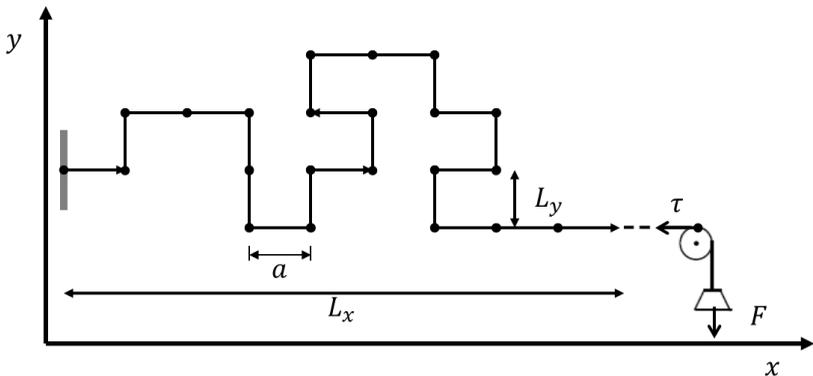
Resolución

- Función de partición canónica de Gibbs:

$$\Gamma = \sum_j e^{-\beta H_j}$$

Donde $H_j = E_j + PV_j$ (entalpía)

Analizamos el valor de H_j para cada monómero unitario



Monómero	Entalpía
↑	ε (monómero unitario a lo largo de y)
↓	ε (monómero unitario a lo largo de -y)
→	$-a\zeta$ (monómero unitario a lo largo de x)
←	$+a\zeta$ (monómero unitario a lo largo de -x)

Dado que la función canónica de Gibbs es: $\Gamma = \gamma^N$; siendo γ la función de partición de un monómero.

$$\gamma = e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta a\zeta} + e^{\beta a\zeta}$$

$$\Gamma = (2e^{-\beta\varepsilon} + 2\cosh(\beta a\zeta))^N$$

Veamos qué relación nos da la longitud media $\langle L_x \rangle$.

Siendo F = reservorio de presión.

Consideramos la expresión general de la entalpía $H_j = E_j + PV_j$ en una dimensión:

$$H_j = E_j + FL_{xj}$$

Pero $F = -\zeta \Rightarrow H_j = E_j - \zeta L_{xj}$

Luego el valor medio $\langle L_x \rangle$ estará dado por:

$$\langle L_x \rangle = \frac{\sum_j L_{xj} e^{-\beta(E_j - \tau L_{xj})}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \tau L_{xj})}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \tau} \ln \sum_j e^{-\beta(E_j - \tau L_{xj})}$$

$$\langle L_x \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \tau} \ln \Gamma$$

Dado que $\ln \Gamma = \ln(2e^{-\beta\varepsilon} + 2 \cosh(\beta a \tau))^N$

$$\langle L_x \rangle = \frac{N}{\beta} \frac{2\beta a \sinh(\beta a \tau)}{(2e^{-\beta\varepsilon} + 2 \cosh(\beta a \tau))}$$

$$\langle L_x \rangle^* = \frac{Na \sinh(\beta a \tau)}{(e^{-\beta\varepsilon} + \cosh(\beta a \tau))}$$

* Está misma expresión fue encontrada a través de formalismo Canónico (Problema 8 del Capítulo 2).

Capítulo 4

Equilibrio entre Fases y Especies Químicas

Problema 1***“Líquido confinado”***

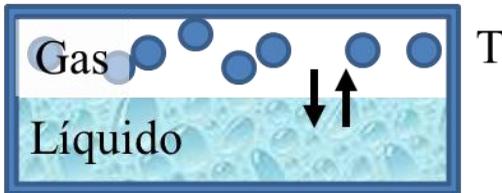
Considere un líquido confinado a un volumen V_1 mediante un tabique que lo separa de un volumen V_2 en el cual se hace vacío. El sistema se mantiene termostatzado a una temperatura $T < T_c$, donde T_c es la temperatura del punto crítico. Describa la evolución del sistema al retirar el tabique.

Resolución

- Estado inicial (P_i, T).



- Estado final: sin tabique. (P_f, T).



Al quitar el tabique el líquido comienza a evaporarse de forma de mantener la temperatura T y lograr el equilibrio en esta transformación de fase de líquido a gas, la presión del sistema disminuye hasta alcanzar la presión de vapor (P_f), que es la presión a la cual el vapor está en equilibrio con su líquido (Figura 4.1.1).

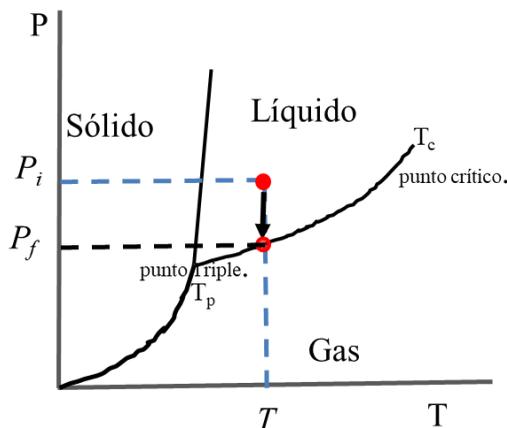


Figura 4.1.1: Diagrama de fase P-T.

Problema 2

“Entropía de evaporación”

Experimentalmente se encuentra que la entropía de evaporación (calor latente de evaporación dividido por la temperatura) en el punto de ebullición a presión de 1atm es aproximadamente la misma para muchos líquidos.

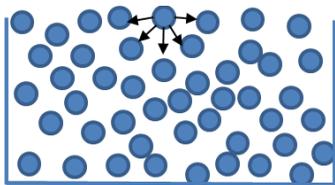
Intente dar una explicación microscópica de este hecho.

Resolución

Vamos a tratar de explicar, microscópicamente, porqué experimentalmente se encuentra que para muchos líquidos la entropía de evaporación en el punto de ebullición a una misma presión es aproximadamente la misma.

$$S_{evap} = \frac{l_{evap}}{T} \simeq cte$$

Imaginemos la superficie de un líquido:

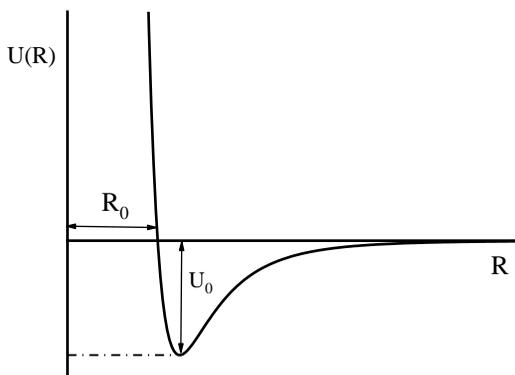


Para evaporar una molécula del líquido, tenemos que proporcionar una energía que sea capaz de arrancar a cada molécula, dado que los líquidos no tienen una

red cristalina, como es el caso de los sólidos, la interacción de una molécula con el resto es aproximadamente la misma para todos los líquidos.

Considerando que estas moléculas sienten un potencial de interacción del tipo Lennard-Jones

$$U(R) = -U_0 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^6 - \left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} \right]$$



Vemos que la energía que se necesita para arrancar a una molécula del líquido debe ser proporcional a U_0

$$l_{evap} \sim U_0$$

y dado que la temperatura necesaria para la evaporación aumenta a medida que aumenta la profundidad $U_0 \Rightarrow T \sim U_0$, por lo tanto

$$\frac{U_0}{T} \approx cte$$

Esto significa que:

$$\boxed{\frac{l_{evap}}{T} \sim \frac{U_0}{T} \approx cte}$$

Debemos aclarar que hemos considerado que la energía potencial que siente la molécula tiene su mayor dependencia en la profundidad U_0 y que la dependencia con R_0 (diámetro de la molécula) y con R es mucho menor y no la tenemos en cuenta en el análisis cualitativo.

Problema 3

“Calores latentes”

Para el amonio sólido existe una fórmula para la presión de vapor (en mm de Hg) la que establece que:

$$\ln p_s = 23.03 - 3754/T$$

donde T está en Kelvin.

Por otra parte, para el amonio líquido, la presión de vapor está dada por:

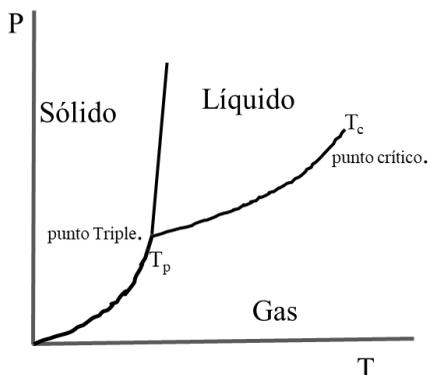
$$\ln p_l = 19.49 - 3063/T$$

- Encuentre la temperatura del punto triple.
- Determine el calor latente de vaporización y de sublimación en el punto triple.
- Encuentre el calor latente de fusión en el punto triple.

Resolución***Parte a***

Temperatura del punto triple.

En el punto triple, las tres fases coexisten en equilibrio, por lo tanto, tienen el mismo valor de presión y de temperatura.



