

CUESTIONES

1.- Empleando el principio de entropía máxima, demostrese que a distribución exponencial corresponde a una situación na. que se impón o valor medio a una variable x .

Distribución exponencial: $P = \lambda e^{-\lambda x}$

Como ligaduras temos $\sum P_e = 1$ e a que nos indica o enunciado: $\sum P_e X_e = \bar{X}$

Así, maximizando a entropía estadística $S = -k_B \sum P_e \ln(P_e)$ segundo o principio de entropía máxima de Jaynes: $\delta S = 0 \Rightarrow \delta L = 0$

Emplegamos o método dos multiplicadores de Lagrange:

$$L = -k_B \sum_e P_e \ln(P_e) + \alpha' \sum_e P_e + \beta' \sum_e P_e X_e \Rightarrow \delta \left(-k_B \sum_e P_e \ln(P_e) + \alpha' \sum_e P_e + \beta' \sum_e P_e X_e \right) = 0$$

$$-k_B \sum_e (\ln(P_e) + 1 + \alpha + \beta X_e) \delta P_e = 0 \leftarrow \begin{cases} \alpha = -\alpha'/k_B \\ \beta = -\beta'/k_B \end{cases}$$

$$\ln(P_e) + 1 + \alpha + \beta X_e = 0 \Rightarrow P_e = e^{\overbrace{-1-\alpha}^{\text{cte.}}} e^{-\beta X_e} \Rightarrow P_e = \text{cte.} e^{-\beta X_e}$$

Recordando que $\sum P_e = 1$:

$$\sum_e P_e = \sum \text{cte.} e^{-\beta X_e} = 1 \Rightarrow \text{cte.} = \frac{1}{\sum_e e^{-\beta X_e}} \Rightarrow \boxed{\text{cte.} = \beta}$$

Finalmente entón obtemos: $P_e = \beta e^{-\beta X_e}$ que é a distribución exponencial.

2.- Un sistema termodinámico está formado por N partículas independentes e localizadas, cada unha das cales ten un espectro de niveis de enerxía $\epsilon_1 = 0$, $\epsilon_2 = \epsilon$ e $\epsilon_3 = 2\epsilon$, con degeneracións $g_1 = 1$, $g_2 = 2$ e $g_3 = 1$. Calcúlase a función de partición do sistema no equilibrio térmico con termostato a temperatura T , así como a súa enerxía interna e a súa entropía. Demostrese que este sistema é termodinamicamente equivalente a outro formado por $2N$ partículas independentes e localizadas con dous niveis non degenerados de enerxías $\epsilon_1 = 0$ e $\epsilon_2 = \epsilon$.

Partículas independentes e localizadas $\Rightarrow Z_N = (Z_1)^N$

$$\text{Colectividade canónica} \Rightarrow Z_1 = \sum e^{-\beta \epsilon} = 1 + 2e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon} \Rightarrow \boxed{Z_N = (1 + 2e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon})^N}$$

A enerxía interna será: $\bar{E} = - \frac{\partial \ln(Z_N)}{\partial \beta} = N \cdot \frac{2\epsilon e^{-\beta\epsilon} + 2\epsilon e^{-2\beta\epsilon}}{1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}}$

$\bar{E} = N2\epsilon \cdot \frac{e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}}{1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}}$

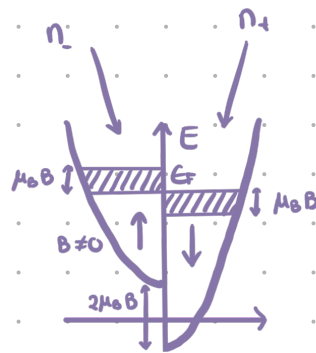
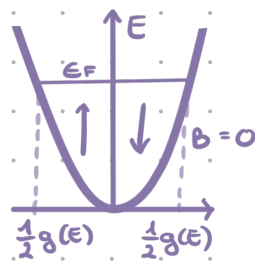
E a entropía: $S = k_B \ln(Z_N) + \frac{\bar{E}}{T} \Rightarrow S = k_B N \ln(1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}) + \frac{N2\epsilon}{T} \frac{e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}}{1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}}$

Se agora temos o sistema de $2N$ con $\epsilon_1 = 0$ e $\epsilon_2 = \epsilon$:

$\epsilon_1 = 1 + e^{-\beta\epsilon} \Rightarrow Z_N = (1 + e^{-\beta\epsilon})^{2N} = (1 + 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon})^N$

Polo que os sistemas serán equivalentes, xa que a entropía e a enerxía interna serán iguais.

