

Física Teórica 3 – 2do. cuatrimestre de 2014

Guía 3: Gas ideal en régimen clásico

1. Considere un gas ideal en el ensamble microcanónico. El hamiltoniano de una partícula es $\hat{p}^2/2m$. El gas tiene N partículas y ocupa una caja cúbica de lado L . Asuma condiciones periódicas de contorno.

(a) Muestre que el espectro de energías de una partícula está dado por

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m},$$

donde $\mathbf{k}_n = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$, y donde cada n_i puede tomar los valores $0, \pm 1, \pm 2$, etc.

(b) Sin tener en cuenta la indistinguibilidad de las partículas, demuestre que el número de estados de N partículas con energía total \mathcal{E} en la caja cúbica, número al que llamaremos $\Omega(\mathcal{E}, N, V)$, es igual al número de maneras de descomponer $(2mL^2\mathcal{E}/h^2)$ como suma de cuadrados de $3N$ números enteros; es decir, el número de formas de elegir los n_i para satisfacer la ecuación

$$\frac{2mL^2\mathcal{E}}{h^2} = \sum_{i=1}^{3N} n_i^2.$$

En el límite clásico, la entropía se calcularía asumiendo que \mathcal{E} es mucho mayor que el espaciado entre niveles, $h^2/(2mL^2) \ll \mathcal{E}$, calculando Ω , dividiendo el resultado por $N!$ y tomando su logaritmo:

$$S(\mathcal{E}, V, N) = k \log \frac{\Omega(\mathcal{E}, V, N)}{N!}.$$

Sin embargo, $\Omega(\mathcal{E}, V, N)$ no es fácil de calcular. Una alternativa consiste en modificar el ensamble permitiendo que el sistema tenga una energía entre $\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E}$ y \mathcal{E} , donde $h^2/(2mL^2) \ll \Delta\mathcal{E} \ll \mathcal{E}$. El intervalo de energías permitido es mucho mayor que el espaciado entre niveles, pero mucho menor que \mathcal{E} . Este ensamble corresponde a una situación más realista, en la que el sistema está aislado pero su energía se conoce a menos de un $\Delta\mathcal{E}$. Al final del problema estaremos en cuánto pueden diferir los resultados de este ensamble con los del microcanónico propiamente dicho. La conclusión será que son esencialmente el mismo ensamble.

- c) Los autoestados de las N partículas pueden representarse en un espacio de $3N$ dimensiones. Si no se tiene en cuenta la indistinguibilidad, cada punto de la forma $(n_1, n_2, \dots, n_{3N})$, donde los n_i son números enteros, es un estado posible. ¿Cuál es el volumen por estado? En otras palabras, dada una región de volumen $\mathcal{V} \gg 1$ en el espacio de $3N$ dimensiones, ¿cuántos estados contiene?
- d) Bajo la hipótesis de que $h^2/(2mL^2) \ll \Delta\mathcal{E} \ll \mathcal{E}$, calcule el número de estados $\Omega(\mathcal{E}, V, N, \Delta\mathcal{E})$ de N partículas, sin tener en cuenta la indistinguibilidad, en la caja cúbica de volumen V y con una energía total entre $\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E}$ y \mathcal{E} . *Nota:* a partir del ítem anterior, este número tiene que poder calcularse como una integral de volumen en el espacio de $3N$ dimensiones. Usar que el ángulo sólido en d dimensiones está dado por $\Omega_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(\frac{d}{2})$. (Puede llevarse una sorpresa al graficar Ω_d , digamos, para $0 < d < 20$. El ángulo sólido es el *área* de una esfera unidad. ¿A mayor d , mayor área? ¿Para qué dimensión d esta área es máxima?)

- e) Demuestre que, para cualquier $\Delta\mathcal{E}$ razonable, si N es del orden de 10^{23} entonces a todos los fines prácticos $\Omega(\mathcal{E}, V, N, \Delta\mathcal{E})$ es independiente de $\Delta\mathcal{E}$ y coincide con el número total de estados con energías menores o iguales que \mathcal{E} ,

$$\Omega(\mathcal{E}, V, N, \Delta\mathcal{E}) = \Omega(\mathcal{E}, V, N, \Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}) \equiv \Omega_0(\mathcal{E}, V, N).$$

Notar que esto demuestra que el ensamble con energías entre $\mathcal{E} - \Delta\mathcal{E}$ y \mathcal{E} es idéntico (más que equivalente) al ensamble con energías entre 0 y \mathcal{E} , pero no implica la equivalencia de estos dos con el ensamble de energía exactamente igual a \mathcal{E} , aunque la vuelve razonable. Como nota práctica, tenga especial cuidado al aproximar expresiones de la forma $(1 - x)^N$, donde $x \ll 1$, porque si bien x puede ser pequeño, el producto Nx puede ser un número muy grande. Use como paso previo en sus aproximaciones que $(1 - x)^N = e^{N \log(1-x)}$, y ahí vea qué hacer.