Por lo tanto

$$\ln p_s = \ln p_l$$

$$23.03 - \frac{3754}{T} = 19.49 - \frac{3063}{T}$$

$$\frac{3754}{T} - \frac{3063}{T} = 23.03 - 19.49$$

$$T = \frac{3754 - 3063}{23.03 - 19.49}$$

$$T_c = 195.2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Parte b

Calor latente de vaporización y de sublimación en el unto triple.

Dada la expresión para la presión de vapor derivada de la ecuación de Clausius-Clapeyron dada por:

$$\ln p = -\frac{l}{RT} + \text{cte.};$$

l = calor latente de transformación

Vemos que para el amonio líquido tenemos:

$$\ln p_l = 19.49 - \frac{3036}{T} \rightarrow \text{es de la forma } \ln p = -\frac{l}{RT} + \text{cte}$$

donde cte = 19.49, por lo tanto:

$$\frac{l}{RT} = \frac{3063}{T}$$

$$l_{\text{vaporización}} = 3063 \cdot R$$

(El valor 3063 debe tener unidades de temperatura)

$$= 3063 \cdot \left(8.3143 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right)$$

R es la constante de gases

$$l_{\text{vaporización}} = 25467 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}}$$

De igual forma para el amonio sólido

$$\ln p_s = 23.03 - \frac{3754}{T} = \text{cte} - \frac{l}{RT}$$

Cte. = 23.03

$$\frac{l}{RT} = \frac{3754}{T}$$

$$l = 3754 \cdot \left(8.3143 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right)$$

$$l_{\text{sublimación}} = 31212 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}}$$

Parte c

Calor latente de fusión en el punto triple.

-El proceso de sublimación es una transformación de fase de gas-sólido = sólido-gas.

-El proceso de vaporización es una transformación de fase líquido-gas = gas-líquido.

Y el proceso de fusión es una transformación de sólido-líquido = líquido-sólido.

$$l_{\text{sublimación}} = 31212 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}} (\text{sólido} - \text{gas})$$

$$l_{\text{vaporización}} = 25467 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}} (\text{gas} - \text{líquido})$$

$$l_{\text{fusión}} = l_{\text{sublimación}} - l_{\text{vaporización}} \Rightarrow (\text{sólido} - \text{líquido})$$

$$l_{\text{fusión}} = (31212 - 25467) \frac{\text{Joule}}{\text{mol}}$$

$l_{\text{fusión}} = 5745 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}}$
--

Problema 4

“Variación del Calor latente con T”

El calor molar latente de transformación para ir de la fase 1 a la fase 2 es l para una T y p dadas. Encuentre el calor de transformación para una temperatura ligeramente diferente, es decir dl/dT . Exprese la respuesta en términos de l , del calor específico molar c_p , del coeficiente de expansión α y del volumen molar v de cada fase en la temperatura y presión originales.

Resolución

El calor latente es de la forma: $l = l(T, P)$, tenemos:

$$\frac{dl}{dT} = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} \quad (4.4.1)$$

Dado que el calor latente está dado por: $l = T\Delta S$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P = \Delta S + T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P}\right)_T$$

De La ecuación de Clausius-Clapeyron $\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}$

-luego reemplazando en la ecuación (4.4.1)

$$\frac{dl}{dT} = \Delta S + T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P} \right)_T \frac{l}{T\Delta v} \quad (4.4.2)$$

Dada la relación $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T^* = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Y el coeficiente de expansión $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$\alpha v = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

El calor específico molar viene dado por $c_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$

Podemos escribir la ecuación (4.4.2) en forma extendida

$$\frac{dl}{dT} = T \left(\frac{\partial S_2}{\partial T} \right)_P - T \left(\frac{\partial S_1}{\partial T} \right)_P + \Delta S + \frac{l}{\Delta v} \left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial S_1}{\partial P} \right)_T \right]$$

* Relación de Maxwell.

$$\frac{dl}{dT} = c_{P2} - c_{P1} + \frac{l}{T} + \frac{l}{\Delta v} [-\alpha_2 v_2 + \alpha_1 v_1]$$

$$\frac{dl}{dT} = \Delta c_P + \frac{l}{T} \left[1 - T \left(\frac{\alpha_2 v_2 - \alpha_1 v_1}{v_2 - v_1} \right) \right]$$

Problema 5

“Velocidad de una barra en un bloque de hielo”

Se tiene una barra de acero de sección rectangular (altura a y ancho b) colocada sobre un bloque de hielo. De los costados de la barra penden dos bloques de acero de masa m cada uno. Todo el sistema está a 0°C . Como resultado de la presión ejercida por la barra, el hielo se funde debajo de ella y se vuelve a congelar por encima. Es decir, se libera calor arriba de la barra, se conduce a través del metal y es absorbido por el hielo debajo de la barra.

Encuentre una expresión aproximada para la velocidad con que la barra se mueve a través del hielo. La respuesta tiene que estar en función del calor latente de fusión l por gramo de hielo, las densidades ρ_i y ρ_w del hielo y del agua respectivamente, la conductividad térmica κ del acero, la temperatura T del hielo, la aceleración de la gravedad g , la masa m y las dimensiones a , b y c , siendo c el ancho del bloque de hielo (problema 8.8 del (Reif 2009)).

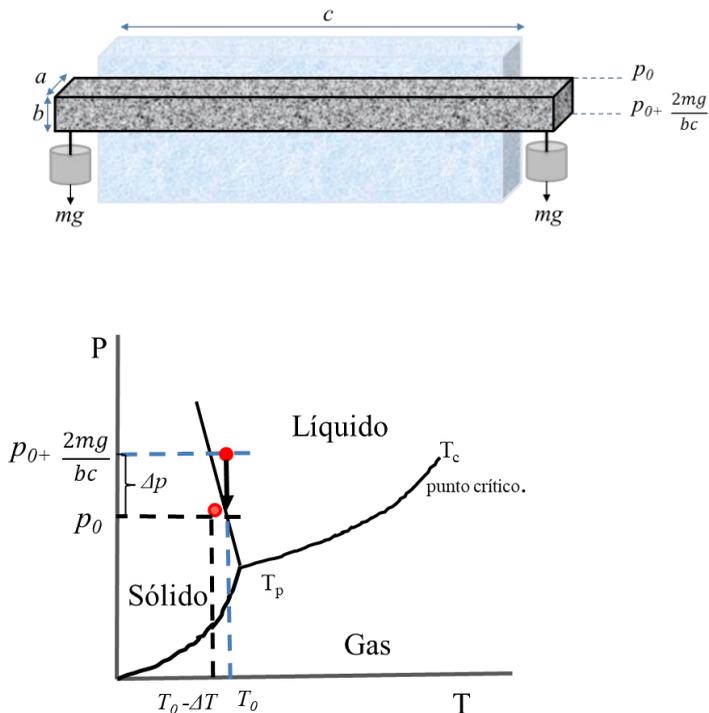
Resolución

Figura 4.5.1: Diagrama de fase P-T.

- $\Delta p = \frac{2mg}{bc}$
- La velocidad con la que la barra se mueve a través del hielo está dada por: $v = \frac{\Delta h}{\Delta t}$; donde Δh es la distancia que recorre la barra en un tiempo Δt .

- El flujo de calor generado en un tiempo Δt está dado por:

$$\frac{\Delta Q}{A\Delta t} = \frac{l_{\text{fusión}}}{A\Delta t};$$

$A = \text{Área derretida} = bc$

$l_{\text{fusión}} = \text{calor latente de transformación.}$

$$\frac{l}{A\Delta t} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta h} \quad (4.5.1)$$

Donde:

- $\kappa = \text{conductividad térmica.}$
- Flujo de calor en la dirección $z \rightarrow -\kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial z};$
- $\frac{\partial T}{\partial z} = \text{gradiente de temperatura.}$

Trabajamos con la ecuación (4.5.1):

$$\frac{l}{A\Delta t} = -\kappa \frac{\Delta T \Delta P}{\Delta h \Delta P} \quad (4.5.2)$$

A pesar de que el sistema completo se encuentra a $T = \text{cte.}$ y a $p = \text{cte.}$ Vemos en el diagrama P-T (Figura 4.5.1), que localmente existe una variación ΔT y ΔP , por lo que es adecuado utilizar la ecuación de Clausius- Clapeyron.