3. - Paramagnetismo de Pauli. Considérese un gas ideal de electróns (factor de Landé $g = 2$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$) con momentos magnéticos $-g\mu_B m_s \approx \mp \mu_B$ en presenza dun campo magnético, de xeito que as poboacións de electróns con enerxía próxima á enerxía de Fermi ($\mu_B B \ll \epsilon_F$) e con espíns paralelos (n_\uparrow) e antiparalelos (n_\downarrow) ao campo adquieren diferentes enerxías (Figura). Debido a isto, as poboacións de espíns paralelos e antiparalelos ao campo difiren do seu valor de equilibrio en ausencia do campo $\frac{n_e}{2}$, aumentando a de espíns antiparalelos ao campo e diminuindo a de paralelos na mesma medida.



Estímese a magnetización $\langle M \rangle = (n_\downarrow - n_\uparrow)\mu_B$ en termos da densidade de estados do sistema e demóstrase a ecuación de Sommerfeld para a susceptibilidade paramagnética do gas de electróns, $\chi = g(\epsilon_F)\mu_B$.

$B = 0 \Rightarrow n_\downarrow = n_\uparrow = \frac{n_e}{2}$

$B \neq 0 \Rightarrow n_\downarrow \neq n_\uparrow \begin{cases} n_\uparrow = \frac{n_e}{2} - \Delta n & (\text{Paralelos}) \\ n_\downarrow = \frac{n_e}{2} + \Delta n & (\text{Antiparalelos}) \end{cases}$

A magnetización será: $\langle M \rangle = (n_{\downarrow} - n_{\uparrow}) \mu_B = 2 \Delta n \mu_B$

Calculamos Δn , que é a parte raiada da figura da dereita, aproximándola como un rectángulo:

$$\Delta n = \frac{1}{2} g(\epsilon_F) \mu_B B$$

Pdo tanto: $\langle M \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} g(\epsilon_F) \mu_B \cdot B \cdot \mu_B \Rightarrow \langle M \rangle = g(\epsilon_F) \mu_B^2 B$

E a susceptibilidade paramagnética será:

$$\chi = \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial B} \Rightarrow \chi = g(\epsilon_F) \mu_B^2$$

→ Páx. 122-123 dos apuntes

4.- Considérese un sistema de N partículas indistinguibles, sen estrutura interna e en interacción "débil", con M estados de enerxía de partícula cada unha delas.

i) Escríbase a función de partición canónica do sistema en función dos números de ocupación dos niveis de enerxía das partículas individuais.

$$Z = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r \\ N = \sum n_r}} g \cdot e^{-\beta \sum n_r \epsilon_r}$$

Se as partículas son indistinguibles: $g=1$, e pdo tanto:

$$Z = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r \\ N = \sum n_r}} e^{-\beta \sum n_r \epsilon_r} = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r \\ N = \sum n_r}} \prod e^{-\beta n_r \epsilon_r}$$

ii) Cal é o factor de dexeneración se as partículas están en sitios localizables (i.e. son discernibles)? Factorízase a función de partición neste caso.

Se as partículas agora son discernibles, o factor de dexeneración é:

$$g = \frac{N!}{n_1! \dots n_r!}$$

De maneira que a función de partición é: $Z = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_r \\ N = \sum n_r}} \frac{N!}{n_1! \dots n_r!} \prod e^{-\beta n_r \epsilon_r}$

iii) A que se reduce dito factor no límite diluído?

