Ejercicios Guía 4

Física 4

Bueno, vamos a hacer un combinado de ejercicios de la guía de mecánica estadística. La mecánica estadística es una rama muy importante de la física. Es un esquema para entender los procesos macroscópicos usando la teoría de la probabilidad y entendiendo procesos microscópicos. Hasta ahora se mencionó brevemente que algunos fenómenos como la presión y entropía tenían sus orígenes microscópicos (el momento de las partículas y desorden del sistema). Lo interesante es quedarse con una idea: podemos entender lo macroscópico a partir de la microscópico aunque la información que tengamos de lo microscópico sea estadística. Esto es -muy- común y razonable. Para decir todo, también es un tema difícil (y en tono jocoso cito uno de los mejores comienzos de libros de física que conozco, se ve en States of Matter, by David. L. Goodstein, 1975, Dover N.Y.):

"Ludwig Boltzmann, who spent much of his life studying Statistical Mechanics, died in 1906, by his own hand. Paul Ehrenfest, carrying on the work, died similarly in 1933. Now it is our turn to study Statistical Mechanics. Perhaps it will be wise to approach the subject cautiously."

1. Ejercicio 1

La función de distribución de velocidades escalares de un grupo de N partículas está definida por:

$$dN_v = \begin{cases} kdv & 0 \leq v \leq V \\ 0 & V < v \end{cases} \tag{1}$$

(a) Graficar la función de distribución
(b) Hallar la constante k en función de N y V
(c) Hallar la velocidad media y vcm en función de V
(d) Rehacer lo anterior pero para la distribución

$$dN_v = \begin{cases} vkdv & 0 \leq v \leq V \\ 0 & V < v \end{cases} \tag{2}$$

1.1. Resolución

Este problema no es difícil pero es introductorio conceptualmente. Para eso hagamos un pequeño repaso de estadística. Disclaimer: esto no es una introducción formal sino algo breve para tener las intuiciones básicas que necesitamos. Es importante entender en este momento las cosas *conceptualmente* bien. Una variable aleatoria X tiene una densidad de probabilidad f (donde $f_X(x)$ es no negativa y tiene otras propiedades que a nosotros no nos importan) si:

$$Pr[a < X < b] = \int_a^b f_X(x)dx \tag{3}$$

Donde $Pr[a < X < b]$ es la probabilidad de encontrar a X en el intervalo $[a, b]$. Se define inmediatamente la distribución de probabilidad acumulada $F(x)$ como:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f_X(u)du \tag{4}$$

Podemos entender entonces a $f_X(x)dx$ como la probabilidad de encontrar a X en el intervalo x, $x + dx$.

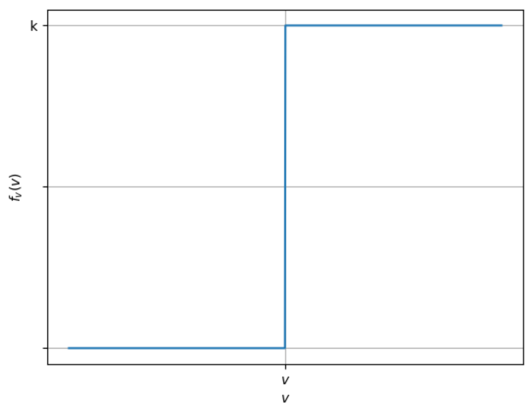
Nosotros tenemos que:

$$dN_v \longrightarrow \textit{cantidad de partículas con velocidad en el intervalo } v,\, v + dv \tag{5}$$

Entonces podemos ver que esto significa que podemos escribir:

$$dN_v = f_v(v)dv = \begin{cases} kdv & 0 \leq v \leq V \\ 0 & V < v \end{cases} \tag{6}$$

Primero que nada graficamos la función de distribución. Esto es fácil una vez que tenemos la expresión y nos queda que:



Vemos entonces que lo que tenemos es una función escalón. Ahora que tenemos esto vamos al punto siguiente. Nos piden hallar k en función de N y V. Como lo que nosotros tenemos es la distribución de la cantidad de partículas en función del módulo de la velocidad entonces, si lo integramos para todas las velocidades deberíamos obtener como resultado el número total de partículas. Entonces,

$$N = \int_0^{+\infty} f_v(v)dv = \int_0^V kdv = kV \Rightarrow k = \frac{N}{V}. \tag{7}$$

Noten que la integral la comenzamos en 0 y no en $-\infty$, ¿Por qué?. Bueno, estamos siempre viendo el *módulo* de la velocidad así que, por definición, no puede ser negativo.

