

Clase 1

Reif 7.2 - 7.8

miércoles, 22 de noviembre de 2023 11:32

A partir de lo que hemos visto, la energía total del sistema la escribiremos como:

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \underbrace{U(x_1, x_2, \dots, x_N)}_{\text{debido a interacción}} \quad \text{consideraremos no interactuantes}$$

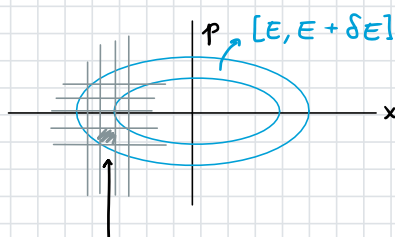
FORMALISMO MICROCANÓNICO: debemos sumar para obtener $\Omega(E) \rightarrow$ difícil si N grande

FORMALISMO CANÓNICO: más adecuado. Se ha de suponer:

1. Estamos en equilibrio térmico
2. Podemos definir una temperatura T del sistema (baño térmico)

En términos de $\beta = \frac{1}{kT}$, $P_r = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta E_r}$, $\mathcal{Z} = \sum_r e^{-\beta E_r}$

En el caso que vamos a considerar, los términos que determinan la energía son las posibles posiciones y momentos que la partícula puede tener. Esto se ve reflejado en el espacio fásico:



Probabilidad proporcional al área de espacio fásico "disponible". Si dividimos esta área en cuadraditos, el cálculo de probabilidades es el cálculo de cuadraditos.

$d^3x d^3p = h^3 [E \cdot t] \Rightarrow \mathcal{Z} = \frac{1}{h^3} \int d^3x d^3p e^{-\beta E(x, p)}$ UNA PARTÍCULA!
 ↳ interpretación cuántica: principio incertidumbre para que sea adimensional (no afecta en cálculos termo.)

Vamos a generalizar la función de partición para N partículas.

Sean q_i, p_i cualquier coordenadas/momentos generalizados:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^{3N}} \int \int \int d^3q_1 d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_1 \dots d^3p_N e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} \dots e^{-\beta \frac{p_N^2}{2m}} =$$

Se puede separar $\sum E$ porque no tenemos interacción. Además:

- No aparecen q_i
- Factor p_i aparece solo en $e^{-\beta E_i}$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int d^3q_1 \dots \int d^3q_N \int d^3p_1 e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} \dots \int d^3p_N e^{-\beta \frac{p_N^2}{2m}} =$$

separo integrales una a una

$$= \frac{1}{h^{3N}} \cdot V^N \left[\int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^N$$

CARTESIANAS $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$: separo y quedan 3 integrales iguales

mismo volumen posible, ↳ integral triple en el espacio de momentos
 = masa \times partícula

$$= \frac{1}{h^{3N}} \cdot V^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^N = \frac{1}{h^{3N}} \cdot V^N \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N = V^N \left[\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right]^{3N/2}$$

integral gaussiana

$$\Rightarrow \mathcal{Z} = V^N \left[\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right]^{3N/2}$$

Tomamos logaritmos y hacemos cosas termodinámicas:

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

Tomamos logaritmos y hacemos cosas termodinámicas:

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

• PRESIÓN: $\langle P \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} \Rightarrow \langle P \rangle = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{N}{V} \quad *$

• ENERGÍA: $\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \Rightarrow \langle E \rangle = \frac{3}{2} NKT \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} **$

• CALOR ESPECÍFICO: $C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} NK$

* Si la reescribimos: $\langle P \rangle V = N \cdot KT$ LEY GASES IDEALES

Por el n° Avogadro: $PV = \frac{N}{N_A} \cdot N_A K T = n_{\text{mol}} \cdot \underbrace{(N_A K)}_{R=8 \text{ J/K}} \cdot T = nRT$

** Repitiendo esto mismo: $C_V = \frac{3}{2} n_{\text{mol}} R$ \hookrightarrow a partir de esto se define $K \propto 10^{-23} \text{ J/K}$
 $\langle E \rangle = \frac{3}{2} n_{\text{mol}} RT$

Todo lo que tenga que ver con energías macroscópicas estará relacionado con KT (escala de la energía por partícula).

También se puede calcular la dispersión de energías:

$$\langle \Delta E^2 \rangle = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = KT^2 C_V = \frac{3}{2} NK^2 T \Rightarrow \frac{\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \rightarrow \text{lo ancho de la distribución respecto al max}$$

Este número es $\propto 10^{-24} \rightarrow$ prácticamente imposible encontrar la energía del sistema fuera del máximo.

1. PARADOJA DE GIBBS

A partir de lo que hemos derivado, vamos a calcular la entropía:

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

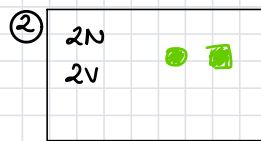
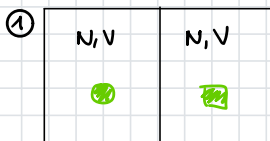
$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{cte} = \sigma}$

¿Qué pasa con la entropía cuando $T \rightarrow 0$? PROBLEMA! $S \rightarrow -\infty$

El problema que tenemos es que hemos considerado un gas ideal, y cuando bajamos mucho su temperatura, este gas se vuelve líquido o sólido: la interacción que hemos despreciado desde el principio ahora no la podemos despreciar.

