Fsica Teórica 3
Serie 5: Gases moleculares

Primer cuatrimestre del año 2013

Problema 1: Teorema de equipartición

a) Para un sistema clásico en equilibrio descripto por el Hamiltoniano

$$H(p,q) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{k_i}{2} q_i^2 \right),$$

demuestre que a una temperatura T dada se satisfacen las igualdades

$$\frac{< p_i^2 >}{2m_i} = \frac{k_i}{2} < q_i^2 >= \frac{kT}{2}.$$

b) A partir del resultado obtenido en el inciso anterior, derive la ley de Dulong y Petit para la capacidad calorífica de un cristal armónico.

c) Para el Hamiltoniano más general

$$H(p,q) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1, .., q_N),$$

con $U \to \infty$ cuando $q_i \to \pm\infty$ pruebe el teorema de equipartición generalizado

$$< x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} >= \delta_{ij} kT,$$

siendo x_i con $i = 1, .., 2N$ las 2N coordenadas del espacio de fases $(q_i,\, p_i)$.

d) A partir del punto anterior, demuestre que si la dependencia de la energía en función de las coordenadas es $E(x^i) \sim (x_i)^n$, el teorema de equipartición del punto b) es válido solamente si $n = 2$.

Problema 2: Calor específico para gases moleculares

a) Determinar la función de partición de los siguientes sistemas con N partículas

-un gas monoatómico

- un gas de rotores rígido

- un gas diatómico perfecto con vibraciones de los átomos de la molécula.

b) Calcular la energía media E, la presión P, la entropía S y el calor específico C_v a volumen constante para los sistemas del inciso anterior.

c) Se tiene un mol de Cl_2 gaseoso a $298K$ y 1atm. Las frecuencias fundamentales de rotación y vibración son respectivamente $\nu_{10}^{rot} = 0.488cm^{-1}$ y $\nu_{vib} = 565cm^{-1}$.Calcule el valor numérico de la capacidad caloríca C_v del inciso anterior y compare con el valor experimental $6.15cal/(molK)$.

Problema 3: Se tiene un gas de molculas poliatómicas no lineales. La capacidad calorífica molar a volumen constante es $12R$ para temperaturas lo suficientemente altas como para que los grados de libertad vibracionales estn saturados, pero no lo suficiente para que estn excitados los niveles electrnicos. Determinar el número de átomos de cada molécula.

Problema 4: Los números de onda de las tres vibraciones fundamentales del ozono (O_3) son $710cm^{-1}$, $1043cm^{-1}$ y $1740cm^{-1}$. Su capacidad calorífica molar a presión constante aumenta desde 34.7Joule/(mol$K$) a $200K$ hasta 41.6 $J/mol\,K$ a $400K$. A partir de estos datos deduzca si la molécula es lineal o angular.

Problema 5: La energía potencial entre dos átomos de una molécula de hidrógeno puede modelarse por la expresión

$$V(r) = D\Big(\exp(-2a(r-r_0)) - 2\exp(-a(r-r_0))\Big)$$

con

$$D = 7.10^{-12}erg, \qquad a = 2.10^8 cm^{-1} \qquad r_0 = 8.10^{-9}cm$$

Estimar las temperaturas para las cuales los modos rotacionales T_R y vibracionales T_V comienzan a contribuir. Dar el valor del C_v y del C_p para las temperaturas $T = 25K$, $T = 250K$, $T = 2500K$ y $T = 10000K$.

Problema 6: Rotador rígido cuántico.

Un rotador rígido cuántico está descripto por la ecuación de Schrodinger

$$\widehat{H}\psi = \frac{J^2}{2I}\psi = -\frac{\hbar^2}{2I}\frac{1}{\sin^2\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\psi$$

cuya solución general está expresada en términos de

$$\psi = e^{im\varphi}Y_{jm}(\theta),$$

$$E_{jm} = \frac{\hbar^2}{2I}j(j+1).$$

La función de partición de una molécula para la cual dos grados de libertad de rotación son posibles es

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp(-\frac{J(J+1)\theta_r}{T}),$$

siendo $\theta_r = h^2/8\pi^2 Ik$ una magnitud con unidades de temperatura.

a) Hallar la función de partición correspondiente a un gas con N de dichos rotadores y calcular su calor específico a volumen constante cuando la temperatura T es muy baja. Es posible hacer un desarrollo en Taylor en términos de la temperatura?

b) Utilizando la expansión de Euler-MacLaurin

$$\sum_{n=a}^{b} f(n) = \int_a^b f(x)dx + \frac{f(a)+f(b)}{2} + \sum_{k=1}^{\infty}\frac{B_{2k}}{(2k)!}(f^{2k-1}(b) - f^{2k-1}(a))$$

obtenga una expresión en series en θ/T para función de partición rotacional, en la situación correspondiente a $\theta/T < 1$. Obtenga también un desarrollo para el calor específico a volumen constante C_v. Analize el límite $T \to \infty$.