

Mecánica Estadística

Práctica 3 - Colectividad Canónica

Problema 1. Gas ideal clásico

La forma más sencilla de modelizar un gas real es el *gas ideal clásico*, el cual consiste en considerar un conjunto de N partículas puntuales cuyas únicas interacciones son colisiones perfectamente elásticas. El carácter clásico del modelo hace referencia a que la dinámica de las N partículas puede ser abordada desde la mecánica clásica.

En este problema vamos a considerar un gas ideal dentro de un recipiente de volumen V y en contacto con un baño térmico de temperatura T , de tal manera que el recipiente permite intercambiar energía con el baño, y el sistema “baño + recipiente” se encuentra aislado.

- (a) Si todas las partículas del gas poseen la misma masa m , mostrar que la función de partición del gas ideal puede ser:

$$Z(N, T, V) = V^N [2\pi m k_B T]^{3N/2}$$

- (b) Calcular la energía libre de Helmholtz y deducir la ecuación de estado del gas ideal:

$$pV = Nk_B T$$

- (c) Calcular el valor medio de la energía del sistema y verificar si se cumple el teorema de equipartición.
- (d) Calcular la entropía y los calores específicos C_V y C_p .
- (e) ¿Es la entropía obtenida en el punto anterior una propiedad extensiva?

Ayuda: Verificar que la suma de las entropías de dos gases A y B es igual a la entropía del sistema $A + B$.

- (f) Agregar la corrección $1/N!$ a la función de partición y verificar si la entropía obtenida a partir de ella es extensiva.

$$Z(N, T, V) = \frac{V^N}{N!} [2\pi m k_B T]^{3N/2}$$

¿Cómo podemos interpretar la corrección $1/N!$ en función de la distinguibilidad de las partículas clásicas?

Problema 2. Longitud de onda de de Broglie

Consideremos el gas ideal clásico del Problema 1 y repensemos el modelo de partículas clásicas no interactuantes. Para que esta simplificación sea válida es necesario basarnos en la hipótesis de que las partículas del gas se encuentran a una distancia suficientemente grande en la que las funciones de onda de cada una de ellas no se superpone con las del resto, es decir, a una distancia en la cual podemos obviar la coherencia cuántica.

Al calcular la función de partición hemos integrado el factor $e^{-\beta E}$ en el espacio de las fases. Sin embargo no hemos tenido en cuenta un concepto de la mecánica cuántica:

el principio de incertidumbre de Heisenberg. El mismo dicta que nos es imposible medir con precisión ciertos pares de magnitudes físicas de un sistema cuántico, por ejemplo, la posición y el momento. Este principio se puede resumir en:

$$\Delta x \Delta p \gtrsim h$$

donde Δx y Δp son las incertidumbres en la medición de la posición y el momento de una partícula, respectivamente; y h es la constante de Planck. De esta manera, podríamos pensar que a la hora de integrar en las coordenadas del espacio de las fases es necesario dividir por el “mínimo volumen” que puede ocupar cada microestado $\{q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N\}$, es decir, h^{3N} .

- (a) Obtener la función de partición a partir de la siguiente integral:

$$Z(N, T, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_D e^{-\beta E(\{q, p\})} d^{3N} q d^{3N} p$$

- (b) Definimos a la longitud de onda térmica de de Broglie como:

$$\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}$$

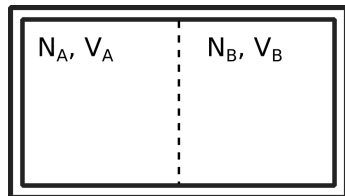
Expresar la función de partición obtenida en el punto anterior en función de λ .

- (c) La longitud de onda de de Broglie se puede considerar como la longitud característica a partir de la cual la coherencia cuántica comienza a tener relevancia. Obtener una expresión para la distancia media de las partículas (l). ¿Cómo deberíamos considerar a las partículas si $\lambda/l \ll 1$? ¿y en el caso contrario?

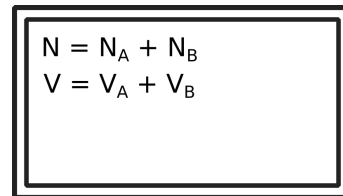
Problema 3. Paradoja de Gibbs

En el Problema 1 hemos analizado cómo la corrección $1/N!$ permite que los potenciales termodinámicos sean extensivos. En este problema veremos que ésta además soluciona otro problema: la paradoja de Gibbs.