La corrección que arregla esto es considerar que cuando las cosas se enfrían, hemos de considerar la cuántica.

¿Qué pasa si tenemos N partículas en 2 volúmenes iguales y luego $2N$ en $2V$?



① $S_1 = NK \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] + NK \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] = 2S$

② $S_2 = 2NK \left[\ln 2V - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] = 2S + [2NK \ln 2] \rightarrow \text{¡sobra! PROBLEMA!}$

Esperaríamos que la entropía de 1 fuera igual que la de 2, pero nos sobra un factor $2NK \ln 2$. Aquí el problema está en que hemos supuesto partículas distinguibles, así que estamos contando "de más", repetimos integrales porque las hemos hecho sobre todo momento y toda posición. \rightarrow se ha considerado el = caso varias veces

Para arreglar esto hay que tener en cuenta (y descontar) las permutaciones:

posición. → se ha considerado el = caso varias veces

Para arreglar esto, hay que tener en cuenta (y descontar) las permutaciones:

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

Tomamos logaritmos sobre esta expresión y nos queda:

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z} &= N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] - \log N! \stackrel{\text{stirling}}{=} N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) \right] - (N \log N - N) = \\ &= N \left[\ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) - \log N + 1 \right] \Rightarrow S = NK \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{3}{2} + 1 \right] \end{aligned}$$

entropía no va con volumen total
volumen medio que ocupa cada partícula

Ahora el cálculo queda:

$$\textcircled{1} S_1 = 2NK \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma' \right] = 2S$$

$$\textcircled{2} S_2 = 2NK \left[\ln \left(\frac{2V}{2N} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta + \sigma \right] = 2S$$

✓ ⇒ La entropía ya es una cantidad extensiva, que es lo que debería ser

Hemos llegado (medio sin querer) a la ecuación de Sackur-Tetrode:

$$S = NK \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \frac{3}{2} + 1 \right]$$

Pero eyeyey pequeña, solo hemos solucionado el segundo problema. ¿Qué hacemos con el primero? ¿Cuándo sabemos que tenemos que considerar el caso cuántico?

- PRINCIPIO HEISENBERG $\Delta x \Delta p \gtrsim \hbar$ ^{revisar} → $\Delta x \gtrsim \frac{\hbar}{\Delta p}$ ⇒ El error o escala a partir del cual empezamos a perder cosas es del orden de la longitud de onda de Broglie.
- LONGITUD ONDA DE BROGLIE $\lambda_{DB} = \frac{h}{p}$

CRITERIO:

- Clásico si una cierta longitud que yo mida sea mucho mayor a onda DB $l \gg \lambda_{DB}$
- Cuántico $l \simeq \lambda_{DB}$

SEPARACIÓN ENTRE PARTÍCULAS

¿Cómo se estima esta distancia media entre partículas? inversa densidad partículas

A partir del factor $\frac{V}{N} \Rightarrow l = \left[\frac{V}{N} \right]^{1/3}$ TRUco! Pensar en unidades

¿Cómo estimamos la longitud onda DB?

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} KT = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \Rightarrow p \sim \sqrt{3mkT} \Rightarrow \lambda_{DB} \sim \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

LONGITUD ONDA "TÉRMICA"

fluctuaciones térmicas ⇒ ↑T ⇔ ↑velocidad ⇔ ↑E

Ejercicio: considerar He a T, P ambiente (P = 1 atm, T = 300K). La masa del Helio será $m = 4 \cdot m_p$

$$\lambda_{DB} = 6 \text{ nm} \quad l = 340 \text{ nm}$$

Considerar luego electrones en un metal.

Clase 2

jueves, 23 de noviembre de 2023

11:32

2. PRINCIPIO DE EQUIPARTICIÓN

Ayer vimos que para un gas ideal: (caso más fácil sin interacción)

$$PV = NKT$$

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = \frac{3}{2} KT$$

En general, vamos a tomar la energía en función de los momentos y las posiciones de forma que la podamos separar en función de p_1 :

$$E = E(p_1, p_2 \dots p_D, q_1, q_2 \dots q_D) = E_1(p_1) + E'(p_2, p_3 \dots p_D, q_1 \dots q_D)$$

Suponemos que E_1 es una función cuadrática: $E_1(p_1) = \alpha p_1^2$

Vamos a calcular la contribución de este término a la energía viendo el valor medio.

continuo

no depende de q

aislo p_1

$E = E_1 + E'$

estas no se van porque no son iguales

TRUCCO! Escribir como la derivada respecto a β

número total de grados de libertad

$$\langle E_1 \rangle = \frac{\int d^D p d^D q \underbrace{e^{-\beta E}}_{\text{peso}} \cdot E_1}{\int d^D p d^D q \underbrace{e^{-\beta E}}_{\text{NORMALIZACIÓN}}} = \frac{\int d^D p d^D q e^{-\beta E_1} \cdot E_1}{\int d^D p d^D q e^{-\beta E_1}}$$
$$= \frac{\int dp_1 e^{-\beta E_1} \cdot E_1 \int d^{D-1} p d^D q e^{-\beta E'}}{\int dp_1 e^{-\beta E_1} \int d^{D-1} p d^D q e^{-\beta E'}} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \int dp_1 e^{-\beta E_1} \right]$$

$$\Rightarrow \langle E_1 \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \int dp_1 e^{-\beta \alpha p_1^2} \right]$$

