Clase 25

Sistemas de Partículas No-interactuantes

• El caso particular de sistemas termodinámicos en los que las partículas no interactuan entre sí es de interes especial porque nos permite hacer una simplificación importante. En estos casos la probabilidad de un cierto microestado para **N** partículas en el espacio de fase (**6N** dimensiones) es simplemente el producto de las probabilidades para una partícula en un espacio de fase más simple de **6** dimensiones (**3** coordenadas y **3** momentums).

• Decimos que un sistema es no-interactuante si el Hamiltoniano $\mathbf{H(q_\nu,p_\nu)}$ es simplemente la suma de los **N** Hamiltonianos $\mathbf{h(q_i,p_i)}$ para cada partícula y éstos son independientes entre sí. O sea si la energía de cada partícula no depende de las coordenadas ni el momentum de las otras partículas.

$$H(q_1,\ldots,q_{3N},p_1,\ldots,p_{3N}) = \sum_{i=1}^{N} h(q_i,p_i)$$

Sistemas de Partículas No-interactuantes

- En este caso la función de partición está dada por:

$$Z(T,V,N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp\left(-\beta H(q_\nu, p_\nu)\right) d^{3N}q d^{3N}p$$

$$Z(T,V,N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{\nu=1}^{N} \int \exp\left(-\beta h(q_\nu, p_\nu)\right) d^3q_\nu d^3p_\nu$$

- Donde podemos identificar la funcíon de partición de un sistema de una sola partícula como:

$$Z(T,V,1) = \frac{1}{h^3} \int \exp\left(-\beta h(q,p)\right) d^3q d^3p$$

Sistemas de Partículas No-interactuantes

• De modo que la función de partición del sistema de **N** partículas es simplemente el producto de **N** funciones de partición para un sistema mucho más simple de **1** partícula, modulo el factor de corrección de Gibbs para partículas indistinguibles:

$$\boxed{Z(T,V,N) = \frac{1}{N!}\left(Z(T,V,1)\right)^N}$$

o en el caso de partículas distinguibles simplemente:

$$\boxed{Z(T,V,N) = \left(Z(T,V,1)\right)^N}$$

• Esto es una gran simplificación, ya que solo necesitamos modelar el comportamiento de un sistema con una partícula para poder describir sistemas con un número arbitrario de partículas.

Sistemas de Partículas No-interactuantes

- Para la densidad de espacio de fase del sistema de N partículas tenemos:

$$\rho_N = \frac{\exp\left(-\beta H(q_\nu, p_\nu)\right)}{Z(T,V,N)}$$

$$\rho_N = N! \prod_{\nu=1}^{N} \left(\frac{\exp\left(-\beta h(q_\nu, p_\nu)\right)}{Z(T,V,1)} \right) = N! \prod_{\nu=1}^{N} \rho_{1,\nu}(q,p)$$

- Donde hemos identificado la probabilidad de encontrar una partícula en la posición **q** y con momentum **p** como:

$$\rho_1(q,p) = \frac{\exp\left(-\beta h(q_\nu, p_\nu)\right)}{Z(T,V,1)}$$

Distribución de Velocidades en un Gas Ideal

• El Hamiltoniano de un gas ideal corresponde al de un sistema de partículas no interactuantes ya que es simplemente una suma de Hamiltonianos de una partícula que son independientes entre sí (porque no hay interacciones y por ende no hay energías potenciales asociadas a las distancias entre las partículas).

$$H(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^{N} \frac{(\vec{p}_i)^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad h(p,q) = \frac{(\vec{p})^2}{2m}$$

• Recordando que la función de partición de un gas ideal con N partículas es:

$$Z(T,V,N) = \frac{V^N}{N!\lambda^{\frac{3N}{2}}} \quad \Rightarrow \quad Z(T,V,1) = \frac{V}{\lambda^{\frac{3}{2}}}$$

Distribución de Velocidades en un Gas Ideal

• Entonces la probabilidad de encontrar una partícula en la posición **q** y con momentum **p** es:

$$\rho(q,p) = \frac{\exp\left(-\beta h(q,p)\right)}{Z(T,V,1)} = \frac{\lambda^{3/2}}{V}\exp\left(-\frac{\beta}{2m}(\vec{p})^2\right)$$

• Podemos preguntarnos ahora cual es la probabilidad **f(v)** de encontrar una partícula con una cierta velocidad $\mathbf{v=(v_x,v_y,v_z)=p/m}$. Dado $\boldsymbol{\rho}$**(p,q)**, la probabilidad de encontrar una partícula en el intervalo $\mathbf{q+d^3q}$ y $\mathbf{p+d^3p}$ es $\boldsymbol{\rho}\mathbf{(q,p)h^{-3}d^3qd^3p}$. Para encontrar la probabilidad **f(v)** debemos simplemente integrar esta probabilidad sobre todos los valores posibles de q, o sea sobre todo el volumen que ocupa el gas.

$$f(\vec{v})d^3v = \frac{m}{h^3}d^3v\int \frac{\lambda^{3/2}}{V}\exp\left(-\frac{1}{2}\beta m\vec{v}^2\right)d^3q$$