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{l}{T\Delta V}$$

Luego, reemplazamos en la ecuación (4.5.2):

$$\frac{l\Delta h}{A\Delta t} = -\kappa\Delta P \frac{T\Delta V}{l}$$

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = v = -\kappa \frac{\Delta PA}{l^2} \Delta VT$$

$$v = -\kappa \frac{2mgT}{bc} bc(V_a - V_h)$$

Donde hemos reemplazado: $\Delta p = \frac{2mg}{bc}$

$$A = bc$$

$$\Delta V = V_a - V_h$$

Y dado que $V = \frac{\text{masa de agua}}{\rho}$; $\rho = \text{densidad}$

$$v = -\kappa \frac{2mgT}{l^2} \left(\frac{m_a}{\rho_a} - \frac{m_h}{\rho_h} \right);$$

considerando que m_h (masa de hielo) = m_a (masa de agua), sacamos factor común.

$$v = -\kappa \frac{2mgT}{l^2} m_h \left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_h} \right)$$

Podemos poner $m_h = V\rho_h = abc\rho_h$, ($\rho_h = \text{densidad del hielo}$)

$$v = -\frac{2\kappa m g T}{l^2} abc \rho_h \left(\frac{1}{\rho_h} - \frac{1}{\rho_a} \right)$$

Problema 6

“Constante de Equilibrio”

La constante de equilibrio de una reacción puede definirse de otras maneras alternativas a la ecuación (4.6.1) o (4.6.2)

$$\prod_{i=0}^n (N_i)^{v_i} = K(T, V) \quad (4.6.1) \text{ o}$$

$$\prod_{i=0}^n \left(\frac{N_i}{V} \right)^{v_i} = K_c(T) \quad (4.6.2)$$

Definiendo $K_p(T) = \prod_i p_i^{v_i}$, donde p_i es la presión parcial de la especie i en una mezcla ideal, encontrar la relación entre $K_p(T)$ y $K(T, V)$.

Resolución

Consideramos la presión de una mezcla ideal dada por:

$$p_i = \frac{N_i k_B T}{V}$$

Podemos reemplazar en la ecuación (4.6.1)

$$\prod_{i=0}^n \left(\frac{p_i V}{k_B T} \right)^{v_i} = K(T, V)$$

$$\underbrace{\prod_{i=0}^n p_i^{v_i}}_{K_p(T)} \prod_{i=0}^n \left(\frac{k_B T}{V} \right)^{-v_i} = K(T, V)$$

$$K_p(T) \left(\frac{k_B T}{V} \right)^{-\sum_i v_i} = K(T, V)$$

Finalmente podemos escribir la relación entre $K_p(T)$ y $K(T, V)$.

$$K_p(T) = \left(\frac{k_B T}{V} \right)^{\sum_i v_i} K(T, V) \quad (4.6.3)$$

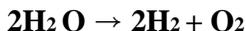
Adicionalmente podemos escribir la relación entre $K_p(T)$ y $K_c(T)$.

$$K_p(T)^* = (k_B T)^{\sum_i v_i} K_c(T) \quad (4.6.4)$$

* Revisar (McQuarrie 1976)

Problema 7***“Disociación de Agua”***

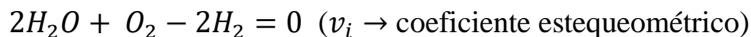
Se introducen ν moles de H_2O en forma gaseosa en un recipiente de volumen V . El gas puede disociarse de acuerdo a la reacción:



Si ξ denota el grado de disociación a una T y p dadas, escriba una ecuación que vincule ξ con p y $K_p(T)$.

Resolución

- Buscamos la constante de equilibrio como función de p y ξ .
→ Podemos escribir la reacción de la forma $\sum_i \nu_i A_i = 0$



Analizamos el avance de la reacción:

a un tiempo $t=0$

a un tiempo t posterior

bajas temperaturas

temperatura T

(no hay disociación)

(hay disociación)

$$X_{H_2O} = 2\nu_0$$

→

$$X_{H_2O} = 2\nu_0(1 - \xi)$$

$$X_{H_2} = 0$$

→

$$X_{H_2} = 2\nu_0\xi$$

$$X_{O_2} = 0 \quad \rightarrow \quad X_{O_2} = \nu_0 \xi$$

Donde $X_i = n^\circ$ de moles de las sustancias componentes.

Dado que la constante de equilibrio está dada por:

$$K(T, V) = \prod_i [N_i]^{\nu_i} \quad \Rightarrow \quad [N_i] = n^\circ \text{ de moles}$$

$$K(T, V) = \frac{[X_{H_2}]^2 [X_{O_2}]}{[X_{H_2O}]^2} = \frac{(2\nu_0 \xi)^2 (\nu_0 \xi)}{(2\nu_0)^2 (1 - \xi)^2} = \frac{\xi^3}{(1 - \xi)^2} \nu_0$$

$$\begin{aligned} \text{El } n^\circ \text{ de moles totales es } &= 2\nu_0 \xi + \nu_0 \xi + 2\nu_0(1 - \xi) = \\ &= 3\nu_0 \xi + 2\nu_0 - 2\nu_0 \xi = \nu_0 \xi + 2\nu_0 \\ N &= \nu_0(2 + \xi) \end{aligned}$$

Dado la ecuación de gases ideales:

$$p = \frac{Nk_B T}{V} = \nu_0(2 + \xi) \frac{k_B T}{V}$$

$$\nu_0 = \frac{pV}{(2 + \xi)k_B T}$$

Considerando la relación: $K_p(T)^* = \left(\frac{k_B T}{V}\right)^{\sum_i \nu_i} K(T, V)$

$$K_p(T) = \left(\frac{k_B T}{V}\right)^{2+1-2} \frac{\xi^3}{(1-\xi)^2} \nu_0$$

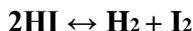
$$K_p(T) = \frac{k_B T}{V} \frac{\xi^3}{(1-\xi)^2} \frac{pV}{(2+\xi)k_B T}$$

$$K_p(T) = p\xi^3(1-\xi)^{-2}(2+\xi)^{-1}$$

Problema 8

“Disociación de HI”

En un recipiente de reacción con un volumen de 0.1m^3 a una temperatura $T = 700\text{K}$ se encuentra 4×10^{-4} moles de H_2 , 2×10^{-4} moles de I_2 y 2.09×10^{-3} moles de HI , en equilibrio respecto de la reacción

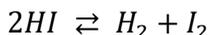


* Relación encontrada en el problema 6 del Capítulo 4.

Si se agregan otros 10^{-3} moles de HI en el recipiente, el que es mantenido a la misma temperatura, ¿cuál será la cantidad de cada una de las especies cuando se restablezca el equilibrio?

Resolución

- La reacción es



$$H_2 + I_2 - 2HI = 0$$

- Se agregan 10^{-3} moles de HI en el recipiente a la misma temperatura

$$- \text{1}^{\text{era}} \text{ situación (equilibrio)} \left\{ \begin{array}{l} n_{H_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ moles} \\ n_{I_2} = 2 \times 10^{-4} \text{ moles} \\ n_{HI} = 2.09 \times 10^{-3} \text{ moles} \end{array} \right.$$

Siendo n_i números de moles por unidad de volumen.

Podemos calcular la constante de equilibrio.

$$K_c(T) = \frac{n_{H_2} n_{I_2}}{n_{HI}^2} = \frac{(4 \times 10^{-4} \text{ moles})(2 \times 10^{-4} \text{ moles})}{(2.09 \times 10^{-3} \text{ moles})^2}$$

$$K_c(T) \cong 0.018$$

- 2^{da} Situación: se agregan 10^{-3} moles de HI a la misma T.

$$\text{Estado inicial (no equilibrio)} \left\{ \begin{array}{l} n_{H_2} = 4 \times 10^{-4} \text{ moles} \\ n_{I_2} = 2 \times 10^{-4} \text{ moles} \\ n_{HI} = 3.09 \times 10^{-3} \text{ moles} \end{array} \right.$$

$$\text{Estado final (equilibrio)} \left\{ \begin{array}{l} n'_{H_2} = n_{H_2} + x \\ n'_{I_2} = n_{I_2} + x \\ n'_{HI} = n_{HI} - 2x \end{array} \right.$$

Como la temperatura es constante la constante de equilibrio debe ser la misma que para la primera situación.

$$K_c(T) = \frac{(n_{H_2} + x)(n_{I_2} + x)}{(n_{HI} - 2x)^2} \cong 0.018$$

$$n_{H_2}n_{I_2} + x(n_{H_2} + n_{I_2}) + x^2 = K_c(T)(n_{HI}^2 - 4xn_{HI} + 4x^2)$$

$$x^2(1 - 4K_c) + x(n_{H_2} + n_{I_2} + 4n_{HI}K_c) + n_{HI}n_{I_2} - n_{HI}^2K_c = 0$$

Esta es una ecuación de 2^{do} grado en x , donde:

$$b = (n_{H_2} + n_{I_2} + 4n_{HI}K_c) = 8.2248 \times 10^{-4}$$

$$c = -9.1866 \times 10^{-8}$$

$$a = 0.928$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x = \frac{-8.2248 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(8.2248 \times 10^{-4})^2 - 4(-9.1866 \times 10^{-8})(0.928)}}{1,856}$$

$$x = \frac{-8.2248 \times 10^{-4} \pm 1.0087 \times 10^{-3}}{1.856}$$

Solo nos interesa el valor de x positivo, por lo que tenemos:

$$x = 1.0033 \times 10^{-4}$$

Luego las cantidades en el equilibrio serán:

$$n'_{H_2} = (4 \times 10^{-4} + 1.0033 \times 10^{-4}) \text{ moles}$$

$$n'_{H_2} = 5.0033 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$n'_{I_2} = (2 \times 10^{-4} + 1.0033 \times 10^{-4}) \text{ moles}$$

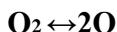
$$n'_{I_2} = 3.0033 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$n'_{HI} = (3.09 \times 10^{-3} - 2.0066 \times 10^{-4}) \text{ moles}$$

$$n'_{HI} = 2.8893 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Problema 9***“Disociación de O₂”***

Calcule $K_p(T)$ para la reacción de disociación del oxígeno:



¿Qué temperatura hace falta para que se disocie una fracción apreciable de O₂ (digamos el 1%)?

