

## Física Estadística

### Tarea 6

A entregar: Viernes 27 de marzo de 2015.

#### Prob. 19. La distribución de probabilidad de la energía.

Este ejercicio complementa la discusión de la clase sobre la distribución de probabilidad de la energía de un sistema de  $N$  átomos o moléculas, en un volumen  $V$  a temperatura  $T$ . Estúdielo con cuidado.

El sistema es completamente general y arbitrario, es decir, los átomos y/o moléculas interactúan entre ellos por medio de un potencial dado. Sea  $\hat{H}$  el Hamiltoniano del sistema. Sus eigenestados y eigenenergías son,

$$\hat{H}|\{n\}\rangle = E_{\{n\}}|\{n\}\rangle \quad \forall \quad \{n\} \quad (1)$$

donde los estados  $|\{n\}\rangle$  forman una base completa y ortonormal de un conjunto completo de observables, entre los que está  $\hat{H}$ . La distribución canónica de Gibbs es,

$$W_{\{n\}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\{n\}}} \quad (2)$$

donde  $\beta = 1/kT$  y  $Z = Z(T, V, N)$  es la función de partición,

$$Z = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_{\{n\}}} \quad (3)$$

y donde enfatizamos que la suma es sobre *todos* los estados de la base usada. La termodinámica del sistema se obtiene a través de la relación,

$$F(N, T, V) = -kT \ln Z(N, T, V), \quad (4)$$

junto con las ecuaciones  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$ .  $F$  se llama la energía libre de Helmholtz y está relacionada además con

$$F = \bar{E} - TS \quad (5)$$

donde  $\bar{E}$  es la energía promedio,

$$\bar{E} = \sum_{\{n\}} W_{\{n\}} E_{\{n\}}. \quad (6)$$

Recuerde que bajo la circunstancia de que está a temperatura dada  $T$ , el sistema realmente es un *subsistema* en equilibrio con un baño térmico, con el cual intercambia energía. El propósito de este ejercicio es mostrar como podemos, primero, obtener la distribución de probabilidad de la energía del sistema a partir de la distribución  $W_{\{n\}}$  y, segundo, mostrar que es “picuda”. Esta última propiedad es la justificación de la equivalencia entre los ensembles, en cuanto a sus predicciones termodinámicas.

Notamos, primero, que  $W_{\{n\}}$  nos da la probabilidad de hallar al subsistema en el estado  $\{n\}$ . Sin embargo, como  $W_{\{n\}}$  depende del estado  $\{n\}$  sólo a través de su energía  $E_{\{n\}}$ , podemos escribir,

$$W_{\{n\}} = W(E) \quad (7)$$

es decir, leemos ahora a  $W(E)$  como la probabilidad de hallar al sistema en *un* estado, tal tenga la energía  $E$ .

Usamos ahora el hecho que para sistemas macroscópicos, no sólo existen muchos estados  $\{n\}$  que tienen la misma energía  $E$ , sino que además  $E$  es (casi) una variable densa. Es decir, podemos considerarla como continua. De esta manera, la probabilidad de hallar al sistema con energía entre  $E$  y  $E + dE$  está dada por,

$$\mathcal{W}(E)dE = W(E) \frac{d\Gamma(E)}{dE}dE. \quad (8)$$

donde  $(d\Gamma(E)/dE)dE$  es el número de estados con energía entre  $E$  y  $E + dE$ .

a) Definiendo a  $\Gamma(E)$  como el número de estados con energía *menor o igual* a  $E$ , muestre que

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE}dE \quad (9)$$

es el número de estados con energía entre  $E$  y  $E + dE$ .

La ecuación para  $\mathcal{W}(E)$ , dada por (8), es nuestro punto de partida. Recordamos ahora que la entropía del sistema está dada por

$$S(\bar{E}, N, V) = k \ln \Delta\Gamma(\bar{E}) \quad (10)$$

donde  $\Delta\Gamma(\bar{E})$  es el peso estadístico del estado de equilibrio (que nos da el número aproximado de estados que el sistema realmente ocupa) y que se obtiene de

$$\Delta\Gamma(\bar{E}) = \frac{1}{W(\bar{E})}. \quad (11)$$

Ahora hacemos la siguiente aproximación sobre la densidad de estados,

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} \approx \frac{\Delta\Gamma(E)}{\Delta E} \quad (12)$$

donde  $\Delta\Gamma(E)$  es el peso estadístico pero evaluado en cualquier valor de  $E$ , no necesariamente en el promedio. Como la distribución  $\mathcal{W}(E)$  se mostrará que es muy picuda alrededor de  $\bar{E}$ , la aproximación quedará justificada. La cantidad  $\Delta E$  se mostrará que es la fluctuación de la energía.

Habiendo realizado la aproximación (12), introducimos la relación entre el peso estadístico  $\Delta\Gamma(E)$  y la entropía  $S(E, V, N)$  dada por la ecuación (10). Esto nos da,

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} \approx \frac{1}{\Delta E} e^{\frac{1}{k} S(E, V, N)}. \quad (13)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (8), obtenemos lo siguiente:

$$\mathcal{W}(E)dE \approx \frac{1}{\Delta E} W(E) e^{\frac{1}{k} S(E, V, N)} dE. \quad (14)$$

b) Usando los resultados anteriores, muestre que la distribución de la energía puede escribirse como,

$$\mathcal{W}(E)dE \approx \frac{1}{\Delta E} e^{-\beta F(N, T, V)} e^{-\beta E + \frac{1}{k} S(E, V, N)} dE. \quad (15)$$

c) La expresión anterior nos da la función  $\mathcal{W}(E)$ . Esta expresión debe ser picuda alrededor de la energía promedio  $\bar{E}$ . Haga un desarrollo del exponente en  $\mathcal{W}(E)$ , hasta el orden más bajo que contribuya, y muestre que se puede escribir como,

$$\mathcal{W}(E)dE \approx \frac{1}{\Delta E} e^{\frac{1}{2k} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{\bar{E}}} (E - \bar{E})^2 dE. \quad (16)$$

d) Muestre que

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{\bar{E}} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V} \quad (17)$$