Ahora nos piden calcular la velocidad media ($\langle v \rangle$). En general siempre vamos a tener que dada una distribución de probabilidad $f(x)$ entonces,

$$\langle g(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} g(x)f(x)dx. \tag{8}$$

Exactamente que calculamos depende de como definimos la normalización de nuestra distribución. En nuestro caso lo normalizamos a número de partículas entonces el valor medio final deberemos dividirlo por N. En nuestro caso se puede ver bien claro esto ya que,

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} v\frac{dN_v}{N} = \frac{1}{N}\int_0^{+\infty} vf(v)dv = \frac{1}{N}\int_0^V v\frac{N}{V}dv = \frac{V}{2}. \tag{9}$$

Lo cual tiene sentido porque la probabilidad de tener una partícula en cualquier velocidad entre $[0, V]$ era constante de modo que el valor medio de la velocidad esta en $V/2$.

Ahora me piden la velocidad cuadrática media (v_{cm}). Para evitar confusiones conviene llamarla la velocidad v_{rms}. Esta está definida como:

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \tag{10}$$

Con lo que ya hicimos esto sale relativamente rápido debido a que únicamente tenemos que calcular una integral. Entonces:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N}\int_0^V v^2\frac{N}{V}dv = \frac{V^2}{3}. \tag{11}$$

Entonces,

$$v_{rms} = \frac{V}{\sqrt{3}}. \tag{12}$$

La segunda parte de este ejercicio es igual así que voy a dejar que lo hagan por su cuenta con las ayudas que les acabo de dar.

2. Ejercicio 2

(a) Calcular la energía cinética media de traslación y la velocidad cuadrática media de una molécula de un gas a $300K$ para los casos en que el gas sea hidrógeno, oxígeno y vapor de mercurio. En todos los casos calcular la presión si la densidad es de 310^{25} moléculas/m^3.

2.1. Resolución

Bueno no voy a resolver exactamente y con números este ejercicio pero la inspiración va a ser la misma. Este es el primer ejercicio de la guía donde usamos la distribución de Maxwell-Boltzmann. Es importante entender qué información podemos obtener de ella. Primero que nada escribámosla, esta es:

$$f(q_1, \ldots, q_n) = Ae^{-\beta E(q_1,\ldots,q_n)}, \tag{13}$$

donde $\beta = 1/k_B T$ y A una constante de normalización. Esta distribución (que no es la primera vez que se la encontrarán en la carrera) muestra (si seleccionamos A tal que la integral en todas las variables sea 1) dado un sistema **en equilibrio** la probabilidad de encontrar una partícula en el estado con $(q_1, q_1 + dq_1; \ldots ; q_n, q_n + dq_n)$ esta dada por $f(q_1, \ldots , q_n)dq_1, \ldots dq_n$. Si lo escribimos para un gas ideal monoatómico vamos a tener que

$$f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)dxdydzdv_xdv_ydv_z = Ae^{-\frac{\beta m}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}dxdydzdv_xdv_ydv_z. \tag{14}$$

Como la función del miembro derecho no depende de las posiciones entonces podemos integrar estas sin problemas y absorberlas en la constante A (debido a que integrar esta parte solo va a dejar un V). Entonces podemos tomar lo anterior como dN_{v_x,v_y,v_z} para lo cual normalizamos la distribución con el número de partículas que tenemos en el recinto N, entonces

$$N = A \iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}dv_xdv_ydv_z = A\left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m}{2}v_x^2}dv_x\right]^3 \tag{15}$$

Ahora es cuando podemos introducir un conjunto de integrales que nos van a ser muy útiles:

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{16}$$

$$I_1 = \int_0^\infty xe^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a} \tag{17}$$

$$I_2 = \int_0^\infty x^2e^{-ax^2}dx = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \tag{18}$$

$$. \tag{19}$$

En nuestros casos va a servir ver que:

$$I_2 = \int_0^\infty x^2e^{-\frac{m\beta}{2}x^2}dx = \frac{2}{m}\left[-\frac{\partial}{\partial\beta}I_0\right] = \frac{2}{m}\left[-\frac{\partial}{\partial\beta}\int_0^\infty e^{-\frac{m\beta}{2}x^2}dx\right] \tag{20}$$

$$I_3 = \frac{2}{m}\left[-\frac{\partial}{\partial\beta}I_1\right] \tag{21}$$

$$I_n = \frac{2}{m}\left[-\frac{\partial}{\partial\beta}I_{n-2}\right]. \tag{22}$$

Volviendo a lo que queríamos calcular, entonces podemos ver que la integral que queríamos hacer no era mas que la I_0. Entonces podemos ver (usando que la integral es par) que:

$$N = A\left(\frac{2\pi}{m\beta}\right)^{3/2} \qquad \Rightarrow \qquad A = N\left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2}. \tag{23}$$

Entonces tenemos la constante de la distribución para normalizarla por número de partículas (Nótese que yo lo hice para número de partículas de forma instructiva pero si simplemente queríamos que fuera la distribución de probabilidad donde tenemos una N iría un 1). Queremos calcular la energía cinética media *del sistema* (acá es importante relacionar con la forma en la que normalizamos, cómo normalizamos a N entonces nos da de todas las partículas, si normalizabamos a 1 debíamos multiplicar por N). Entonces:

