

## Clase 15 Distribución de velocidades de Maxwell

En la clase pasada hallamos la función de partición canónica de una partícula de gas ideal:

$$Z(T, V, 1) = V \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

La densidad de probabilidades de encontrar una partícula en un dado punto del espacio de fase de una partícula está dada por:

$$\rho(p_v, q_v) = \frac{e^{-\beta h(p_v, q_v)}}{Z(T, V, 1)} = \frac{e^{-\frac{\beta \vec{p}^2}{2m}}}{V \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{e^{-\frac{\beta m \vec{v}^2}{2}}}{V \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}}$$

así, la probabilidad de encontrar a la partícula con una coordenada entre  $\vec{q}$  y  $\vec{q} + d\vec{q}$ , y una velocidad entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$ , esta dada por  $\rho(p_v, q_v)/h^3 d^3 q d^3 p$ , de esta forma si nos interesa la probabilidad de que la partícula tenga una velocidad entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$ :

$$f(\vec{v})d\vec{v} = \left[ \int \frac{\rho(p_v, q_v)}{h^3} d^3 q \right] d^3 p = \left[ \int \frac{\beta^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta m \vec{v}^2}{2}}}{V (2m\pi)^{\frac{3}{2}}} d^3 q \right] m^3 d^3 v$$

$$f(\vec{v})d\vec{v} = \frac{V \beta^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta m \vec{v}^2}{2}}}{V (2m\pi)^{\frac{3}{2}}} m^3 d^3 v = \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta m \vec{v}^2}{2}} d^3 v$$

Nos podemos preguntar cuál es la probabilidad de encontrar una partícula con un módulo de velocidad entre  $v$  y  $v + dv$ , es decir, queremos hallar la distribución de velocidades de Maxwell. Para esto debemos integrar todas las posibles direcciones del vector velocidad, esto nos da utilizando coordenadas polares  $d^3 v = \sin\phi v^2 dv d\theta d\phi$  e integrando la parte angular:  $d^3 v = 4\pi v^2 dv$ :

$$f(v)dv = \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} 4\pi v^2 dv$$

El valor más probable de rapidez (módulo del vector velocidad) de la partícula esta dado a partir del máximo de la distribución de velocidades de Maxwell:

$$\frac{df(v)}{dv} = 4\pi \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ 2v e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} - \beta m v^3 e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} \right] = 0$$

$$[2v^* - \beta m v^{*3}] = 0 \Rightarrow v^* = \sqrt{\frac{2}{m\beta}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

Respecto al valor medio:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = 4\pi \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} dv$$

Resolviendo la integral mediante la sustitución  $y = \frac{\beta m v^2}{2}$  e integrando por partes llegamos a:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{m\beta\pi}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{m\pi}}$$

Un cálculo similar podemos realizar para hallar la velocidad cuadrática media:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3}{m\beta} = \frac{3k_B T}{m} \quad \Rightarrow \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Observar que  $v^* < \langle v \rangle < \langle v^2 \rangle$  y todas se relacionan con  $\beta m$ . Por otra parte, podemos hallar la energía cinética media de la partícula, que es además su energía media:

$$\langle e_{cin} \rangle = u = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Este resultado esta relacionado con el teorema de equipartición de la energía.

### Teorema de equipartición de la energía

En un sistema clásico, cuyo hamiltoniano es cuadrático en cada variable del espacio de fase, es decir que puede expresarse:

$$H(X^n) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \alpha_i X_i^2$$

Cada grado de libertad  $X_i$  contribuye a la energía interna en un valor  $\frac{1}{2} k_B T$  independientemente del valor específico de  $\alpha_i$  ¿Se les ocurren ejemplos de grados de libertad y valores de  $\alpha_i$ ?

Demostremos este teorema, la función de partición de una partícula:

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(p_v, q_v)} d^3 q d^3 p = B(M, X) \int e^{-\beta \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \alpha_i X_i^2} d\vec{X}^M$$

donde  $B(M, X)$  incluye la integración de todos los grados de libertad que no están incluidos en el hamiltoniano y con n indicamos el número de grados de libertad incluidos.

$$Z(T, V, 1) = B(M, X) \prod_{i=1}^n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_i X_i^2}{2}} dX_i = B(M, X) \prod_{i=1}^n \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \alpha_i}}$$

$$u = - \frac{\partial \ln(Z(T, V, 1))}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln \left( B(M, X) \prod_{i=1}^n \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \alpha_i}} \right)}{\partial \beta}$$

$$u = \frac{\partial \sum_{i=1}^n \ln \sqrt{\beta}}{\partial \beta} = \frac{n}{2} k_B T$$

A menudo el teorema de equipartición se verifica al analizar los calores específicos, que satisfacen la relación:

$$c_v = \left. \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{n}{2} k_B$$

En el caso de moléculas diatómicas clásicas, a los grados de libertad traslacionales deben agregarse las rotaciones, que a temperatura ambiente están presentes. El hamiltoniano suma entonces dos términos cuadráticos a cada molécula, que involucran a las dos coordenadas angulares que determinan la orientación de la molécula. La energía interna agrega ahora la contribución de estos términos, de modo que  $u = \frac{5}{2} k_B T$ . Cuando además se activan los modos vibracionales, en el hamiltoniano se incorporan dos términos cuadráticos por molécula y  $u = \frac{7}{2} k_B T$ . Si pensamos en un material sólido y usamos equipartición de la energía para calcular la energía y de ahí el calor específico, tenemos que considerar a los N átomos como N osciladores tridimensionales armónicos, cuyo hamiltoniano tendrá términos cuadráticos en las coordenadas y momentos.

