Prob 1 (a) La función de partición está dada por

$$Z = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int d^{3N}q\, d^{3N}p\, e^{-\frac{1}{kT} H(q_\nu, p_\nu)}$$

donde $H = \sum \frac{p_\nu^2}{2m} + \sum V(q_\nu)$

Esto nos lleva a

$$Z = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \left[\prod_{\nu=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\nu\, e^{-\frac{1}{kT} * \frac{p_\nu^2}{2m}} \right] \left[\prod_{\nu=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dq_\nu\, e^{-\frac{1}{kT} V(q_\nu)} \right]$$

Comencemos mirando la integral tipo sobre los momentos

$$\left.\begin{aligned} I_p &= \int_{-\infty}^{\infty} dp\, e^{-\frac{1}{kT} * \frac{p^2}{2m}} \\ \text{si } x &= \frac{p}{\sqrt{2mkT}} \longrightarrow dx = \frac{dp}{\sqrt{2mkT}} \end{aligned}\right\} I_p = \sqrt{2mkT} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2}}_{\sqrt{\pi}\ \text{(Por tabla)}}$$

Entonces la función de partición nos va quedando:

$$Z = \frac{1}{N!\,h^{3N}} * (2mkT\pi)^{\frac{3N}{2}} * \left[\prod_{\nu=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dq_\nu\, e^{-\frac{1}{kT} V(q_\nu)} \right]$$

Ahora nos ocupamos de la integral tipo sobre las coordenadas.

$$I_q = \int_{-\infty}^{\infty} dq\, e^{-\frac{1}{kT} * V(q)} = \int_{-\infty}^{\infty} dq\, e^{-\frac{1}{kT} * cq^2} * e^{+\frac{1}{kT}(gq^3 + fq^4)}$$

Nótese que las condiciones del problema nos llevan a que el término cuadrático es el dominante.

Nótese además, que el término cuadrático es decreciente, y apreciable en un rango que considera $q^2 \lesssim \frac{kT}{c}$, en ese rango, el argumento de la otra exponencial es menor que uno, por ello podemos desarrollar en serie la segunda exponencial, lo que nos da:

$$I_q = \int_{-\infty}^{\infty} dq\, e^{-\frac{1}{kT} * cq^2} \left[1 + \left(\frac{gq^3 + fq^4}{kT} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{gq^3 + fq^4}{kT} \right)^2 + \dots \right] dq$$

$$I_q = \int_{-\infty}^{\infty} dq\, e^{-\frac{1}{kT} * cq^2} \left[1 + \frac{g q^3}{kT} + \frac{f q^4}{kT} + \frac{1}{2} * \frac{g^2 q^6}{(kT)^2} + \cdots \right] dq \quad (*)$$

Al integrar cada término vemos que aquellos con exponente impar generan funciones impares, cuya integral es cero, así es que:

$$I_q = \int_{-\infty}^{\infty} dq\, e^{-\frac{1}{kT} * cq^2} \left[1 + \frac{f q^4}{kT} + \frac{1}{2} * \frac{g^2 q^6}{(kT)^2} + \cdots \right] dq$$

Miremos por separado estas tres integrales.

$$\left. \begin{aligned} I_q^{(1)} &= \int_{-\infty}^{\infty} dq\, e^{-\frac{1}{kT} * cq^2} \\ x &= \sqrt{\frac{c}{kT}}\, q \rightarrow dx = \sqrt{\frac{c}{kT}}\, dq \end{aligned} \right\} \quad I_q^{(1)} = \sqrt{\frac{kT}{c}} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2} = \sqrt{\frac{\pi kT}{c}}$$

$$I_q^{(2)} = \frac{f}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} dq\, q^4 e^{-\frac{1}{kT} * cq^2} \quad \text{(usando el mismo cambio de variables).}$$

$$I_q^{(2)} = \frac{f}{kT} * \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\frac{kT}{c}}\, dx * \left(\sqrt{\frac{kT}{c}}\right)^4 x^4 e^{-x^2} = \frac{f}{kT} * \left(\sqrt{\frac{kT}{c}}\right)^5 \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx$$

usando: $\displaystyle\int_0^{\infty} x^m e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)}{2a^{\left(\frac{m+1}{2}\right)}} \quad \wedge \quad \Gamma\left(\alpha + \frac{1}{2}\right) = \frac{1*3*5*\cdots(2\alpha-1)}{2^{\alpha}}\sqrt{\pi} \quad (*)$

$$I_q^{(2)} = \frac{f}{kT}\left(\frac{kT}{c}\right)^{5/2} * 2\int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{f}{kT}\left(\frac{kT}{c}\right)^{5/2} * \cancel{2} * \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}{\cancel{2}} = \frac{3}{4} f * \frac{kT}{c^2} * \sqrt{\frac{\pi kT}{c}}$$