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{N} N\left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} \iiint_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)e^{\frac{\beta m}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}dv_x dv_y dv_z. \tag{24}$$

En este caso **no** podemos hacer el truco que hicimos antes donde separábamos las integrales. Sin embargo, ya que sabemos cambiar a coordenadas esféricas entonces podemos reescribirlo como

$$\langle E_c \rangle = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \frac{m}{2}v^4 e^{\frac{\beta m}{2}v^2} sin(\theta)d\phi d\theta dv = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} 4\pi\left[\frac{m}{2}\int_0^{\infty} v^4 e^{\frac{\beta m}{2}v^2}dv\right]. \tag{25}$$

Usando las propiedades que vimos antes,

$$\langle E_c \rangle = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} 4\pi\left[-\frac{\partial}{\partial\beta}I_2\right] = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} 4\pi\left[-\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi 8}{(m\beta)^3}}\right] = \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} 4\pi\frac{1}{4}\sqrt{\frac{\pi 8}{m^3}}\frac{3}{2}\frac{1}{\beta^{5/2}} = \frac{3}{2}Nk_BT. \tag{26}$$

Esto debería paracerles conocido... ¡Es la energía de un gas ideal monoatómico! Es muy que a partir de una distribución que encontramos para las energías tengamos algo que es compatible con lo que venimos trabajando y se mide experimentalmente.

Nosotros sabemos de la ecuación de los gases que,

$$PV = NKT \qquad \Rightarrow \qquad PV = \frac{2}{3}\langle E_c \rangle = \frac{m}{3}N\langle v^2 \rangle. \tag{27}$$

Con esta perspectiva la ley de Dalton tiene sentido. Cuando tenemos distintos gases, cada uno tiene su propia distribución de Maxwell-Boltzmann por lo que las contribuciones a las presiones no es mas que la suma de las contribuciones individuales de cada gas. Esa es una ayudita para el 2(b) y el 2(c) es fácil, tienen que buscar el máximo de la función como lo harían normalmente.

3. Ejercicio 6

Un sistema está compuesto por N partículas. La energía de cada partícula depende de n coordenadas qi y se escribe como $E = \sum_{i=1}^{n} c_i q_i^2$. Considerando que la función de distribución es la de Maxwell-Boltzmann, $F_{MB} = Ae^{\beta E(q1,q2,\ldots,qn)}$, hallar:

(a) La constante A

(b) La energía promedio por partícula

3.1. Resolución

Bueno, ahora vamos a resolver un problema **muy** interesante. Es un resultado muy lindo pero que hay que prestarle atención para que no pase desapercibido (y esta directamente relacionado con resultados que ya obtuvimos durante la clase). Tenemos que,

$$dN = Ae^{-\beta\sum_{i=1}^{n} c_i q_i^2}dq_1\ldots dq_n. \tag{28}$$

Integrando para normalizar a número de partículas,

$$N = A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\sum_{i=1}^{n} c_i q_i^2}dq_1\ldots dq_n = A\Pi_{i=1}^{n}\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta c_i q_i^2}dq_i\right) \tag{29}$$

En este caso **no** podemos separar las integrales porque cada c_i es diferente. Pero podemos ver que

$$N = A\left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\right)^n \frac{1}{(c_1 \dots c_n)^{1/2}} \quad \Rightarrow \quad A = N\left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right)^n (c_1 \dots c_n)^{1/2}. \tag{30}$$

Ya sacamos la constante. Ahora queremos ver como es la energía promedio *por partícula* (vamos a dividir por N). Como ya hablamos anteriormente esto se puede escribir como:

$$\langle E\rangle = \frac{1}{N}N\left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right)^n (c_1 \dots c_n)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty}\left(\sum_{i=1}^{n} c_i q_i^2\right) e^{-\beta\sum_{i=1}^{n} c_i q_i^2} dq_1 \dots dq_n \tag{31}$$

