

# Física Estadística.

## Soluciones relación 2

October 28, 2009

1. Derive la ecuación de los gases ideales,  $PV = nRT$ , suponiendo que un gas está constituido por un gran número de partículas elásticas cuyas dimensiones son despreciables frente al tamaño del recipiente y cuyos movimientos son aleatorios.

Consideremos una caja con forma de prisma de longitud  $L$  y lados con área  $A$ , en cuyo interior se mueve una sola partícula a lo largo de la dirección de la longitud con velocidad  $v_x$ . Cada vez que llega a una pared, rebota elásticamente, luego el tiempo necesario para que choque dos veces contra la misma superficie es

$$t = \frac{2L}{v_x},$$

es decir, que choca contra esta pared con frecuencia

$$f = \frac{v_x}{2L}.$$

La partícula ejercerá una fuerza sobre la pared igual a la variación de su momento por unidad de tiempo. En cada choque el momento cambia en

$$\Delta p = 2mv_x,$$

luego la fuerza es

$$F = f\Delta p = \frac{mv_x^2}{L}.$$

La presión es la fuerza media por unidad de área, que en el caso de sólo una partícula es por tanto

$$P_1 = \frac{mv_x^2}{V},$$

donde  $V = LA$  es el volumen de la caja. La presión ejercida por  $N$  partículas es por tanto

$$P = \frac{N}{V} m \overline{v_x^2},$$

con  $\overline{v_x^2} \equiv N^{-1} \sum_i v_{x,i}^2$  la velocidad cuadrática media en la dirección  $x$ .

Si las partículas pueden moverse en tres dimensiones, la velocidad cuadrática media total será  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ . Si hay muchas partículas y no hay

ninguna predisposición por moverse en una dirección sobre otra, tendremos  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ . Por lo tanto,

$$P = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V},$$

o, en términos de la energía cinética media  $E_c = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$ ,

$$P = \frac{2NE_c}{3V}.$$

Asociando la temperatura,  $T$ , a un promedio de la energía cinética de las partículas, y definiendo la constante  $k$  tal que

$$\frac{2E_c}{3V} = kT,$$

tenemos

$$PV = NkT.$$

En términos del número de moles  $n = N/N_A$  (con  $N_A$  el número de Avogadro), y definiendo la constante  $R \equiv N_A k$ , esto es

$$PV = nRT.$$

*Teniendo en cuenta que un mol de gas a temperatura  $T = 273 \text{ K}$  y presión atmosférica ocupa un volumen de  $22.4 \text{ l}$ , estime el valor de las constantes  $k$  y  $R$ .*

$$R = \frac{PV}{nT} = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm}/\text{K}/\text{mol} \text{ y } k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-25} \text{ l} \cdot \text{atm}/\text{K}.$$

## 2. Demuestre el teorema de Liouville clásico.

Para un sistema con  $n$  grados de libertad, sea  $\rho = \rho(q_i, p_i, t)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , su función densidad, donde las variables canónicas  $q_i$  y sus momentos conjugados  $p_i$  evolucionan según las ecuaciones de Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \text{ y } \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

con  $H = H(q_i, p_i)$  el hamiltoniano del sistema. Queremos demostrar que

$$\frac{d\rho}{dt} = 0,$$

es decir, que la función densidad  $\rho$  es constante a lo largo de cualquier trayectoria en el espacio de las fases. Desarrollando la derivada, podemos escribir:

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) + \frac{\partial \rho}{\partial t},$$

donde para la segunda igualdad hemos utilizado las ecuaciones de Hamilton. Esto se puede escribir más condensadamente utilizando *corchetes de Poisson*,

$$\{\rho, H\} \equiv \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right),$$

como

$$\frac{d\rho}{dt} = \{\rho, H\} + \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (1)$$

Nótese que esta expresión es válida para describir la evolución temporal de cualquier ecuación dinámica  $f = f(q_i, p_i, t)$ , no sólo la del caso particular  $f = \rho$ .

