

# FÍSICA ESTADÍSTICA

## TEORÍA CINÉTICA DE GASES

### NOTAS DE CLASE

Notas de Clase del Profesor: Gabriel Téllez

Estas son las notas de clase tomadas en el semestre 2014-2 en la clase Física Estadística dictada por el profesor Gabriel Téllez. Estas notas son escritas por un alumno y pueden contener errores, uselas con precaución.

(1)

$$f(\vec{r}, \vec{\nu}) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta m |\vec{\nu}|^2 / 2}$$

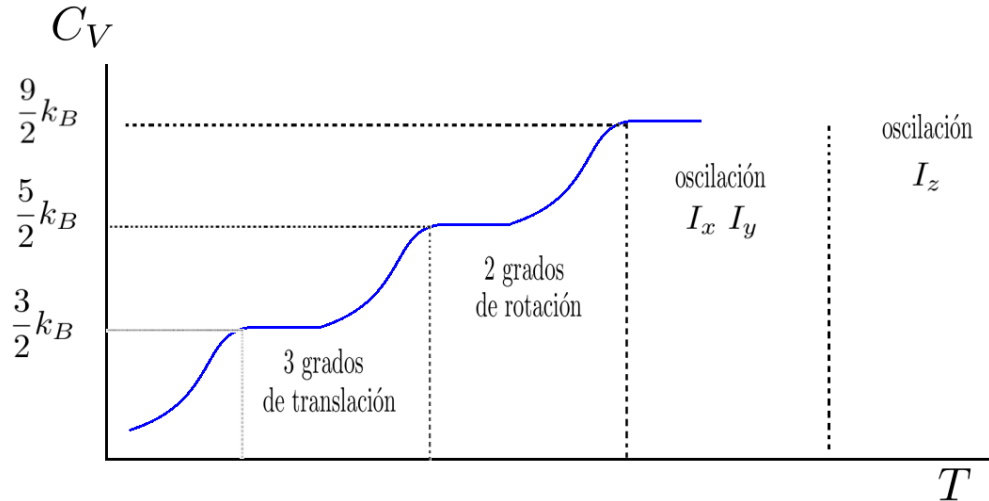
$$F(\nu) d\nu = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \nu^2 e^{-\beta m \nu^2 / 2} d\nu$$

$$\langle \vec{\nu} \rangle = 0$$

$$\langle \nu \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

$$\langle \nu^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m}$$

$$\langle \nu_\mu^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad \mu = x, y, z$$



# Contents

<b>1</b>	<b>Teoría Cinética de Gases</b>	<b>3</b>
1.1	Distribución de Velocidades . . . . .	3
1.2	Presión . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Termodinámica de los Sólidos</b>	<b>6</b>
2.1	Función de Partición de un Oscilador Armónico Clásico . . . . .	6
2.2	Sólido Cristalino Clásico . . . . .	7
2.3	Oscilador Armónico Cuántico . . . . .	8
2.4	Modelos Cuánticos para Sólidos Cristalinos en la Aproximación Armónica . . . . .	10
2.4.1	Modelo de Einstein . . . . .	10
2.4.2	Otros Modelos . . . . .	10

# Chapter 1

## Teoría Cinética de Gases

### 1.1 Distribución de Velocidades

$f(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{r} d\vec{v}$  = Número de moléculas que se encuentran en el intervalo  $[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}]$  con velocidad en  $[\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v}]$

Se tiene un gas en un volumen  $V$  y a temperatura  $T$ . Este gas contiene  $N$  partículas, cada una con masa  $m$ . Se desea conocer propiedades del conjunto las partículas, como la distribución de velocidades para ellas. Para ello se usa el formalismo canónico.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{P}_i|^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (1.1)$$

El hamiltoniano para esta situación esta dado por la expresión (1.1), donde el potencial  $\Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  solo depende de las posiciones relativas entre partículas.

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \text{cte} \int e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, m\vec{v}, m\vec{v}_2, \dots, m\vec{v}_N)} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \quad (1.2)$$

Se desea encontrar  $f(\vec{r}, \vec{v})$ , que solo depende de la posición de una partícula y su velocidad(momento). Por lo que en la expresión (1.2) se integra sobre las demás posiciones y momentos.

