

## 1. Balanza ultrasensible

1. La función de partición (del sistema 1d) se escribe como

$$Z = \frac{1}{h} \int e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 z^2 + mgz \right)} dz dp.$$

2. Tenemos

$$\langle z \rangle = \frac{\int z e^{-\beta H} dz dp}{\int e^{-\beta H} dz dp} = \frac{\int z e^{-\beta \left( \frac{1}{2} m \omega^2 z^2 + mgz \right)} dz}{\int e^{-\beta \left( \frac{1}{2} m \omega^2 z^2 + mgz \right)} dz} = -\frac{1}{m\beta} \frac{\partial \log Z_r}{\partial g}$$

con

$$Z_r = \int e^{-\beta \left( \frac{1}{2} m \omega^2 z^2 + mgz \right)} dz = \int e^{-\beta \frac{1}{2} m \omega^2 \left( z + \frac{g}{\omega^2} \right)^2 + \beta \frac{1}{2} m \omega^2 \frac{g^2}{\omega^4}} dz = e^{\frac{\beta m g^2}{2\omega^2}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \omega^2 m}}$$

Por lo tanto  $\frac{\partial \log Z_r}{\partial g} = \beta \frac{mg}{\omega^2}$  y  $\langle z \rangle = -\frac{g}{\omega^2}$ . Esto era de esperar: en equilibrio, la tensión del muelle compensa el peso:  $mg = -m\omega^2 z_{eq}$ , o  $\langle z \rangle = z_{eq}$ .

3. Al igual que con el cálculo de  $\langle z \rangle$  :

$$\langle z^2 \rangle = \frac{1}{m^2 \beta^2} \frac{1}{Z_r} \frac{\partial^2 Z_r}{\partial g^2}$$

Comprobamos que

$$\sigma^2 = \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2 = \frac{1}{m^2 \beta^2} \frac{\partial^2 \log Z_r}{\partial g^2} = \frac{1}{m\beta \omega^2} = \frac{k_B T}{m\omega^2} = \frac{k_B T}{\alpha}$$

Veamos que no hay desviación a temperatura nula, como se esperaba.

4. A temperaturas ordinarias  $\sigma \simeq 10^{-10}/\sqrt{\alpha}$ . Por lo tanto, podemos ver que para obtener un  $\sigma$  del orden de un mm, necesitaríamos una rigidez del muelle del orden de  $10^{-17} N/mm$ . Esto es inviable, al menos mecánicamente.

## 2. Gas perfecto complejo

### 1. Traslación

Ya sabemos que

$$z_t = \frac{1}{h^3} \int d^3p d^3q e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{\Lambda^3}.$$

$$\text{con } \Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}$$

### 2. Vibración

$$z_v = \frac{1}{h} \int e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right)} dp dx,$$

que se integra inmediatamente en

$$z_v = \frac{k_B T}{\hbar \omega} = \frac{T}{T_v}$$

$$\text{con } T_v = \hbar \omega / k_B.$$

### 3. Rotación

Si el rotor es rígido, sabemos que el hamiltoniano se escribe como (I es el momento de inercia del rotor)

$$h_r = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta}.$$

Por lo tanto

$$z_r = \frac{1}{h^2} \int d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi e^{-\beta \left( \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \right)}.$$

Esta integral es fácil de calcular: empezamos integrando con respecto a  $\phi$ , luego con respecto a  $p_\theta, p_\phi$  y finalmente con respecto a  $\theta$ . Encontramos

$$z_r = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2} = \frac{T}{T_r}$$

$$\text{con } T_r = \hbar^2 / (2Ik_B).$$

## 3. Función de Mayer y la ecuación de estado de un gas

La función de partición es

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \prod_{i=1}^N d^3p_i d^3r_i e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \left[ \int \prod_i d^3p_i e^{-\beta \sum_j p_j^2 / 2m} \right] \times \left[ \int \prod_i d^3r_i e^{-\beta \sum_{j < k} U(r_{jk})} \right] \\ &= \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \prod_i d^3r_i e^{-\beta \sum_{j < k} U(r_{jk})} \end{aligned}$$

donde  $\Lambda$  es la longitud de onda térmica que ya conocemos. Todavía tenemos que hacer la integral sobre las posiciones. Las interacciones hacen que las integrales no se factoricen de ninguna manera obvia. Una forma de intentarlo es la expansión de Taylor

$$e^{-\beta \sum_{j < k} U(r_{jk})} = 1 - \beta \sum_{j < k} U(r_{jk}) + \frac{\beta^2}{2} \sum_{j < k, l < m} U(r_{jk}) U(r_{lm}) + \dots$$

Por desgracia, esto no es tan útil. Queremos que cada término sea menor que el anterior. Pero cuando  $r_{ij} \rightarrow 0$ , el potencial  $U(r_{ij}) \rightarrow \infty$  (repulsión entre los electrones). Por lo tanto el tercer termino es mucho mayor que el segundo a pequeñas distancias...