Ahora hay que resolver la integral (sin suponer resultado de Gaussiana):

CAMBIO VARIABLE: $y = \sqrt{\beta} p_1$; $dy = \sqrt{\beta} dp_1 \Rightarrow$ el objetivo es sacar la dependencia de β fuera de la integral

$$\langle E_1 \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \int dp_1 e^{-\beta \alpha p_1^2} \right] = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \frac{1}{\beta} \int dy e^{-\alpha y^2} \right] = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \beta^{-1/2} + \ln \int dy e^{-\alpha y^2} \right] =$$

PROPIEDADES LOG

no depende de β , se nos va

$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} KT \Rightarrow \langle E_1 \rangle = \frac{1}{2} KT$$

factor que cambia con el

cu (si $E_1 \propto p^3 \rightarrow y = \sqrt[3]{\beta} p_1 \rightarrow \frac{1}{3}$)

Esto ocurre para x , para y , para z , por lo que el valor medio de la energía será 3 veces este resultado.

PRINCIPIO DE EQUIPARTICIÓN: cada grado de libertad, siempre que sea cuadrático, contribuye en $\frac{1}{2} KT$ al valor medio de la energía por partícula

$$\langle E \rangle = D \cdot \frac{1}{2} KT \Rightarrow D \text{ es el número de grados de libertad cuadráticos}$$

libertad cuadráticos

Las posibles interacciones entre partículas añaden grados de libertad (por ejemplo, en un sólido se incluye la energía potencial entre partículas)

Ejemplo: gas diatómico

Hay 6 grados de libertad (3 por cada partícula) y una ligadura (distancia fija entre ambas partículas), por lo que:

$$E = \frac{5}{2} kT$$

El resultado se puede **generalizar para los casos no cuadráticos**, pero perdemos el factor de $1/2$ y nos quedará otro número.

OJO! Grados de libertad que no aparezcan en la energía no contribuyen.

3. DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES DE MAXWELL - TEORÍA CINÉTICA

• 1 PARTÍCULA: $Z = \frac{1}{h^3} \int d^3q \int d^3p e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} m^3 \int d^3v e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} \Rightarrow$

cambiamos $p = mv$

① CARTESIANAS

$$Z = \frac{V}{h^3} m^3 \left[\int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\beta \frac{mv_x^2}{2}} \right]^3$$

REVISAR

② ÁNGULO SÓLIDO: $d^3v = v^2 dv d\Omega$

$$Z = \frac{V}{h^3} m^3 4\pi \int_0^{\infty} v^2 dv e^{-\beta \frac{mv^2}{2}}$$

Estas dos ecuaciones nos dicen cómo calcular las cosas o bien a partir de las **componentes individuales** de las velocidades, o a partir de su **módulo**.

Lo que se está representando es una probabilidad de encontrar la partícula con una cierta velocidad. La función de probabilidad es:

$$f(v) dv = C v^2 e^{-\beta \frac{mv^2}{2}} \Rightarrow C = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \text{ (en la integral 2)}$$

DIFERENCIAS IMPORTANTES: la de componentes de velocidad tiene 3 integrales y además no tiene v^2 (integrales distintas). Además, se extiende en \mathbb{R} mientras que el módulo solo puede ser positivo.

Cálculos a partir de esto (porque ya tenemos la distribución de probabilidad):

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv \quad \text{ó} \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \langle E \rangle = \frac{3}{2} kT \Leftrightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

$$\langle v_{x_i} \rangle = 0 \Rightarrow \text{porque tenemos una función par PERO } \langle v \rangle \neq 0$$

¿CÓMO LLEGA MAXWELL A ESTOS RESULTADOS?

Quiere llegar a la distribución de probabilidad de v simplemente con argumentos de simetría. Para ello, parte de que tiene que depender de su módulo:

$$f(v) dv_x dv_y dv_z = \underbrace{\phi_x(v_x) \phi_y(v_y) \phi_z(v_z)}_{\text{PROBABILIDADES INDIVIDUALES}} dv_z dv_y dv_x$$

\downarrow \uparrow
 MÓDULO $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$

Sabe que estas tres funciones tienen que ser las mismas, por isotropía. ¿Qué función separable permite escribir un módulo como un producto de tres cosas? La focking exponencial.

$$e^{-\alpha v^2} = e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = e^{-\alpha v_x^2} \cdot e^{-\alpha v_y^2} \cdot e^{-\alpha v_z^2}$$

Maxwell postula que las velocidades tienen que seguir una distribución exponencial.

DEDUCCIÓN BERNOULLI LEY DE LOS GASES: mirar en las notas de pons (acojonante)