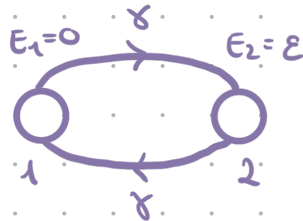
No límite diluído dáse que para a maioría dos niveis $n_r=0$ ou $n_r=1$, de maneira que $g=N!$. Así obtemos $Z_{ind.} = Z_{disc.} / N!$

iv) Explique brevemente en qué consiste la paradoja de Gibbs e cómo se resuelve en el formalismo estadístico clásico.

Página 153 de los apuntes.

PROBLEMAS

1.- No proceso one-step de la figura:



i) Escribase el sistema de ecuaciones diferenciales de evolución temporal de las probabilidades de los dos estados, $p_i(t)$, $i=1,2$ en términos de la probabilidad de transición por unidad de tiempo γ . Verifíquese que $\sum p_i(t) = 0, \forall t$.

$$\text{Ecuación maestra: } \dot{p}_n(t) = \sum_m (w_{nm} p_m - w_{mn} p_n)$$

Calculamos las probabilidades $p_n^+(t)$ e $p_n^-(t)$ para cada estado:

$$\begin{cases} p_1^+(t) = \gamma p_2 \\ p_1^-(t) = \gamma p_1 \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \dot{p}_1(t) = \gamma(p_2 - p_1) \\ \dot{p}_2(t) = \gamma(p_1 - p_2) \end{array} \right.$$

Podemos comprobar que efectivamente $\sum \dot{p}_i(t) = 0$:

$$\sum \dot{p}_i = \dot{p}_1 + \dot{p}_2 = \gamma(p_2 - p_1) + \gamma(p_1 - p_2) = \gamma(p_2 - p_1 + p_1 - p_2) = 0$$

ii) Escribase la matriz de probabilidades de transición por unidad de tiempo, A . Obténase el tiempo de relajación al equilibrio del sistema en términos de γ e la distribución de probabilidad de equilibrio. ¿Cuándo se alcanza esta distribución de probabilidad?

$$\text{La matriz } A \text{ ten que cumplir: } \frac{d\vec{p}(t)}{dt} = \vec{A} \cdot \vec{p}(t)$$

$$\begin{pmatrix} \gamma(p_2 - p_1) \\ \gamma(p_1 - p_2) \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} p_1(t) \\ p_2(t) \end{pmatrix} \Rightarrow A = \begin{pmatrix} -\gamma & \gamma \\ \gamma & -\gamma \end{pmatrix}$$

Buscamos unha solución da forma: $P(t) = P_0 e^{\alpha t}$, a cal substituíndo na expresión anterior:

$$\alpha P_0 e^{\alpha t} = A \cdot P_0 e^{\alpha t} \Rightarrow \alpha P_0 = A P_0 \Rightarrow (A - \alpha I) P_0 = 0$$

↗ Matriz identidade

Obtendo as solucións triviais: $\det(A - \alpha I) = 0$

Sexan $-\alpha_k$ os autovalores e φ_k os autovectores: $A \varphi_k = -\alpha_k \varphi_k$

↖ O autovalor defínese negativo

Podemos daquela desenvolver $P(t)$ na base de autoestados da matriz A :

$P(t) = \sum_k c_k(t) \varphi_k$ que substituíndo de novo na ecuación diferencial:

$$\frac{dP}{dt} = AP \Rightarrow \sum_k \frac{dc_k(t)}{dt} \varphi_k = \sum_k c_k(t) A \varphi_k \Rightarrow \frac{dc_k(t)}{dt} = -\alpha_k c_k(t)$$

$-\alpha_k \varphi_k$

$$c_k(t) = c_k(0) e^{-\alpha_k t}$$

E polo tanto a distribución de probabilidade será:

$$P(t) = \sum_k c_k(0) e^{-\alpha_k t} \varphi_k$$

E como $\alpha_1 = 0$ e $P(k=1) = P_{eq}$:

$$P(t) = P_{eq} + \sum_{k>1} c_k(0) e^{-\alpha_k t} \varphi_k \quad \leftarrow \quad c_k = \frac{1}{\alpha_k}$$

