

## MECÁNICA ESTADÍSTICA - 4

### PROBLEMAS

(los problemas con \* se entregan hasta el 11 de noviembre del 2003)

1. \* Considere un gas de  $N \gg 1$  moléculas en equilibrio térmico a temperatura  $T$ . Los niveles de energía de la molécula son no degenerados y con energías  $E=0$ ,  $E=\epsilon$  y  $E=10\epsilon$ .

a) ¿Para qué valores de la temperatura solamente están poblados los niveles  $E=0$  y  $E=\epsilon$ ?

b) Calcule la energía y el calor específico para bajas y altas temperaturas. ¿Hay anomalía de Schottky?

2. Muestre que para un gas de esferas duras el primer coeficiente del virial es cuatro veces el volumen de la esfera.

3. \* Encuentre el segundo coeficiente del virial para la ecuación de Dieterici:  $p(v-b) = kT e^{a/(kTv)}$ , en donde  $a$  y  $b$  son constantes.

4. Considere granos de polvo de forma de bastones cilíndricos muy finos que constituyen un gas en una caja a temperatura  $T$ . En promedio, ¿es el vector momento angular paralelo o perpendicular a los bastones?

5. \* Considere un cubo de 10 cm de lado, con gas de He a PTN. Estime el número de veces que una pared del cubo es golpeada por moléculas en un segundo.

6. Despreciando el movimiento vibracional, una molécula diatómica puede ser tratada como un rotor rígido tridimensional. El hamiltoniano  $H_m$  de la molécula se escribe en función del hamiltoniano traslacional  $H_t$  sumado a un término rotacional  $H_r$ :  $H_m = H_t + H_r$ . Considere un sistema de  $N$  de esas moléculas, no interactuantes, en un recipiente de volumen  $V$  a una dada temperatura  $T$ .

a) Obtenga una expresión de  $H_r$  en coordenadas esféricas. Muestre que la función de partición canónica de este sistema se factoriza. Obtenga la contribución del término rotacional para la función de partición y una expresión para el calor específico a volumen constante.

b) Suponga ahora que cada molécula tiene un momento dipolar eléctrico permanente  $\vec{d}$  (en el eje del rotor) y que el sistema se encuentre en un campo eléctrico  $\vec{E}$ . ¿Cómo se modifica la parte rotacional del hamiltoniano? Obtenga una expresión para la polarización por molécula en función del campo y de la temperatura. Calcule la susceptibilidad eléctrica del sistema.

7. El teorema de equipartición también se puede enunciar de la siguiente forma:

$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{k_B T}{2}$ , siendo  $x$  una variable que representa una coordenada  $q$  o un momento  $p$ .

a) Demostrarlo para un sistema tal que el potencial es  $+\infty$  en los límites del rango de las coordenadas (p.ej. partículas en una caja), escribiendo la definición del valor medio anterior e integrando por partes.

b) Usando la expresión anterior del teorema de equipartición, o la versión demostrada en clase, calcule los siguientes valores medios:

b1)  $H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{i=1}^N A_i x_i^n$ , con  $n > 0$

b2)  $H = \sum_{i=1}^N |p_i| c$  (partículas relativistas)

b3)  $H = H_{trasl} + \frac{L_\phi^2}{2I_\phi} + \frac{L_\psi^2}{2I_\psi}$  (bastones libres)

b4) En el caso

$H = \frac{p^2}{2m} + kx^2 + k'x^4$ , ¿qué valores medios puede calcular (energía cinética, potencial,...) ?

8. Considere un sistema de dos átomos, cada uno con tres niveles de energía  $0, \epsilon$  y  $2\epsilon$ . El sistema está en contacto con un baño térmico temperatura  $T$ . Escriba la función de partición del sistema si las partículas son consideradas como:

a) clásicas y distinguibles

b) clásicas e indistinguibles

c) fermiones

d) bosones

9. Considere un gas ultra relativista definido por el hamiltoniano  $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N c |p_i|$  en una región de volumen  $V$ , en contacto con un reservorio de calor y partículas ( $T$  y  $\mu$  dados). Calcule la gran función de partición y el gran potencial asociado a este sistema. Obtenga la energía libre de Helmholtz por medio de una transformación de Legendre.

10. a) Calcule el potencial químico para un gas ideal clásico a partir de la expresión de la energía libre. Muestre que en el límite clásico el potencial químico es siempre negativo para un gas.

b) a una determinada temperatura  $T$ , una superficie con  $N_0$  centros de adsorción tiene  $N \leq N_0$  moléculas adsorbidas. Suponiendo que no haya interacciones entre las moléculas, muestre que el potencial químico del gas adsorbido puede ser escrito en

la forma  $\mu = k_B T \ln \frac{N}{(N - N_0) a(T)}$ .

¿Cuál sería la interpretación de la función  $a(T)$ ?

11. a) Muestre que la entropía en el ensemble gran canónico puede ser escrita en la forma  $S = -\sum_j P_j \ln P_j$  con la probabilidad  $P_j$  dada por  $P_j = \Xi^{-1} \exp(-\beta E_j + \beta \mu N_j)$ .

b) Muestre que en el ensemble de presiones vale una expresión de esa forma para la entropía (con la distribución de probabilidades que corresponda).

c) Muestre que la entropía de un gas ideal cuántico puede ser escrita en la forma  $S = -k_B \sum_j \{ f_j \ln f_j \pm (1 \mp f_j) \ln(1 \mp f_j) \}$  donde el signo superior (inferior) corresponde a

fermiones (bosones), y dónde  $f_j = \langle n_j \rangle = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_j - \mu)] \pm 1}$  es la distribución de Fermi-Dirac (Bose-Einstein). Muestre que este resultado también es válido en el límite clásico.

12. \* Muestre que la ecuación de estado  $pV = \frac{2}{3}U$  es válida en los casos:

- fermiones libres
- bosones libres
- clásico
- gas ideal ultra relativista (con espectro de energía  $\epsilon = c|k|$ ).

13. La energía potencial entre los átomos de una molécula de hidrógeno puede ser representada por el potencial de Morse,

$$V(r) = V_0 \left\{ \exp\left[-\frac{2(r-r_0)}{a}\right] - 2 \exp\left[-\frac{r-r_0}{a}\right] \right\},$$

donde  $V_0 = 7 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $r_0 = 8 \times 10^{-11} \text{ m}$  y  $a = 5 \times 10^{-11} \text{ m}$ . Calcule las temperaturas características de vibración y de rotación y compare con los valores experimentales dados en clase.