$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \rightarrow \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$

El siguiente término se integra igual, así es que escribamos I_q

$$I_q = \sqrt{\frac{\pi kT}{c}} \left(1 + \frac{3}{4} * f * \frac{kT}{c^2} + \cdots \right)$$

Entonces la función de partición queda:

$$Z = \frac{1}{N! \cdot h^{3N}} * (2m kT\pi)^{3N/2} * \left(\frac{\pi kT}{c}\right)^{\frac{3N}{2}} * \left(1 + \frac{3}{4} f * \frac{kT}{c^2} + \cdots\right)^{3N}$$

AHORA HACEMOS CONTACTO CON LA TERMODINÁMICA, PARA ELLO USAMOS

$$F = -kT \ln Z$$

$$\left.\begin{aligned} U &= F + TS \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \end{aligned}\right\} \longrightarrow C = \frac{\partial U}{\partial T}$$

(b) $$\rho(q_\nu, p_\nu) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{kT} H(q_\nu, p_\nu)}$$

POR LO TANTO:

$$\bar{q}_i = \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} q_i e^{-\frac{1}{kT} H(q_\nu, p_\nu)} d^{3N}q \, d^{3N}p$$

LA PARTE EN p ES IGUAL A LO REALIZADO PARA CALCULAR Z. Y PARA LA INTEGRAL EN q VAMOS A (*) UNA DE ELLAS TOMA LA PARTE CON q^3 EN LA EXPANSIÓN Y LAS (3N-1) RESTANTES SON IGUALES A LO CALCULADO PARA OBTENER Z.

$$\bar{q}_i = \frac{1}{Z} (2m kT\pi)^{\frac{3N}{2}} \left[\sqrt{\frac{\pi kT}{c}} \left(1 + \frac{3}{4} \frac{f kT}{c^2} + \cdots\right)\right]^{3N-1} \int_{-\infty}^{\infty} dq \, e^{-\frac{1}{kT} c q^2} * \left(\frac{g}{kT} q^4 + \cdots\right)$$

USANDO $x = \sqrt{\frac{c}{kT}}\, q$

$$\bar{q}_i = N! h^{3N} \left[\sqrt{\frac{\pi kT}{c}} \left(1 + \frac{3}{4} \frac{f kT}{c^2} + \cdots\right)\right]^{-1} * \frac{g}{kT} \left(\sqrt{\frac{kT}{c}}\right)^4 \sqrt{\frac{kT}{c}} * 2 \underbrace{\int_0^{\infty} dx \, x^4 e^{-x^2}}_{\frac{\Gamma(5/2)}{2} \, \frac{3}{4}\sqrt{\pi}}$$

$$\bar{q}_i = N! h^{3N} \frac{* \left(\frac{g}{kT} * \left(\frac{kT}{c}\right)^2 * \cancel{\sqrt{\frac{kT}{c}}} * \frac{3}{4} \cancel{\sqrt{\pi}} + \cdots\right)}{\cancel{\sqrt{\frac{\pi kT}{c}}} \left(1 + \frac{3}{4} \frac{f kT}{c^2} + \cdots\right)}$$

A PRIMER ORDEN EN T

$$\bar{q}_i \approx N! h^{3N} \left[\frac{g}{c^2} kT * \frac{3}{4}\right] \left(1 - \frac{3}{4} \frac{f kT}{c^2}\right)$$

$$\Longrightarrow \boxed{\bar{q}_i \approx N! h^{3N} * \frac{3}{4} * \frac{g}{c^2} kT}$$

Prob 2 | (a) EN ESTE CASO:

$$W = \langle E \rangle = \frac{E_0 e^{-\frac{1}{kT}E_0} + E_1 e^{-\frac{1}{kT}E_1}}{e^{-\frac{1}{kT}E_0} + e^{-\frac{1}{kT}E_1}}$$