Agora, a medida que transcorre o tempo, as compoñentes do desenvolvemento iranse anulando progresivamente, de maneira que a tempo suficientemente longo, a distribución de probabilidade compórtase como:

$$P(t) \rightarrow P_{eq} + c_2(0) e^{-t/\tau_2} \varphi_2$$

Para obter entón o tempo de relaxación τ_2 temos que calcular os autovalores da matriz A :

$$\det(A - \alpha I) = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} -\delta - \alpha & \delta \\ \delta & -\delta - \alpha \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (-\delta - \alpha)^2 - \delta^2 = 0$$

$$\delta^2 + 2\delta\alpha + \alpha^2 - \delta^2 = 0 \Rightarrow \alpha(\alpha + 2\delta) = 0 \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1' = 0 \\ \alpha_2' = -2\delta \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{Autovalor Redefinición} \\ \uparrow \\ \alpha_1' = -\alpha_k \\ \uparrow \\ \alpha_2 = 2\delta \end{array}$$

Polo tanto, o tempo de relaxación será: $\tau_2 = \frac{1}{2\delta}$

Por último, para obter a forma exacta da distribución de probabilidade de equilibrio temos que calcular o autovector asociado ao autovalor $\alpha = 0$:

$$\begin{pmatrix} -\gamma & \gamma \\ \gamma & -\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} -\gamma a + \gamma b = 0 \\ \gamma a - \gamma b = 0 \end{cases} \left\{ a = b \right. \Rightarrow \psi_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Así:

$$p^{eq} = c_1(0) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

iii) Escribese a expresión explícita da dependencia temporal das componentes da distribución de probabilidade, $\vec{p}_i(t)$, $i=1,2$. Cal das componentes evoluciona máis rapidamente ao equilibrio? Supóñase que o sistema preparouse inicialmente no microestado 1, $p_1(0) = 1$.

$$\begin{pmatrix} -\gamma & \gamma \\ \gamma & -\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = -2\gamma \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} -\gamma a + \gamma b = -2\gamma a \\ \gamma a - \gamma b = -2\gamma b \end{cases} \left\{ a = -b \right. \Rightarrow \psi_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\vec{P}(t) = c_1(0) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + c_2(0) e^{-2\gamma t} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Calculamos as constantes tendo en conta que o sistema preparouse inicialmente no microestado 1:

$$\vec{P}(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} c_1(0) + c_2(0) \\ c_1(0) - c_2(0) \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \frac{1}{2}(c_1(0) + c_2(0)) = 1 \Rightarrow c_1 = 1 \\ \frac{1}{2}(c_1(0) - c_2(0)) = 0 \Rightarrow c_1 = c_2 \end{cases}$$

Así: $c_1(0) = c_2(0) = 1$

$$\vec{P}(t) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{-2\gamma t} \quad \left\{ \begin{array}{l} p_1(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{-2\gamma t} \\ p_2(t) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{-2\gamma t} \end{array} \right. \Rightarrow \begin{array}{l} \text{Os dous estados evoluciona} \\ \text{ao equilibrio ao mesmo} \\ \text{ritmo.} \end{array}$$

iv) Escribese a expresión para a evolución temporal da enerxía interna e da entropía e evalúense os comportamentos destas magnitudes nos límites $t \rightarrow 0$ e $t \rightarrow \infty$.

$$\text{Entropía estadística: } S = -k_B \sum_m P_m \ln(P_m)$$

Metemos as ecuacións maestras

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_m \frac{dP_m}{dt} [1 + \ln(P_m)] = -k_B \frac{d}{dt} \underbrace{\sum_m P_m}_1 - k_B \sum_m \frac{dP_m}{dt} \ln(P_m) =$$

$$= -k_B [p_1 \ln(p_1) + p_2 \ln(p_2)] = -k_B [\gamma(p_2 - p_1) \ln(p_1) + \gamma(p_1 - p_2) \ln(p_2)] =$$

$$= -k_B \gamma [(p_2 - p_1) \ln(p_1) - (p_2 - p_1) \ln(p_2)] = -k_B \gamma (p_2 - p_1) [\ln(p_1) - \ln(p_2)] =$$

$$= k_B \gamma (p_1 - p_2) \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \geq 0 \Rightarrow \frac{dS}{dt} \geq 0$$