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \text{cte} e^{-\beta m |\vec{v}|^2 / 2} \left( \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{p} e^{-\beta |\vec{p}|^2 / (2m)} \right)^{N-1} \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \quad (1.3)$$

La parte del momento se separa fácilmente y se integra sobre todos los momentos que no interesan. Para ver que la parte espacial no contribuye mas que con una constante, se procede a manipular las integrales de posición.

$$\int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} = \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \left( \sum_{j=2}^N \Phi(|\vec{r} - \vec{r}_j|) + \sum_{2 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right)} \quad (1.4)$$

Haciendo un cambio de variable  $\vec{x}_j = \vec{r}_j - \vec{r}$

$$\int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} = \int d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N e^{-\beta \left( \sum_{j=2}^N \Phi(|\vec{x}_j|) + \sum_{2 \leq i < j \leq N} \Phi(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \right)} \quad (1.5)$$

Se puede observar en la ecuación (1.5) que esta integral no depende de la posición  $\vec{r}$ . Por lo que  $f(\vec{r}, \vec{v})$  tampoco depende de la posición de la partícula. Esto se puede ver desde el punto físico debido a que la densidad no cambia al trasladar la partícula por lo que la distribución no debe depender de la posición.

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = C e^{-\beta m |\vec{v}|^2 / 2} \quad (1.6)$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \int_V d\vec{r} d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}) = 1 \quad (1.7)$$

Con la expresión (1.6) se procede a calcular la constante  $C$ . Esta se encuentra exigiendo que la distribución este normalizada (1.7).

$$\int_{\mathbb{R}^3} \int_V d\vec{r} d\vec{v} f(\vec{r}, \vec{v}) = CV \left( \sqrt{\frac{2\pi}{m\beta}} \right)^3 \quad (1.8)$$

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta m |\vec{v}|^2 / 2} \quad (1.9)$$

Ahora se desea conocer solo la distribución de rapidez,  $F(\nu)$ .

$F(\nu)$  = **Número de moléculas que se encuentran en el intervalo  $[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}]$  con rapidez en  $[\nu, \nu + d\nu]$**

$$f(\vec{r}, \vec{v}) d\vec{v} = f(\vec{r}, \vec{v}) \nu^2 \sin \theta d\theta d\phi d\nu \quad (1.10)$$

Pasando a coordenadas esféricas se obtiene la expresión (1.10).

$$F(\nu) d\nu = \left( \int d\Omega f(\vec{r}, \vec{v}) \right) \nu^2 d\nu \quad (1.11)$$

$$\left( \int d\Omega f(\vec{r}, \vec{v}) \right) \nu^2 d\nu = 4\pi \nu^2 f(\vec{r}, \vec{v}) d\nu \quad (1.12)$$

Con el resultado (1.12) se obtiene la famosa distribución de rapidez de Maxwell, dada por la siguiente expresión:

$$F(\nu) d\nu = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \nu^2 e^{-\beta m \nu^2 / 2} \quad (1.13)$$

Con los resultados (1.9) y (1.13) se procede a dar algunas cantidades relevantes que se calculan a partir de ambas distribuciones.

$$\langle \vec{v} \rangle = 0 \quad (1.14)$$

La velocidad promedio de las partículas es cero, lo cual se intuye físicamente ya que las asunciones para el gas no tienen alguna dirección privilegiada a diferencia, por ejemplo, de un gas en un campo gravitacional.

$$\langle \nu_\mu^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}} d\nu_\mu \nu_\mu^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta m \nu_\mu^2 / 2} = \frac{k_B T}{m} \quad \mu = x, y, z \quad (1.15)$$

La velocidad cuadrática promedio es igual en cualquier dirección. Nuevamente debido a que no hay ninguna dirección privilegiada. Con este resultado se prueba la equipartición de la energía en un gas que cumple las asunciones iniciales.

$$\langle \nu^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^+} d\nu \nu^4 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta m \nu^2 / 2} = \frac{3k_B T}{m} \quad (1.16)$$

$$\langle |\vec{v}|^2 \rangle - \langle \vec{v} \rangle^2 = \langle |\vec{v}|^2 \rangle = \langle \nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (1.17)$$

Se observa que la velocidad cuadrática media es igual a la varianza de la velocidad.

$$\langle \nu \rangle = \langle |\vec{v}| \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (1.18)$$

$$\langle \nu \rangle \neq \sqrt{\langle \nu^2 \rangle} \quad (1.19)$$

En la ecuación (1.19) se reúnen dos resultados que muestran que la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media no es igual a la rapidez media.

