

3 Sistemas de partículas no interactuantes

3.1 Gas ideal monoatómico. (Reif 7.2-7.4)

En esta clase vamos a empezar a usar las técnicas de mecánica estadística para describir un sistema muy simple: el gas ideal. Este consiste en un número alto de partículas en una caja de volumen V , donde despreciamos la interacción. La energía total del sistema será

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

pero en la aproximación de gas ideal suponemos que está suficientemente diluido (densidad baja) para despreciar la parte de la energía potencial. En el tema anterior hemos visto que la función de partición era una suma sobre TODOS los posibles estados del sistema. En mecánica clásica, el estado del sistema está descrito por un punto en el espacio de fases (posiciones y momentos de cada una de las partículas). Desde el punto de vista de la colectividad microcanónica, tendríamos que calcular el número de estados accesibles ($\Omega(E)$) dada la energía del sistema (entre E y $E + \delta E$), lo cual sería poco práctico. Sin embargo, si suponemos que el sistema está en equilibrio térmico con una temperatura T , fijado por un baño térmico, y que su energía media fluctúa alrededor de un valor $\langle E \rangle$, podremos usar el formalismo canónico y los cálculos serán mucho más simples.

Según hemos visto, la distribución de probabilidades se puede escribir como

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$$

con

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} .$$

El problema ahora es generalizar o extender este razonamiento a un sistema continuo. Consideremos primero una única partícula. La función de partición clásica para una partícula se define como la integral sobre el volumen de espacio de fases:

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d^3q_1 d^3p_1 e^{-\beta E_1(q_1, p_1)}$$

donde para el gas ideal $E_1 = E_1(p_1)$ y el factor h se introduce por motivos dimensionales (Z es adimensional, por tanto h debe tener dimensiones de momento por longitud, o sea $J \cdot s$). A nivel clásico, se interpreta como el tamaño mínimo en el que dividimos el espacio de fases. Su valor no importa ya que para calcular cualquier variable termodinámica tomados logaritmos y luego derivamos, así que las constantes multiplicativas en Z son irrelevantes. Sin embargo, ya podemos intuir que la interpretación cuántica de esta constante es otra, y que la elección de la letra h no es casual.

La función de partición de todo el sistema será entonces

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^3q_1 d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N e^{-\beta E_1(p_1)} e^{-\beta E_2(p_2)} \dots e^{-\beta E_N(p_N)} = \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int d^3q_1 d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N e^{-\beta \sum_i E_i(p_i)} = \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}} \int d^3p_1 d^3p_2 \dots d^3p_N e^{-\beta \sum_i E_i(p_i)} \end{aligned} \quad (1)$$

Es decir, si la interacción es despreciable, podemos hacer la integral en d^3q_i y cada una de ellas contribuye con un factor igual al volumen V . Dicho de otra forma, si llamamos

$$\xi = \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$$

la función de partición total del sistema es simplemente $Z = \xi^N$. Ya veremos más adelante como tratar las complicaciones surgidas de la interacción entre partículas.

Ejercicio: Evaluar la integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3p e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (2)$$

Por tanto, tendremos que:

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

o tomando logaritmos

$$\ln Z = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] .$$

A partir de esta función de partición podemos obtener directamente todas las funciones termodinámicas que queramos. Por ejemplo, la presión:

$$\langle p \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V}$$

o sea, la forma familiar:

$$\langle p \rangle V = NkT .$$

Recordemos la relación entre la constante de Boltzmann y la de los gases ideales $kN_A = R$.

La energía media será:

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT ,$$

y la capacidad calorífica

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk$$

o si preferimos $c_v = \frac{3}{2}R$ por mol. Recordemos que la ley de Dulong-Petit (1819) dice que en sólidos c_v es aproximadamente el doble (más adelante explicaremos por qué).

También podemos calcular la amplitud típica de las fluctuaciones. Por ejemplo, la dispersión en la energía es:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = kT^2 C_V = \frac{3}{2} Nk^2 T^2 ,$$

es decir

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}} ,$$

que implica fluctuaciones relativas muy pequeñas para $N \approx N_A$.