Para $t \rightarrow \infty$, a entropía alcanza o seu máximo chegando ao equilibrio estadístico:

$$\frac{ds}{dt} = 0$$

Para $t \rightarrow 0$, a entropía tenderá a infinito: $\frac{ds}{dt} \rightarrow \infty$

A enerxía interna do sistema é:

$$\bar{E} = \sum_m P_m E_m = P_1 E_1 + P_2 E_2 \Rightarrow \bar{E} = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{-2\beta \epsilon} \right) \epsilon$$

• $t \rightarrow 0$: $\bar{E} = 0$

• $t \rightarrow \infty$: $\bar{E} = \frac{\epsilon}{2}$

2.- Considérese un gas ideal diatómico bidimensional con momento de inercia I e estados de rotación de enerxía $E_l = \hbar^2 l^2 / 2I$, $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

i) Obtéñase unha expresión para a función de partición rotacional do sistema. (Nota: non tratar de sumar a serie neste paso)

$$Z_{\text{rot}} = \left(\sum_{l=-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 l^2}{2I}} \right)^N \frac{1}{N!}$$

ii) Calcúlese o ratio de moléculas que se atopan en estados de rotación $l=3$ e $l=2$.

$$\begin{cases} \bullet N(l=3) = N \cdot P(l=3) = N \cdot \frac{e^{-\beta E(l=3)}}{Z} \\ \bullet N(l=2) = N \cdot P(l=2) = N \cdot \frac{e^{-\beta E(l=2)}}{Z} \end{cases} \Rightarrow \frac{N(l=3)}{N(l=2)} = \frac{N \left(e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2I}} \right)^9 / Z}{N \left(e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2I}} \right)^4 / Z} = e^{-\beta \frac{5\hbar^2}{2I}}$$

iii) Calcúlese agora a contribución da rotación molecular á capacidade calorífica no límite $\beta \hbar^2 / 2I \ll 1$.

Se $\beta \hbar^2 / 2I \ll 1$, podemos cambiar o sumatorio pola integral:

$$Z_{\text{rot},1} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 l^2}{2I}} dl = \sqrt{\frac{2I\pi}{\beta \hbar^2}} \Rightarrow Z_{\text{rot}} = \frac{1}{N!} \left(\sqrt{\frac{2I\pi}{\beta \hbar^2}} \right)^N$$

Calculamos de esta la energía interna:

$$\bar{E} = - \frac{\partial \ln(\Xi_{tot})}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\frac{1}{N!} \right) + N \ln \left(\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{\beta m}} \right) \right] = - N \frac{2\pi\hbar^2}{m^2} \frac{-1/\beta^2}{2\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{\beta m}}} \sqrt{\frac{\beta m^2}{2\pi\hbar^2}} =$$

$$= N \frac{2\pi\hbar^2}{m^2} \frac{1}{\beta^2} \frac{\beta m^2}{2\pi\hbar^2} = \frac{N}{2\beta} = \frac{N}{2} k_B T.$$

E así:

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \Rightarrow C_v = \frac{N k_B}{2}$$

3.- Considérese una cavidad de volumen V en la que coexisten un gas ideal de densidad $\rho = N/V$ y la correspondiente radiación electromagnética asociada a temperatura T de la cavidad (cuerpo negro). Obténase una expresión para la presión de radiación y para la temperatura a la cual se igualan esta y la presión del gas. Calcúlese dicha temperatura para una densidad de gas igual a la correspondiente a las condiciones termodinámicas estándar.

Dado que nos falan de esta cavidad, imos suponer que las partículas son fotones, de manera que $E = pc = \hbar k c$. Así:

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(2\pi/\alpha)^3} = \frac{4V\pi k^3}{8\pi^3} = \frac{V k^3}{2\pi^2} = \frac{VE^3}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \Rightarrow g(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{VE^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3}$$

Como los fotones son bosones con potencial químico nulo ($\mu=0$), el número medio de fotones por estado cuántico es:

$$\bar{n}_r = \frac{1}{e^{\beta \epsilon} - 1} \Rightarrow \bar{n}(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta \epsilon} - 1} \text{ Distribución BE con } \mu=0.$$