Consideremos un sistema aislado compuesto por dos gases A y B en equilibrio térmico que se encuentran separados por un tabique que permite intercambiar energía entre ellos. Los subsistemas A y B constan de N_A y N_B partículas del mismo tipo y volúmenes V_A y V_B , respectivamente. Luego, retiramos el tabique permitiendo que ambos gases se mezclen.



(a) Estado inicial del sistema



(b) Estado final del sistema

Figura 1: Paradoja de Gibbs en mezcla de gases

A partir de un análisis puramente termodinámico podemos afirmar que:

- Si ambos gases poseen densidades diferentes $\left(\frac{N_A}{V_A} \neq \frac{N_B}{V_B}\right)$, entonces la mezcla de los gases es un proceso irreversible y por ende $\Delta S > 0$.
 - Si por el contrario, ambos gases poseen la misma densidad $\left(\frac{N_A}{V_A} = \frac{N_B}{V_B}\right)$, entonces el proceso es reversible y $\Delta S = 0$.
- (a) Calcular la diferencia entre la entropía final e inicial del sistema sin aplicar la corrección $1/N!$. Analizar si el signo de la variación de la entropía concuerda con el análisis termodinámico para gases A y B de igual y de distinta densidad.
- (b) Calcular la misma variación de entropía ahora con la corrección $1/N!$. ¿Dicha corrección resuelve la paradoja de Gibbs?

Problema 4. Gas ideal clásico: Pozo de potencial infinito

En los problemas anteriores hemos observado que un desarrollo mecánico estadístico de gases ideales puramente clásicos posee problemas conceptuales que deben resolverse a través de agregados provenientes de razonamientos cuánticos. Si bien una completa descripción cuántica del mismo involucra simetrizaciones de la función de onda (que veremos más adelante), en este problema intentaremos incorporar algunos aspectos mecánico cuánticos.

Una forma de aproximar un gas ideal es considerarlo como un conjunto de N partículas cuánticas no interactuantes, cuya distancia con el resto es lo suficientemente grande como para poder obviar la coherencia cuántica. Dado que las partículas se encuentran encerradas en un recipiente de volumen V , podemos considerar a cada partícula inmersa en un pozo de potencial infinito de ancho $V^{1/3}$ en cada dirección (x, y, z) .

Los niveles energía de una partícula en un pozo de potencial infinito unidimensional vienen dados por:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/3}} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Mientras que la misma partícula en un pozo de potencial infinito tridimensional posee el siguiente espectro de energía:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

Además de suponer que las partículas no interactúan entre sí, asumiremos que son indistinguibles, lo que nos permite expresar la función de partición del sistema como:

$$Z(N, T, V) = \frac{1}{N!} [Z_1(T, V)]^N$$

donde Z_1 es la función de partición de una sola partícula.

- (a) Calcular la función de partición del sistema.

Ayuda: Puede ser necesario aproximar la sumatoria discreta de los estados en una integral del tipo:

$$Z_1(T, V) = \int_0^\infty g(\epsilon) e^{-\epsilon/k_B T} d\epsilon$$

donde $g(\epsilon)$ es la densidad de estados, es decir la cantidad de estados con energía entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$:

$$g(\epsilon)d\epsilon = N(\epsilon + d\epsilon) - N(\epsilon) \Rightarrow g(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon}$$

donde $N(\epsilon)$ es la cantidad de estados con energía menor o igual a ϵ .

- (b) Comparar la función de partición obtenida en el punto anterior con la que hemos obtenido en el problema 2(a). Analizar cómo fueron introducidas las constantes de Planck en ambos casos. ¿A qué conclusión podemos arribar acerca de los gases ideales y un modelado puramente clásico de los mismos?

Problema 5. Paramagnetismo de Langevin (clásico)

Como hemos visto en la práctica anterior, un paramagneto regular puede ser modelado como un conjunto de N momentos magnéticos situados en los nodos de una red cristalina, los cuales interactúan únicamente por el campo magnético externo \mathbf{H} (y no entre ellos).

