



Clase 12 - Mecánica Estadística

Duración: 1:10 hrs.
 Publicada el 13 de octubre de 2016

Prof. Álvaro Núñez

1. Conceptos Básicos

- Gases reales (no tan ideales)

2. Gases diatómicos

- Hasta ahora hemos considerado gases monoatómicos. Si el gas esta formado por moléculas diatómicas la energía de una partícula puede ser aproximada por:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar}{2I} J(J+1)$$

donde m es la masa de la molécula, ω es la frecuencia de las vibraciones entorno a la posición de equilibrio e I es el momento de inercia. ε_0 es la energía electrónica de enlace.

- Estimación: estime el rango de valores de m , ω e I . Use dichos resultados para estimar las temperaturas vibracional ($T_{vib} \sim \hbar\omega/k_B$) y rotacional ($T_{rot} \sim \hbar^2/2Ik_B$). Interprete físicamente y compare con la temperatura ambiente.
- La energía libre del sistema se puede escribir como:

$$F = Nf_{ideal} + Nf_{vib} + Nf_{rot} + N\varepsilon_0$$

donde f_{vib} y f_{rot} son la energía libre rotacional y vibracional:

$$Z_{rot} = e^{-\beta f_{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\beta \hbar^2 J(J+1)}{2I}}$$

$$Z_{vib} = e^{-\beta f_{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})}$$

- Primero consideremos la componente rotacional. En el límite $T \gg T_{rot}$ tenemos que la contribución más importante a la función partición proviene de términos con $J \gg 1$. En dicha situación podemos evaluar la función en el límite clásico:

$$Z_{rot} = \frac{4\pi}{h^2} \int e^{-\beta(M_x^2 + M_y^2)/2I} dM_x dM_y = \frac{2IT}{h^2}$$

con esto la energía libre rotacional es:

$$f_{rot} = -T \log T/T_{rot}$$

A altas temperaturas el calor específico rotacional es igual a 1. Por otro lado en el límite $T \ll T_{rot}$ calculamos la suma considerando los dos primeros términos:

$$Z_{rot} = 1 + 3e^{-\hbar^2/IT}$$

notemos que el segundo término es muy pequeño de modo que la energía libre rotacional es:

$$f_{rot} = -3Te^{-\hbar^2/IT}$$

El calor específico se calcula fácilmente:

$$c_{rot} = 3 \left(\frac{\hbar^2}{IT} \right)^2 e^{-\hbar^2/IT}$$

- Para temperaturas intermedias debemos hacer una evaluación numérica de la suma (ejercicio propuesto).
- La contribución vibracional se evalúa igual que en el modelo de Einstein, los resultados son los esperados, el calor específico se anula exponencialmente para temperaturas bajas $T \ll T_{vib}$ y satura en 1 para temperaturas altas $T \gg T_{vib}$.
- Juntando todos los resultados obtenemos el siguiente gráfico:

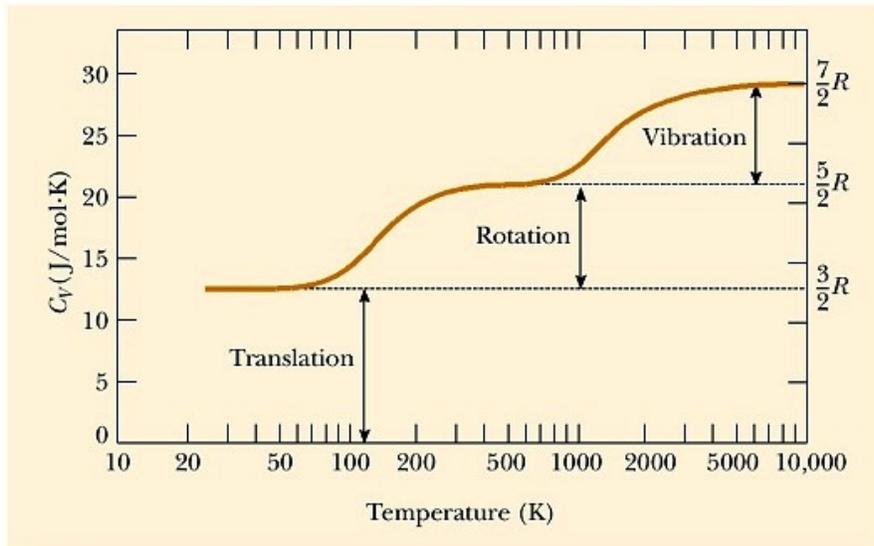


Figure 21.7 The molar specific heat of hydrogen as a function of temperature. The horizontal scale is logarithmic. Note that hydrogen liquefies at 20 K.

3. Gases débilmente interactuantes

Consideremos un gas de partículas débilmente interactuantes. El Hamiltoniano es:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(r_1, \dots, r_2)$$

La forma de U puede ser complicada involucrando interacciones entre dos, tres o más partículas. Consideremos solo interacciones binarias. Estas se modelan con dos requerimientos, a corta distancia

las partículas del gas se repelen intensamente (no se penetran, son como cuercos duros) y cuando las partículas están lejos se atraen débilmente.

La función partición puede evaluarse mediante:

$$Z = Z_{id} \times \frac{1}{V^N} \int dr_1 \cdots dr_N e^{-U/T}$$

donde Z_{id} es la función partición de un gas ideal. La última integral puede escribirse como:

$$\frac{1}{V^N} \int dr_1 \cdots dr_N e^{-U/T} = \left(1 + \frac{1}{V^N} \int dr_1 \cdots dr_N (e^{-U/T} - 1) \right)$$

Ahora consideremos un gas diluido en el cuál podemos despreciar choques multiples, la integral puede aproximarse mediante

$$\frac{1}{V^N} \int dr_1 \cdots dr_N e^{-U/T} = \left(1 + \frac{N(N-1)}{2V^2} \int dr_1 dr_2 (e^{-U(r_1-r_2)/T} - 1) \right)$$

Con esto la energía libre del gas se escribe como:

$$F = F_{id} - \frac{TN^2}{2V^2} \int dr_1 dr_2 (e^{-U(r_1-r_2)/T} - 1)$$

Con lo que concluimos:

$$F = F_{id} + N^2 T B(T) / V$$

con

$$B(T) = \frac{1}{2} \int dr (1 - e^{-U(r)/T})$$

que se conoce como el primer coeficiente virial.