Universidad de San Carlos de Guatemala
Escuela de Ciencias Físicas y Matemáticas
Mecánica Estadística
Diego Sarceño 201900109
17 de mayo de 2022

Tarea 5

1. Problema 1

Teniendo la tarea anterior, se sabe que

$$P = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \tag{1}$$

Entonces, tomando la energía libre de Gibbs $G = A + PV$, sustituímos

$$G = -\frac{\ln Z}{\beta} + \frac{V}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T,$$

$$\boxed{G = k_B T\left(-\ln Z + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T\right)}$$

2. Problema 2

Tomando las funciones importantes, tales como, la energía libre del Helmholtz, la energía, la Entalpía y la función de Gibbs. Tomando el diferencial exacto de la función de Gibbs, se tiene

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{-S}\mathrm{d}T + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}_{V}\mathrm{d}p\,;$$

además, dado que dG es un diferencial exacto, las segundas derivadas cruzadas de G son continuas, por ende

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}.$$

Reemplazando se tiene

$$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T.}$$

Con esta misma idea se encuentran las otras tres relacionesde Maxwell. Entonces, solo se planteará el diferencial y se dará la relación asociada.

Para la Energía libre de Helmholtz, se tiene el diferencial

$$\mathrm{d}A = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V\,,$$

entonces, sabiendo lo de las derivadas cruzadas, se tiene

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V .}$$

Para la energía

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V\,,$$

entonces

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V .}$$

Para la entalpía

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \mathrm{d}p\,,$$

entonces

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p .}$$

3. Problema 3

En la tarea anterior se encontró, mediante el modelo de Einstein, el calor específico, entonces

$$c_V = 3k_B,$$

por lo que, la capacidad calorífica es

$$\boxed{C_V = 3N_A k_B = 24.94\ J/K \cdot mol\ .}$$

4. Problema 4

Desde la mecánica cuántica no podemos dar la posición y el momentum de una partícula. Las partículas obedecen la ecuación de schrodinger, dado que es un gas ideal $V(\vec{r}) = 0$, entonces

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

Los estados en el gas ideal los vamos a dar por su momentum.

$$\langle \vec{r}|\vec{p}\rangle = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{r}-Et)}$$

es la solución de la ecuación de schrodinguer, sustituímos en la ecuación

$$E = \frac{p^2}{2m}.$$

Dada la solución es claro que se forman ondas estacionarias cuyos estados están discretizados

$$p_{n_x} = \frac{n_x \hbar \pi}{L},$$

$$p_{n_y} = \frac{n_y \hbar \pi}{L},$$

$$p_{n_z} = \frac{n_z \hbar \pi}{L}.$$

Entonces, calculando la función de partición $p^2 = \frac{\hbar^2\pi^2}{L^2}(n_x^2 +_y^2 + n_z^2)$

$$\mathfrak{z}(\beta) = \sum_{n_x=0}^{\infty}\sum_{n_y=0}^{\infty}\sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta\hbar^2\pi^2}{2mL^3}(n_x^2+_y^2+n_z^2)}.$$

A pesar de estar discretizada, tomamos un espacio (n_x, n_y, n_z), entonces $\mathrm{d}n_x\,\mathrm{d}n_y\,\mathrm{d}n_z = n^2\sin\theta\,\mathrm{d}n\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi$ con $n^2 = n_x^2 +_y^2 + n_z^2$. Integrando en coordenadas esféricas

$$\mathfrak{z}(\beta) = \int_0^\infty \mathrm{d}n\, n^2 e^{-\frac{\beta\hbar^2\pi^2 n^2}{2mL^2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \mathrm{d}\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,,$$

utilizando la siguiente propiedad de la función gamma

$$\int_0^\infty \mathrm{d}\tau\, \tau^n e^{-a\tau^k} = \frac{\Gamma(\frac{n+1}{k})}{ka^{\frac{n+1}{k}}}.$$

Dado esto, se tiene

$$\mathfrak{z}(\beta) = \frac{\pi^{3/2}}{8\left(\frac{\beta\hbar^2\pi^2}{2mV}\right)^{3/2}},$$

$$\mathfrak{z}(\beta) = \frac{V}{\hbar^3}\left(\frac{m}{2\pi\beta}\right)^{3/2}.$$

Dada la integral del problema, es claro que la función $g(E) = \mathscr{L}^{-1}\{\mathfrak{z}(\beta)\}$, usando mathematica: `InverseLaplaceTransform[`$F(s), s, t$`]`, entonces, la función $g(E)$ es

$$\boxed{g(E) = \frac{2V}{\hbar^3}\sqrt{\frac{E}{\pi}}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}.}$$

5. Problema 5

Para un gas diatómico tenemos diferentes tipos de movimiento, el traslacional, rotacional y vibracional. La función de partición general la describimos de la siguiente forma

$$\mathfrak{z}(\beta) = \mathfrak{z}_T(\beta)\mathfrak{z}_R(\beta)\mathfrak{z}_V(\beta).$$

La función de partición traslacional ya se calculó en tareas anteriores, cuyo resultado es

$$\mathfrak{z}_T(\beta) = \frac{V}{\hbar^3}\left(\frac{m}{2\beta\pi}\right)^{3/2}.$$

Ahora, para la función de partición rotacional se tienen los dos índices (l, m). Entonces

$$\mathfrak{z}_R(\beta) = \sum_{l=\infty}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} e^{-\beta E_{l,m}},$$

pero sabemos que $L^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1)$. Tomamos la energía cinética de rotación $\frac{1}{2}I\omega^2$ y $L = I\omega$. Entonces, la energía es $E_{l,m} = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)$, entonces

$$\mathfrak{z}_R(\beta) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} e^{-\frac{\beta\hbar^2}{2I}l(l+1)} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{-\frac{\beta\hbar^2}{2I}l(l+1)} = \int_0^{\infty} \mathrm{d}l\,(2l+1)e^{-\frac{\beta\hbar^2}{2I}l(l+1)},$$

resolviendo la integral

$$\mathfrak{z}_R(\beta) = \frac{2I}{\hbar^2\beta}.$$

Ahora para la función de partición vibracional, tenemos

$$\mathfrak{z}_V(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n},$$

con $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, entonces

$$\mathfrak{z}_V(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{2}{\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}}.$$

Tomando la aproximación para $\beta \to 0$, se tiene

$$\mathfrak{z}_V(\beta) = \frac{1}{\beta\hbar\omega}.$$

Multiplicando las soluciones

$$\boxed{\mathfrak{z}(\beta) = \left[\frac{V}{\hbar^3}\left(\frac{m}{2\beta\pi}\right)^{3/2}\right]\left[\frac{2I}{\hbar^2\beta}\right]\left[\frac{1}{\beta\hbar\omega}\right].}$$