En este problema realizaremos un desarrollo puramente clásico del paramagneto, considerando que cada momento magnético es un vector de módulo μ que puede orientarse en cualquier dirección dada por los ángulos polar y azimutal θ y ϕ , respectivamente. Si el campo externo \mathbf{H} está orientado en la dirección del eje z , entonces la energía de cada momento magnético viene dada por:

$$E_i = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H} = -\mu H \cos \theta_i$$

- (a) Obtener la función de partición del paramagneto.
- (b) Si definimos como M a la proyección de la magnetización total del sistema en el eje z , demostrar que:

$$M(N, H, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right)_{N, T}$$

Ayuda: Partir de la definición de la energía libre de Helmholtz ($dF = dU - SdT$) y utilizar la expresión de la energía total del paramagneto ($E = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \simeq -MH$).

- (c) Obtener una expresión para la magnetización M en función de la temperatura T y realizar una gráfica de la misma.

Ayuda: La función de Langevin $L(x)$ se define como:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

- (d) Verificar si la magnetización M responde a la Ley de Curie para altas temperaturas.
- (e) Otra forma de verificar la Ley de Curie es comprobar que la susceptibilidad magnética $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{N, T}$ es inversamente proporcional a T . Calcular la susceptibilidad χ y comprobar la Ley de Curie en el límite de altas T .
- (f) Calcular el calor específico del paramagneto, graficarlo y analizar sus comportamientos a altas y bajas temperaturas. ¿Este resultado satisface el Tercer Principio de la Termodinámica?

Problema 6. Paramagnetismo cuántico

Abordemos ahora un paramagneto pero desde una perspectiva puramente microscópica. Los átomos situados en los nodos de una red cristalina pueden presentar electrones sin aparear debido a las Reglas de Hund. Al igual que cualquier partícula elemental, los electrones presentan un momento angular intrínseco llamado *spin*, causal del momento magnético $\boldsymbol{\mu}$. Si suponemos que cada momento magnético interactúa únicamente con un campo magnético externo \mathbf{H} (y no con el resto de los momentos magnéticos), el hamiltoniano de cada uno puede escribirse como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{H} = -H\hat{\mu}_z$$

Consideremos que cada átomo del paramagneto bajo estudio posee un solo electrón sin aparear, por ende el operador $\hat{\mu}_z$ puede escribirse como:

$$\hat{\mu}_z = \frac{g_s \mu_B}{\hbar} \hat{S}_z$$

donde \hat{S}_z es la componente z del operador spin, μ_B el magnetón de Bohr y $g_s \simeq 2$ el factor g de spin. Ya que los autovalores de \hat{S}_z pueden ser $\pm 1/2\hbar$, los niveles de energía disponibles para cada momento magnético son:

$$E_{m_s} = -g_s \mu_B H m_s, \quad m_s = \pm 1/2.$$

- Obtener la función de partición del paramagneto.
- Obtener una expresión para la magnetización M en función de la temperatura T y realizar una gráfica de la misma. Comparar este modelo con el resuelto en la Práctica 1 a través del Microcanónico. ¿Ambos modelos son equivalentes? ¿Se obtienen los mismos resultados?
- Verificar si la magnetización M responde a la Ley de Curie para altas temperaturas.
- Calcular el calor específico del paramagneto, graficarlo y analizar sus comportamientos a altas y bajas temperaturas. Compararlo con el calor específico obtenido en el Problema 5. ¿A qué conclusión podemos arribar a partir de dicha comparación?

Problema 7. Paramagneto con momento angular arbitrario

En muchos casos, los átomos en una red cristalina presentan momentos angulares más allá del *spin* 1/2 como el que analizamos en el problema anterior. En el caso más general, su momento angular total viene dado por los autovalores $J(J+1)\hbar$ del operador momento angular total $\hat{\mathbf{J}}^2$, el cual definimos como la suma de los operadores momento angular orbital ($\hat{\mathbf{L}}$) y momento angular intrínseco (de spin $\hat{\mathbf{S}}$):

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

Un átomo con un momento angular total arbitrario posee un momento magnético, el cual podemos obtener a partir del siguiente observable proporcional al operador $\hat{\mathbf{J}}$:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = g(L, S) \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{J}}$$

donde

$$g(L, S) \simeq \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

es el factor de Landé.