Como el número de puntos en el espacio de las fases es constante (es decir, microestados compatibles con los requisitos macroscópicos no pueden ni aparecer ni desaparecer con el tiempo) se cumplirá la ecuación de continuidad

$$\oint_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} = -\frac{d}{dt} \int_{V(S)} \rho dV,$$

donde la hipersuperficie cerrada  $S$  en el espacio de las fases encierra el hipervolumen  $V$ , y el flujo es  $\mathbf{J} = \rho \mathbf{v}$ , con el vector  $\mathbf{v} = (\dot{q}_i, \dot{p}_i)$  una velocidad generalizada. Utilizando el teorema de Gauss, la ecuación de continuidad se puede escribir en su forma diferencial:

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = -\frac{\partial \rho}{\partial t},$$

donde  $\nabla = (\partial/\partial q_i, \partial/\partial p_i)$  es el operador Nabla generalizado en el espacio de las fases. Explícitamente,

$$\sum_i \left( \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right) = -\frac{\partial \rho}{\partial t}.$$

Desarrollando la expresión anterior y de nuevo haciendo uso de las ecuaciones de Hamilton,

$$\rho \sum_i \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) + \{\rho, H\} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}.$$

Es decir, como el primer término es nulo, tenemos que

$$\{\rho, H\} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

lo cual, teniendo en cuenta (1), implica que

$$\frac{d\rho}{dt} = 0,$$

y queda demostrado el teorema.

Para un sistema en equilibrio, la densidad  $\rho$  no puede depender explícitamente del tiempo, luego

$$\{\rho, H\} = 0.$$

Este resultado justifica el postulado fundamental de la mecánica estadística de equilibrio: *en un sistema cerrado, a energía constante, todos los microestados*

accesibles son igual de probables.

3. Un sistema de  $N = n_1 + n_2$  partículas está distribuido entre dos autoestados 1 y 2, de energías  $E_1$  y  $E_2$ , respectivamente. El sistema está en contacto con una reserva de energía a temperatura  $T$ . Una emisión cuántica hacia la reserva da lugar a que las poblaciones cambien:  $n_2 \rightarrow n_2 - 1$  y  $n_1 \rightarrow n_1 + 1$ . Para  $n_1, n_2 \gg 1$ , obtenga la expresión para el cambio de entropía en

a) el sistema y

b) la reserva.

c) A partir de a) y b), derive la relación de Boltzmann para  $n_1/n_2$ .

a) El cambio en la entropía en el sistema es

$$\Delta S_1 = k \ln \frac{N!}{(n_2 - 1)!(n_1 + 1)!} - k \ln \frac{N!}{n_1!n_2!} = k \ln \frac{n_2}{n_1 + 1} \simeq k \ln \frac{n_2}{n_1}$$

b) El cambio de entropía en la reserva es

$$\Delta S_2 = \frac{E_2 - E_1}{T}.$$

c) De  $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$  tenemos

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right).$$

4. Sea una cadena unidimensional consistente en  $n \gg 1$  eslabones. Cada eslabón puede estar en uno de dos estados (no degenerados): alineado con la cadena, o perpendicular a ésta. La longitud de cada eslabón es  $a$  si éste se encuentra alineado con la cadena, y cero cuando su alineación es perpendicular. La distancia entre los extremos de la cadena es  $nx$ .

a) Encuentre la entropía de la cadena como función de  $x$ .

b) Obtenga una relación entre la temperatura  $T$  de la cadena y la tensión  $F$  necesaria para mantener una elongación  $nx$ , suponiendo que los eslabones pueden rotar sin fricción.

c) Bajo qué condiciones coincide su expresión con la ley de Hook?

a) Cuando la longitud de la cadena es  $L = nx$ , hay  $m = nx/a$  eslabones

paralelos a la cadena. El número de estados compatibles con esta condición es

$$\Omega = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

Por tanto, la entropía es

$$S = k \ln \Omega = k \ln \frac{n!}{\left(\frac{x}{a}n\right)! \left(n - \frac{x}{a}n\right)!}$$

b) Bajo una tensión  $F$ , la diferencia de energía entre el estado vertical y el paralelo para un eslabón es  $Fa$ . El valor esperado de la longitud de un segmento es por tanto

$$\bar{l} = \frac{a \exp\left(\frac{Fa}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{Fa}{kT}\right)},$$

de manera que la elongación es

$$nx = \frac{na \exp\left(\frac{Fa}{kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{Fa}{kT}\right)}.$$

c) Cuando la temperatura es alta,

$$L = nx \simeq \frac{na}{2} \left(1 + \frac{Fa}{kT}\right),$$

que es la ley de Hook.