3.1.1 Sobre el significado de la constante de Boltzmann.

En cierto sentido, no hay un significado físico profundo para la constante de Boltzmann. Es simplemente un factor de conversión que nos permite ir entre temperatura y energía. Es necesario incluirlo en las ecuaciones solo por razones históricas: nuestros predecesores no se dieron cuenta de que la temperatura y la energía estaban estrechamente relacionadas y las medían unidades distintas. No obstante, podríamos preguntarnos por qué k tiene el valor $k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. No parece un número particularmente natural. La razón es que ambas unidades de temperatura (Kelvin) y la energía (Joule) se seleccionan para reflejar las condiciones de la vida humana. En el día a día del mundo que nos rodea, las mediciones de temperatura y energía implican números de ese orden: la temperatura ambiente es de aproximadamente 300 K; la energía necesaria para levantar una manzana hasta la copa del árbol hay unos pocos J. Del mismo modo, en un entorno cotidiano, todas las medidas de cantidades en la ecuación del gas ideal son números bastante *normales*. cuando se miden en unidades SI. Para que esto sea cierto, la combinación Nk debe dar un número bastante ordinario, de orden uno. En otras palabras, el número de átomos debe ser enorme, precisamente del orden del N_A . Si usamos constantes de químicos, $R \approx kN = 8 \text{ J K}^{-1}$, que es bastante ordinario.

3.1.2 La paradoja de Gibbs.

Finalmente, calculemos la entropía:

$$S = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle) = N k \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right] .$$

Si denotamos por $\sigma = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{3}{2}$ al factor constante, simplemente queda:

$$S = N k \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] .$$

Esta expresión es claramente inconsistente. En el límite $T = 0$ la entropía tiende a $-\infty$, que contradice las tercera ley de la termodinámica, lo cual no es extraño si tenemos en cuenta que hemos usado la mecánica clásica para deducirla, y la tercera ley tiene un origen cuántico. O incluso desde el punto de vista exclusivamente clásico, a temperatura suficientemente baja tendremos una transición de fase y el gas pasará a ser sólido o líquido.

Además, según el resultado anterior, la entropía NO es extensiva, es decir no se cumple que al unir dos sistemas con S y S' , se obtiene $S_{tot} = S + S'$. Por ejemplo, consideremos dos volúmenes iguales en equilibrio térmico, y que retiramos la separación:

$$\begin{aligned} S_{before} &= S + S' = N k \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] + N k \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] = 2S \\ S_{after} &= 2N k \left[\ln(2V) - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] = 2S + 2Nk \ln 2 \end{aligned} \quad (3)$$

Esto es lo que se conoce como **paradoja de Gibbs**. Donde está el problema?

It has always been believed that Gibbs's paradox embodied profound thought. That it was intimately linked up with something so important and entirely new could hardly have been foreseen.

Erwin Schrödinger

Hemos comentado anteriormente que la fórmula para la función de partición $Z = \xi^N$ no era del todo correcta. ¿Qué nos perdemos? De hecho, este es un punto sutil: **las partículas son indistinguibles**.

Si tomamos dos átomos idénticos e intercambiamos sus posiciones, esto no nos da un nuevo estado del sistema, es el mismo estado en el que tenía antes. (Salvo un cambio de signo que depende de si los átomos son bosones o fermiones, como discutiremos este aspecto con más detalle en el tema siguiente). Sin embargo, no hemos tenido esto en cuenta la expresión de Z es correcta solo si las N partículas eran distinguibles - por ejemplo, si cada una de las partículas fuera de un tipo diferente. Pero esta función de partición cuenta en exceso el número de estados en el sistema cuando se trata de partículas indistinguibles.

Es bastante simple escribir la función de partición para N partículas indistinguibles: basta dividir por el número de formas de permutar las partículas. En otras palabras, para el gas ideal, la función de partición es

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

o

$$\ln Z = N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] - \ln N!$$

Usando la aproximación de Stirling, ahora la entropía será:

$$S = kN \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma' \right] .$$

donde hemos redefinido la constante $\sigma' = \sigma + 1$. Este término es irrelevante, lo importante es que ahora el volumen aparece como $\ln \left(\frac{V}{N} \right)$, lo que soluciona la paradoja. La anterior ecuación se conoce como la ecuación de Sackur-Tetrode.