Si consideramos, al igual que antes, que cada momento magnético interactúa únicamente con el campo magnético externo, entonces el hamiltoniano de un átomo con momento angular total arbitrario inmerso en un campo magnético puede escribirse como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{H} = -g(L, S)\mu_B H \frac{1}{\hbar} \hat{J}_z$$

Los autovalores de tal hamiltoniano serán proporcionales a los de \hat{J}_z :

$$\hat{J}_z |J, m_J\rangle = m_J \hbar |J, m_J\rangle, \quad m_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

- (a) Obtener la función de partición del paramagneto y una expresión de la magnetización en función de la temperatura. Verificar que los resultados coinciden a los del Problema 6 para el caso particular de $J = 1/2$.

Ayuda: La función de Brillouin $B_s(x)$ se define como:

$$B_J(x) = \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2J}\right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right)$$

- (b) Realizar una gráfica de la magnetización del paramagneto para $J = 3/2, 5/2$ y $7/2$. Suponer que dentro del momento angular total no hay componente del momento angular orbital (es decir, $L = 0$) en los tres casos.
- (c) Calcular el calor específico del paramagneto para J arbitrario. Realizar una gráfica del mismo para los valores de J indicados en el punto anterior. A partir de un análisis de los picos en los calores específicos, ¿qué cree que sucedería en el límite $J \rightarrow \infty$?

Problema 8. Modelo de Sólido: Osciladores armónicos clásicos

Consideremos el mismo modelo de sólido que propusimos en la Práctica 1: un conjunto de N partículas situadas en los nodos de una red cristalina que oscilan alrededor de su posición de equilibrio en las 3 direcciones con la misma frecuencia ω y de manera independiente.

En este problema realizaremos un modelo puramente clásico del sólido, considerándolo como un conjunto de N osciladores armónicos clásicos. La energía de cada uno de ellos viene dada por:

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)$$

- (a) Calcular la función de partición de los N osciladores.
- (b) Calcular el calor específico de los mismos y comprobar que a altas temperaturas verifica la Ley de Dulong-Petit ($C_v = 3Nk_B$).
- (c) ¿Verifica este modelo el Tercer Principio de la Termodinámica? ¿A qué conclusión puede arribar con estos resultados?

Problema 9. Sólido de Einstein

Consideremos el mismo modelo de sólido del problema anterior (un conjunto de N partículas situadas en los nodos de una red cristalina que oscilan alrededor de su posición de equilibrio en las 3 direcciones con la misma frecuencia ω y de manera independiente), solo que ahora trataremos a cada oscilador como un oscilador armónico cuántico, cuya energía viene dada por:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \left[\left(n_x + \frac{1}{2} \right) + \left(n_y + \frac{1}{2} \right) + \left(n_z + \frac{1}{2} \right) \right] \hbar\omega, \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

- Calcular la función de partición del sólido. Obtener luego una expresión del valor medio de la energía y a partir de ella determinar su calor específico (C_V).
- Realizar una gráfica del calor específico del sólido en función de T . Verificar que se cumple la ley de Dulong y Petit para altas temperaturas ($C_V \simeq 3Nk_B$).
- Definamos la temperatura de Einstein como $T_E = \hbar\omega/k_B$, la cual es característica de cada material. Por ejemplo, el aluminio presenta una $T_E \sim 240K$, el cual cumple la Ley de Dulong y Petit a temperatura ambiente. Sin embargo, existen excepciones a dicha ley, tal como el caso del diamante, el cual presenta una $T_E \sim 1320K$. ¿Cómo podríamos aproximar el calor específico del diamante a temperatura ambiente? ¿Cómo se puede interpretar esta diferencia entre ambos materiales en función del modelo microscópico aplicado?
- Comparar el calor específico obtenido en el punto anterior con el del Problema 8. Demostrar que el C_V calculado satisface el Tercer Principio. ¿Cómo podemos interpretar este resultado?
- La energía total del sólido puede expresarse como:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega,$$

donde los n_i son los niveles de ocupación de los osciladores unidimensionales, es decir, el nivel energético que ocupa cada oscilador. Si calculamos el valor medio de la energía del sólido, la expresión anterior puede reescribirse como:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left(\langle n_i \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega,$$

y dado que los osciladores son independientes, el valor medio del nivel de ocupación será el mismo para todos: $\langle n \rangle$. Por lo tanto, podemos escribir el valor medio de la energía del sólido de la siguiente manera:

$$\langle E \rangle = 3N \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega.$$

Demostrar que el valor medio del nivel de ocupación puede expresarse como:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Obtener los valores medios del nivel de ocupación en caso de que $T = T_E/2$, $T = T_E$ y $T = 3T_E$.