Como se trata de un gas ideal con distribución BE:

$$\ln(\Xi) = - \int_0^\infty g(\epsilon) \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) d\epsilon = - \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \epsilon^2 \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) d\epsilon$$

Resolvemos por partes:

$$\bullet u = \ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) \rightarrow du = \frac{\beta e^{-\beta \epsilon} d\epsilon}{1 - e^{-\beta \epsilon}} = \frac{\beta}{e^{\beta \epsilon} - 1} d\epsilon$$

$$\bullet du = \epsilon^2 d\epsilon \rightarrow v = \frac{\epsilon^3}{3}$$

$$\ln(\Xi) = - \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \left(\left[\ln(1 - e^{-\beta \epsilon}) \right] \frac{\epsilon^3}{3} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{3} \frac{\beta}{e^{\beta \epsilon} - 1} d\epsilon \right) = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{1}{\beta^3} \int_0^\infty \frac{(\beta \epsilon)^3}{e^{\beta \epsilon} - 1} d(\beta \epsilon)$$

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \Gamma(4) \zeta(4)$$

$$\ln(\Xi) = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{1}{\beta^3} \frac{3! \pi^4/90}{\Gamma(4) \zeta(4)} = \frac{V\pi^2}{45\beta^3 \hbar^3 c^3}$$

Ahora a partir deste resultado podemos obter una expresión para a enerxía interna e para a presión:

$$\circ \bar{E} = - \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial \beta} = \frac{V\pi^2}{45\hbar^3 c^3} \left(\frac{3\beta^2}{\beta^6} \right) = \frac{V\pi^2}{15\hbar^3 c^3} \frac{1}{\beta^4} = V \frac{\pi^2 K_B^4}{15c^3 \hbar^3} T^4 = VT^4$$

$$\circ \bar{p} = K_B T \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial V} = K_B T \frac{\pi^2}{45\beta^3 \hbar^3 c^3} = K_B^4 T^4 \frac{\pi^2}{45\hbar^3 c^3} \Rightarrow \bar{p} = \frac{\bar{E}}{3V}$$

Tendo en conta que a presión do gas vén dada pola ecuación dos gases ideais:

$$pV = N K_B T \Rightarrow p = \rho K_B T$$

se igualamos as dúas presións:

$$\bar{p}_{\text{rad}} = K_B^4 T^4 \frac{\pi^2}{45\hbar^3 c^3} \left\{ \begin{array}{l} K_B^4 T^4 \frac{\pi^2}{45\hbar^3 c^3} = \rho K_B T \\ p_{\text{gas}} = \rho K_B T \end{array} \right. \Rightarrow T = \left(\frac{\rho 45\hbar^3 c^3}{K_B \pi^2} \right)^{1/3}$$

Por último, as condicións termodinámicas estándar establecen:

$$\left. \begin{array}{l} \circ T = 273 \text{ K} \\ \circ p = 10^5 \text{ Pa} \end{array} \right\} \rho = \frac{p}{K_B T} = \frac{10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 273} = 2,65 \cdot 10^{25} \text{ partículas} \cdot \text{m}^{-3}$$

E polo tanto a temperatura será:

$$T = \left(\frac{2,65 \cdot 10^{25} \cdot 45 \cdot (1,05 \cdot 10^{-34})^3 \cdot (3 \cdot 10^8)^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot \pi^2} \right)^{1/3} \Rightarrow T = 6,49 \cdot 10^{10} \text{ K}$$

4.- Un gas ideal monoatómico, que supoñemos pode tratarse no límite clásico a calquera temperatura, está encerrado nunha caixa de volume V e en contacto cun baño térmico á temperatura T . A caixa ten unha parte (con volume $V_0 = V/2$) na que a enerxía potencial dos átomos é cero e a outra parte (con volume $V_1 = V/2$) na que os átomos teñen unha enerxía potencial constante. $E_p > 0$.

i) Calcúlese a expresión da función de partición canónica, así como a expresión da enerxía media separando a contribución cinética da potencial.