En lugar de proceder con la expansión de Taylor, optaremos por trabajar con la siguiente cantidad, llamada función  $f$  de Mayer,

$$f(r) = e^{-\beta U(r)} - 1$$

Cuando las partículas están muy separadas a  $r \rightarrow \infty$ ,  $f(r) \rightarrow 0$ . Sin embargo, a medida que las partículas se acercan y  $r \rightarrow 0$ , la función de Mayer se aproxima a  $f(r) \rightarrow -1$ . Procederemos intentando construir una expansión adecuada en términos de  $f$ . Definimos

$$f_{ij} = f(r_{ij})$$

Entonces podemos escribir la función de partición como

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i \prod_{j > k} (1 + f_{jk}) \\ &= \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \prod_i d^3 r_i \left( 1 + \sum_{j > k} f_{jk} + \sum_{j > k, l > m} f_{jk} f_{lm} + \dots \right) \end{aligned}$$

El primer término simplemente da un factor del volumen  $V$  para cada integral, por lo que obtenemos  $V^N$ . El segundo término tiene una suma, cada elemento de los cuales es el mismo. Todos ellos se parecen a

$$\int \prod_{i=1}^N d^3 r_i f_{12} = V^{N-2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 f(r_{12}) = V^{N-1} \int d^3 r f(r)$$

donde, en la última igualdad, simplemente hemos cambiado las variables de integración de  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$  al centro de masa  $\vec{R} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$  y la separación  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ . Existe un término como este para cada par de partículas - es decir  $\frac{1}{2}N(N-1)$  tales términos. Para  $N \sim 10^{23}$ , podemos aproximarlos a  $\frac{1}{2}N^2$ . Entonces, ignorando términos cuadráticos en  $f$  y superiores, la función de partición es aproximadamente

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \left( 1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3 r f(r) + \dots \right) \\ &= Z_{\text{gas ideal}} \left( 1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3 r f(r) + \dots \right) \end{aligned}$$

La energía libre es:

$$F = -k_B T \log Z = F_{\text{gas ideal}} - k_B T \log \left( 1 + \frac{N^2}{2V} \int d^3 r f(r) \right)$$

Expandiendo el logaritmo como  $\log(1+x) \approx x$  (baja densidad del gas  $N/V \ll 1$ ) obtenemos

$$F = -k_B T \log Z = -k_B T \log \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} - k_B T \frac{N^2}{2V} \int d^3 r f(r)$$

de lo cual obtenemos

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \left( 1 - \frac{N}{2V} \int d^3 r f(r) + \dots \right)$$

Observamos que si  $U(r) > 0$  para todas las separaciones  $r$  con  $U(r = \infty) = 0$ . Entonces  $f = e^{-\beta U} - 1 < 0$  y la presión aumenta, como cabría esperar para una interacción repulsiva. Aunque si  $U(r) < 0$ , tenemos  $f > 0$  y la presión disminuye, como cabría esperar para una interacción atractiva.

Para el gas de Van der Waals, tenemos una interacción atractiva a grandes distancias y repulsiva a cortas.

$$f(r) = \begin{cases} -1 & \text{si } r < r_0 \\ e^{\beta U_0(r_0/r)^6} - 1 & \text{si } r \geq r_0 \end{cases}$$

$$\int d^3r f(r) = \int_0^{r_0} d^3r (-1) + \int_{r_0}^{\infty} d^3r (e^{\beta U_0(r_0/r)^6} - 1)$$

Aproximaremos la segunda integral en el límite de alta temperatura,  $\beta U_0 \ll 1$ , donde  $e^{\beta U_0(r_0/r)^6} \approx 1 + \beta U_0(r_0/r)^6$ . Entonces

$$\begin{aligned} \int d^3r f(r) &= -4\pi \int_0^{r_0} dr r^2 + \frac{4\pi U_0}{k_B T} \int_{r_0}^{\infty} dr \frac{r_0^6}{r^4} \\ &= \frac{4\pi r_0^3}{3} \left( \frac{U_0}{k_B T} - 1 \right) \end{aligned}$$

Insertando esto en la ecuación para la presión, obtenemos

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 - \frac{N}{V} \left( \frac{a}{k_B T} - b \right), \quad \text{con } a = \frac{2\pi r_0^3 U_0}{3}, \quad b = \frac{2\pi r_0^3}{3}$$

$$\begin{aligned} Nk_B T &= V \frac{P + a \frac{N^2}{V^2}}{1 + b \frac{N}{V}} \\ &\simeq \left( P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN), \quad \text{con } \frac{N}{V} \ll 1 \end{aligned}$$