CONSIDERANDO: $E_1 > E_0 > 0$ Y $\Delta E = E_1 - E_0$

$$U = \frac{\cancel{e^{-\frac{1}{kT}E_0}}\left(E_0 + E_1 e^{-\frac{1}{kT}E_1 + \frac{1}{kT}E_0}\right)}{\cancel{e^{-\frac{1}{kT}E_0}}\left(1 + e^{-\frac{1}{kT}E_1 + \frac{1}{kT}E_0}\right)} = \frac{E_0 + E_1 e^{-\frac{1}{kT}\Delta E}}{1 + e^{-\frac{1}{kT}\Delta E}}$$

USANDO $\beta = \frac{1}{kT}$

$$U = \frac{E_0 + E_1 e^{-\beta\Delta E}}{1 + e^{-\beta\Delta E}}$$

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{dU}{d\beta}\frac{d\beta}{dT} = \left[\frac{(1+e^{-\beta\Delta E})E_1(-\Delta E)e^{-\beta\Delta E} - (E_0 + E_1 e^{-\beta\Delta E})(-\Delta E)e^{-\beta\Delta E}}{(1+e^{-\beta\Delta E})^2}\right] * \left(-\frac{1}{kT^2}\right)$$

$$C = \left[\frac{(-\Delta E)e^{-\beta\Delta E}\left(E_1 + \cancel{E_1 e^{-\beta\Delta E}} - E_0 - \cancel{E_1 e^{-\beta\Delta E}}\right)}{(1+e^{-\beta\Delta E})^2}\right] * \left(-\frac{1}{kT^2}\right)$$

$$C = \frac{(\Delta E)^2 e^{-\beta\Delta E}}{(1+e^{-\beta\Delta E})^2} * \frac{1}{kT^2} \Longrightarrow \boxed{C = \frac{(\Delta E)^2}{kT^2} * \frac{e^{-\frac{1}{kT}\Delta E}}{(1+e^{-\frac{1}{kT}\Delta E})^2}}$$

(b) • CASO $T \to 0 \Longrightarrow \frac{1}{kT} \to \infty \Longrightarrow e^{-\frac{1}{kT}\Delta E} \ll 1$

$$C \approx \frac{(\Delta E)^2}{kT^2} * e^{-\frac{1}{kT}\Delta E}\Big(1 - \underbrace{2e^{-\frac{1}{kT}\Delta E}}_{\approx 0 \text{ (en la suma)}}\Big) \longrightarrow \boxed{C(T\to 0) \approx \frac{(\Delta E)^2}{kT^2} e^{-\frac{1}{kT}\Delta E}}$$

• CASO $T \to \infty \Longrightarrow \frac{1}{kT} \to 0 \Longrightarrow e^{-\frac{1}{kT}\Delta E} = 1$

$$C \approx \frac{(\Delta E)^2}{kT^2} * \frac{1}{4} \longrightarrow \boxed{C(T\to\infty) \approx \frac{1}{4} * \frac{(\Delta E)^2}{kT^2}}$$

Prob 3 (b) PARTIMOS POR ACÁ, PUES A PARTIR DE LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN DADA SE OBTIENE INMEDIATAMENTE LA ENERGÍA LIBRE

$$F = A = -KT \ln Q$$

$$F = -KT\left[\frac{aN^2}{VKT} + \ln\left(\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}(V-Nb)^N\right)\right]$$

$$\boxed{F = -\frac{aN^2}{V} - KT\ln\left[\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\right] - KT\ln\left[(V-Nb)^N\right]}$$

(a) AHORA VEAMOS LA ECUACIÓN DE ESTADO:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{aN^2}{V^2} - KT * \frac{1}{(V-Nb)^N} * N(V-Nb)^{N-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{P = \frac{aN^2}{V^2} - \frac{NKT}{(V-Nb)}}$$

(c) Y FINALMENTE LA ENTROPÍA.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left[K\ln\left[\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\right] + \right.$$

$$-KT * \frac{1}{\cancel{\frac{1}{N!}}\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}} * \cancel{\frac{1}{N!}} * \frac{3N}{2}\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}-1} * \frac{2\pi mK}{h^2}$$

$$\left. - K\ln\left[(V-Nb)^N\right]\right]$$

$$S = -K\ln\left[\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}(V-Nb)^N\right] - \frac{3N}{2}K\cancel{T} * \frac{\cancel{\frac{2\pi mK}{h^2}}}{\cancel{\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)}}$$

$$\Rightarrow \boxed{S = -K\left[\frac{3N}{2} + \ln\left(\frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi mKT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}(V-Nb)^N\right)\right]}$$