Resolución

- Constantes de equilibrio:

$$K_p(T)^* = (k_B T)^{\sum_i \nu_i} K_c(T)$$

$$K(T, V)^\dagger = \frac{z_{\text{O}}^2}{z_{\text{O}_2}}$$

z_i función de partición de una especie i .

Por conveniencia trabajaremos con $K_c(T)^\ddagger = \frac{(z_{\text{O}}/V)^2}{z_{\text{O}_2}/V} = \frac{z_{\text{O}}^2}{z_{\text{O}_2}V}$

* Ver problema 6 del Capítulo 4.

† Revisar (Zgrablich 2009).

‡ Ver (McQuarrie 1976).

Considerando de cada especie los grados traslacionales e internos, y siendo una mezcla ideal podemos escribir:

$$K(T, V) = \frac{Z_{O(tras)}^2 Z_{O(int)}^2}{Z_{O_2(tras)} Z_{O_2(int)}}$$

$$Z_{O(tras)} = \left(\frac{2\pi m_O k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$Z_{O_2(tras)} = \left(\frac{2\pi m_{O_2} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$K(T, V)^* = \frac{Z_{O(int)}^2 V}{\Delta_\mu^3 Z_{O_2(int)}}$$

Donde llamamos $\Delta_\mu = \left(\frac{h^2}{2\pi\mu k_B T} \right)^{1/2}$; $\mu = \frac{m_O^2}{m_{O_2}}$

Por lo tanto, $K_c(T)$ será:

$$K_c(T) = \frac{Z_{O(int)}^2}{\Delta_\mu^3 Z_{O_2(int)}} \quad (4.8.1)$$

$$Z_{O(int)} = g_0^O + g_1^O e^{-\beta\varepsilon_1^O} \approx g_0^O \text{ (atómico)}$$

* Ver (Zgrablich 2009).

$$Z_{O_2(int)} = Z_{O_2(vib)}Z_{O_2(rot)}Z_{O_2(elec)} \quad (\text{molecular})$$

Donde:

$$Z_{O_2(vib)} = (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1}$$

$$Z_{O_2(rot)} = \frac{k_B T}{\frac{1}{2} \hbar^2} \quad (\text{homonuclear})$$

$$Z_{O_2(elec)} = g_0^{O_2} e^{\beta D_e} + g_1^{O_2} e^{-\beta \varepsilon_1^{O_2}} + \dots$$

$$\text{Llamamos } \theta_v = \frac{\hbar\omega}{k_B}; \quad \theta_r = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{I^2 k_B}$$

$$Z_{O_2(vib)} = \left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right)^{-1}$$

$$Z_{O_2(rot)} = \frac{T}{2 \theta_r}$$

$$Z_{O_2(elec)} \cong g_0^{O_2} e^{\beta D_0} \quad (\text{es una buena aproximación})$$

Reemplazando en (4.8.1) obtenemos:

$$K_c(T) = \frac{(g_0^{O})^2}{\Delta \mu^3 g_0^{O_2}} \frac{2 \theta_r}{T} \left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right) e^{-\beta D_0} \quad (4.8.2)$$

Y finalmente

$$K_p(T)^* = \frac{k_B(g_0^O)^2}{\Delta\mu^3 g_0^O2} 2 \theta_r \left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right) e^{-\beta D_0} \quad (4.8.3)$$

Por otro lado, analizamos el avance de la reacción:



Estado inicial $\begin{cases} n_{O_2} = 1\nu_0 \\ n_O = 0 \end{cases} \Rightarrow O_2 \text{ no se ha disociado}$

n_{O_2} número de moles por unidad de volumen.

ν_0 es el número de moles iniciales, lo consideraremos igual a 1 sin perder generalidad.

Queremos saber qué temperatura hace falta para que O_2 se disocie por lo menos 1%. Por lo tanto, consideraremos el estado final, aquel en el cual se ha disociado un 1%:

Estado final $\begin{cases} n_{O_2} = (1 - \xi) \\ n_O = 2\xi \end{cases} \text{ donde } \xi = 0.01 \text{ (1\%)}$

Dado que $K_c(T) = \frac{n_O^2}{n_{O_2}}$, reemplazamos:

* Las constantes $\theta_v, \theta_r, y D_0$ se pueden obtener de tablas (Zgrablich 2009).

$$K_c(T) = \frac{4\xi^2}{(1-\xi)} = \frac{4(0.01)^2}{(1-0.01)}$$

$$K_c(T) = 4.04 \times 10^{-4} \quad (4.8.4)$$

Luego igualamos las ecuaciones (4.8.2) y (4.8.4)

$$K_c(T) = \frac{1}{\Delta_\mu^3} \frac{(g_0^O)^2}{g_0^{O_2}} \frac{2\theta_r}{T} \left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right) e^{-\beta D_0} = 4.04 \times 10^{-4}$$

Resolveremos esta ecuación gráficamente.

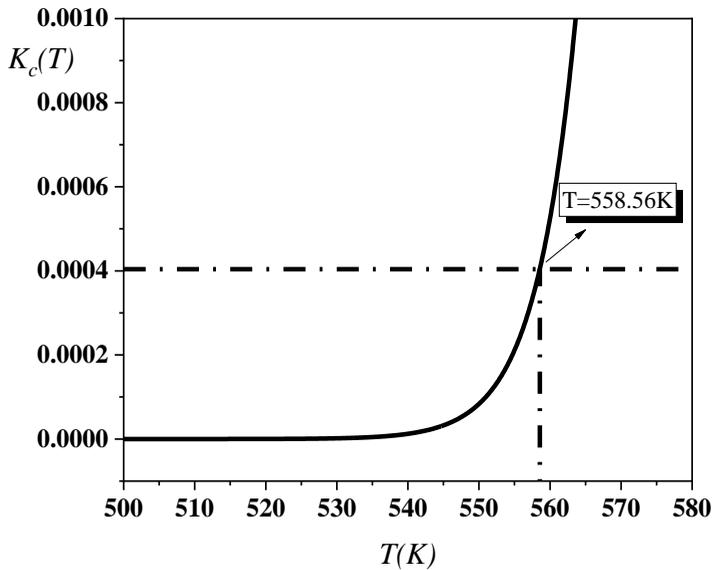


Figura 4.9.1: Constante de reacción como función de la temperatura.

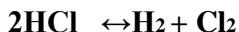
De la Figura 4.9.1, podemos obtener la temperatura aproximada de disociación para O_2 .

$$T^* \approx 558.56K$$

* El valor encontrado está en el rango reportado en la literatura (Golodets 1983).

Problema 10***“Disociación de HCl”***

Repetir lo mismo del problema 9 para la reacción de disociación de HCl:

**Resolución**

- La constante de equilibrio está dada por:

$$K(T, V)^* = \frac{z_{\text{H}_2} z_{\text{Cl}_2}}{z_{\text{HCl}}^2}$$

$$K(T, V) = \frac{\left(\frac{z_{\text{H}_2(\text{int})}}{\Delta\mu^3} V\right) \left(\frac{z_{\text{Cl}_2(\text{int})}}{\Delta\mu^3} V\right)}{\frac{(z_{\text{HCl}(\text{int})} V)^2}{\Delta\mu^6}} = \frac{z_{\text{H}_2(\text{int})} z_{\text{Cl}_2(\text{int})}}{z_{\text{HCl}(\text{int})}^2}$$

$$K(T, V)^\dagger = K_c(T)$$

* Ver (Zgrablich 2009).

† Revisar (McQuarrie 1976).

$$Z_{H_2(int)} = Z_{H_2(vib)}Z_{H_2(rot)}Z_{H_2(elect)}$$

$$Z_{Cl_2(int)} = Z_{Cl_2(vib)}Z_{Cl_2(rot)}Z_{Cl_2(elect)}$$

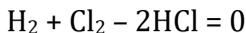
$$Z_{HCl(int)}^2 = Z_{HCl(vib)}^2Z_{HCl(rot)}^2Z_{HCl(elect)}^2$$

Luego:

$$K_c(T) = \frac{g_0^{H_2} g_0^{Cl_2}}{(g_0^{HCl})^2} \frac{(\theta_{rHCl})^2}{4\theta_{rH_2} \theta_{rCl_2}} \frac{\left(1 - e^{-\frac{\theta_{vHCl}}{T}}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{\theta_{vH_2}}{T}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\theta_{vCl_2}}{T}}\right)} e^{\beta(D_0^{H_2} + D_0^{Cl_2} - 2D_0^{HCl})}$$

Donde $\begin{Bmatrix} \theta_{v_i} \\ \theta_{r_i} \\ D_{0_i} \end{Bmatrix}$ son constantes conocidas*

Por otro lado, queremos conocer T para un grado de disociación del 1%



(Consideramos 1 mol de HCl inicial)

* Las contantes se pueden obtener de tablas (Zgrablich 2009).