Como la Segunda Ley implica que  $C_V > 0$ , entonces el exponente de  $\mathcal{W}(E)$  en (16) es negativo. Es decir,  $\mathcal{W}(E)$  es una gaussiana centrada en  $\bar{E}$ .

e) Dado que hemos realizado varias aproximaciones, debemos garantizar que la distribución  $\mathcal{W}(E)$  está normalizada. Imponga entonces que debe estar normalizada y que, por lo tanto, debe ser cierto que,

$$\Delta E = kT \left( \frac{2\pi}{k} C_V \right)^{1/2}. \quad (18)$$

Note que debe hacer una pequeña aproximación. Justifíquela.

d) Calcule ahora la fluctuación  $\delta E$  de la energía definida como

$$\delta E = \left( \overline{(E - \bar{E})^2} \right)^{1/2} \quad (19)$$

Muestre que,

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = kT^2 C_V. \quad (20)$$

Note que, hasta un factor  $\sqrt{2\pi}$ , la cantidad  $\Delta E$  es la fluctuación de la energía  $\delta E$ .

e) Arguya que  $\mathcal{W}(E)$  es extremadamente picuda en el límite  $N \gg 1$ . Es decir, arguya usando argumentos generales de la termodinámica, que

$$\frac{\delta E}{\bar{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1. \quad (21)$$

Esto muestra que la gaussiana, con respecto al valor del centroide ¡es muy angosta! eso es ser “picuda”.

f) Considere como sistema a un gas ideal clásico y verifique explícitamente el resultado del inciso e).

**Prob. 20. Fluctuaciones de la energía ... resultado riguroso.**

En el problema anterior hallamos que

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = kT^2 C_V. \quad (22)$$

Debido a las diversas aproximaciones hechas, podría parecer que esta relación entre las fluctuaciones de la energía y la capacidad calorífica es también aproximada. En este problema mostraremos que tal relación es rigurosa.

Usando la definición de promedio

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = \sum_{\{n\}} W_{\{n\}} (E_{\{n\}} - \bar{E})^2 \quad (23)$$

con  $W_{\{n\}}$  la distribución canónica de Gibbs, dada por (2), muestre que se obtiene la relación (22). **Sugerencia:** Pueda ayudar si primero muestra la identidad,

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2. \quad (24)$$

**Prob. 21. Distribución de Maxwell**

Un gas ideal monoatómico (masa  $m$ ) está en equilibrio térmico a temperatura  $T$ , tal que la distribución de velocidades  $v = |\vec{v}|$  de un átomo es Maxwelliana.

- Calcule  $v_{rms} = (\overline{v^2})^{1/2}$ ,  $\bar{v}$  y la velocidad más probable  $v_{MP}$ .
- Calcule  $\overline{1/v}$  y compare con  $1/\bar{v}$ .
- Calcule el número promedio de átomos por unidad de volumen cuya energía esté entre  $\varepsilon$  y  $\varepsilon + d\varepsilon$ .

**Prob. 22. Gas ideal bidimensional.**

Moléculas monoatómicas son adsorbidas sobre una superficie y son libres de moverse en ella, tal que pueden considerarse como un gas ideal clásico *bidimensional*. A temperatura  $T$  calcule la capacidad calorífica del gas adsorbido para una superficie de área fija. (Sugerencia: Medite, y por favor, no trabaje mucho!)

**Prob. 23. Capacidad calorífica de “resortes cúbicos”.**

Considere un sistema de  $N$  partículas que interactúan muy débilmente y que están a una temperatura  $T$  lo suficientemente alta que se puede aplicar la mecánica clásica. Cada partícula tiene masa  $m$  y es capaz de realizar pequeñas oscilaciones alrededor de su posición de equilibrio en una dimensión. Pero, cuidado!, La fuerza restauradora asociada es proporcional al cubo del desplazamiento de la posición de equilibrio. Esto es, el Hamiltoniano del sistema puede escribirse como:

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{4} \kappa x_i^4 \right), \quad (25)$$

donde  $x_i$  es el desplazamiento alrededor de la posición de equilibrio,  $p_i$  es el momento canónico conjugado a  $x_i$ , y  $\kappa$  es una constante. Encuentre la capacidad calorífica de este sistema.

**Prob. 24. Calor específico del gas ideal de moléculas diatómicas.**

Considerando a una molécula diatómica como un “rotor rígido” o “mancuerna”, su energía puede aproximarse como

$$E = \frac{1}{2M} \vec{p}^2 + \frac{1}{2} (I_1 \Omega_1^2 + I_2 \Omega_2^2), \quad (26)$$

donde  $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$  es el momento lineal del centro de masa.  $M$  es la masa total de la molécula.  $I_1$  e  $I_2$  son los momentos principales de inercia.  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$  son las velocidades angulares con respecto a los ejes principales.

Suponiendo que se tiene un gas ideal clásico de  $N$  moléculas diatómicas a temperatura  $T$  en un volumen  $V$ , calcule el calor específico a volumen constante  $C_V$ .