## 1.2 Presión

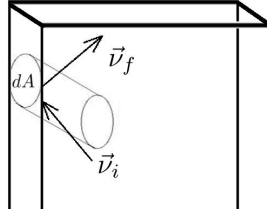


Figure 1.1: Dibujo esquemático de la situación física

$$\Delta \vec{p} = m(\vec{v}_f - \vec{v}_i) \quad (1.20)$$

$$\Delta \vec{p} = -2m\nu_{x_i} \hat{i} \quad (1.21)$$

El cambio de momento de una partícula al colisionar con una pared esta dado por la ecuación (1.21).

$$\frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} = \text{Fuerza que hace la pared sobre una molecula} \quad (1.22)$$

$$n_0 \nu_x dA = \# \text{ de moléculas en el cilindro} \quad (1.23)$$

$$\vec{F} = (n_0 \nu_x dA) (2m\nu_x \hat{i}) \quad (1.24)$$

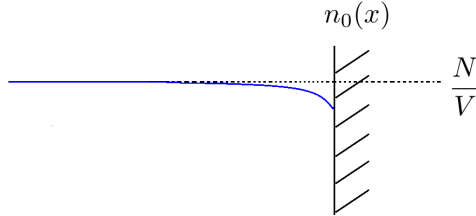


Figure 1.2: Densidad cerca a la pared

La fuerza que hace la pared sobre la partícula es dada por (1.24), donde  $n_0$  es la densidad promedio cerca a la pared. En la figura (1.2) se muestra esquemáticamente como varia la densidad al acercarse a el borde del contenedor(superficie del volumen).

$$\langle P \rangle = \int_{\nu_x \in \mathbb{R}^+} d\vec{\nu} 2n_0 m \nu_x^2 f(\vec{r}, \vec{\nu}) \quad (1.25)$$

$$n_0(x) \quad \frac{N}{V}$$

$$= 2n_0 m \int_{\nu_x \in \mathbb{R}^+} d\vec{\nu} \nu_x^2 f(\vec{r}, \vec{\nu}) = 2n_0 m \frac{\langle \nu_x^2 \rangle}{2} = 2n_0 m \frac{k_B T}{2m}$$

Para calcular la presión que hacen las partículas sobre la pared se promedia sobre las velocidades posibles (1.25).

$$\langle P \rangle = n_0 k_B T \quad (1.26)$$

Finalmente la presión para el gas tomando solo en cuenta las interacciones mecánicas es dada por (1.26). Es importante recalcar que la ecuación es válida aun para gases no ideales.

## Chapter 2

# Termodinámica de los Sólidos

### 2.1 Función de Partición de un Oscilador Armónico Clásico

$$\mathcal{H}_{1D} = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (2.1)$$

Se considera un oscilador armónico en 1 dimensión, que tiene un hamiltoniano dado por (2.1).

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}_c &= \frac{1}{h} \int_{\mathbb{R}^2} dP_x dx e^{-\beta \left( \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right)} \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m \omega^2}} = \frac{2\pi}{\beta \omega h} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Calculando la función de partición se obtiene el siguiente resultado:

$$\mathbf{Z}_c = \frac{k_B T}{\omega h} \quad (2.3)$$

Se procede a calcular la energía libre de Helmholtz y la energía interna:

$$\beta \mathcal{F}_c = -\ln \left( \frac{k_B T}{\omega h} \right) \quad (2.4)$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial \ln \mathbf{Z}_c}{\partial \beta} = k_B T \quad (2.5)$$

$$\left\langle \frac{1}{2m} P_x^2 \right\rangle = \frac{1}{\mathbf{Z}_c} \int_{\mathbf{R}} e^{-\frac{1}{2}\beta m \omega^2 x^2} dx \int_{\mathbf{R}} \frac{1}{2m} P_x^2 e^{-\frac{1}{2m}\beta P_x^2} dP_x = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.6)$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right\rangle = \frac{1}{\mathbf{Z}_c} \int_{\mathbf{R}} \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m \omega^2 x^2} dx \int_{\mathbf{R}} e^{-\frac{1}{2m}\beta P_x^2} dP_x = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.7)$$

En las ecuaciones (2.6) y (2.7) se puede ver que cada grado de libertad que aparece en forma **cuadrática** en el hamiltoniano contribuye con  $\frac{1}{2}k_B T$  a la energía promedio.

$$\mathbf{Z}_c = \left( \frac{k_B T}{\omega h} \right)^{3N} \quad (2.8)$$

Para el tratamiento de  $N$  osciladores tridimensionales se tiene la función de partición (2.8).

