

# Física Estadística.

## Soluciones relación 3

November 4, 2009

1. Obetnga la función de partición canónica para un gas clásico formado por  $N$  partículas monoatómicas de masa  $m$ , a partir del hamiltoniano

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i<j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

Particularice para el caso ideal en que se desprecia la energía de interacción entre partículas.

La función de partición canónica para este sistema clásico, en contacto con una reserva de temperatura  $T$  y contenido en un volumen  $V$ , viene dada por la integral en el espacio de las fases

$$Z_c = \int_V \dots \int_V d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \int \dots \int d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N \exp(-\beta H).$$

La integral sobre los momentos puede escribirse como el producto de  $3N$  integrales gaussianas del tipo

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}.$$

De modo que tenemos

$$Z_c = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3N/2} Q_N,$$

donde la parte configuracional viene dada por

$$Q_N = \int_V \dots \int_V d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \exp\left[-\beta \sum_{i<j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)\right].$$

En el caso de un gas ideal, despreciamos los términos de interacción entre partículas, de modo que el factor configuracional es simplemente

$$Q_N = V^N.$$

Así, la función de partición canónica queda

$$Z_c = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} V^N,$$

de manera que

$$\frac{1}{N} \ln Z_c = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) + \ln V.$$

Al igual que en la colectividad microcanónica, para que la entropía sea extensiva en el límite termodinámico hay que introducir la corrección de Boltzmann  $N!$ ; además del factor  $h^{3N}$ . (Estos términos pueden obtenerse como el límite clásico de un gas cuántico monoatómico.) Teniendo en cuenta estos factores, la función de partición queda

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} Z_c = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2} Q_N,$$

con  $Q_N = V^N$  para el caso de un gas ideal.

2. Considere un sistema arbitrario en contacto con un baño térmico a temperatura  $T = 1/(k\beta)$

a) Obtenga una expresión para la energía interna del sistema.

b) Encuentre una expresión para  $\langle E^2 \rangle$  en función de derivadas de la función de partición con respecto de  $\beta$ .

c) Calcule la capacidad calorífica a volumen constante,  $C_V \equiv (\partial U / \partial T)_V$ .

a) La función de partición es

$$Z = \sum_n \exp(-\beta E_n),$$

donde la suma es sobre los posibles estados del sistema. Por tanto, la energía interna es

$$U = \langle E \rangle = \frac{\sum_n E_n \exp(-\beta E_n)}{\sum_n \exp(-\beta E_n)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z,$$

donde consideramos que los  $\{E_n\}$  son constantes.

b) Para  $\langle E^2 \rangle$ , tenemos

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\sum_n E_n^2 \exp(-\beta E_n)}{\sum_n \exp(-\beta E_n)} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) + \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)^2.$$

Por un lado tenemos

$$\frac{\partial U}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial U}{\partial \beta};$$

por otro,

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = U^2 - \langle E^2 \rangle.$$

Luego, como mantener el conjunto  $\{E_n\}$  constante es equivalente a mantener constante el volumen, la capacidad calorífica a volumen constante viene dada por la fórmula de Einstein:

$$C_V = \frac{1}{kT^2} (\langle E^2 \rangle - U^2).$$

3. Sea un sistema de  $N$  partículas (cuya interacción es despreciable) cada una de las cuales puede existir en uno de tres niveles de energía no degenerados:  $-\epsilon$ ,  $0$  ó  $\epsilon$ . El sistema está en contacto con un baño térmico a temperatura  $T$ .

a) Cuál es la mínima energía posible del sistema?

b) Determine la función de partición.

c) Cuál es la energía más probable del sistema?

a) La energía mínima es  $E_{min} = -N\epsilon$ .

b) La función de partición es

$$Z = (e^{\epsilon/kT} + 1 + e^{-\epsilon/kT})^N.$$

c) Para  $N \gg 1$ , la energía más probable es la energía media:

$$U = -N\epsilon \frac{a - \frac{1}{a}}{a + 1 + \frac{1}{a}} = -\frac{2N\epsilon \sinh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)}{1 + 2 \cosh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)},$$

donde  $a \equiv \exp(\epsilon/kT)$ .