5. Considere un sistema de  $N$  partículas distinguibles que no interactúan entre sí inmersos en un campo magnético  $H$ . Cada una tiene una posición fija y un momento magnético  $\mu$ , y puede existir en uno de dos estados de energía,  $\epsilon_1 = 0$  o  $\epsilon_2 = 2\mu H$ .

a) Obetnga la entropía  $S(n)$ , donde  $n$  es el número de partículas en el estado  $\epsilon_2$ .

b) Derive la aproximación de Stirling  $\ln n! \simeq n \ln n - n$ , escribiendo  $\ln n!$  como una integral.

c) Reescriba la solución de a) utilizando el resultado de b). Encuentre el valor de  $n$  que maximiza  $S(n)$ .

d) Tratando la energía total del sistema,  $E$ , como continua, demuestre que este sistema puede exhibir temperaturas negativas.

e) Por qué es posible una temperatura negativa aquí pero no para un gas en una caja?

a) El número de microestados compatibles con  $n$  es

$$\Omega(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

y la entropía

$$S(n) = k \ln(n) = k \ln \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

b)

$$\ln n! = \sum_{m=1}^n \ln m \simeq \int_1^n \ln x dx = n \ln n - n + 1 \simeq n \ln n - n.$$

c)

$$\frac{S(n)}{k} \simeq N \ln \frac{N}{N-n} - n \ln \frac{n}{N-n}.$$

La entropía máxima ocurre cuando

$$\frac{dS}{dn} = 0 \Rightarrow \frac{N}{N-n} - 1 - \ln n - \frac{n}{N-n} + \ln(N-n) = 0.$$

Por lo tanto,  $S = S_{\max}$  cuando  $n = N/2$ .

d) Como  $E = n\epsilon$ , cuando  $S = S_{\max}$  la energía es  $E = \frac{1}{2}N\epsilon$ . Cuando  $E > \frac{1}{2}N\epsilon$ , se cumple que  $\frac{\partial S}{\partial E} < 0$ . Teniendo en cuenta que  $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$ , tenemos que  $T < 0$  cuando  $E > \frac{1}{2}N\epsilon$ .

e) La razón es que aquí la energía de una sola partícula tiene un límite superior. Para un gas, no existe este límite y la entropía es una función creciente de  $E$ , por lo que no puede darse una temperatura negativa. Desde el punto de vista de la energía, un sistema con temperatura negativa estará más “caliente” que cualquier sistema con temperatura positiva.

6. Suponiendo que la atmósfera terrestre está compuesta enteramente por nitrógeno en equilibrio termodinámico a 300 K calcule, utilizando la distribución de Maxwell-Boltzmann, la altura a la que la densidad atmosférica es la mitad que al nivel del mar.

Para un gas en equilibrio, el número de partículas cuyas coordenadas están entre  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  y cuyas velocidades están entre  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$  es

$$dN = n_0 \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\epsilon/kT} d\mathbf{v} d\mathbf{r},$$

donde  $n_0$  es el número de partículas en una unidad de volumen cuya energía potencial,  $\epsilon_p$ , es cero, y  $\epsilon = \epsilon_p + \epsilon_k$  es la energía total. Tomando el eje  $z$  como la altura, con  $z = 0$  el nivel del mar. Según la distribución de MB, el número de partículas por unidad de volumen a una altura  $z$  es

$$n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right).$$

Por lo tanto,

$$z = \frac{kT}{mg} \ln \frac{n_0}{n} = \frac{RT}{\mu g} \ln \frac{n_0}{n}.$$

Utilizando  $\mu = 28$  g/mol,  $g = 9.8$  m/s<sup>2</sup>,  $R = 8.31$  J/Kmol,  $T = 300$  K, tenemos que  $n_0/n = 2$  ocurre para  $z = 6297$  m.