Estado inicial	Estado final
$n_{HCl} = 2(1)$	$n_{HCl} = 2(1 - \xi)$
$n_{H_2} = 0$	$n_{H_2} = \xi$
$n_{Cl_2} = 0$	$n_{Cl_2} = \xi$

Por lo tanto:

$$K_c(T) = \frac{\xi^2}{4(1 - \xi)^2} = \frac{(0.01)^2}{4(1 - 0.01)^2} = 2.55 \times 10^{-5}$$

Igualamos las constantes de equilibrio:

$$K_c(T) = \frac{g_0^{H_2} g_0^{Cl_2}}{(g_0^{HCl})^2} \frac{(\theta_{rHCl})^2}{4 \theta_{rH_2} \theta_{rCl_2}} \frac{\left(1 - e^{-\frac{\theta_{vHCl}}{T}}\right)^2}{\left(1 - e^{-\frac{\theta_{vH_2}}{T}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\theta_{vCl_2}}{T}}\right)} e^{\beta(D_0^{H_2} + D_0^{Cl_2} - 2D_0^{HCl})} = 2.55 \times 10^{-5}$$

Al igual que en el problema 9, resolveremos la ecuación gráficamente.

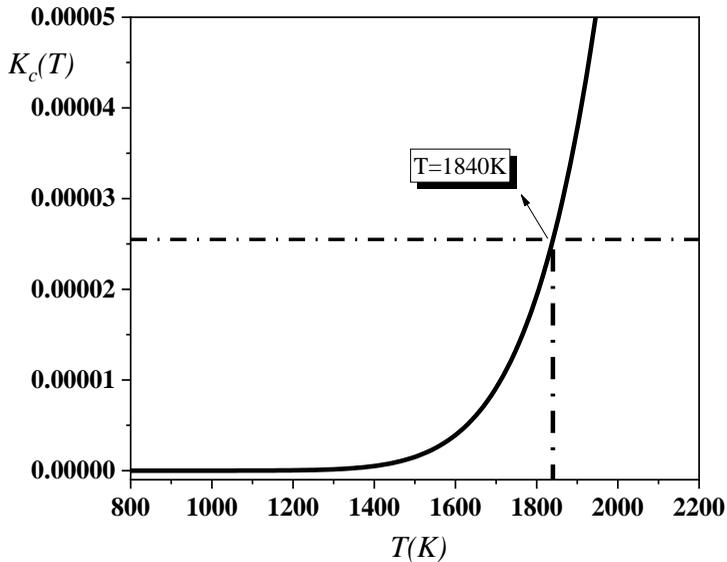


Figura 4.10.1: Constante de reacción como función de la temperatura.

De la Figura 4.10.1, podemos obtener la temperatura aproximada de disociación para HCl.

$$T^* \approx 1840\text{K}$$

* El valor encontrado está en el rango reportado en la literatura (Giedt and Jacobs 1983).

Capítulo 5

Sistemas de Partículas Cuánticas

Problema 1***“Gran Potencial termodinámico”***

Obtener las siguientes expresiones:

$$\psi = -\frac{2}{3} \frac{g_0 V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon_1 - \mu)} \pm 1} d\varepsilon \quad (5.1.1)$$

y

$$\psi = -\frac{2}{3} U \quad (5.1.2)$$

Resolución

A partir de la expresión para la función de partición gran canónica generalizada para ambas estadísticas:

$$\Xi^* = \prod_i [1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]^{g_0} \quad ; g_0 = -1, 1$$

Luego el gran potencial termodinámico estará dado por:

$$\psi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi$$

* Expresión obtenida de (Zgrablich 2009).

$$\text{Resulta } \Rightarrow -\beta\psi = g_0 \sum_i \ln[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]$$

Si consideramos el límite en el continuo de niveles de energías debemos pasar de una sumatoria a una integral, por lo que requerimos de la densidad de estados $D(\varepsilon) \Rightarrow \int D(\varepsilon) d\varepsilon$

Entonces tenemos:

$$-\beta\psi = g_0 \int_0^\infty D(\varepsilon) \ln[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] d\varepsilon$$

$$\text{Donde } D(\varepsilon)^* = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

$$-\beta\psi = g_0 \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] d\varepsilon}_I \quad (5.1.3)$$

Si integramos la integral I por partes tenemos:

Llamando

$$du = \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \rightarrow u = \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2}$$

$$v = \ln[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}] \rightarrow dv = \frac{-\beta e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}} d\varepsilon = \frac{-\beta}{e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \pm 1} d\varepsilon$$

* Puede ser obtenida a partir de la ecuación encontrada en el Capítulo 2, ecuación (2.9.2).

Entonces:

$$I = \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \ln[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] d\varepsilon = \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln[1 \pm e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{2}{3} \left(\frac{\beta \varepsilon^{3/2}}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \right) d\varepsilon$$

$$I = \underbrace{\frac{2}{3} (\infty)^{3/2} \ln \left[1 \pm \frac{1}{e^{\infty}} \right]}_{\approx 0} - \underbrace{\frac{2}{3} (0)^{3/2} \ln(1 \pm e^{\beta\mu})}_{\approx 0} + \frac{2}{3} \beta \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon$$

Luego reemplazando en (5.1.3):

$$\psi = -\frac{1}{\beta} \frac{g_0 V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2}{3} \beta \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon$$

$$\psi = -\frac{2}{3} \frac{g_0 V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon \quad (5.1.4)$$

Para obtener expresión (5.1.2), consideramos que la energía total está dada por:

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon dn ; \quad \text{donde} \quad dn = \frac{D(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1}$$

$$\text{y} \quad D(\varepsilon) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

Luego:

$$U = \int_0^{\infty} \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon$$

$$U = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon \quad (5.1.5)$$

Comparando las ecuaciones (5.1.4) y (5.1.5)

$$\frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} d\varepsilon = -\frac{3}{2} \psi$$

Por lo tanto, obtenemos:

$$\boxed{\psi = -\frac{2}{3} U}$$

Problema 2

“Función de Fermi”

Mostrar que:

$$\left(\frac{df}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\mu} = -\frac{\beta}{4}$$

donde $f(\varepsilon, T)$ es la función de Fermi. Usando este resultado, mostrar que cae a 0.25 para $\varepsilon \approx \mu + k_B T$ y que f sube a 0.75 para $\varepsilon \approx \mu - k_B T$. Esto significa que el mayor cambio en f ocurre en un intervalo $\approx 2 k_B T$.

Resolución

Dado la función de Fermi:

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}$$

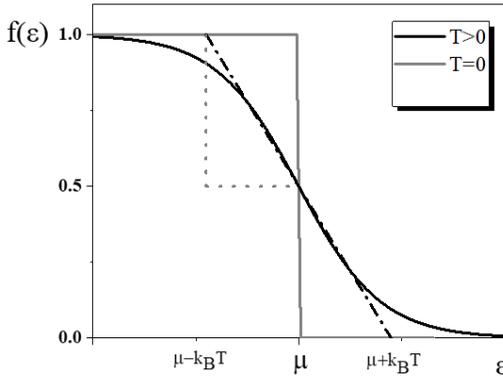
Tomando derivada respecto a ε tenemos:

$$\frac{df(\varepsilon, T)}{d\varepsilon} = \frac{-\beta e^{\beta(\varepsilon - \mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1)^2} \quad (5.2.1)$$

Evaluando (5.2.1) en $\varepsilon = \mu$ obtenemos:

$$\boxed{\left(\frac{df}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\mu} = \frac{-\beta}{(2)^2} = \frac{-\beta}{4}}$$

Este resultado nos dice que la pendiente de la recta tangente a la curva de $f(\varepsilon)$ versus ε , en $\varepsilon = \mu$, es $\frac{-\beta}{4}$ para $T > 0$. (Figura 5.2.1)



Sabemos que $\tan \theta = \frac{-\beta}{4}$

y que $\tan(\pi - \theta) = -\tan \theta$

Luego $\tan(\pi - \theta) = \frac{Co}{Ca} = \frac{\beta}{4}$

Co: cateto opuesto

Ca: cateto adyacente

Entonces:

$$Co = f(\varepsilon) - 0.5 \text{ para } (\varepsilon = \mu - k_B T) \text{ o}$$

$$Co = 0.5 - f(\varepsilon) \text{ para } (\varepsilon = \mu + k_B T)$$

$$Ca = \varepsilon - \mu \text{ para } (\varepsilon = \mu + k_B T) \text{ o}$$

$$Ca = \mu - \varepsilon \text{ para } (\varepsilon = \mu - k_B T)$$

Además $Co = Ca \tan(\pi - \theta) = Ca \frac{\beta}{4}$

Para $\varepsilon = \mu + k_B T$

$$Ca = \mu + k_B T - \mu = k_B T$$

$$Co = k_B T \frac{\beta}{4}$$

$$0.5 - f(\varepsilon) = \frac{1}{4} = 0.25$$

$$-f(\varepsilon) = 0.25 - 0.5 = -0.25$$

$$\boxed{f(\varepsilon) = 0.25}$$

$(f(\varepsilon)$ decae a 0.25 para $\varepsilon \approx \mu + k_B T$)

