Física Estadística: Tarea 2

Tomás Ricardo Basile Álvarez 316617194

14 de diciembre de 2021

Problema S3-4

Calcule la temperatura de cada uno de los siguientes sistemas: a) 6×10^{22} átomos de He ocupando un volumen de 2 litros a presión atmosférica. ¿Cuál es la temperatura del gas?

Como tenemos un gas a una presión baja (la presión atmosférica), es válido usar la ley de gas ideal, según la cual tenemos que PV = NkT. Por lo que tenemos que:

$$\begin{split} T &= \frac{PV}{Nk} \\ &\text{Sustituimos los valores P} = 1 \text{atm, V} = 2 \text{L , N} = 6 \times 10^{22} \\ &= \frac{(1atm)(2L)}{(6 \times 10^{22})(1{,}3806 \times 10^{-23}m^2kgs^{-2}K^{-2})} \\ &\text{Convertimos a las unidades del SI} \\ &= \frac{(101325Pa)(0{,}002m^3)}{(6 \times 10^{22})(1{,}3806 \times 10^{-23}m^2kgs^{-2}K^{-2})} \\ &= \boxed{244{,}64K} \end{split}$$

b) Un sistema de partículas clásicas ocupando niveles de energía no degenerados de partícula independiente y en contacto con una fuente térmica a la temperatura T. Si la población de cada nivel es:

$$\begin{bmatrix} Energia(eV) & Población(\%) \\ 30.1 \times 10^{-3} & 3.1 \\ 21.5 \times 10^{-3} & 8.5 \\ 12.9 \times 10^{-3} & 23 \\ 4.3 \times 10^{-3} & 63 \end{bmatrix}$$

¿Cuál es la temperatura del sistema?

Por la teoría que hemos visto en el conjunto canónico, sabemos que para partículas clásicas ocupando niveles de energía no degenerados a una temperatura T, la probabilidad de que una partícula se encuentre en cierto nivel con energía E_i es de:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_i}}{Z} \qquad (1)$$

Enumeraremos los niveles de energía como $E_0=4.3\times 10^{-3}eV$ con población $p_0=63\,\%$, $E_1=12.9\times 10^{-3}eV$ con población $p_1=23\,\%$, $E_2=21.5\times 10^{-3}eV$ con población $p_2=8.5\,\%$, $E_3=30.1\times 10^{-3}eV$ con población $p_3=3.1\,\%$.

Ahora, usando la expresión (1) queremos calcular la temperatura T. Para hacerlo, podemos escribir la expresión (1) para dos niveles distintos y dividirlas entre sí (para cancelar la Z):

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{e^{-1/kTE_i/Z}}{e^{-1/kTE_j/Z}} = e^{-\frac{1}{kT}(E_i - E_j)} = e^{\frac{E_j - E_i}{kT}}$$

Despejamos T de esta expresión, primero calculando el logaritmo de ambos lados:

$$\log(p_i/p_j) = \frac{E_j - E_i}{kT}$$

$$\Rightarrow T = \frac{E_j - E_i}{k\log(p_i/p_j)}$$

Ahora podemos calcular T sustituyendo dos niveles de energía que queramos (y si los datos del problema fueron dados correctamente, no debería importar qué pareja escojamos). Por ejemplo, si escogemos $E_j = E_1 = 12.9 \times 10^{-3} eV$ con $p_j = p_1 = 0.23$ y escogemos $E_i = E_0 = 4.3 \times 10^{-3} eV$ con $p_i = p_0 = 0.63$ tenemos que:

$$T = \frac{E_j - E_i}{k \log(p_i/p_j)} = \frac{12.9 \times 10^{-3} eV - 4.3 \times 10^{-3} eV}{k \log(0.63/0.23)} = \frac{8.535 \times 10^{-3} eV}{k} = \frac{8.535 \times 10^{-3} eV}{8.617 \times 10^{-5} eV \ K^{-1}} = 99.13K$$