Distribución de Velocidades en un Gas Ideal

- Como **ρ** no depende de **q** la integral es simplemente el volumen:

$$f(\vec{v})d^3v = \frac{m\lambda^{3/2}}{Vh^3}\exp{(-\frac{1}{2}\beta m\vec{v}^2)}d^3v\int d^3q = \frac{m\lambda^{3/2}}{h^3}\exp{(-\frac{1}{2}\beta m\vec{v}^2)}d^3v$$

- Por lo tanto:

$$\boxed{f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2kT}\right)}$$

- Esta es la probabilidad de encontrar una partícula con un vector de velocidad **v=(v$_x$,v$_y$,v$_z$)** particular. Podemos usar esta distribución para calcular la probabilidad de encontrar una partícula con una rapidez (valor absoluto de la velocidad) entre **|v|** y **|v|+|dv|**.

Distribución de Velocidades en un Gas Ideal

• La probabilidad de encontrar una partícula con un vector de velocidad **v** entre **(v_x,v_y,v_z)** y **(v_x+dv_x,v_y+dv_y,v_z+dv_z)** es:

$$d^3w(\vec{v}) = f(\vec{v})d^3v$$

• Si escribimos el vector velocidad en coordenadas polares centradas en una partícula tenemos que:

$$\vec{v} = v\hat{r} \quad ; \quad d^3v = v_r^2 \sin\theta d\theta d\phi$$

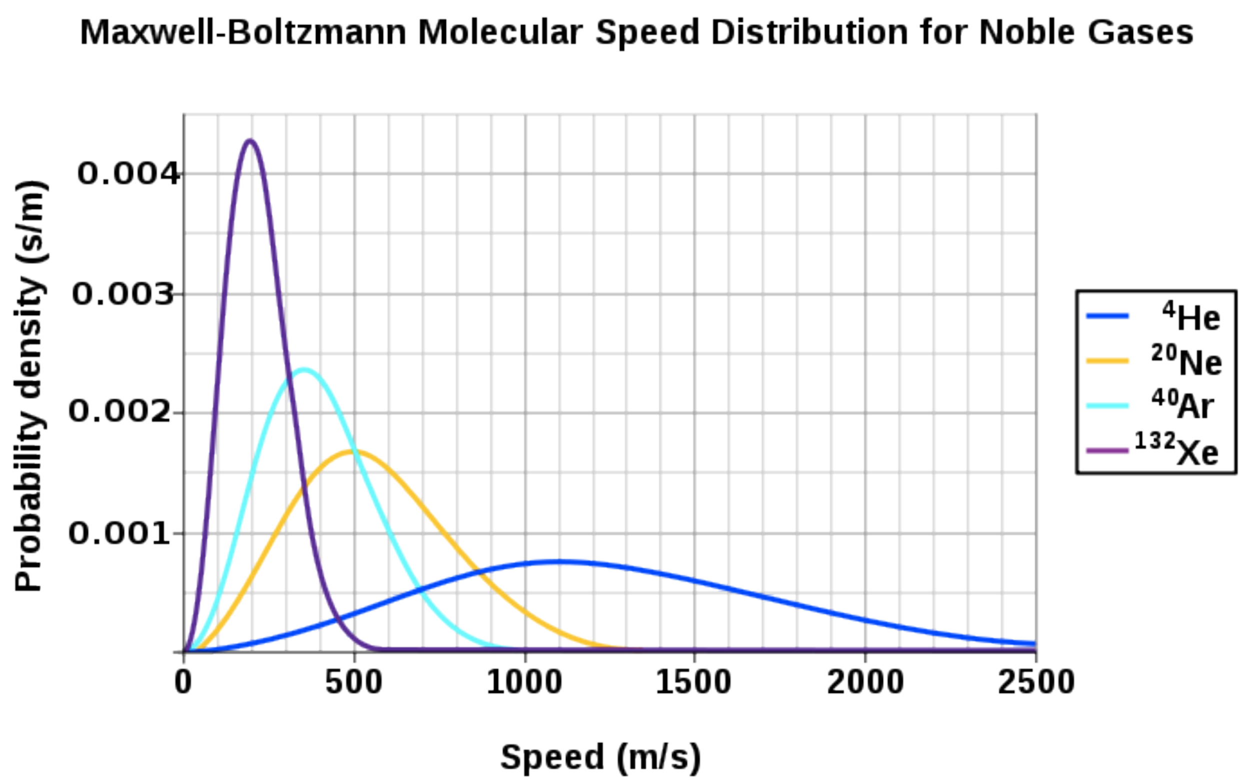
• Por lo tanto integrando sobre **θ** y **Φ** tenemos:

$$dw(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv$$

Distribución de Maxwell-Boltzmann

- La distribución de probabilidad para **|v|** es **F(v)=dw/dv**, y es la famosa distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$\boxed{F(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)}$$



Distribución de Maxwell-Boltzmann

- El máximo de esta distribución corresponde a la velocidad más probable, y está dado por **dF/dv=0**:

$$\left.\frac{dF(v)}{dv}\right|_{v_*} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left[-\frac{m}{kT}\exp\left(-\frac{mv_*^2}{2kT}\right)v_*^3 + \exp\left(-\frac{mv_*^2}{2kT}\right)2v_*\right] = 0$$

- Que implica:

$$\boxed{v_* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

- Aunque este es el máximo de la distribución, la distribución de Maxwell-Boltzmann no es simétrica, por lo que el máximo no corresponde a la esperanza (o valor esperado).

