

Física Estadística – Hoja de Problemas 5

Problema 1

Mostrar que el valor medio de la energía $\bar{\epsilon}_i$ (teorema de equipartición de la energía) asociada a un grado de libertad p_i (equivalentemente q_i) cuya contribución al Hamiltoniano es de la forma

$$\epsilon_i = c p_i^\alpha \quad \text{con} \quad c, \alpha = \text{cte} , \quad (1)$$

viene dado por

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{1}{\alpha} k T , \quad (2)$$

donde k es la constante de Boltzmann.

Utilizar el resultado (2) para calcular el valor medio $\langle H \rangle$ de los siguientes Hamiltonianos :

$$a) \quad H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$b) \quad H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + m g z \quad (m, g = \text{cte})$$

$$c) \quad H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{\kappa}{2} (x^2 + y^2) \quad (m, \kappa = \text{cte})$$

Utilizando la forma general del teorema de equipartición de la energía

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k T \quad \text{con} \quad x_i = p_i, q_i , \quad (3)$$

determinar el valor medio $\langle H \rangle$ de los siguientes Hamiltonianos :

$$d) \quad H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} \right) + \frac{1}{2} \kappa r^2 \quad (m, \kappa = \text{cte})$$

$$e) \quad H = c |\vec{p}| = c \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2} \quad (c = \text{cte})$$

Problema 2

Sea una partícula no-relativista libre cuántica de masa m en una caja de lados L_x , L_y y L_z . La ecuación de Schrödinger (independiente del tiempo) viene dada por

$$\hat{H} |\psi_{\vec{n}}\rangle = E_{\vec{n}} |\psi_{\vec{n}}\rangle , \quad (4)$$

donde el Hamiltoniano de la partícula libre es

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \quad \text{con} \quad \hat{p} = -i \hbar \nabla . \quad (5)$$

Imponiendo condiciones de contorno periódicas en los bordes de la caja, las soluciones a la ecuación (4) son de la forma

$$\psi_{\vec{n}} = e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{con} \quad \vec{k} = \left(\frac{2\pi}{L_x} n_x, \frac{2\pi}{L_y} n_y, \frac{2\pi}{L_z} n_z \right) \quad \text{y} \quad \vec{n} = (n_x, n_y, n_z) , \quad (6)$$

donde $n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Se tiene así que el discretizado de la variable $k_{x,y,z}$ viene dado en términos de la longitud $L_{x,y,z}$. Más concretamente,

$$\Delta k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L_{x,y,z}}, \quad (7)$$

de tal manera que

$$\Delta k_{x,y,z} \rightarrow 0 \quad \text{cuando} \quad L_{x,y,z} \rightarrow \infty. \quad (8)$$

Considerando (por simplicidad) una caja cúbica, *i.e.* $L_x = L_y = L_z \equiv L$, la energía de una solución $\psi_{\vec{n}}$ en (6) viene dada por

$$E_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{con} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}. \quad (9)$$

i) Muéstrase que la contribución translacional a la función de partición de una partícula libre cuántica de masa m viene dada por

$$Z(\beta, V) = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\beta E_{\vec{n}}} = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad (10)$$

donde

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}} \hbar, \quad (11)$$

es la longitud de onda de de Broglie.

ii) A partir de la función de partición $Z(\beta, V)$ en (10), obténgase la energía libre (o potencial) de Helmholtz $F(T, V)$ así como la ecuación de estado del sistema.

Nota importante: Para una función $g(\vec{k})$ de la variable discreta $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$, el límite al continuo (paso del sumatorio a la integral) se toma haciendo

$$\begin{aligned} \sum_{k_x, k_y, k_z} g(\vec{k}) &= \frac{1}{\Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z} \sum_{k_x, k_y, k_z} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z g(\vec{k}) \\ &\underset{L_{x,y,z} \rightarrow \infty}{\approx} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} g(\vec{k}), \end{aligned} \quad (12)$$

donde $V = L_x L_y L_z$. Nótese que el paso de la primera línea a la segunda en (12) se hace tomando el límite $L_{x,y,z} \rightarrow \infty$. Esto se traduce en un discretizado infinitesimal del número de onda en (7), *i.e.* $\Delta k_{x,y,z} \rightarrow dk_{x,y,z}$, que a su vez permite reemplazar un sumatorio en una variable \vec{k} (discreta) por una integral en una variable \vec{k} (continua).