## 2.2 Sólido Cristalino Clásico

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{|\vec{P}_i|^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum \sum K_i (x_i - x_{i-1})^2 \quad (2.9)$$

$$\mathcal{U} = \frac{1}{2} \sum \sum K_i (x_i - x_{i-1})^2 \quad (2.10)$$

Un modelo para un sólido cristalino está dado por  $N$  osciladores armónicos. El potencial  $\mathcal{U}$  de interacción armónico es una forma cuadrática.

$$\mathcal{U} = \begin{pmatrix} x_1 & & & & x_N \end{pmatrix} \mathbb{V} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Cualquier forma cuadrática se puede escribir en forma matricial como se muestra en la ecuación (2.11), donde  $\mathbb{V}$  es una matriz simétrica.

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_N \end{pmatrix} = \mathbb{B} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_N \end{pmatrix} = \mathbb{B} \xi \quad (2.12)$$

Haciendo un cambio de base apropiado (2.12) se puede diagonalizar la forma cuadrática:

$$\mathbf{X}^t \mathbb{V} \mathbf{X} = \xi^t (\mathbb{B}^t \mathbb{V} \mathbb{B}) \xi = \frac{1}{2} \xi^t \begin{pmatrix} m\omega_1 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & & 0 & \vdots \\ 0 & & \ddots & & 0 \\ \vdots & 0 & & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \dots & m\omega_{3N} \end{pmatrix} \xi \quad (2.13)$$

$$\mathbf{X}^t \mathbb{V} \mathbf{X} = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 \xi_i^2 \quad (2.14)$$

En la forma (2.14) se puede extraer la función de partición sin dificultad:

$$\mathbf{Z}_c = \prod_{j=1}^{3N} \frac{k_B T}{\hbar \omega_j} \quad (2.15)$$

Nuevamente, como en el caso de una dimensión, cada grado de libertad que aparece de forma cuadrática aporta un factor  $\frac{1}{2} k_B T$ :

$$\langle \frac{1}{2} \omega_j \xi_j^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.16)$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle = 3N \left( \langle P \rangle^2 + \langle \xi^2 \rangle \right) = 3N k_B T \quad (2.17)$$

$$U = 3N k_B T \quad (2.18)$$

Utilizando la expresión para la energía interna del gas (2.18), se procede a calcular la capacidad calorífica  $C_V$ :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B \quad (2.19)$$

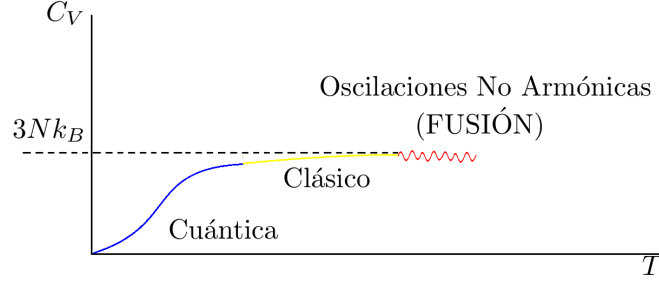


Figure 2.1: Regímenes de la Capacidad Calorífica de un Sólido

En la imagen (2.1) se muestra esquemáticamente la capacidad calorífica de un sólido. El resultado obtenido (2.18) sirve bien para el régimen clásico del dibujo.

### 2.3 Oscilador Armónico Cuántico

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \quad (2.20)$$

Ahora se considera un solo oscilador armónico cuántico en una dimensión. El hamiltoniano para este caso por la ecuación (2.20).

$$\mathbf{Z}_c = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (2.21)$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.22)$$

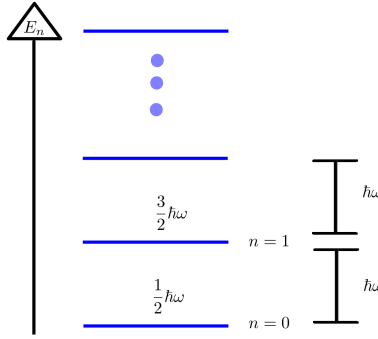


Figure 2.2: Niveles de Energía de un Oscilador Armónico Cuántico

La función de partición cuántica esta dada por (2.21), donde  $E_n$  son las energías propias del operador energía  $\hat{H}$ .

$$\mathbf{Z}_c = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega (n + \frac{1}{2})} = e^{-\beta \hbar\omega / 2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta \hbar\omega} = \frac{e^{-\beta \hbar\omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \quad (2.23)$$

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{1}{\mathbf{Z}_c} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} E_n = -\frac{\partial \ln \mathbf{Z}_c}{\partial \beta} \quad (2.24)$$

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{e^{-\beta \hbar\omega}}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}} \quad (2.25)$$

Con la expresión (2.25) se procede a examinar el comportamiento de la energía interna a bajas y altas temperaturas.