4. Un sistema paramagnético consiste en  $N$  dipolos magnéticos independientes. Cada dipolo tiene un momento magnético de módulo  $\mu$  (que puede ser tratado clásicamente). Considerando que el sistema, a temperatura  $T$ , se encuentra sometido a un campo magnético uniforme de módulo  $H$ :

a) Determine la magnetización total inducida en el sistema, y obtenga aproximaciones para temperaturas altas y bajas.

c) Encuentre la capacidad calorífica a  $H$  constante.

d) Obtenga expresiones aproximadas, para temperaturas altas y bajas, de la susceptibilidad magnética  $\chi = \langle M \rangle / H$ . En qué caso habrá magnetización espontánea?

a) Definiendo  $a \equiv \mu H/kT$ , el momento magnético medio es

$$\langle \mu \rangle = \frac{\int \mu \cos \theta \exp(a \cos \theta) d\Omega}{\int \exp(a \cos \theta) d\Omega},$$

donde  $\Omega$  es el ángulo sólido. Por lo tanto,

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu \int_0^\pi \cos \theta \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(a \cos \theta) \sin \theta d\theta} = \mu \left( \coth a - \frac{1}{a} \right).$$

La magnetización total será

$$\langle M \rangle = N \langle \mu \rangle = N\mu \left[ \coth \left( \frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu H} \right].$$

A temperaturas altas,  $a \equiv \mu H/(kT) \ll 1$ , luego podemos hacer el desarrollo

$$\coth(a) = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} \dots$$

y quedarnos en el término lineal. Así tenemos

$$\langle M \rangle|_{T \rightarrow \infty} \simeq \frac{N\mu^2 H}{3kT}.$$

Por el contrario, a temperaturas bajas tenemos que  $\coth(a) - 1/a \simeq 1$ , luego

$$\langle M \rangle|_{T \rightarrow 0} = N\mu.$$

b) La capacidad calorífica a  $H$  constante será

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = -H \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial T} = Nk(1 - x^2 \operatorname{csch}^2 x^2).$$

c) Utilizando las expresiones del apartado a), tenemos que la susceptibilidad magnética a temperaturas altas es  $\chi \simeq N\mu^2/(kT)$ , mientras que a temperaturas bajas,  $\chi \rightarrow \infty$ . Vemos que en el límite de bajas temperaturas, habrá magnetización espontánea.

5. Los niveles de energía de un rotor cuántico vienen dados por

$$\epsilon_j = \frac{j(j+1)\hbar^2}{8\pi^2 m a^2},$$

donde  $j = 0, 1, 2, \dots$ , y  $m$  y  $a$  son constantes positivas. La degeneración de cada nivel es  $g_j = 2j + 1$ :

a) Encuentre la expresión general para la función de partición.

b) Demuestre que a temperaturas altas, la sumatoria en la expresión para  $Z$  puede ser sustituida por una integral.

c) Determine la energía interna  $U$  y la capacidad calorífica  $C_V$  para temperaturas altas.

d) Obtenga un aproximación para  $Z$  a temperaturas bajas, y obtenga  $U$  y  $C_V$  para este caso.

a) Definiendo

$$\theta \equiv \frac{h^2}{8\pi^2 m a^2 k},$$

la función de partición será

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp\left[-\frac{\theta j(j+1)}{T}\right].$$

b) A temperaturas altas,  $\theta/T \ll 1$ , y  $\exp\left[-\frac{\theta j(j+1)}{T}\right]$  cambia lentamente con  $j$ , de modo que podemos tratar  $(2j+1) \exp\left[-\frac{\theta j(j+1)}{T}\right]$  como una función continua de  $j$ . Escribiendo para este caso  $x \equiv j(j+1)$ , y  $dx = 2j+1$ ,  $Z$  adquiere la forma integral

$$Z = \int_0^{\infty} e^{-\theta x/T} dx = \frac{T}{\theta} = \frac{8\pi^2 m a^2 k T}{h^2}.$$

c) A temperaturas altas, la energía interna viene dada por

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{kT^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = kT,$$

y la capacidad calorífica es  $C_V = k$ .

d) A temperaturas muy bajas,  $T \ll \theta$ , y  $\exp[-\theta j(j+1)/T]$  es muy pequeño. Considerando sólo los dos primeros términos de  $Z$ , tenemos:

$$Z \simeq 1 + 3e^{-2\theta/T},$$

$$U \simeq \frac{6k\theta}{Z} e^{-2\theta/T},$$

$$C_V \simeq \frac{12k\theta^2}{Z^2 T^2} e^{-2\theta/T}.$$