Problema 3

Sea una partícula no-relativista libre cuántica de masa m dentro de una caja de lado L y volumen $V = L^D$ en un espacio con D dimensiones espaciales. Los posibles microestados de la partícula se corresponden con los posibles valores (discretizados) del vector de onda \vec{k} en D dimensiones

$$k_{x_1} = \frac{2\pi}{L} n_{x_1}, \quad k_{x_2} = \frac{2\pi}{L} n_{x_2} \quad \dots \quad k_{x_D} = \frac{2\pi}{L} n_{x_D}, \quad (13)$$

con $n_{x_i} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ y tienen una energía asociada dada por

$$E_{(n_{x_1}, n_{x_2}, \dots, n_{x_D})} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2. \quad (14)$$

i) Mostrar que la función de partición (canónica) traslacional viene dada por

$$Z(\beta, V) = \left(\frac{L}{\Lambda}\right)^D \quad (15)$$

donde $\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}} \hbar$ es la longitud de onda de de Broglie a temperatura $\beta = \frac{1}{k_B T}$ donde k_B es la constante de Boltzmann.

ii) Calcular la energía libre de Helmholtz y la ecuación de estado.

iii) Calcular la entropía y la capacidad calorífica a volumen constante C_V .

Problema 4

Sea un gas ideal tridimensional clásico compuesto de partículas no-relativistas idénticas de masa m contenidas en un recinto de volumen V a la temperatura T . El Hamiltoniano del sistema viene dado por

$$H_{\text{no-rel}} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^2, \quad (16)$$

donde \vec{p}_i es el momento lineal de la partícula i -ésima. Utilizando la colectividad gran canónica (número de partículas N indefinido) para modelizar el gas clásico:

i) Mostrar que

$$\mathcal{Z}(\beta, V, z) = e^{z \frac{V}{\Lambda^3}}, \quad (17)$$

donde $\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\beta}{m}} \hbar$ es la longitud de onda de de Broglie a temperatura $\beta = \frac{1}{k_B T}$ y z es la fugacidad del gas.

Nota: Si se desea se pueden utilizar los resultados obtenidos en los Problemas 2 y 3.

ii) Calcular el valor medio \bar{N} y la dispersión cuadrática media $\overline{(\Delta N)^2}$ del número de partículas.

iii) Expresar la fugacidad z en términos de la densidad de partículas $n = \frac{\bar{N}}{V}$.

Problema 5

Sea un gas ideal tridimensional clásico compuesto de $N \gg 1$ partículas ultra-relativistas idénticas (con masa $m = 0$) contenidas en un recinto de volumen V a la temperatura T . El Hamiltoniano del sistema viene dado por

$$H_{\text{ultra-rel}} = c \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|, \quad (18)$$

donde \vec{p}_i es el momento lineal (tridimensional) de la partícula i -ésima y la constante c es la velocidad de la luz.

- i)* Determinar la función de partición canónica del sistema ($N \equiv$ fijo).
- ii)* Calcular la energía media, la ecuación de estado, la entropía (discutir el límite $T \rightarrow 0$) y la capacidad calorífica a volumen constante C_V del gas a partir de la función de partición.
- iii)* Repetir los apartados *i)* y *ii)* para el caso de un gas de partículas no-relativistas de masa m con Hamiltoniano

$$H_{\text{no-rel}} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^2 . \quad (19)$$

Comparar la energía media y la ecuación de estado obtenidas con respecto al caso ultra-relativista.

Nota: Fórmula de Stirling: $\ln N! \approx N \ln N - N$ para $N \gg 1$.

Problema 6

Sea un gas ideal clásico tridimensional compuesto de $N \gg 1$ ($N =$ fijo) partículas idénticas contenidas en un recinto de volumen V ($V =$ fijo) a la temperatura T . El Hamiltoniano del sistema viene dado por

$$H = \lambda \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^\alpha , \quad (20)$$

donde \vec{p}_i es el momento lineal (tridimensional) de la partícula i -ésima, y donde $\lambda > 0$ y $\alpha > 0$ son dos constantes que especifican el gas.

- i)* Determinar la función de partición Z del gas.

Nota: Integral Gaussiana: $I(p) = \int_0^\infty e^{-\gamma x^2} x^p dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{p+1}{2}\right) \gamma^{-\frac{p+1}{2}}$.

- ii)* Calcular la densidad de energía media $\rho = \bar{E}/V$, la ecuación de estado, la entropía (discutir el límite $T \rightarrow 0$) y la capacidad calorífica a volumen constante C_V del gas a partir de la función de partición.

Nota: Fórmula de Stirling: $\ln N! \approx N \ln N - N$ para $N \gg 1$.

- iii)* En Cosmología se caracteriza el contenido de materia/energía del Universo mediante tres tipos de gases ideales (o fluidos perfectos) que satisfacen una ecuación del tipo

$$\bar{P} = w \rho , \quad (21)$$

donde \bar{P} es la presión, $\rho = \bar{E}/V$ es la densidad de energía media y w es una constante que puede tomar los valores:

$$w = 0 \quad , \quad w = \frac{1}{3} \quad , \quad w = -1 . \quad (22)$$

Cada uno de los tres valores en (22) corresponde a un tipo de materia/energía presente en el Universo. ¿Qué valor de w corresponde a materia caliente (o radiación), cuál a materia fría (o polvo estático) y cuál a un tipo exótico de energía conocida como energía oscura? Discutir y justificar la respuesta a la luz de los resultados de los apartados anteriores.

