

# Aplicaciones del Ensemble Canónico

Mecánica Estadística (2022)

## Práctico 4

1. Partiendo de la distribución de velocidades de Maxwell para un gas de  $n$  moléculas de masa  $m$  por unidad de volumen y temperatura  $T$ :

$$f(\vec{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}},$$

donde  $f(\vec{v})d^3\vec{v}$  es el número de moléculas por unidad de volumen con velocidad de su centro de masas entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$ .

- a) Calcule  $g(v_x)dv_x$ , el número de moléculas por unidad de volumen con velocidad de su centro de masas cuya componente de velocidad en la dirección  $x$  se encuentra entre  $v_x$  y  $v_x + dv_x$ . A partir de este resultado:
- 1) Calcule explícitamente el valor medio de esa componente  $\langle v_x \rangle$  y su valor cuadrático medio  $\langle v_x^2 \rangle^{1/2}$ . Interprete ambos resultados.
  - 2) Demuestre que las componentes cartesianas de la velocidad son variables estadísticamente independientes.
- b) Calcule  $F(v)dv$ , el número de moléculas por unidad de volumen cuyo centro de masas tiene velocidad en módulo entre  $v$  y  $v + dv$ . A partir de este resultado:
- 1) Calcule el valor medio del módulo  $\langle v \rangle$ .
  - 2) Su valor cuadrático medio  $v_{cm} = \langle v^2 \rangle^{1/2}$  y compare con la parte 1a1.
  - 3) Calcule el valor más probable  $\tilde{v}$ .
  - 4) compare los valores calculados anteriormente.
2. Un gas de moléculas, cada una de ellas de masa  $m$ , está en equilibrio térmico a la temperatura absoluta  $T$ . La velocidad  $\vec{v}$  de una molécula tiene componentes  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$ , mientras que su módulo es  $v$ . Calcule los siguientes valores medios:

- a)  $\langle v_x \rangle$
- b)  $\langle v_x^2 \rangle$
- c)  $\langle v^2 v_x \rangle$
- d)  $\langle v_x^3 v_y \rangle$
- e)  $\langle (v_x + bv_y)^2 \rangle$  siendo  $b$  una constante.
- f)  $\langle v_x^2 v_y^2 \rangle$

3. Considere una mezcla homogénea de gases ideales monoatómicos inertes a la temperatura  $T$  en un recipiente de volumen  $V$ . Suponga que existen  $N_1$  átomos del gas 1,  $N_2$  átomos del gas 2, . . .  $N_k$  átomos del gas  $k$ :

- a) Considerando la función de partición clásica del sistema, deducir su ecuación de estado.
- b) ¿Cómo se relaciona esta presión  $P$  con la presión  $P_i$  que el gas  $i$  produciría si estuviese solo ocupando el volumen completo a la misma temperatura?

4. Un conjunto de osciladores unidimensionales está descrito por el Hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q_i^2}{2} \right).$$

Usando el formalismo del ensemble canónico, en el espacio de fases clásico, obtenga una expresión para la función de partición, la energía por oscilador, la entropía por oscilador y el calor específico. Compare con los resultados del límite clásico del oscilador cuántico. Calcule una expresión para la desviación cuadrática de la energía como función de la temperatura.

5. Considere de nuevo el problema anterior. La función de partición puede escribirse, en forma integral, como:

$$\mathcal{Z}(\beta) = \int_0^\infty \Omega(E) e^{-\beta E} dE.$$

Donde  $\Omega(E)$  es el número de estados microscópicos accesibles al sistema por unidad de energía con energía  $E$ . Notar que, en la expresión para  $\mathcal{Z}(\beta)$  y  $\Omega(E)$ , omitimos la dependencia con el número  $N$  de osciladores. Usando la expresión para  $\mathcal{Z}(\beta)$  obtenida en el ejercicio 4, realice una transformación de Laplace para obtener una forma asintótica para  $\Omega(E)$  en el límite termodinámico. Compare con la expresión calculada en el marco del ensemble microcanónico.

6. La energía de un oscilador armónico  $d$ -dimensional puede ser escrita como:

$$\epsilon_j = (j + d/2)\hbar\omega = (n_1 + \dots + n_d + d/2)\hbar\omega,$$

donde  $j$  está formado por la suma de los números cuánticos de cada dimensión.

- a) Muestre que el nivel energético  $j$  tiene una degeneración  $(j + d - 1)!/j!(d - 1)!$ .

Considere un sistema de  $N$  osciladores armónicos  $d$ -dimensionales a temperatura  $T$ .

- b) Halle la función de partición del sistema.
- c) Calcule la energía interna y la entropía.
- d) Muestre que el potencial químico del sistema  $d$ -dimensional  $\mu_d$  es  $\mu_d = d\mu_1$ .

7. Un oscilador armónico unidimensional en mecánica cuántica tiene una serie infinita de estados energéticos igualmente espaciados entre sí, con:

$$\epsilon_s = s\hbar\omega,$$

donde  $s$  es un número entero positivo o cero y  $\omega$  es la frecuencia clásica del oscilador.

En la expresión anterior se eligió el nivel de referencia de la energía del oscilador como el nivel con  $s = 0$ . Si el nivel de referencia se midiese a partir del mínimo del potencial del oscilador ( $U = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ , siendo  $m$  la masa del oscilador y  $x$  la coordenada clásica del mismo):

$$\left(s + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega,$$

donde  $\frac{\hbar\omega}{2}$  es la llamada energía del punto cero.

- a) Incluyendo la energía del punto cero, y suponiendo que este oscilador está en contacto con una fuente de calor a temperatura  $T$  suficientemente baja para que  $k_B T \ll \hbar\omega$ :

- 1) Encuentre la razón entre la probabilidad de que el oscilador esté en el primer estado excitado y la probabilidad de que se encuentre en el estado fundamental.
- 2) Suponiendo que únicamente el estado fundamental y el primer estado excitado están apreciablemente ocupados, halle la energía media del oscilador como una función de la temperatura  $T$ .

- b) Sin incluir la energía del punto cero:

- 1) Calcule la función de partición y demuestre que puede ser sumada para dar:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}.$$

- 2) Halle la energía media de un conjunto de  $N$  osciladores independientes y demuestre que vale:

$$U = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}.$$

- 3) ¿Cómo cambia el resultado anterior si se incluye la energía del punto cero?
- 4) Encuentre el límite de la energía media anterior a altas temperaturas ( $k_B T \gg \hbar\omega$ ).
- 5) Encuentre la dependencia con  $T$  de la energía media anterior a bajas temperaturas ( $k_B T \ll \hbar\omega$ ).
- 6) Halle la capacidad térmica de un oscilador realizando un bosquejo de la misma en función de la temperatura. En particular estudie los límites de la misma a altas y bajas temperaturas y cuál es la influencia de la energía del punto cero en la capacidad calorífica.