Para $\varepsilon = \mu - k_B T$

$$C_a = \mu - \mu + k_B T = k_B T$$

$$C_o = k_B T \frac{\beta}{4} = \frac{1}{4}$$

$$f(\varepsilon) - 0.5 = \frac{1}{4} = 0.25$$

$$f(\varepsilon) = 0.25 + 0.5 = 0.75$$

$$\boxed{f(\varepsilon) = 0.75}$$

$(f(\varepsilon)$ sube a 0.75 para $\varepsilon \approx \mu - k_B T$)

Problema 3:***“Número de electrones promocionados”***

Utilizando el resultado del problema 2 del Capítulo 5 obtener una estimación del número de electrones en un metal promocionados desde energías justo por debajo de ε_F o energías justo por encima de ε_F al pasar de $T=0$ a T , obtener una estimación del incremento de energía y, por consiguiente, una estimación de la capacidad calorífica. Compara el resultado obtenido semicuantitativamente con el resultado riguroso dado por la ecuación:

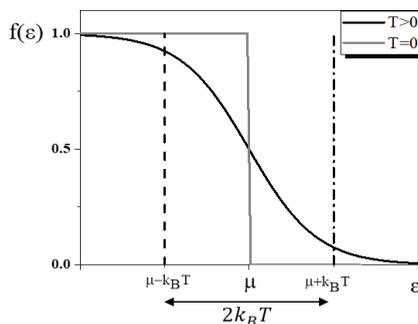
$$C^* = \frac{3}{2} N k_B \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) + O(T^3)$$

Resolución

Vimos en el problema anterior que el mayor cambio de la función $f(\varepsilon)$ ocurre en un intervalo $\Delta\varepsilon \approx 2 k_B T$.

Se quiere estimar el n° de electrones que modifican su estado al aumentar la temperatura de $T=0$ a T .

* Esta ecuación puede ser encontrada en libros de texto.



Nº de electrones que cambian su estado:

$$\Delta n = D(\varepsilon_F) \cdot \Delta \varepsilon$$

$$\Delta n = D(\varepsilon_F) \cdot 2k_B T$$

Donde $D(\varepsilon_F) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2}$.

$$N^\circ \text{ de electrones que cambian su estado} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2} \cdot 2k_B T$$

Estimación de la variación de energía.

Si bien los electrones en un metal siguen la estadística de Fermi-Dirac, en un pequeño intervalo de energía del orden de $k_B T$, $f(\varepsilon)$ se comporta como una distribución de Maxwell-Boltzmann y por lo tanto la energía media de cada electrón (por el teorema de equipartición de la energía) contribuye con $\frac{3}{2} k_B T$ y teniendo en cuenta las dos orientaciones del espín*, podemos obtener el cambio de energía como:

* Puede ampliar el estudio de este tema en (Reif 2009, pág.391).

$$\Delta U \approx (N^\circ \text{ de electrones que cambian su estado}) \cdot 3k_B T$$

$$\Delta U = 6D(\varepsilon_F)(k_B T)^2$$

Dado que $N^* = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}$ (n° medio de electrones que ocupan todos los estados con $\varepsilon < \varepsilon_F$)

$$\frac{D(\varepsilon_F)}{N} = \frac{\frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2}}{\frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}} = \frac{3}{4} \frac{1}{\varepsilon_F}$$

$$D(\varepsilon_F) = \frac{3}{4} \frac{N}{\varepsilon_F}$$

Luego,

$$\Delta U = \frac{9}{2} \frac{N}{\varepsilon_F} (k_B T)^2$$

Finalmente calculamos la capacidad calorífica:

$$C = \frac{\Delta U}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{T} = \frac{9}{2} \frac{N}{\varepsilon_F} k_B^2 T$$

* Revisar (Zgrablich 2009, pág. 138).

El resultado exacto es $C_e \cong \frac{3}{2} N k_B \left(\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) = \frac{3}{2} N k_B \left(3.29 \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)$

$$C = \frac{3}{2} N k_B \left(3 \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)$$

Comparando ambos resultados encontramos un valor muy cercano al calculado exactamente.

Problema 4

“Presión de un gas de electrones”

Estimar la presión de un gas ideal de electrones a $T \rightarrow 0$.

Resolución

Dado que la presión está dada por $P^* = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ y la energía para un gas ideal de electrones está dado por:

* Ecuación encontrada en los libros de texto (Callen 1985; Zgrablich 2009).

$$U^* = \frac{3}{5} N \varepsilon_f \left[1 + \frac{5}{2} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]$$

$$U(T \rightarrow 0) = \frac{3}{5} N \varepsilon_F$$

Entonces

$$P(T \rightarrow 0) = \frac{2}{3} \frac{3}{5} N \varepsilon_F \frac{1}{V}$$

$$\boxed{P = \frac{2}{5} N \frac{\varepsilon_F}{V}}$$

Problema 5:

“Número de Fotones”

Hallar el número de fotones por metro cúbico que tienen una frecuencia entre ν_{\max} y $1.05\nu_{\max}$ en un campo de radiación de cuerpo negro a 300 K.

* Ecuación encontrada en los libros de texto (Callen 1985; Zgrablich 2009).

Resolución

Dado que ν_{\max} es la frecuencia máxima de la densidad de energía, tenemos que la densidad de energía está dada por:

$$\frac{E(\nu)}{V} = \varepsilon(\nu)^* = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad (5.5.1)$$

La cual nos da el valor de la altura del rectángulo sombreado en la Figura (5.5.1), si es evaluada en ν_{\max} .

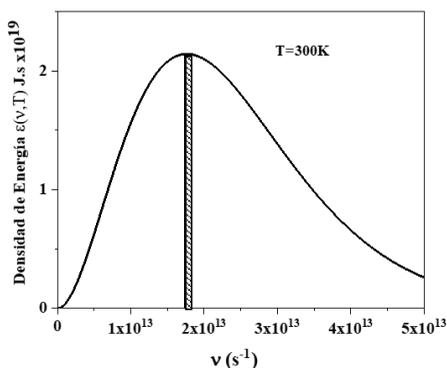


Figura 5.5.1: Densidad de Energía en función de la frecuencia.

* Ecuación encontrada en libros de texto (Mayer, Joseph and Mayer 1940).

Por la ley del desplazamiento de Wien podemos calcular el valor de $\nu_{\max} \Rightarrow \frac{h\nu_{\max}}{k_B T} = \text{cte} \approx 3$

Luego

$$\nu_{\max} = 3 \frac{k_B T}{h} = 3 \frac{1.38056 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 300 K}{6.6256 \times 10^{-34} J \cdot s}$$

$$\boxed{\nu_{\max} = 1.8753 \times 10^{13} s^{-1}}$$

Teniendo en cuenta que la energía de los fotones está relacionada con la frecuencia por $E = h\nu$, entonces la energía correspondiente a dn fotones en el intervalo de frecuencias $d\nu$ es $(h\nu) dn$ y la energía por unidad de volumen será: $(h\nu) \frac{dn}{V}$, por lo tanto, la densidad de energía estará dada por:

$$\varepsilon(\nu) = \frac{h\nu}{V} \frac{dn}{d\nu} \approx \frac{h\nu}{V} \frac{\Delta n}{\Delta \nu} \Rightarrow \frac{\Delta n}{V} = \frac{1}{h\nu} \varepsilon(\nu) \Delta \nu.$$

Ahora evaluamos la expresión (5.5.1) de $\varepsilon(\nu)$ en ν_{\max}

$$\varepsilon(\nu_{\max}) = \frac{8\pi h \nu_{\max}^3}{c^3} \frac{1}{e^{\beta h \nu_{\max}} - 1} = 2.13 \times 10^{-19} J s / m^3$$

Luego el n° de fotones en el intervalo ν_{\max} y $1.05\nu_{\max}$ estará dado por:

$$\frac{\Delta n}{V} = \frac{1}{h\nu_{\max}} \varepsilon(\nu_{\max}) \Delta \nu;$$

$$\Delta \nu = 1.05\nu_{\max} - \nu_{\max} = 0.05\nu_{\max}$$

$$\Delta \nu = 9.3765 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$\boxed{\frac{\Delta n}{V} = 1.608 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}}$$

Esto es lo mismo que si calculáramos el área del rectángulo sombreado en la Figura (5.5.1) donde la altura $h = \varepsilon(\nu_{\max})$ y la base $b = \Delta \nu$ por unidad de energía $h\nu$.