Podríamos ahora hacerlo para otras parejas de niveles para ver que efectivamente obtengamos el mismo resultado:

j=2, i=0:

$$T = \frac{E_2 - E_0}{k \log(p_0/p_2)} = \frac{21.5 \times 10^{-3} eV - 4.3 \times 10^{-3} eV}{k \log(0.63/0.085)} = \frac{8.587 \times 10^{-3} eV}{k} = \frac{8.587 \times 10^{-3} eV}{8.617 \times 10^{-5} eV \ K^{-1}} = 99.65 K$$

i = 3, i = 0:

$$T = \frac{E_3 - E_0}{k \log(p_0/p_3)} = \frac{30.1 \times 10^{-3} eV - 4.3 \times 10^{-3} eV}{k \log(0.63/0.031)} = \frac{8.566 \times 10^{-3} eV}{k} = \frac{8.566 \times 10^{-3} eV}{8.617 \times 10^{-5} eV \ K^{-1}} = 99.41 K$$

j = 2, i = 1:

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k \log(p_1/p_2)} = \frac{21.5 \times 10^{-3} eV - 12.9 \times 10^{-3} eV}{k \log(0.23/0.085)} = \frac{8.639 \times 10^{-3} eV}{k} = \frac{8.639 \times 10^{-3} eV}{8.617 \times 10^{-5} eV \ K^{-1}} = 100.26 K$$

j = 3, i = 1:

$$T = \frac{E_3 - E_1}{k \log(p_1/p_3)} = \frac{30.1 \times 10^{-3} eV - 12.9 \times 10^{-3} eV}{k \log(0.23/0.031)} = \frac{8.582 \times 10^{-3} eV}{k} = \frac{8.582 \times 10^{-3} eV}{8.617 \times 10^{-5} eV K^{-1}} = 99.60 K$$

$$j = 3, i = 2$$
:

$$T = \frac{E_3 - E_2}{k \log(p_2/p_3)} = \frac{30.1 \times 10^{-3} eV - 21.5 \times 10^{-3} eV}{k \log(0.085/0.031)} = \frac{8.526 \times 10^{-3} eV}{k} = \frac{8.526 \times 10^{-3} eV}{8.617 \times 10^{-5} eV \ K^{-1}} = 98.95 K$$

Vemos que efectivamente todas las parejas de niveles dan casi el mismo valor de temperatura. Nuestra mejor estimación para la temperatura del sistema será el promedio de estos seis resultados, que tiene un valor de:

$$T = 99,5K$$

Problema S3-5

Considere un gas diatómico a la temperatura T. Deduzca una expresión para el calor específico vibracional y analice sus límites de altas y bajas temperaturas.

Primero necesitamos saber los niveles de energía vibracional que puede tener una molécula. Como vimos en clase, la vibración de cada molécula se puede modelar como un oscilador armónico cuántico, por lo que los niveles de energía vibracional accesibles tienen valores de:

$$\epsilon_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$$
 , $n = 0, 1, 2, 3, \cdots$

Calculamos ahora la función de partición para estos niveles de energía, que se define como:

$$\begin{split} Z_{vib} &= \sum_{niveles\ energia} e^{-\beta\epsilon} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+1/2)} \\ &= e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \end{split}$$

Esta última suma se puede ver como una serie geométrica con razón $r=e^{-\beta\hbar\omega}$, pues se puede reescribir como $\sum_{n=0}^{\infty}(e^{-\beta\hbar\omega})^n$.

Como \hbar , ω y β son positivas, entonces el exponente $-\beta\hbar\omega$ es negativo y por lo tanto $r=e^{-\beta\hbar\omega}$ es menor que 1 (lo que es necesario para que la serie converja). Entonces aplicamos la fórmula para una serie geométrica, que dice que $\sum_{n=0}^{\infty} r^n = \frac{1}{1-r}$, por lo que $\sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta\hbar\omega})^n = \frac{1}{1-e^{-\beta\hbar\omega}}$.

Regresando a la expresión que teníamos para Z_{vib} , ya podemos obtener el resultado explícito:

$$Z_{vib} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n}$$
$$= \boxed{\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}}$$

Teniendo la función de partición, ya podemos calcular muchas propiedades termodinámicas. Primero calculemos la energía libre de Helmholtz de N moléculas, que es igual a:

$$\begin{split} F_{vib} &= -kT \log Z^N \quad \text{Para considerar N partículas, elevamos la función de partición a la N} \\ &= -NkT \log \left(\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \right) \\ &= -NkT \log(e^{-\beta\hbar\omega/2}) + NkT \log(1-e^{-\beta\hbar\omega}) \\ &= -NkT (-\beta\hbar\omega/2) + NkT \log(1-e^{-\beta\hbar\omega}) \\ &= N\hbar\omega/2 + NkT \log(1-e^{-\beta\hbar\omega}) \end{split}$$