- f) Utilizando el resultado anterior, encuentre la entropía $S(\mathcal{E}, V, N)$ del gas en este ensamble,

$$S(\mathcal{E}, V, N) = k \log \frac{\Omega_0(\mathcal{E}, V, N)}{N!}.$$

Use la aproximación de Stirling para reescribir $N!$ y las funciones Γ . Expresé S de una forma en que resulte manifiestamente extensiva, $S = Ns(U/N, V/N)$.

- g) Encuentre la ecuación de la energía $U = U(T, V, N)$ y el calor específico a volumen constante.

- h) Demuestre que la entropía como función de T , V y N es

$$S(T, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} + \log \left(\frac{v}{\lambda^3} \right) \right],$$

donde $v = V/N$ y $\lambda^2 = h^2/(2\pi mkT)$.

- i) ¿Cuál es el significado del número v/λ^3 ? ¿Cuánto vale v/λ^3 para un mol de O_2 a 300 K y presión atmosférica, asumiendo que pudiese tratarse como un gas ideal monoatómico?

- j) Demuestre que

$$F(T, V, N) = -NkT \left[1 + \log \left(\frac{v}{\lambda^3} \right) \right].$$

- k) Encuentre la ecuación de estado $p = p(T, V, N)$.

- l) Calcule el potencial químico $\mu(T, V, N) = \mu(T, v/\lambda^3)$ y la fugacidad $z = e^{\beta\mu}$.

- m) Con la interpretación de v/λ^3 a la vista, ¿qué valores de z espera para un gas en régimen clásico? ¿Cuánto vale z para un mol de O_2 a 300 K y presión atmosférica?

- n) Estime el valor de $\Omega_0/N!$ para un mol de O_2 a 300 K y 1 atm. ¿Cuánto vale en este caso el número de estados Ω_0 ? (Ayuda: ya conoce $S(T, V, N)$, así que $\Omega_0/N! = e^{S/k}$.) ¡Queremos números!

- o) Para tener una idea de los números involucrados y de cómo todo lo importante ocurre en los exponentes (que es lo mismo que decir que lo importante son los logaritmos), suponga que la cuenta de estados que llevó al resultado para $S(\mathcal{E}, V, N)$ estuviera errada por un factor multiplicativo de un googol, esto es 10^{100} ,

$$\Omega_0 \rightarrow 10^{\pm 100} \Omega_0.$$

¿Cuál es el error relativo que este factor implicaría en el cálculo de la entropía en un caso típico?

*Finalmente, un argumento para hacer plausible que en el caso del gas ideal el ensamble microcanónico propiamente dicho es, a todos los fines prácticos, idéntico al que se obtiene a partir de Ω_0 . Se trata de ver qué tanto difieren la entropía en el ensamble microcanónico propiamente dicho y la entropía S calculada a partir de Ω_0 . Para estimar esta diferencia, reemplazaremos las esferas por cubos, pues entonces los estados son fáciles de contar. La idea es sencilla: contar los estados que hay sobre la superficie de un cubo (lo que sería el análogo de los estados del microcanónico) y comparar ese número con el número de estados en el interior del cubo (lo que sería el análogo de Ω_0). Hemos señalado antes que en el espacio de $d = 3N$ dimensiones los estados están representados por d -uplas de enteros. Por lo tanto, para un cubo de lado $1 \ll l$, centrado en el origen y con sus aristas orientadas según los ejes coordenados, el número de estados en sus caras será igual a su área total y el número de estados en su interior será igual a su volumen. Para convencerse basta con hacer el dibujo del caso 3D.

- p) (Fácil.) Calcule el volumen \mathcal{V} de un cubo de lado l en d dimensiones.
- q) (Forzando ligeramente la imaginación.) Calcule el *área* \mathcal{A} de un cubo de lado l en d dimensiones.
- r) (Abandonando todo resto de sensatez.) En d dimensiones, ¿cuánto debe medir el lado l de un cubo para que tenga el mismo volumen que una esfera de radio R ?

Puesto que para un cubo el área de las caras y el volumen interior se traducen directamente en números de estados, la diferencia en las entropías calculadas según el número de estados en las caras y según el número de estados en el interior del cubo es

$$\frac{1}{k} \Delta S = \log \frac{\mathcal{V}}{N!} - \log \frac{\mathcal{A}}{N!} = \log \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{A}}.$$

Sea $R = (2mL^2\mathcal{E}/h^2)^{1/2}$ el radio de la esfera asociada a la energía \mathcal{E} , $d = 3N$ y l el que se obtiene a partir de estos valores según el ítem (r). Es decir, estamos tomando un cubo que tiene el mismo volumen que la esfera que usamos para calcular la entropía en la primera parte del problema.