$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1 - \beta\hbar\omega + O((\beta\hbar\omega)^2)}{\beta\hbar\omega + O((\beta\hbar\omega)^2)} = \frac{1}{\beta} - \frac{\hbar\omega}{2} + O(\beta\hbar\omega) \quad (2.26)$$

$$\langle \hat{H} \rangle = k_B T - \frac{\hbar\omega}{2} + O(\beta\hbar\omega) \quad (2.27)$$

Se observa que para temperatura altas ( $Tk_B \gg \hbar\omega$ ) se recupera el resultado clásico.

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} + O(\hbar\omega e^{-2\beta\hbar\omega}) \quad (2.28)$$

$$C_V = -\frac{\hbar^2\omega^2}{k_B T^2} e^{-\beta\hbar\omega} \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0 \quad (2.29)$$

El comportamiento para bajas temperaturas ( $Tk_B \ll \hbar\omega$ ) esta dado por las ecuaciones (2.28) para (2.29)

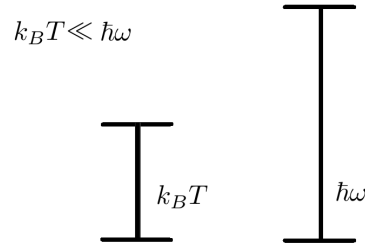


Figure 2.3: Régimen Cuántico

En el régimen cuántico el sistema prefiere los niveles bajos de energía y es difícil subir de energías ya que la energía térmica no es suficiente para proporcionar el salto mínimo entre niveles.

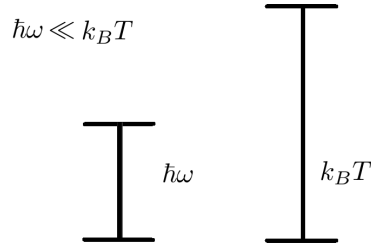


Figure 2.4: Régimen Clásico

En el régimen clásico la temperatura es lo suficientemente alta para proporcionar saltos grandes (muchos niveles de energía) por lo que se empieza a ver como un continuo.

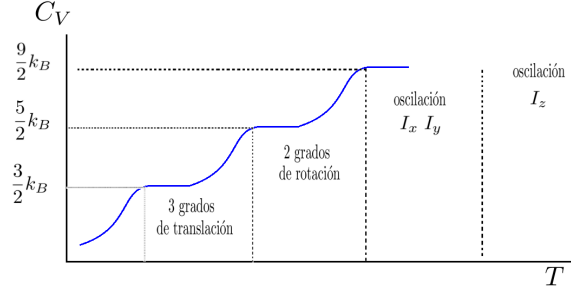


Figure 2.5: Capacidad Calorífica de un Gas Diatómico

En la figura (2.5) se muestra como cambia la capacidad de un gas diatómico a medida que se van activando los grados de libertad.

## 2.4 Modelos Cuánticos para Sólidos Cristalinos en la Aproximación Armónica

$$\mathbf{Z}_c = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad \text{Un Oscilador 1D} \quad (2.30)$$

$$\mathbf{Z}_c = \prod_{j=1}^{3N} \frac{e^{-\beta\hbar\omega_j/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_j}} \quad \text{N Osciladores 3D} \quad (2.31)$$

En el modelo con función de partición canónica dada por (2.31), se asume que cada oscilación es independiente.

### 2.4.1 Modelo de Einstein

$$\omega_j = \omega \quad (2.32)$$

$$\mathbf{Z}_c = \left( \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^{3N} \quad (2.33)$$

En el modelo de Einstein se asume que todos los osciladores oscilan con la misma frecuencia  $\omega$  (2.32). Este modelo es sencillo y da resultados buenos para un análisis cualitativo. Sin embargo los resultados cuantitativos no son buenos.

### 2.4.2 Otros Modelos

$$\mathcal{N}(\omega)d\omega \quad (2.34)$$

Otros modelos utilizan la densidad de estados  $\mathcal{N}$ , que es el número de modos de oscilación que tienen una frecuencia en el intervalo  $[\omega, \omega + d\omega]$ . Esta densidad de estados se obtiene con un modelo teórico o experimentalmente.

$$\ln \mathbf{Z}_c = \sum_j (\beta\hbar\omega_j + \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_j})) \mathcal{N}(\omega)d\omega \quad (2.35)$$

$$\ln \mathbf{Z}_c = \int_0^{\omega_c} d\omega \mathcal{N}(\omega) (\beta\hbar\omega + \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})) \quad (2.36)$$

$$\int_0^{\omega_c} d\omega \mathcal{N}(\omega) = 3N \quad (2.37)$$