Calculamos ahora la energía interna debida a la vibración de estas N moléculas. Para hacerlo utilizamos la relación vista en clase $U=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)$:

$$\begin{split} U &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \\ &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(N\hbar\omega/2 + NkT \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right) / T \right] \\ &= -NT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\hbar\omega}{2T} + k \log(1 - e^{-\hbar\omega/kT}) \right] \\ &= -NT^2 \left[-\frac{\hbar\omega}{2T^2} + k \frac{\frac{\partial}{\partial T} (1 - e^{-\hbar\omega/kT})}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \right] \\ &= -NT^2 \left[-\frac{\hbar\omega}{2T^2} + k \frac{-\hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}}{k(1 - e^{-\hbar\omega/kT})T^2} \right] \\ &= \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega e^{-\hbar\omega/kT}}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \\ &= \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \end{split}$$

Ahora sí podemos calcular el calor específico debido a las vibraciones de N moléculas diatómicas, usamos que el calor específico se define como $C_{vib} = \frac{dU}{dT}$

$$C_{vib} = \frac{dU}{dT} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right]$$

$$= \frac{-N\hbar\omega}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \frac{\partial}{\partial T} (e^{\hbar\omega/kT} - 1)$$

$$= \frac{-N\hbar\omega}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \left(-\frac{\hbar\omega}{kT^2} \right) e^{\hbar\omega/kT}$$

$$= \frac{N\hbar^2\omega^2}{kT^2(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} e^{\hbar\omega/kT}$$

Ahora definimos como habíamos hecho en clase la temperatura $\theta_{vib} := \frac{\hbar \omega}{k}$, con lo que la expresión anterior se puede escribir como:

$$C_{vib} = \frac{kN\theta_{vib}^2}{T^2(e^{\theta_{vib}/T} - 1)^2} e^{\theta_{vib}/T}$$

Que es el calor específico vibracional de N moléculas. Si escogemos $N = N_a$ moléculas (el número de Avogadro), tendremos el calor específico de un mol, es decir, el calor específico molar:

$$C_{vib\ molar} = \frac{kN_a\theta_{vib}^2}{T^2(e^{\theta_{vib}/T} - 1)^2}e^{\theta_{vib}/T}$$
$$= \left[\frac{R\theta_{vib}^2}{T^2(e^{\theta_{vib}/T} - 1)^2}e^{\theta_{vib}/T}\right]$$

Con $R = kN_a$.

Para temperaturas altas (que cumplan $T >> \theta_{vib}$), tendremos que la exponencial se aproxima con una serie de Taylor hasta el término lineal como $e^{\theta_{vib}/T} \simeq 1 + \frac{\theta_{vib}}{T}$ y entonces la expresión pasa a ser:

$$C_{vib\;molar} = \frac{R\theta_{vib}^2}{T^2(e^{\theta_{vib}/T} - 1)^2} e^{\theta_{vib}/T}$$

$$\simeq \frac{R\theta_{vib}^2}{T^2(1 + \frac{\theta_{vib}}{T} - 1)^2} (1 + \frac{\theta_{vib}}{T})$$

$$= \frac{R\theta_{vib}^2}{T^2(\frac{\theta_{vib}}{T})^2} (1 + \frac{\theta_{vib}}{T})$$

$$= R(1 + \frac{\theta_{vib}}{T})$$

$$\simeq R \quad \text{Porque} \quad \frac{\theta_{vib}}{T} << 1$$

Por lo que en este límite el calor específico molar debido a vibraciones es de aproximadamente $C_{vib\ molar} \simeq R$.

Ahora vemos el límite para temperaturas bajas, que cumplan que $T << \theta_{vib}$. En este caso tenemos que:

$$C_{vib\;molar} = \frac{R\theta_{vib}^2}{T^2(e^{\theta_{vib}/T} - 1)^2} e^{\theta_{vib}/T}$$

$$\simeq \frac{R\theta_{vib}^2}{T^2(e^{\theta_{vib}/T})^2} e^{\theta_{vib}/T} \quad \text{Pues como } \theta_{vib}/T >> 1, \text{ entonces } e^{\theta_{vib}/T} >> 1 \text{ y podemos despreciar el } -1$$

$$= \left[\frac{R\theta_{vib}^2}{T^2e^{\theta_{vib}/T}} \right]$$

Que es entonces el valor del calor específico molar para temperaturas bajas.