En consecuencia:  $\frac{U}{N} = u = \frac{6}{2} k_B T = 3k_B T$  y el calor específico será  $c_v = 3k_B$ . Sin embargo, esta descripción no reproduce satisfactoriamente el comportamiento para bajas temperaturas, pues el calor específico de un sólido debe anularse a medida que se reduce su temperatura, tal como se deduce a partir de consideraciones cuánticas. A temperaturas altas los estados más energéticos del oscilador cuántico se pueblan cada vez más, de manera que la correspondiente "distribución de presencia" se hace cada vez más parecida a la predicha por la clásica. El comportamiento a altas temperaturas es la ley de Dulong y Petit.

### Modelo de Sólido de Einstein

La descripción cuántica retoma la idea de osciladores desacoplados (distinguidos), para los cuales los autovalores del hamiltoniano resultan  $u_i = \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega_i$ , en el modelo de Einstein todos los osciladores tienen la misma frecuencia. De esta forma la función de partición nos queda:

$$Z(T, V, 1) = \sum_{n_1, n_2, n_3=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega(n_1+n_2+n_3+\frac{3}{2})}{k_B T}} = \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}\right)^3 \prod_{j=1}^3 \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n_i}{k_B T}}$$

La sumatoria  $\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n_i}{k_B T}} = \sum_{n_i=0}^{\infty} x^{n_i} = \frac{1}{1-x}$  donde  $x = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$ , esto nos lleva a:

$$Z(T, V, 1) = \left(\frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}\right)^3 = \left(\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}\right)^3 = \left(2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right)^{-3}$$

$$Z(T, V, N) = \left(\frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}\right)^{3N} = \left(2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right)^{-3N}$$

En esta expresión no se incluye el factor N! debido a que los osciladores son distinguibles. Podemos entonces expresar la energía libre de Helmholtz usando las expresiones anteriores, como:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) = -k_B T 3N \left( \ln\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}\right) - \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right) \right)$$

$$F(T, V, N) = -k_B T 3N \left( -\frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right) \right) = \frac{3}{2} N \hbar\omega + 3N k_B T \ln\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)$$

Podemos evaluar la entropía y verificar que cumple la tercera ley, además la energía interna a partir de Z:

$$U = -\frac{\partial \ln(Z(T, V, N))}{\partial \beta} = -3N \frac{\partial \left( \ln\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{2}\beta}\right) - \ln(1 - e^{-\hbar\omega\beta}) \right)}{\partial \beta} = 3N \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\hbar\omega\beta}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \right)$$

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}$$

Verifiquemos que se reproducen los resultados clásicos para temperaturas elevadas, mientras que para T=0, la energía interna nuevamente está dada por el primer término.

Si  $T \rightarrow \infty$  implica  $\beta \rightarrow 0$ , desarrollo en serie de Taylor la exponencial:

$$e^{\hbar\omega\beta} \approx 1 + \beta\hbar\omega$$

$$U \approx \frac{3N}{2} \hbar\omega + \frac{3\hbar\omega N}{\beta\hbar\omega} \approx \frac{3N}{2} \hbar\omega + \frac{3N}{\beta}$$

Entonces asintóticamente  $\frac{3N}{\beta} \gg \frac{3N}{2} \hbar\omega$ , y  $U \approx \frac{3N}{\beta}$  diverge con T. Si  $T \rightarrow 0$  implica  $\beta \rightarrow \infty$ :

$$U \approx \frac{3N}{2} \hbar\omega, \text{ la energía del estado fundamental}$$

En relación con calor específico:

$$c_v = \left. \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{VN} = - \frac{3(\hbar\omega)^2}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \frac{1}{k_B T^2} (-1) = 3k_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

En el régimen de bajas temperaturas, es decir,  $\beta \rightarrow \infty$ , desprecio el 1 frente a la exponencial

$$c_v = 3k_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega})^2} = \frac{3k_B (\beta\hbar\omega)^2}{e^{\beta\hbar\omega}},$$

cuyo límite  $\beta \rightarrow \infty$  es cero.

Para temperaturas altas ( $\beta \rightarrow 0$ ), al tomar el límite:

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} c_v = \lim_{\beta \rightarrow 0} 3k_B (\hbar\omega)^2 \frac{\beta^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = 3k_B (\hbar\omega)^2 \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{2\beta e^{\beta\hbar\omega} + \beta^2 \hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{2\hbar\omega (e^{\beta\hbar\omega} - 1) e^{\beta\hbar\omega}}$$

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} c_v = 3k_B (\hbar\omega)^2 \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{2 + 2\beta \hbar\omega}{2(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}} = 3k_B$$

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} c_v = 3k_B \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{1 + \beta \hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}} = 3k_B$$

Si bien este modelo describe mejor los comportamientos asintóticos, en el caso de bajas temperaturas el calor específico debe decrecer como  $T^3$ , para esta dependencia surja debemos plantear el modelo de Debye que no considera las mismas frecuencias. Este modelo no lo trabajaremos en el curso.