Clase Mecánica Estadística.

Manuel Garcia.

August 8, 2024

1 Función densidad de probabilidad para un sistema de N partículas libres

Para un instante la energía cinética constante

$$\epsilon_i(\vec{r}_i;\vec{p}_i) = \frac{\vec{p}_1^2}{2m}$$

En el mismo instante se encuentra en un determinado estado microscópico con energía

$$E(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N;\vec{p}_1,\cdots,\vec{p}_N) = \sum_{i=1}^{N}\epsilon_i(\vec{r}_i,\vec{p}_i) = \sum_{i=1}^{N}\frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

Como las partículas del gas ideal son independientes

$$\rho(\vec{r}_i;\vec{p}_i)d\vec{r}_i d\vec{p}_i \qquad \text{Con } i = 1, 2, \cdots, N$$

La función densidad de probabilidad de estados del sistema de N partículas libres, idénticas e indistinguibles satisface la condición de normalización

$$\int \rho(\vec{r}_1,\cdots,\vec{r}_N;\vec{p}_1,\cdots,\vec{p}_N)d\Lambda = N!$$

$$\frac{1}{N!}\int d\vec{r}_1 d\cdots\vec{r}_N \int d\vec{p}_1\cdots d\vec{p}_N \rho(\vec{r}_1,\vec{p}_1)\cdots\rho_N(\vec{r}_N,\vec{p}_N)$$

Entonces la función densidad de estados

$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{p}_1) = \frac{1}{(N-1)!}d\vec{r}_1 d\cdots\vec{r}_N \int d\vec{p}_1\cdots d\vec{p}_N \rho(\vec{r}_1,\vec{p}_1)\cdots\rho_N(\vec{r}_N,\vec{p}_N)$$

Y satisface la condición de normalización

$$\int d\vec{r}_1 \int d\vec{p}_1(\vec{r}_1,\vec{p}_1) = N$$

2 Función distribución de velocidades de Maxwell

$$\epsilon_1(\vec{r}_1;\vec{p}_1) = \frac{\vec{p}_1^2}{2m}$$

$$\rho_1(\vec{r}_1,\vec{p}_1) = Ae^{-\beta\epsilon(\vec{r}_1,\vec{p}_1)}$$

Función densidad probabilidad

$$\int d\vec{r}_1 \int d\vec{p}_1 \rho_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = N = A \int d\vec{r}_1 \int d\vec{p}_1 e^{-\beta \epsilon(\vec{r}_1, \vec{p}_1)}$$

Como $\int d\vec{r}_1 = V$

$$N = AV \int d\vec{p}_1 e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}}$$

Haciendo la integral encontramos que

$$A = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2}$$

Por lo tanto

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}}$$

$$\eta = \frac{N}{V}$$

Luego la probabilidad de encontrar una partícula en un volumen $d\vec{r}$ alrededor del punto $\vec{r}$, normalizada a N, está dada por

$$\eta(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$\eta(\vec{r}) = \frac{N}{V}$$

Se tiene que cuando el sistema de encuentra en equilibrio, se cumple

$$\rho(\vec{r}, \vec{p}) = \eta(\vec{r}) \phi(\vec{p}) = \eta \phi(\vec{p})$$

$$\phi(\vec{p}) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

La función de distribución del vector velocidad de una partícula no relativista $\phi(\vec{v})$ se obtiene a partir de tener en cuenta que la probabilidad $\phi(\vec{v}) d\vec{v}$ de encontrar una partícula dentro de un elemento de velocidad $d\vec{v}$ al rededor de $\vec{v}$ es igual a la probabilidad $\phi(\vec{p}) d\vec{p}$ de encontrar a la misma particula dentro de un elemento de momentum $d\vec{p}$ alrededor de $\vec{p}$. Es decir

$$d\vec{p} = m^3 d\vec{v}$$

$$\phi(\vec{v}) d\vec{v} = \phi(\vec{p}) d\vec{p} = \phi(\vec{p}) m^3 d\vec{v}$$

De esta forma para el caso tridimensional

$$\phi(\vec{v}) = \phi(\vec{p}) m^3 = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m v^2 / 2}$$

Y para una dimension

$$\phi(v_x) = \phi(p_x) m = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{1/2} e^{-\beta m v_x^2 / 2}$$

Se tiene que la dependencia explicita de $\phi(v_x)$ con respecto a la temperatura es

$$\phi(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi \kappa_B T} \right)^{1/2} e^{-m v_x^2 / 2\kappa_B T}$$

Ahora nos enfocamos en determinar la función de distribución de magnitud de velocidades o función de distribución de velocidades de Maxwell $f(v)$ con la cual es posible determinar la probabilidad $f(v)\,dv$, notemos que v es la magnitud de $\vec{v}$.

$$f(v)\,dv = \int_{angulos} \phi(\vec{v})\,d\vec{v} = \int_{angulos} \phi(\vec{v})\,dv \sin\theta d\theta d\phi$$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\kappa_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2\kappa_B T}$$

Velocidad cuadrática media para x

$$\bar{v_x^2} = \int\int\int v_x^2 f(v_x)\,dv_x dv_y dv_z = \frac{1}{\beta m}$$

O bien

$$\frac{1}{2} m\bar{v_x^2} = \frac{1}{2}\kappa_B T$$

Realizando el procedimiento para x, y se encuentra

$$\frac{1}{2} m\bar{v^2} = \frac{1}{2}(\bar{v_x^2} + \bar{v_y^2} + \bar{v_z^2}) = \frac{3}{2}\kappa_B T$$

La velocidad mas probable se encuentra en el máximo de $f(v)$

$$v_{mp}^2 = \frac{2\kappa_B T}{m} = \frac{2RT}{M}$$

Donde M es el peso molecular $M = N_A m$ donde $N_A = 6.02 \times 23$

La velocidad promedio de una partícula

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v)\,dv = \sqrt{\frac{8}{\pi}}\sqrt{\frac{RT}{M}} \tag{1}$$

La raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media v_{rms} se puede estimar como

$$v_{rms} = \sqrt{\bar{v}_2} = \sqrt{3}\sqrt{\frac{RT}{M}}$$

La presión va a estar dada por

$$\bar{P} = \frac{2}{A\Delta t}\int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z = \int_V d\vec{r}\,|p_z|\,\rho(\vec{r},\vec{p})$$

Con $V = A\frac{|p_x|}{m}\Delta t$

$$\bar{P} = \frac{2}{A\Delta t}\int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r}\,|p_z|\,V\rho(\vec{r},\vec{p}) = \frac{N\kappa_B T}{V}$$

Por lo tanto nos conduce a la ecuación de estado de los gases ideales.

$$PV = N\kappa_B T$$