Problema S3-6

La energía cinética promedio de los átomos de hidrógeno en una atmósfera estelar que se supone en equilibrio termodinámico, es de 1eV. a) ¿Cuál es la temperatura de la atmósfera en grados Kelvin?

De acuerdo a la teoría cinética, la energía promedio de una molécula de un gas que se encuentra a una temperatura T es de $< KE > = \frac{3}{2}kT$, por lo que su temperatura es $T = \frac{2}{3k} < KE >$. La energía cinética de las partículas en la atmósfera estelar es de 1eV, por lo que tenemos una temperatura de:

$$T = \frac{2}{3k} < KE >$$

$$= \frac{2}{3(8,617 \times 10^{-5} eVK^{-1})} (1eV)$$

$$= \boxed{7,73 \times 10^{3} K}$$

b) ¿Cuál es la razón del número de átomos en el segundo estado excitado (n=3) a su número en el estado base?

Primero tenemos que saber los niveles de energía que pueden tener los átomos de hidrógeno. Es bien sabido de la mecánica cuántica que los niveles de energía de un átomo de hidrógeno son:

$$E_n = \frac{-13,6eV}{n^2}$$

Ahora bien, como vimos en el conjunto canónico, sabemos que si tenemos un gas a temperatura T, la probabilidad de que una partícula se encuentre en cierto nivel con energía E_i es de:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_i}}{Z}$$

Entonces, si el total de partículas es N, la cantidad de partículas en el iésimo estado es $N_i = Np_i$. Para el segundo estado excitado y en el estado base, los números de partículas son:

$$N_3 = Np_3 = N \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_3}}{Z}$$

 $N_1 = Np_1 = N \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_1}}{Z}$

Por lo que la razón entre estos números es de:

$$\frac{N_3}{N_1} = \frac{N \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_3}}{Z}}{N \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_1}}{Z}}$$
$$= e^{-\frac{1}{kT}(E_3 - E_1)}$$

Sustituimos ahora las expresiones para estos niveles de energía $E_n = -\frac{13.6eV}{n^2}$:

$$\frac{N_3}{N_1} = e^{-\frac{1}{kT}(-\frac{13,6eV}{3^2} + \frac{13,6eV}{1^2})}$$

Y sustituimos la temperatura que calculamos antes

$$\begin{split} &= e^{-\frac{1}{(8,617\times10^{-5}eV\ K^{-1})(7,73\times10^{3}K)}(-\frac{13,6eV}{3^{2}} + \frac{13,6eV}{1^{2}})} \\ &= e^{-18,135} \\ &\simeq \boxed{1,33\times10^{-8}} \end{split}$$

Es decir, la cantidad de átomos en el segundo estado excitado es diminuta comparada con la del estado base.

c) Discuta cualitativamente si es de esperarse que el número de átomos ionizados sea mucho mayor o menor que su número en n=3

Para ionizar un átomo se requiere más energía que para excitarlo al nivel de energía n=3 (pues para ionizarlo, hay que excitarlo al nivel $n=\infty$). Por tanto, sería de esperar que la cantidad de átomos ionizados sea menor que la de átomos en el estado n=3.

Para hacerlo un poco más cuantitativo, podemos calcular la razón de átomos ionizados N_{∞} con respecto a la cantidad de átomos en el estado $n=3,\,N_3$. Para ello, utilizamos el mismo procedimiento que antes y la fórmula $p_i=\frac{e^{-\frac{1}{kT}E_i}}{Z}$. Tenemos que la cantidad de átomos en cada estado son:

$$N_3 = Np_3 = N \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_3}}{Z}$$
$$N_{\infty} = Np_{\infty} = N \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_{\infty}}}{Z}$$

Donde la energía del estado ionizado E_{∞} es de 0eV (pues se puede pensar como $E_n = \frac{-13,6eV}{n}$ conforme $n \to \infty$). Entonces la razón de estos números es de:

$$\frac{N_{\infty}}{N_3} = \frac{N \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_{\infty}}}{Z}}{N \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_3}}{Z}} = \frac{e^{-\frac{1}{kT}E_{\infty}}}{e^{-\frac{1}{kT}E_3}}$$

$$= e^0 e^{\frac{1}{kT}E_3} = e^{\frac{1}{(8.617 \times 10^{-5} eVK^{-1})(7,73 \times 10^3 K)}} \frac{-13.6eV}{3^2}$$

$$= e^{-2,2668}$$

$$= \boxed{0,104}$$

Es decir, la cantidad de partículas ionizadas es un décimo de las excitadas en el nivel n=3.

