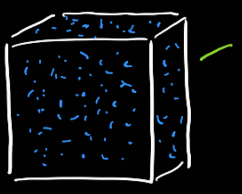
10 abril 2023

Entropía de un gas ideal monoatómico

$S = k \ln W$

W = # estados "microscópicos" del sistema con E, N y V dadas

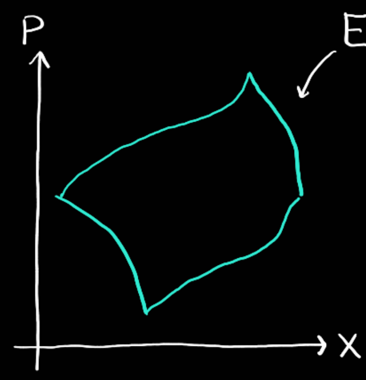
Átomos y moléculas



$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \underbrace{V_{int}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}^{\text{fuerzas entre átomos}} + \underbrace{V_{confinamiento}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}_{\text{"caja"}}$$

$$\hat{H}\Psi_{\{n\}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_{\{n\}}\Psi_{\{n\}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Aproximación Clásica

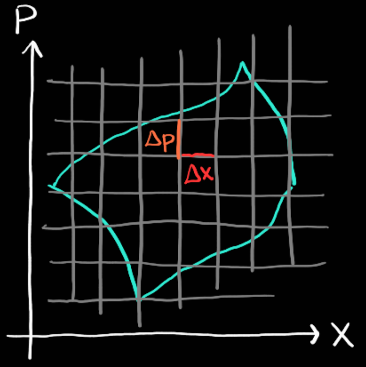


$$\overbrace{\text{"hiperárea"} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \cdots \int d^3r_N \int d^3p_1 \int d^3p_2 \cdots \int d^3p_N}^{E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}$$

donde $d^3r_j = dx\,dy\,dz$

Si "cuadriculamos" el espacio podemos calcular el volumen de un pedazo de la hipersuperficie

$\Delta p \Delta x = h \longrightarrow$ para 1D



En general, h^{3N} pues cada p_i y x_i tiene 3 dimensiones

Dados dos estados

$$(P, X) = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N ; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$
$$(P', X') = (\vec{p}_2, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N ; \vec{r}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

indistinguibles

$$\therefore \boxed{W = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dx \int dp}$$

Gas ideal (monoatómico) Equilibrio Diluido

Dados N átomos cuya energía está dada por

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} \quad \text{si } \vec{r}_j \in V \quad \forall j$$

de modo tal que

$$W \simeq \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \cdots \int_V d^3r_N}_{V^N} \underbrace{\int_V d^3p_1 \int_V d^3p_2 \cdots \int_V d^3p_N}_{E = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m}}$$

volumen de la esfera - - - - - -> V^N

Considere que el volumen de una esfera en D dimensiones

$$V_D = \frac{\pi^{\frac{D}{2}} R^D}{\Gamma\left(\frac{D}{2} + 1\right)}$$

dado $\Gamma\left(\frac{3N}{2} + \frac{1}{2}\right) \approx \left(\frac{3N}{2}\right)!$ entonces

$$W \approx \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} (2mE)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3}{2}N\right)!}$$

por lo tanto,

$$S \approx k \left(\ln \left[\frac{V^N}{h^{3N}} \pi^{\frac{3N}{2}} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \right] - \ln N! - \ln \left(\frac{3N}{2}\right)! \right)$$

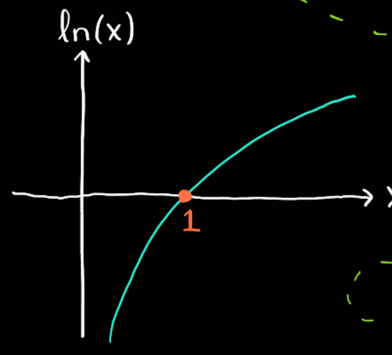
Usando la aproximación de Stirling y reduciendo obtenemos

$$S = Nk\left\{\ln\left[\left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3/2}\frac{V}{N}\right]+\frac{5}{2}\right\}$$

entropía de un gas monoatómico

$\Rightarrow S = S(E,V,N) = N\, s\left(\frac{E}{N},\frac{V}{N}\right) \;\therefore\; S$ es extensiva. Cuando $N \gg 1$ se tiene lo que conocemos por límite termodinámico.

$$S = Nk\ln(E^{3/2})$$



$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3}{2}Nk\left(\frac{1}{E}\right) = \frac{3}{2}\frac{Nk}{E} \qquad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk}{V}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{3}{2}\frac{Nk}{E^2} < 0 \qquad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} = -\frac{Nk}{V^2} < 0$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E\,\partial V} = 0$$

No obstante, sabíamos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2}\frac{Nk}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2}NkT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,E} = \frac{P}{T} = \frac{Nk}{V} \Rightarrow p = \frac{NkT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$$

... calcule que $\mu = -\frac{2}{3}\frac{E}{N}\ln\left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3/2}\frac{V}{N}$

La validez de la entropía previamente deducida recae en $W \geq 1$, es decir

$$\left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{3/2}\frac{V}{N} \gg 1$$

Aquí $\frac{V}{N}$ es aprox. el volumen alrededor de cada átomo. Entonces $\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} = \bar{d}$ es la distancia promedio entre átomos. Por lo cual,

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N}\right)^{-1/2} = h\left(\frac{3N}{4mE}\right)^{1/2} \approx \frac{h}{\bar{p}}$$

$\therefore\; \bar{d} \gg \frac{h}{\bar{p}} \equiv \lambda_T$ long. de onda de Broglie térmica