Para esto tenemos que hacer varios pasos algebraicos,

$$\langle E\rangle = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right)^n (c_1 \dots c_n)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty}\left(\sum_{i=1}^{n} c_i q_i^2\right) e^{-\beta\sum_{i=1}^{n} c_i q_i^2} dq_1 \dots dq_n \tag{32}$$

$$\langle E\rangle = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right)^n (c_1 \dots c_n)^{1/2} \sum_{i=1}^{n}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dq_i c_i q_i^2 e^{-\beta c_i q_i^2}\right]\left[\Pi_{j\neq i}\int_{-\infty}^{+\infty} dq_j e^{-\beta c_j q_j^2}\right] \tag{33}$$

$$\tag{34}$$

Sabemos que,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq_j e^{-\beta c_j q_j^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta c_j}}, \tag{35}$$

y que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq_i q_i^2 e^{-\beta c_i q_i^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{(c_i\beta)^3}}, \tag{36}$$

podemos ir resolviendo paso a paso (lo hago con mucho detalle y de a poco para que nadie desespere)

$$\langle E\rangle = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right)^n (c_1 \dots c_n)^{1/2} \sum_{i=1}^{n}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dq_i c_i q_i^2 e^{-\beta c_i q_i^2}\right]\left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\right)^{n-1} \frac{1}{(c_1 \dots c_{i-1}c_{i+1}\dots c_n)^{1/2}} \tag{37}$$

$$\langle E\rangle = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right) (c_1 \dots c_n)^{1/2} \sum_{i=1}^{n}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dq_i c_i q_i^2 e^{-\beta c_i q_i^2}\right] \frac{1}{(c_1 \dots c_{i-1}c_{i+1}\dots c_n)^{1/2}} \tag{38}$$

$$\langle E\rangle = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right) (c_1 \dots c_n)^{1/2} \sum_{i=1}^{n}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dq_i c_i q_i^2 e^{-\beta c_i q_i^2}\right] \frac{c_i^{1/2}}{(c_1 \dots c_n)^{1/2}} \tag{39}$$

$$\langle E\rangle = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right) \sum_{i=1}^{n}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dq_i q_i^2 e^{-\beta c_i q_i^2}\right] c_i^{3/2} \tag{40}$$

$$\langle E\rangle = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right) \sum_{i=1}^{n}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} dq_i q_i^2 e^{-\beta c_i q_i^2}\right] c_i^{3/2} \tag{41}$$

$$\langle E\rangle = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\right) \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{(c_i\beta)^3}} c_i^{3/2} \tag{42}$$

$$\langle E\rangle = \frac{1}{2\beta}\sum_{i=1}^{n} 1 \tag{43}$$

$$\langle E\rangle = \frac{1}{2} n k_B T \tag{44}$$

Esto no es ni más ni menos que lo que se conoce como el teorema de equipartición de la energía. Este es muy poderoso porque dada una temperatura y sabiendo como es microscópicamente el sistema nos permite saber como es la energía media del sistema. Esta energía que vimos recién es por partícula con lo cual, la energía total queda

$$\langle E_{tot} \rangle = \frac{1}{2} n N k_B T. \tag{45}$$

Podemos entonces reflexionar. Cuando tenemos un gas de particulas monoatómicas (o sea bolitas), el Hamiltoniano (o equivalentemente en estos casos la energía) depende cuaráticamente de los tres momentos de la forma $p_x^2/2m + p_y^2/2m + p_z^2/2m$ por lo que entonces sabemos que la energía media por partícula será $3/2 N k_B T$.

¿Qué pasa cuando tenemos partículas diatómicas? Estas ademas de los modos traslacionales (3) tienen 2 rotaciones. La el término que aporta una rotación a la energía es de la forma $I\omega^2$ por lo que la energía media del sistema será

$$\langle E_{tot} \rangle = \frac{5}{2} N k_B T. \tag{46}$$

Esto es increible porque es un resultado sumamente general a partir de principios mas simples. Y ahora entendemos mejor las expresiones que aparecían en termodinámica para gases ideales que no eran monoatómicos. Por último podemos pensar en un sólido de N partículas, pensando cada una de ellas fijada en la red por resortes entonces podemos pensarlos como $3N$ osciladores independientes lo que da una energía que se escribe como $E = \sum_i i = 1^{3N} p_i^2$ por lo que

$$\langle E_{tot} \rangle = 3 N k_B T \quad \Rightarrow c_v = 3 N k_B. \tag{47}$$

Lo último es lo que se conoce como la ley de Dulong-Petite. Vale la pena aclarar en este momento que esto solo vale para los casos en los que las temperaturas son altas. A bajas temperaturas (o energías) se vuelve importante la parte cuántica (algo interesante es discutir que temperatura se necesita para que lo que vimos valga).

4. Ejercicio 3

Para este ejercicio solo voy a dejar un pequeño comentario que es que (y acá le preguntamos a Carlos si es lo mismo que el tiene) que si τ es el tiempo medio entre choques y σ la sección eficaz entonces:

$$\tau n \sigma v_{mp} = \sqrt{\frac{\pi}{8}} \tag{48}$$

donde $v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ es la velocidad más probable. Entiendo que hay una versión con v_{rms}.

5. Ejercicio 4

El número de partículas que golpean una superficie en un área dA en un tiempo tiempo dt es:

$$dN_{pegadas} = \frac{n}{4} \langle v \rangle \, dt dA \tag{49}$$

Esto sale de una pequeña deducción muy linda que están en el Sears en la sección 9.3.