Problema S3-8

Considere un gas ideal de fermiones a T=0K. Su energía de Fermi está dada por $\epsilon_F=\mu_0=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\frac{N}{V}\right)^{2/3}$, en donde μ_0 es el potencial químico en el cero absoluto. La presión p y la energía interna U están relacionadas por $p=\frac{2}{3}\frac{U}{V}$. Su energía interna está dada por $U=\frac{3}{5}N\epsilon_F$. a) Calcule la compresibilidad isotérmica $\kappa_T=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

La calculamos directamente usando que $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$. Para usarla, necesitamos expresar V en términos de las otras variables. Para eso despejamos V de la expresión $p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ y nos queda que $V = \frac{2U}{3p}$. Pero todavía no tenemos a V en función de p, pues U es función de ϵ_F y ϵ_F es función de V, por lo que no está despejada aún.

$$V = \frac{2}{3p}U$$

$$\Rightarrow V = \frac{2}{3p} \left(\frac{3}{5}N\epsilon_F\right) \quad \text{Por el valor de U}$$

$$\Rightarrow V = \frac{2}{5p}N\epsilon_F$$

$$\Rightarrow V = \frac{2}{5p}N\left[\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\frac{N}{V}\right)^{2/3}\right] \quad \text{Por el valor de } \epsilon_F$$

Despejamos ahora V para tenerlo en función de p:

$$V(V)^{2/3} = \frac{2}{5p} N \left[\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right]$$

$$\Rightarrow V^{5/3} = \frac{2}{5p} N \left[\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right]$$

$$\Rightarrow V = \left[\frac{2}{5p} N \left(\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right) \right]^{3/5}$$

Ya tenemos V como función de p y entonces ahora sí podemos calcular la compresibilidad isotérmica:

$$\begin{split} \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ &= -\frac{1}{\left[\frac{2}{5p} N \left(\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right) \right]^{3/5}} \quad \frac{\partial}{\partial p} \left[\frac{2}{5p} N \left(\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right) \right]^{3/5} \\ &= -\frac{1}{\left[\frac{2}{5p} N \left(\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right) \right]^{3/5}} \quad \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{1}{p^{3/5}} \right) \left[\frac{2}{5} N \left(\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right) \right]^{3/5} \\ &= -\frac{1}{\left[\frac{2}{5p} N \left(\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right) \right]^{3/5}} \quad \left(-\frac{3}{5} \frac{1}{p^{8/5}} \right) \left[\frac{2}{5p} N \left(\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right) \right]^{3/5} \\ &= -\frac{1}{\left[\frac{2}{5p} N \left(\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right) \right]^{3/5}} \quad \left(-\frac{3}{5} \frac{1}{p} \right) \left[\frac{2}{5p} N \left(\frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} N \right)^{2/3} \right) \right]^{3/5} \end{split}$$

Las dos expresiones entre corchetes son iguales y se cancelan. Por lo que nos queda sencillamente que:

$$\kappa_T = -\left(-\frac{3}{5}\frac{1}{p}\right) = \boxed{\frac{3}{5p}}$$

b) Calcule la compresibilidad isotérmica de un gas ideal clásico, compare este resultado con el del gas cuántico y discuta sus implicaciones.

El gas ideal clásico cumple la ecuación del gas ideal pV = NkT, por lo que se tiene que $V = \frac{NkT}{p}$. Por lo tanto, podemos calcular la compresibilidad isotérmica a partir de la definición:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$= -\frac{1}{\frac{NkT}{p}} \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{NkT}{p} \right)$$

$$= -\frac{p}{NkT} \left(-\frac{NkT}{p^2} \right)$$

$$= \left[\frac{1}{p} \right]$$

Vemos que el resultado para el gas de fermiones es menor a la del gas ideal por un factor de $\frac{3}{5}$. Esto implica que es más difícil comprimir un gas fermiónico que uno ideal, lo cual tiene sentido, pues en un gas fermiónico no se pueden tener varias partículas en un mismo estado, por lo que se oponen a comprimirse.