3.1.3 Sobre la validez de aproximación clásica.

Recordemos la definición de la longitud de onda de de Broglie $\lambda_{DB} = \frac{h}{p}$. El principio de incertidumbre de Heisenberg nos dice que

$$\Delta p \Delta x \gtrsim \hbar .$$

Si denotamos por \bar{l} la distancia media entre partículas y por \bar{p} , su momento medio, la aproximación clásica es equivalente a

$$\bar{p} \bar{l} \gg \hbar .$$

es decir, que estemos trabajando con cantidades mucho mayores que el límite cuántico. Pero esto es

$$\bar{l} \gg \frac{\hbar}{\bar{p}} = \frac{1}{2\pi} \lambda_{DB} .$$

En este caso, podremos describir partículas individuales de forma clásica. De lo contrario, si la separación entre ellas empieza a ser del orden de λ_{DB} , todas las consideraciones deben incorporar los aspectos o modificaciones de la mecánica cuántica. Por ejemplo,

$$\bar{l} \approx \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3}$$

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT = \frac{\langle p \rangle^2}{2m} \rightarrow \langle p \rangle = \sqrt{3mkT}$$

y por tanto la aproximación clásica es válida si

$$\left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

Ejemplo: He a T,P ambiente. Tenemos que $\bar{P} = 1$ atm, $T = 300$ K, $m = 7 \times 10^{-24}$ g, $N/V = \bar{P}/(kT) = 2.5 \times 10^{19}$. Y si calculamos obtenemos: $\lambda = 6$ nm y $\bar{l} = 340$ nm. **Repetirlo para electrones en un metal**

3.2 Principio de equipartición. (Reif 7.5-7.7)

Como hemos visto en el caso del gas ideal, uno de los objetivos fundamentales es calcular la energía media de un sistema a partir de la expresión explícita de la energía de cada estado particular. En general, podremos escribir la energía como suma de diversas contribuciones (cinética, potencial, de rotación) como funciones que dependen de los momentos y las posiciones

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_f) .$$

Muy frecuentemente (energía cinética, energía potencial de un muelle) encontramos que podemos separar un término particular que depende de forma cuadrática de uno de los momentos o de una coordenada. Consideremos D grados de libertad que llamaremos p_i (no tienen porque ser solo momentos, pueden ser posiciones o cualquier otro parámetro que usemos) y supongamos que podemos separar uno, por ejemplo:

$$E = \mathcal{E}_1(p_1) + E'(p_2, p_3, \dots, p_D) ,$$

con $\mathcal{E}_1(p_1) = ap_1^2$. Veamos como contribuye este término a la energía media del sistema. En equilibrio térmico, podemos usar el formalismo canónico. Tendremos que

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{E}_1 \rangle &= \frac{\int e^{-\beta E(p_i)} \mathcal{E}_1 d^D p}{\int e^{-\beta E(p_i)} d^D p} = \\ &= \frac{\int e^{-\beta(\mathcal{E}_1(p_1) + E')} \mathcal{E}_1 d^D p}{\int e^{-\beta(\mathcal{E}_1(p_1) + E')} d^D p} = \\ &= \frac{\int e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} \mathcal{E}_1 dp_1 \int e^{-\beta E'} d^{D-1} p}{\int e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} dp_1 \int e^{-\beta E'} d^{D-1} p} \\ &= \frac{\int e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} \mathcal{E}_1 dp_1}{\int e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} dp_1} \end{aligned} \quad (4)$$

ya que todas las $D - 1$ integrales restantes son iguales en el numerador y en el denominador y se cancelan. Podemos calcular lo que queda fácilmente, usando la técnica de siempre:

$$\langle \mathcal{E}_1 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \mathcal{E}_1(p_1)} dp_1 \right) \quad (5)$$

y ya que $\mathcal{E}_1(p_1) = ap_1^2$, podemos hacer el cambio de variable $y = \sqrt{\beta}p_1$ para sacar la dependencia en β de la integral y obtener