O hamiltoniano do sistema é da forma $H = \sum H_i$, onde o hamiltoniano dunha partícula é:

$$H_i = \begin{cases} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} & \in V_0 \\ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \epsilon_p & \in V_1 \end{cases}$$

Como se trata dun gas ideal, a función de partición total do sistema é: $Z_N = \frac{z_1^N}{N!}$, e podemos calcular z_1 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} z_1 &= \int \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta H(\vec{r}, \vec{p})} = \int_{V_0} \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} + \int_{V_1} \frac{d\vec{r} d\vec{p}}{h^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} e^{-\beta \epsilon_p} = \\ &= \frac{1}{h^3} \int_{V_0} d\vec{r} \int d\vec{p} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} + \frac{1}{h^3} e^{-\beta \epsilon_p} \int_{V_1} d\vec{r} \int d\vec{p} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} = \frac{V_0}{h^3} \int d\vec{p} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} + \frac{V_1}{h^3} e^{-\beta \epsilon_p} \int d\vec{p} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \end{aligned}$$

Para calcular a integral de momentos, con $\vec{p}^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$, empregamos a integral gaussiana do seguinte xeito:

$$\int d\vec{p} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} = \int dp_x dp_y dp_z e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \right)^3 = \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}$$

Polo tanto a función de partición será:

$$z_1 = \frac{V_0}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} + \frac{V_1}{h^3} e^{-\beta \epsilon_p} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}$$

e como $V_0 = V_1 = \frac{V}{2}$:

$$z_1 = \frac{V}{2h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} (1 + e^{-\beta \epsilon_p}) \Rightarrow Z_N = \frac{V^N}{N! (2h^3)^N} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} (1 + e^{-\beta \epsilon_p})^N$$

ii) Determinécese a expresión da capacidade calorífica a volume constante (V_0 e V_1 constantes).

Temos que comezar calculando a enerxía interna.

$$\begin{aligned} \bar{E} &= - \frac{\partial \ln(Z_N)}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\ln(N!) + N \ln \left(\frac{V}{2h^3} \right) + \frac{3N}{2} \ln(2m\pi) - \frac{3N}{2} \ln(\beta) + N \ln(1 + e^{-\beta \epsilon_p}) \right] = \\ &= \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} + N \frac{\epsilon_p e^{-\beta \epsilon_p}}{1 + e^{-\beta \epsilon_p}} = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} + N \epsilon_p \frac{1}{e^{\beta \epsilon_p} + 1} \end{aligned}$$

Uma vez obtida esta expressão podemos calcular a capacidade calorífica:

$$C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = \left[\frac{3N}{2} \left(\frac{-1}{\beta^2} \right) + N E_p \frac{-E_p e^{-\beta E_p}}{(1 + e^{-\beta E_p})^2} \right] \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) \Rightarrow C_v = \frac{3N k_B}{2} + k_B \beta^2 \frac{N E_p^2 e^{-\beta E_p}}{(1 + e^{-\beta E_p})^2}$$

iii) Nos limites de altas e baixas temperaturas, obtêm-se a energia cinética média e a energia potencial média. Qual é o número médio de partículas em V_0 ? E em V_1 ?

A expressão obtida para a energia foi:
$$\bar{E} = \underbrace{\frac{3N}{2} k_B T}_{\text{Contribuição cinética}} + \underbrace{\frac{N E_p}{1 + e^{-\beta E_p}}}_{\text{Contribuição potencial}}$$

Daí, para altas temperaturas: $T \rightarrow \infty \Rightarrow \beta = 0$

$$\left. \begin{array}{l} \circ \bar{T} = \frac{3N}{2} k_B T \rightarrow \infty \\ \circ \bar{E}_p = \frac{N E_p}{1 + e^{-\beta E_p}} \rightarrow N E_p \end{array} \right\} \text{ Todas as partículas estão em } V_1.$$

E a baixas temperaturas: $T \rightarrow 0 \Rightarrow \beta \rightarrow \infty$

$$\left. \begin{array}{l} \circ \bar{T} = \frac{3N}{2} k_B T \rightarrow 0 \\ \circ \bar{E}_p = \frac{N E_p}{1 + e^{-\beta E_p}} \rightarrow 0 \end{array} \right\} \text{ Todas as partículas estão em } V_0.$$