Distribución de Maxwell-Boltzmann

- La velocidad promedio está dada por:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty vF(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^3 dv$$

- Haciendo el siguiente cambio de variables: $$y = \frac{mv^2}{2kT}$$

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-y} y dy$$

- Recordando la definición de la función Gamma:

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx$$

Distribución de Maxwell-Boltzmann

- Tenemos:

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{2} \frac{1}{2}\Gamma(2)$$

- Y como **Γ(2)=1** entonces:

$$\boxed{\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} > v_*}$$

- Por lo tanto la velocidad promedio es mayor que la velocidad más probable por un factor (**2/√π**).

Distribución de Maxwell-Boltzmann

• Finalmente otra cantidad de interes es la velocidad cuadrática media $\langle v^2 \rangle$, ya que esta es la cantida que está asociada a la energía cinética promedio **$\langle E \rangle = m\langle v^2 \rangle/2$**. Para calcularla simplemente tenemos:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 F(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^4 dv$$

• Nuevamente usando el cambio de variables:

$$y = \frac{mv^2}{2kT}$$

tenemos:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{5/2} \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-y} y^{3/2} dy$$

Distribución de Maxwell-Boltzmann

- Por lo tanto:

$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \frac{1}{2}\Gamma(\frac{5}{2})$$

- Y como **Γ(5/2)=(3/4)√π** entonces:

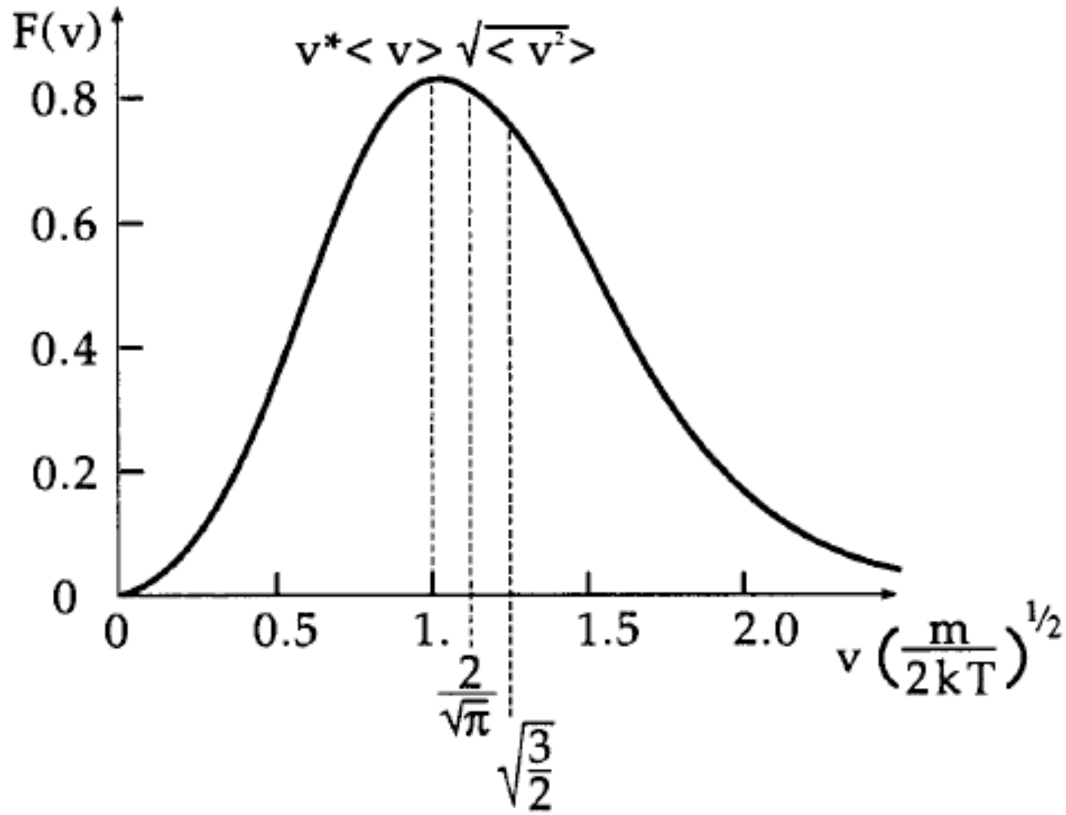
$$\langle v^2 \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(\frac{2kT}{m}\right)^{5/2} \frac{3}{8}\sqrt(\pi)$$

$$\boxed{\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} > \langle v \rangle > v_*}$$

- La energía cinética promedio es entonces:

$$\langle \epsilon_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Distribución de Maxwell-Boltzmann



• Como la distribución del vector de velocidades es isotrópica, entonces la velocidad cuadrática media en cada componente es:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$