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\mathcal{E}_1(p_1)} dp_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta ap_1^2} dp_1 = \beta^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy$$

y por tanto

$$\langle \mathcal{E}_1 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \beta^{-1/2} + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy \right)$$

pero el segundo término es una constante que no depende de β y se cancela al tomar la derivada, así que

$$\langle \mathcal{E}_1 \rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2} .$$

Es decir, la contribución de este grado de libertad en particular (p_1) a la energía media total es simplemente $kT/2$. Este resultado es muy general y no solamente afecta a la energía cinética (un grado de libertad por cada dimensión), sino también a cualquier otra contribución a la energía que sea cuadrática. Por ejemplo, la energía potencial del oscilador armónico o energía de rotación, etc. Notar la potencia del resultado, que nos permite calcular inmediatamente $\langle \mathcal{E} \rangle$ en muchos casos sin necesidad de ningún cálculo explícito.

Ejercicio: Usar el principio de equipartición para demostrar que en un gas ideal tenemos

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT .$$

Ejercicio: Usar el principio de equipartición para demostrar que en un sólido donde los átomos oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio (oscilador armónico) tenemos

$$\langle E \rangle = 3NkT ,$$

y $C_V = 3R$ (ley de Dulong-Petit).

Cuestiones:

- 1) Discute como generalizar esta idea a otro tipo de funciones no cuadráticas.
- 2) Razona en qué rango esta aproximación clásica (las integrales son sobre el continuo) es aplicable, ($\Delta E \ll kT$).

3.3 Teoría cinética. Distribución de velocidades de Maxwell. (Reif 7.8)

Nuestra discusión hasta ahora se ha centrado en comprender las propiedades macroscópicas del gas, como la presión o la capacidad calorífica. Pero también podemos utilizar los métodos de la mecánica estadística para entender mejor las propiedades microscópicas del gas. Como hemos visto, la información necesaria está contenida en la función de partición. Consideremos de nuevo la función de partición de una sola partícula pero ahora cambiaremos de la variable momento a la variable velocidad. La función de partición de una sola partícula era

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

como antes, la primera integral nos da simplemente el volumen, y cambiando de variable $p = mv$, tenemos

$$Z = \frac{m^3 V}{h^3} \int d^3v e^{-\beta mv^2/2} = \frac{4\pi m^3 V}{h^3} \int dv v^2 e^{-\beta mv^2/2}$$

Si comparamos este resultado con la idea original de la función de partición: es una suma (integral) de la probabilidad de cada estado sobre todos los estados accesibles. Ahora tenemos esa suma sobre velocidades y, por lo tanto, el integrando debe tener la interpretación de la distribución de probabilidad sobre velocidades. La probabilidad de que el átomo tenga una velocidad entre v y $v + dv$ es

$$f(v) dv = C v^2 e^{-\beta mv^2/2}$$

donde la constante C se determina por normalización $\int f(v) dv = 1$. Esto nos da

$$C = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}.$$

Ejercicio: Repetir el mismo procedimiento pero en vez de usar el módulo de la velocidad, dejar como variable las tres componentes para llegar a:

$$f(\vec{v}) d^3\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\beta mv^2/2} d^3\vec{v}$$

Esto es lo que se conoce como distribución de velocidades de Maxwell (o Maxwell-Boltzmann). Una vez conocida, podemos calcular todos los momentos necesarios, por ejemplo

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty dv v^2 f(v) = \frac{3kT}{m}$$

que obviamente concuerda con $\langle E \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{2}$.