- s) Usando que $\mathcal{E} = \frac{3}{2}NkT$, escribir ΔS en términos de v , λ^3 y N .
- t) Para un mol de O_2 a 300 K y una atmósfera de presión, ¿cuál es el factor multiplicativo por el que se erra en el valor de \mathcal{A} al reemplazarlo por \mathcal{V} ?
- z) Para un mol de O_2 a 300 K y una atmósfera de presión, ¿cuánto vale $\Delta S/S$? Saque conclusiones.

En los problemas que siguen puede usarse el formalismo clásico del espacio de fases.

- 2) Resolver el gas ideal en el ensamble microcanónico directamente con el formalismo clásico, calculando, en el espacio de fases, el volumen de la región acotada por la superficie de energía \mathcal{E} ,

$$S(\mathcal{E}, V, N) = k \log \Omega(\mathcal{E}, V, N), \quad \text{donde} \quad \Omega(\mathcal{E}, V, N) = \int_{\sum p_i^2 \leq 2m\mathcal{E}} \frac{d^{3N}r d^{3N}p}{h^{3N} N!}.$$

- 3) Encuentre la función de partición $Z_C(\beta, V, N)$ del gas ideal en el ensamble canónico. Calcule F , U , S , p y μ como funciones de T , V y N . Compare con los resultados del ensamble microcanónico.

*Los ítems que siguen son opcionales.

- 4) Encuentre la función de partición $Z_{GC}(\beta, V, z)$ del gas ideal en el ensamble gran canónico. Calcule $S(T, V, N)$ y compare con los resultados de los otros ensambles. Obtenga la ecuación de estado.
- 5) Halle la función de partición del gas ideal en el ensamble isotérmico–isobárico. Escriba $G(T, p, N)$, la ecuación de estado $V(T, p, N)$ y el potencial químico $\mu(T, p, N)$. Compare con los otros ensambles.
- 6) Resuelva el gas ideal en los tres ensambles (μC , C y GC) para el caso 2D: funciones de partición, c_V , $S(T, V, N)$, $U(T, V, N)$, $p(T, V, N)$ y $\mu(T, V, N)$.
- 7) Resuelva el gas ideal tridimensional en los ensambles canónico y gran canónico si ahora las partículas son ultrarrelativistas, $\epsilon(p) = cp$. (Opcional: resolver usando el microcanónico.)
- 8) N partículas de un gas ideal están en una caja de volumen V . Una mitad de la caja está a potencial cero y la otra a potencial $W = \epsilon$. Se pide encontrar, en función de T , V y N : i) el potencial químico, ii) la densidad de partículas en cada mitad de la caja, iii) la energía total. (Ayuda: considerar cada compartimiento como un sistema en sí mismo. Alternativamente, considerar toda la caja como un solo sistema con un potencial $V(\mathbf{r})$ y aplicar las ideas del problema siguiente.) Generalice para una caja dividida en n compartimientos, cada uno con energía potencial ϵ_i , $i = 1, 2, \dots, n$. ¿Cuál es la relación entre las densidades de cada par de compartimientos?
- 9) En el espacio $\mathbf{r}\mathbf{p}$ de 6 dimensiones, donde cada partícula está representada por un punto $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$, la densidad de partículas en el punto (\mathbf{r}, \mathbf{p}) es

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i).$$

- (a) A partir de la densidad de probabilidad en el ensamble canónico, calcule la densidad media de partículas en el punto (\mathbf{r}, \mathbf{p}) . ¿Cómo se relaciona esto con la distribución de Maxwell–Boltzmann?
 - (b) A partir de lo anterior, calcule la densidad media de partículas $n(\mathbf{r})$ en el espacio de posiciones.
 - (c) ¿Qué función densidad usaría para calcular directamente $n(\mathbf{r})$ sin pasar por los ítems anteriores?
 - (d) (Opcional.) Repetir el ítem (a) en el ensamble μC . ¿Cómo definiría la densidad en el GC ?
- 10) (a) Encuentre la función de partición canónica de un gas ideal en un campo gravitatorio uniforme con aceleración $-g \hat{y}$. El gas está en un cilindro con su eje según \hat{y} . La base está a altura y_1 y la tapa a altura y_2 . ¿Qué forma toma el primer principio para este sistema?
 - (b) Demostrar que para $g \rightarrow 0$ se obtiene la función de partición usual.
 - (c) Usando la densidad definida en el problema anterior, encuentre la densidad media de partículas en el punto (\mathbf{r}, \mathbf{p}) . ¿Qué tipo de distribución es? ¿Cuál es la densidad media de partículas $n(y)$?

Dos problemas fuera de programa:

- Resolver el gas ideal para un gas contenido en una esfera de radio R usando los estados de una partícula que se obtienen con la ecuación de Schrödinger en un pozo de potencial esférico de altura infinita.
- Investigue la bibliografía acerca del problema del gas ideal en un campo gravitatorio uniforme resuelto a partir de la ecuación de Schrödinger en un potencial lineal.