- iv)* Re-derivar la energía media utilizando el teorema de equipartición de la energía con el Hamiltoniano (20). ¿Aplicaría este teorema al caso de la energía oscura del apartado anterior? En caso negativo, ¿qué patologías identificas? Discutir y justificar las respuestas a la luz de los resultados de los apartados anteriores.

Problema 7

Una partícula clásica no-relativista de masa m se mueve en el eje x bajo el efecto de una fuerza conservativa con un potencial

$$V(q) = \begin{cases} \frac{1}{2} m \omega^2 (q + a)^2 & \text{para } q \leq -a \\ 0 & \text{para } -a < q < a \\ \frac{1}{2} m \omega^2 (q - a)^2 & \text{para } q \geq a \end{cases} \quad (23)$$

donde $a > 0$ es una constante positiva.

- i)* Escribir el Hamiltoniano uni-dimensional del sistema y determinar la función de partición canónica.
- ii)* Calcular la energía media y la capacidad calorífica del sistema a partir de la función de partición
- iii)* Discutir razonadamente el límite $a \rightarrow 0$.

Problema 8

Sea un gas ideal clásico tridimensional no-relativista compuesto de dos tipos de partículas distintas. El gas contiene $N_A \gg 1$ partículas (idénticas) de tipo A con masa m_A y $N_B \gg 1$ partículas (idénticas) de tipo B con masa m_B en un recinto de volumen V a la temperatura T . El Hamiltoniano del sistema viene dado por

$$H = H_A + H_B = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_A} + \sum_{i=1}^{N_B} \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_B} , \quad (24)$$

donde \vec{p}_i es el momento lineal (tridimensional) de la partícula i -ésima.

- i)* Determinar la función de partición Z del gas y expresarla en términos de las longitudes de onda características $\Lambda_A = \sqrt{\frac{\beta h_0^2}{2\pi m_A}}$ y $\Lambda_B = \sqrt{\frac{\beta h_0^2}{2\pi m_B}}$ de las componentes del gas.

ii) Calcular la energía libre de Helmholtz F y la ecuación de estado del gas.

Nota: Fórmula de Stirling: $\ln N! \approx N \ln N - N$ para $N \gg 1$.

iii) Calcular la entropía S del gas y expresarla de la forma

$$S = S_A(N_A, \Lambda_A, V) + S_B(N_B, \Lambda_B, V) . \quad (25)$$

iv) Calcular la entropía de mezcla del gas, la cual se define como

$$S_{\text{mezcla}} \equiv S - S_0 , \quad (26)$$

donde S_0 es la entropía de un gas a temperatura T y volumen V que contiene $N = N_A + N_B$ partículas (idénticas) de un único tipo con masa m y longitud de onda característica $\Lambda = \sqrt{\frac{\beta h_0^2}{2\pi m}}$.

v) Mostrar que la entropía de mezcla del gas se puede expresar como

$$S_{\text{mezcla}} = -Nk \left[\Phi \ln \left(\frac{\Lambda_A^3}{\Lambda^3} \Phi \right) - (1 - \Phi) \ln \left(\frac{\Lambda_B^3}{\Lambda^3} (1 - \Phi) \right) \right] , \quad (27)$$

en términos de un parámetro de mezcla $\Phi \equiv \frac{N_A}{N_A + N_B}$. Discutir razonadamente los casos límite $N = N_A$ y $N = N_B$ cuando $m_A = m_B = m$.

Problema 9

Sabiendo que la entropía de un sistema aislado $A^{(0)}$ satisface

$$\Delta S^{(0)} \geq 0 , \quad (28)$$

para cualquier proceso espontáneo, muéstrase que:

i) Si un sistema A , cuyos parámetros externos están fijos, está en contacto térmico con una reserva A' a temperatura T_0 , entonces se tiene que en cualquier proceso espontáneo

$$\Delta F_0 \leq 0 \Rightarrow F_0 \equiv \text{mínimo en el equilibrio} , \quad (29)$$

donde F_0 es la energía libre de Helmholtz del sistema A a temperatura T_0 .

ii) El coeficiente de compresibilidad isotérmica es positivo en el equilibrio. Esto es

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_0} > 0 . \quad (30)$$

Anexo: Integrales Gaussianas

Son integrales de la forma

$$I(p) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^p dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{p+1}{2}\right) \alpha^{-\frac{p+1}{2}}, \quad (31)$$

de tal manera que

$$\begin{aligned} I(0) &= \frac{1}{2} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{1}{2}}, \\ I(1) &= \frac{1}{2} \alpha^{-1}, \\ I(2) &= \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{3}{2}}, \\ I(3) &= \frac{1}{2} \alpha^{-2}, \\ I(4) &= \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{5}{2}}, \\ I(5) &= \alpha^{-3}. \end{aligned} \quad (32)$$