Problema 6

“Gas de Fotones”

Demostrar que la función de partición de un gas de fotones es:

$$\ln \Xi = \frac{8\pi^5 V}{45} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3$$

Luego mostrar que la energía total de dicho gas se puede escribir como:

$$U = \frac{8\pi^5 V}{15} \frac{(k_B T)^4}{(hc)^3}$$

La entropía está dada por:

$$\mathbf{S} = (4/3) (\mathbf{U}/T)$$

Y la presión de radiación por:

$$\mathbf{P} = (1/3) (\mathbf{U}/V)$$

Resolución

Dado que la función de partición de un gas de Bose-Einstein está dado por

$$\Xi = \prod_i [1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}]^{-g_0}$$

$$\ln \Xi = - \sum_i g_0 \ln(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)})$$

Para el gas de fotones trabajamos en el continuo con $\mu = 0$:

$$\ln \Xi = - \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) D(\nu) d\nu$$

Siendo $D(\nu) = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3}$ y $\varepsilon = h\nu$

$$\ln \Xi = - \frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\beta h\nu}) \nu^2 d\nu$$

Llamando $\frac{h\nu}{k_B T} = x \Rightarrow \nu = \left(\frac{k_B T}{h}\right) x$

$$\left(\frac{h}{k_B T}\right) d\nu = dx \Rightarrow d\nu = \left(\frac{k_B T}{h}\right) dx$$

Realizamos el cambio de variables

$$\ln \Xi = -\frac{8\pi V}{c^3} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-x}) \left(\frac{k_B T}{h}\right)^2 x^2 \frac{k_B T}{h} dx$$

$$\ln \Xi = -\frac{8\pi V}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^3 \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx$$

De tablas sabemos que $\int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) = -\frac{\pi^4}{45}$

$$\boxed{\ln \Xi = \frac{8\pi^5}{45} V \left(\frac{k_B T}{hc}\right)^3} \quad (5.6.1)$$

Luego queremos calcular U :

Dado que $\psi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi$

$$Y \quad U = \frac{\partial(\beta\psi)}{\partial\beta} = -\frac{\partial(\ln \Xi)}{\partial\beta} = -\frac{\partial(\ln \Xi)}{\partial T} \cdot \frac{dT}{d\beta}$$

Derivamos respecto de T la ecuación (5.6.1)

$$\frac{\partial(\ln \Xi)}{\partial T} = \frac{8\pi^5}{45} V \cdot 3T^2 \left(\frac{k_B}{hc}\right)^3$$

$$\frac{\partial T}{\partial\beta} = -k_B T^2$$

$$U = \frac{8\pi^5}{15} V \cdot k_B T^4 \left(\frac{k_B}{hc}\right)^3$$

$$U = \frac{8\pi^5}{15} V \frac{(k_B T)^4}{(hc)^3} \quad (5.6.2)$$

Ahora vamos a calcular la entropía:

dado que
$$S = -\frac{\partial \psi}{\partial T} = \frac{\partial (k_B T \ln \Xi)}{\partial T}$$

Derivamos la ecuación (5.6.1) multiplicada por $k_B T$, respecto de T.

$$S = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{8\pi^5}{45} V \frac{(k_B T)^4}{(hc)^3} \right)$$

$$S = \frac{8\pi^5 V}{45} 4T^3 \frac{(k_B)^4}{(hc)^3} = \frac{4}{3} \frac{8\pi^5 V T^3 k_B^4}{15 (hc)^3}$$

Multiplicamos y dividimos por T

$$S = \frac{4}{3} \frac{1}{T} \underbrace{\frac{8\pi^5 V (k_B T)^4}{15 (hc)^3}}_U$$

$$S = \frac{4}{3} \frac{U}{T} \quad (5.6.3)$$

Finalmente calcularemos la presión de radiación:

Dado que
$$\psi = -PV = -k_B T \ln \Xi$$

Usando la ecuación (5.6.1)

$$PV = k_B T \ln \Xi = \frac{8\pi^5 V (k_B T)^4}{45 (hc)^3}$$

$$P = \frac{1}{3V} \left(\frac{8\pi^5 V (k_B T)^4}{15 (hc)^3} \right)$$

$$P = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (5.6.4)$$

Problema 7

“Gas de Bosones”

La condición:

$$\frac{\Lambda^3}{v g_0} > F_{3/2}(1)$$

siendo $v=V/N$ y $\Lambda = (h^2/2m\pi k_B T)^{1/2}$ la longitud de onda térmica de De Broglie, no sólo define la temperatura crítica para la condensación de Bose-Einstein, expresada por la ecuación:

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m(2.612 g_0 v)^{2/3} k_B}$$

sino también el volumen específico crítico:

$$v_c = \frac{\Lambda^3}{g_0 F_{3/2}(1)}$$

Considerando un volumen $V \rightarrow \infty$, mostrar que el gas de bosones obedece a la ecuación de estado:

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0 F_{5/2}(\lambda)}{\Lambda^3} \quad \text{para } v > v_c$$

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0 F_{5/2}(1)}{\Lambda^3} \quad \text{para } v < v_c$$

Y analizar su comportamiento gráficamente en el plano (P, v) a diferentes T . Comparar la condensación de Bose-Einstein con la transición de fase líquido vapor en un fluido clásico.

Resolución

Dado que $\psi = -PV$, y siendo $\psi^* = \frac{1}{\beta} \left[\ln(1 - \lambda) - \frac{g_0 V}{\Lambda^3} F_{5/2}(\lambda) \right]$

$$P = -\frac{\psi}{V} = \frac{g_0 k_B T}{\Lambda^3} F_{5/2}(\lambda) - \frac{k_B T}{V} \ln(1 - \lambda)$$

Para $V \rightarrow \infty$; el segundo término es despreciable obteniendo.

* Ecuación encontrada en los libros de texto (Callen 1985; Zgrablich 2009).

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0 F_{5/2}(\lambda)}{\Lambda^3} \quad \text{para } v > v_c \quad (5.7.1)$$

Dado que para $T < T_C$; $v < v_c$ existe condensación de Bose-Einstein. $\Rightarrow \lambda = 1$; para que se cumpla la condición.

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0 F_{5/2}(1)}{\Lambda^3} \quad \text{para } v < v_c \quad (5.7.2)$$

Tenemos dos situaciones dadas por las ecuaciones (5.7.1) y (5.7.2).

Dada la ecuación:

$$\frac{1}{v}^* = \frac{g_0}{\Lambda^3} F_{3/2}(\lambda) + \frac{1}{V} \bar{n}_0$$

$$\frac{\Lambda^3 \bar{n}_0}{g_0 V} = \frac{\Lambda^3}{g_0 v} - F_{3/2}(\lambda)$$

Aplicando la condición de $V \rightarrow \infty$

Tenemos:
$$F_{3/2}(\lambda) = \frac{\Lambda^3}{g_0 v}$$

* Ecuación encontrada en los libros de texto (Callen 1985; Zgrablich 2009).

$$v = \frac{\Lambda^3}{g_0 F_{3/2}(\lambda)} \quad (5.7.3)$$

Y dado que para $v > v_c$; $\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0}{\Lambda^3} F_{5/2}(\lambda)$, podemos escribirla en función de v

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0 F_{3/2}(\lambda)}{\Lambda^3 F_{3/2}(\lambda)} F_{5/2}(\lambda)$$

Reemplazando la ecuación (5.7.3) se obtiene:

$$P = \frac{k_B T F_{5/2}(\lambda)}{v F_{3/2}(\lambda)}$$

Para $v < v_c$, P no depende de v y es constante.

Dado que $v_c = \frac{\Lambda^3}{g_0 F_{3/2}(1)}$ y $\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0}{\Lambda^3} F_{5/2}(1)$,

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{g_0 F_{5/2}(1)}{\Lambda^3 F_{3/2}(1)} F_{3/2}(1) = \frac{1 F_{5/2}(1)}{v_c F_{3/2}(1)}$$

Siendo $F_{5/2}^*(1) = 1.341$ y $F_{3/2}(1) = 2.612$

$$P = \frac{k_B T}{v_c} \cdot 0.51 \approx \frac{1}{2} \frac{k_B T}{v_c}$$

* Funciones finitas y acotadas (Callen 1985; Zgrablich 2009).

A continuación, se analiza el comportamiento gráficamente en el plano (P, v) . La gráfica se ha hecho para el He^4 , el cual tiene una masa $m = 6.65 \times 10^{-27} \text{kg}$.

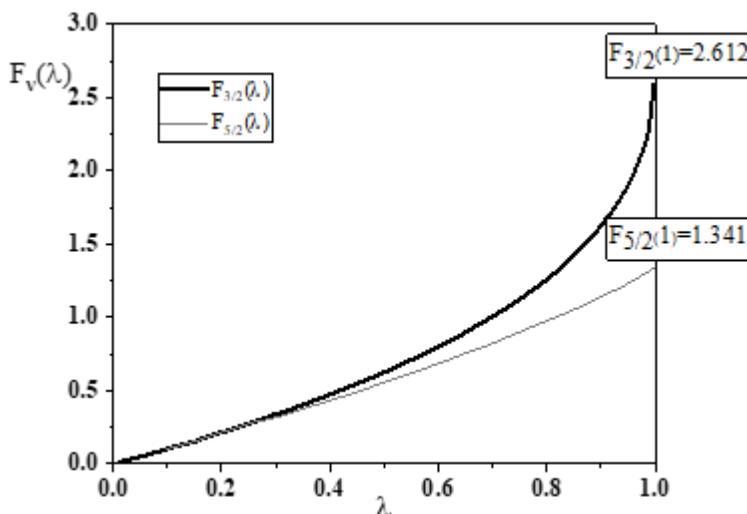


Figura 5.7.1: Funciones $F_{5/2}(\lambda)$ y $F_{3/2}(\lambda)$ que caracterizan al gas de bosones.

