

PA/ Para el gas ideal monoatómico calcule U , C_V y la ecuación de estado.

Sol/ $Z = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta E(\vec{r}, \vec{p})} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$

$$E(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \left(\int e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$= \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}$$

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

$$= -N \cdot \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR$$

$$A = -NkT \ln Z = -NkT \ln \left(\frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \right)$$

$$\Rightarrow P = -\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{NkT}{V} \cdot \frac{1}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow PV = NkT = nRT$$

P2/ Se ha obtenido como función de partición para un cierto gas la expresión

$$Z = C(V - nb) \left[\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right]^{3/2} e^{\frac{\beta N a}{V}} \quad a, b, C, h \text{ dts}$$

Calcular $\langle \epsilon \rangle$ a la ecuación de estado del gas

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

$$\ln Z = \ln C + \ln(V - nb) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{\beta N a}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{3}{2\beta} + \frac{N a}{V}$$

$$\Rightarrow U = \frac{3}{2} NKT - \frac{N^2 a}{V}$$

$$\Rightarrow \langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} KT - \frac{N a}{V}$$

$$A = -NKT \ln(Z)$$

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) = +NKT \left[\frac{1}{V - nb} - \frac{\beta N a}{V^2} \right]$$

$$\boxed{P = \frac{NKT}{V - nb} - \frac{N^2 a}{V^2}}$$

P3/ Considere un oscilador armónico cuántico desde el punto de vista clásico donde la energía de cada estado está dada por $E_l = (l + 1/2)h\nu$ con $l = 0, 1, 2, \dots$. Calcule la función de partición, la energía interna del sistema, la capacidad calorífica y la entropía.

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\beta E_l} = \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{kT}(l+1/2)} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{l=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^l \\
 &= e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \\
 &= \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{2kT}} - e^{-\frac{h\nu}{2kT}}} \\
 &= \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U &= -N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{1}{2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)} \right) = N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \right) \\
 &= \frac{N h \nu}{2} \coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)
 \end{aligned}$$

$$A = -NKT \ln Z_1 = NKT \ln \left\{ 2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \right\}$$

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{\partial A}{\partial T} = -NK \left[\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \right) + \frac{T}{2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)} \cdot 2 \cosh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \left(-\frac{h\nu}{2kT^2} \right) \right] \\
 &= NK \left[\coth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \cdot \frac{h\nu}{2kT} - \ln \left(2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2kT}\right) \right) \right]
 \end{aligned}$$

Propuesto: Analice qué pasa cuando $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$

P4/ Un sistema que obedece a la estadística de Maxwell-Boltzmann está compuesto de un gran número de partículas idénticas que no interactúan mutuamente. Cada una de estas partículas tiene solo dos niveles de energía accesible: ϵ_1 y ϵ_2 con $\epsilon_1 < \epsilon_2$.

a) Exprese los números N_1 y N_2 de partículas que tienen energías ϵ_1 y ϵ_2 respectivamente y las probabilidades P_1 y P_2 de que una partícula tenga esas energías.

b) Encuentre la energía interna del sistema.

c) Determine C_V .

Sol/a) $N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta \epsilon_i}$ $Z = \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}$

En este caso $g_1 = g_2 = 1$ (únicos estados)

$$\Rightarrow Z = e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} = e^{-\beta \epsilon_1} (1 + e^{-\beta (\epsilon_2 - \epsilon_1)})$$

Definiendo $\epsilon_2 - \epsilon_1 = \epsilon \Rightarrow Z = e^{-\beta \epsilon_1} (1 + e^{-\beta \epsilon})$

$$\Rightarrow N_1 = \frac{N \cdot e^{-\beta \epsilon_1}}{e^{-\beta \epsilon_1} (1 + e^{-\beta \epsilon})} = \frac{N}{(1 + e^{-\beta \epsilon})}$$

$$N_2 = \frac{N e^{-\beta \epsilon_2}}{e^{-\beta \epsilon_1} (1 + e^{-\beta \epsilon})} = \frac{N e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

$$\Rightarrow P_1 = \frac{N_1}{N} = \frac{1}{1 + e^{-\beta \epsilon}} \quad \text{y} \quad P_2 = \frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

b) $U = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2$

$$= \frac{N (\epsilon_1 + \epsilon_2 e^{-\beta \epsilon})}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

$$U = \frac{N(\epsilon_1 + (\epsilon_1 + \epsilon) e^{-\beta \epsilon})}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

$$= \frac{N \epsilon_1 (1 + e^{-\beta \epsilon})}{1 + e^{-\beta \epsilon}} + \frac{N \epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

$$= N \left(\epsilon_1 + \frac{\epsilon}{1 + e^{\beta \epsilon}} \right)$$

$$c) C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{N \epsilon}{(1 + e^{\beta \epsilon})^2} \cdot \left(\frac{-\epsilon}{K} \right) \cdot e^{\beta \epsilon} \cdot \left(\frac{-1}{T^2} \right)$$

$$= \frac{e^{-\beta \epsilon} N \epsilon^2 K \beta^2}{(1 + e^{\beta \epsilon})^2}$$

P5/ En un sólido cristalino ideal cada átomo puede ocupar sitios regulares en la red o bien desplazarse a sitios intersticiales ubicados entre los sitios regulares. La energía de un átomo en este último caso excede en una cantidad ϵ a la de un sitio regular. Suponiendo que los números de ambos tipos de sitios sean iguales al número N de átomos que hay en el cristal:

a) Calcular W en que n átomos entran en pos. intersticiales

b) Calcular S

c) Sabiendo que para un sistema en equilibrio a la temperatura T , la función de Helmholtz es un mínimo, calcular la temperatura de equilibrio para el estado indicado en a)

d) Expresar $n(T)$

Sol/ a) Hay n átomos en N sitios intersticiales los cuales pueden ordenarse de

$$\frac{N!}{(N-n)!n!}$$

Hay $(N-n)$ átomos en N sitios regulares en:

$$\frac{N!}{(N-(N-n))!(N-n)!} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

$$\Rightarrow W = \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right)^2$$

b) $S = k \ln W$

$$\ln W = 2 [\ln N! - \ln n! - \ln (N-n)!]$$

Aplicando Stirling N, n grandes $N \gg n$

$$\ln W = 2 [N \ln N - N - n \ln n + n - (N-n) \ln (N-n) + (N-n)]$$

$$\Rightarrow S = 2k [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]$$

c) $A = U - TS$

Considerando como cero la energía de un átomo en sitios regulares

$$U = n \epsilon$$

$$\Rightarrow A(n) = n \epsilon - 2kT (N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n)$$

$$\frac{\partial A}{\partial n} = 0 \Rightarrow \epsilon - 2kT \left(\ln(N-n) - \frac{N-n}{N-n} \cdot (-1) - \ln n + \frac{-1}{n} \right)$$

$$= \epsilon - 2kT (\ln(N-n) - \ln(n)) = 0$$

$$\ln \left(\frac{N-n}{n} \right) = \frac{\epsilon}{2kT}$$

$$\Rightarrow T = \frac{\epsilon/2k}{\ln \left(\frac{N-n}{n} \right)}$$

$$d) \ln \left(\frac{N-n}{n} \right) = \frac{\epsilon}{2kT} \Rightarrow \frac{N-n}{n} = e^{\epsilon/2kT}$$

como $n \ll N$ $\frac{N}{n} \gg 1 \Rightarrow \frac{N-n}{n} \approx \frac{N}{n}$

$$\Rightarrow \frac{N}{n} = e^{\epsilon/2kT} \Rightarrow \boxed{n(T) = N e^{-\epsilon/2kT}}$$