La derivación anterior nos da la distribución de velocidades en un gas de partículas que no interactúan. Sorprendentemente, la distribución de Maxwell también es correcta en presencia de cualquier interacción. De hecho, la derivación original de Maxwell no hacía referencia a ninguna propiedad del gas. La clave está en el siguiente argumento. Pensemos en la distribución de velocidades en la dirección x ; llamaremos a esta distribución $\phi(v_x)$. La simetría rotacional implica que debemos tener la misma distribución de velocidades en las direcciones y y z . Sin embargo, la invariancia rotacional también requiere que la distribución total no puede depender de la dirección de la velocidad; solo puede depender del módulo. Esto significa que necesitamos encontrar funciones $f(v)$ y $\phi(v_x)$ tales que:

$$f(v)dv_xdv_ydv_z = \phi(v_x)\phi(v_y)\phi(v_z)dv_xdv_ydv_z$$

y resulta que la única función que satisface esto es $\phi(v_x) = Ae^{-Bv_x^2}$, con A y B constantes. Maxwell llegó a este tipo de solución usando solo argumentos de simetría, lo cual es remarcable.

Por tanto, como conclusión, hemos obtenido que para N partículas en un volumen V , la distribución de velocidades de Maxwell es simplemente:

$$f(v) d^3\vec{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} d^3\vec{v} \quad (6)$$

que no es más que una Gaussiana (o mejor, el producto de tres Gaussianas, una en cada dirección, con $\sigma = \sqrt{m/kT}$ y centrada en cero).

Notar que la distribución del **módulo de la velocidad** (llamémosla $F(v)$) lleva un factor v^2 adicional, es decir

$$F(v) dv = 4\pi \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \quad (7)$$

y NO está centrada en cero (es decir $\langle v \rangle \neq 0$). Lo haremos en problemas.

3.3.1 Comentarios sobre las ideas de la Teoría cinética.

El nombre de teoría cinética se refiere a la comprensión de las propiedades de los gases a través del movimiento de sus constituyentes atómicos. Tuvo su origen en el trabajo de Daniel Bernoulli en 1738 que fue el primero en argumentar que el fenómeno que llamamos presión se debe al constante bombardeo de diminutos átomos. Su cálculo fue sencillo. Consideremos una caja cúbica con lados de longitud L . Supongamos que un átomo que viaja con velocidad v_x en la dirección X rebota elásticamente contra una pared de modo que regresa con velocidad $-v_x$. La partícula experimenta un cambio en el momento de $\Delta p_x = 2mv_x$. Como la partícula está atrapada en una caja, golpeará la pared opuesta y volverá, para volver a chocar en la pared original tras un instante $\Delta t = 2L/v_x$ y así sucesivamente. Eso significa que la fuerza en la pared debida a este átomo es:

$$F = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{L},$$

y si sumamos el efecto de todos los átomos, y suponemos que todas las direcciones contribuyen por igual por argumentos de simetría, tendremos

$$F = N \frac{m\langle v_x^2 \rangle}{L} = N \frac{m\langle v^2 \rangle}{3L}.$$

Por tanto, la presión que no es más que la fuerza ejercida por unidad de superficie es:

$$p = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{3L^3} = \frac{Nm\langle v^2 \rangle}{3V}.$$

Comparando esta ecuación al gas ideal $pV = NkT$, uno puede concluir que el concepto conocido como "temperatura" está relacionado con la energía cinética del gas, o incluso obtener el resultado del principio de equipartición

$$\frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}kT.$$

Después del trabajo pionero de Bernoulli, la teoría cinética languideció. Nadie supo realmente qué hacer con su observación ni como probar la hipótesis atómica subyacente. Durante el siglo siguiente, el resultado de Bernoulli fue redescubierto de forma independiente por varias personas, y todas fueron ignoradas por la comunidad científica. Uno de los intentos más interesantes fue el de John Waterson, un ingeniero escocés e instructor naval que trabajaba

para la Compañía de las Indias Orientales en Bombay. Waterson era considerado un chiflado. Su artículo de 1843 fue rechazado por la Royal Society como "nada más que una tontería".

Las ideas de Bernouilli se aceptaron solo después de que fueran redescubiertas por científicos más establecidos, sobre todo Rudolph Clausius, en 1857, que extendió estas ideas incluyendo efectos de las moléculas en rotación y vibración, y Maxwell en 1859 que dio la derivación de la distribución de velocidades que hemos comentado.

En problemas veremos un ejemplo detallado considerando rotación y vibración de las moléculas del gas.