A partir de la Figura (5.7.1) se pueden obtener los valores para las funciones $F_{5/2}(\lambda)$ y $F_{3/2}(\lambda)$ para diferentes valores de λ .

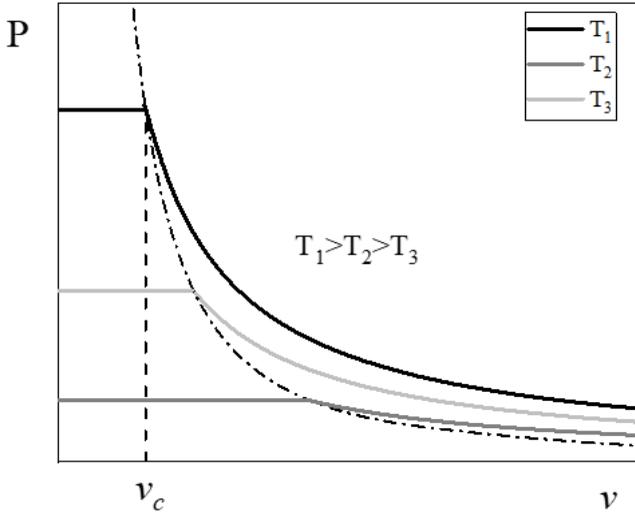


Figura 5.7.2: Isotermas del gas ideal de Bose-Einstein para tres temperaturas diferentes con $\lambda \approx 0.998$. La línea de trazos corresponde a P_c vs v_c para distintas temperaturas.

En la Figura (5.7.3) se muestra un diagrama de fase PV para un fluido clásico.

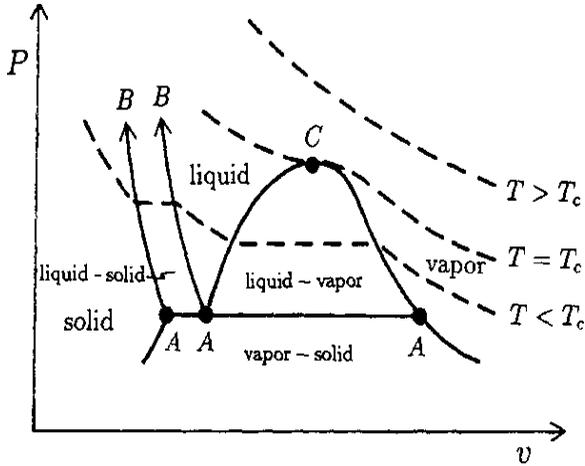


Figura 5.7.3: Diagrama PVT^* , las líneas de trazos son isotermas a distintas temperaturas.

Se pueden observar las similitudes entre la transición de fase líquido vapor y el condensado de Bose-Einstein Figuras (5.7.2 y 5.7.3), ambas transiciones de fase de primer orden.

* Gráfica extraída de (Reichl 1998).

Problema 8

“Condensado de Bose-Einstein”

Mostrar que la presión de vapor de un condensado de Bose-Einstein cumple con la ecuación de Clausius-Clapeyron con un calor latente de transformación dado por:

$$l = \frac{5}{2} \left[\frac{F_{5/2}(1)}{F_{3/2}(1)} \right] k_B T$$

Este hecho caracteriza a la condensación de Bose-Einstein como una transición de fase de 1° orden.

Resolución

La ecuación d Clausius-Clapeyron está dada por:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}$$

La presión de vapor de un condensado de Bose-Einstein está dada por la ecuación (5.7.2):

$$P = \frac{k_B T g_0}{\Lambda^3} F_{5/2}(1)$$

Dado que $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2m\pi k_B T} \right)^{1/2}$

$$P = (k_B T)^{5/2} \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} g_0 F_{5/2}(1)$$

Luego,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{5}{2} k_B \frac{(k_B T)^{3/2} (2\pi m)^{3/2}}{h^3} g_0 F_{5/2}(1)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{5}{2} \frac{k_B g_0}{\Lambda^3} F_{5/2}(1)$$

Por otro lado, vemos de la ecuación:

$$\frac{1}{v} = \frac{g_0}{\Lambda^3} F_{3/2}(\lambda) + \frac{1}{v} \bar{n}_0;$$

$$\text{donde } \bar{n}_0 = \frac{\lambda}{(1-\lambda)}$$

$$\text{Identificamos } v_e = \frac{\Lambda^3}{g_0 F_{3/2}(\lambda)} \quad \text{y} \quad v_f = \frac{v}{\lambda} (1 - \lambda)$$

v_e = Volumen específico en el estado excitado.

v_f = Volumen específico en el estado fundamental.

Cuando las dos fases coexisten $\lambda \rightarrow 1$, vemos que

$$v_e \rightarrow v_c = \frac{\Lambda^3}{g_0 F_{3/2}(1)} \quad \text{y} \quad v_f = 0, \text{ por lo que } \Delta v = v_c$$

Reemplazamos en la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T \Delta v} = \frac{l}{T v_c}$$

$$\frac{5}{2} \frac{k_B g_0}{\Lambda^3} F_{5/2}(1) = \frac{l}{T} \frac{g_0 F_{3/2}(1)}{\Lambda^3}$$

Luego, despejando l llegamos a:

$$l = \frac{5}{2} \left[\frac{F_{5/2}(1)}{F_{3/2}(1)} \right] k_B T$$

Bibliografía

- Callen, Herbert B. 1985. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2° Edición. John Wiley and Sons.
- Ferreira, Lucas S., Álvaro A. Caparica, Minos A. Neto, and Mircea D. Galiceanu. 2012. *The Rubber Band Revisited: Wang-Landau Simulation*. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* 2012(10): 1–12.
- Giedt, R R, and T A Jacobs. 1983. *Further Shock Tube Studies of HCl Dissociation Rates*, *The Journal of Chemical Physics* 55 4144(1971): 66–67.
- Golodets, G.I. 1983. “*Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*.” In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1–878.
- Greiner, Walter, Ludwig Neise, and Horst Stocker. 1997. *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, 2nd Ed. Springer.
- Mayer, Joseph and Mayer, Maria. 1940. *Statistical Mechanics*. ed. Inc. John Wiley & Sons.
- McQuarrie, Donald A. 1976. *Statistical Mechanics*. New York: Harper & Row.
- R. K. Pathria, Paul D Beale. 2011. *Statistical Mechanics*, Third Edition-Academic Press.
- Reichl, L.E. 1998. *A Modern Course in Statistical Physics*. 2nd Edition. Inc. John Wiley & Sons.

Reif, F. 2009. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*.
Waveland Press, Inc.

Zgrablich, Giorgio. 2009. *Elementos de Mecánica Estadística*.
Ed. Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Datos de la Autora

Valeria Cornette nació en la provincia de Mendoza, Argentina. Comenzó sus estudios universitarios en la Universidad Nacional de Cuyo, donde cursó dos años en la carrera de Ingeniería en Petróleo, pero descubrió que su vocación estaba en la Física, fue entonces cuando llegó a la Universidad nacional de San Luis y encontró, en el Departamento de Física, una nueva casa, y así en el 2003 egresa como Licenciada en Física. Posteriormente obtiene el Doctorado en Física en el 2009 bajo la dirección del Dr. Félix Nieto (ex-Rector de la UNSL). Ha realizado estancias de Investigación en la Universidad Federal de Ceará, Fortaleza, Brasil y en la Universidad de Queensland, Brisbane, Australia. Actualmente se desempeña como Profesora Adjunta del Dpto. de Física de la UNSL y es Investigadora Adjunta del CONICET.

Al inicio de su carrera sus trabajos de investigación se focalizaron en estudios de Teoría de Percolación con múltiple ocupación de sitios. Actualmente el área de investigación es la teoría, modelado y simulación de procesos moleculares en nanomateriales.

Además de su pasión por la Física y la Mecánica Estadística, es una amante del deporte y ejercicio físico, como actividades recreativas, Valeria práctica diversas disciplinas como, MTB, trekking, acrobacia área en telas, pole sport y yoga.

Esta obra presenta una colección de problemas de Mecánica estadística en el equilibrio, está dividida en cinco capítulos. Los primeros tres destacan los fundamentos de los ensambles microcanónicos, canónicos y canónicos generalizados sentando las bases teóricas fundamentales de cualquier desarrollo posterior que los utilice como marco de referencia. Una vez estudiados los sistemas de partículas clásicas se pasa al desarrollo del equilibrio entre fases y especies químicas y, finalmente, al estudio de sistemas de partículas cuánticas.

La fuente principal de los enunciados propuestos en los diferentes ejercicios puede ser encontrada en el libro de texto "Elementos de Mecánica Estadística" de Giorgio Zgrablich, sin embargo, algunos de estos enunciados también se encuentran en otros libros de Mecánica Estadística como: "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics" de Callen, Herbert B. y "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics" de Reif, F.

Los problemas se ofrecen resueltos con toda puntilliosidad y detalle brindando la posibilidad al estudiante de cotejar la teoría aprendida en una aplicación práctica, la más de las veces de interés propio.



RED DE EDITORIALES
DE UNIVERSIDADES
NACIONALES



Universidad
Nacional
de San Luis