

1. Entropía y una Primera Aproximación a los Gases Ideales

1.1 Ejercicio

Considere dos compartimientos adyacentes, iguales entre si, que contienen gases ideales clásicos de partículas indistinguibles, a la misma temperatura y densidad, Inicialmente están separados por una membrana de ancho despreciable, la que luego se remueve, permitiendo la mezcla de estos. Calcule la entropía en los siguientes casos:

A.-) Antes de abrir la separación.

B.-) Después de alcanzar el equilibrio termodinámico final, suponiendo dos gases distintos y no interactuantes. (Helio y Argón).

C.-) Igual que en B.-) pero con gases idénticos. (Helio en ambos lados.)

La diferencia entre A.-) y B.-) se conoce como la entropía de mezclado. Como cambiaría esta si no hubiésemos incluido la indistinguibilidad. De no incluirla en el caso C.-) habría aparecido una entropía de mezclado. Esta es conocida como la paradoja de Gibbs, la cual es resuelta gracias a la indistinguibilidad de las partículas introducida mediante la mecánica cuántica.

Notación: Entropía $S = k\sigma = k \ln D(U)$ y $\tau = kT$ donde k es la constante de Boltzmann.

1.1.1 Solución

Clásicamente la cantidad de estados disponibles es proporcional al volumen en el espacio de fase:

$$\Upsilon = \prod_{i=1}^N \int_{V, P_f} d^3q_i d^3p_i$$

La integral sobre las coordenadas canónicas es simplemente el volumen. La integral sobre los momentos es una esfera en $3N$ dimensiones y de radio $\sqrt{2mU}$. Esto viene del hecho que la energía existe en cada una de las partículas, por ende es:

1. Entropía y una Primera Aproximación a los Gases Ideales

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq U$$

Notamos que $\sum_i p_i^2$ es la coordenada radial de una esfera en $3N$ dimensiones. Por lo que la integral total sobre los momentos da:

$$\prod_{i=1}^{3N} \int d^3 p_i = \frac{2\sqrt{\pi}(2mU)^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)}$$

Donde hemos usado el resultado para el volumen de una esfera en un espacio de $3N$ dimensiones. Si juntamos el volumen en el espacio de posición y el de momento, concluimos que:

$$\Upsilon = \frac{(V(2mU)^{3/2})^N \sqrt{\pi}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

Por el principio de incertidumbre tenemos que:

$$\Delta x \Delta p \sim h$$

Lo cual consideramos como el volumen de un estado. Los estados disponibles son luego:

$$\phi = \frac{\Upsilon}{h^{3N}}$$

La entropía natural es igual al logaritmo de la densidad de estados, esta última es:

$$D(U) = \frac{\partial \phi}{\partial U} \partial U$$

Derivamos para obtener:

$$\frac{\partial D(U)}{\partial U} = \frac{3N}{2} \frac{D(U)}{U}$$

Con lo que la entropía resulta ser:

$$\sigma = \ln \left(\frac{\sqrt{\pi} V^N (2mU)^{3N/2-1}}{\frac{3N}{2}! h^{3N}} \right)$$

Expandimos el logaritmo y utilizamos la aproximación de Stirling para obtener:

$$\sigma = N \ln \frac{(2mU)^{3/2} V}{h^3} + \ln 3Nm - N \left(\frac{3}{2} - \ln \frac{3N^{3/2}}{2} \right) - \ln U$$

Los términos sin un factor N afuera pueden ser despreciados. Podemos seguir desarrollando hasta concluir que:

$$\sigma_{distinguishable} = \sigma_d = N \ln \left(\left(\frac{4emu}{3N} \right)^{3/2} \frac{V}{h^3} \right)$$

Donde $e = 2.718281828459$ es la base de los logaritmos naturales.

1. Entropía y una Primera Aproximación a los Gases Ideales

Ahora si los gases son indistinguibles, tenemos que dividir la densidad de estados por $N!$, lo cual da cuenta que la elección de partículas es independiente del orden. Con un procedimiento análogo al anterior (expandir el logaritmo y usar la aproximación de Stirling) llegamos a:

$$\sigma_{indistinguible} = \sigma_i = N \ln \left(\left(\frac{4emu}{3N} \right)^{3/2} \frac{Ve}{h^3(N-1)} \right)$$

Estos últimos resultados pueden ser reducidos introduciendo el hecho que $U = \frac{3N\tau}{2}$. Con lo que llegamos a:

$$\begin{aligned} \sigma_d &= N \ln \left((2em\tau)^{3/2} \frac{V}{h^3} \right) \\ \sigma_i &= N \ln \left((2em\tau)^{3/2} \frac{Ve}{h^3 N} \right) \end{aligned}$$

Ahora que ya hemos calculado las entropías, nos encontramos en condiciones de resolver el ejercicio.

A.-) Las densidades y los volúmenes son iguales. Aunque son dos cajas separadas. La entropía es entonces la suma de estas.

$$\begin{aligned} \sigma_i &= N_1 \ln \left((2em_1\tau)^{3/2} \frac{Ve}{h^3 N_1} \right) + N_2 \ln \left((2em_2\tau)^{3/2} \frac{Ve}{h^3 N_2} \right) \\ \sigma_d &= N_1 \ln \left((2em_1\tau)^{3/2} \frac{V}{h^3} \right) + N_2 \ln \left((2em_2\tau)^{3/2} \frac{V}{h^3} \right) \end{aligned}$$

B.-) Ahora es una sola caja con dos gases no interactuantes. Lo que es equivalente a la suma de los gases estando solos en la caja.

$$\begin{aligned} \sigma_i &= N_1 \ln \left((2em_1\tau)^{3/2} \frac{2Ve}{h^3 N_1} \right) + N_2 \ln \left((2em_2\tau)^{3/2} \frac{2Ve}{h^3 N_2} \right) \\ \sigma_d &= N_1 \ln \left((2em_1\tau)^{3/2} \frac{2V}{h^3} \right) + N_2 \ln \left((2em_2\tau)^{3/2} \frac{2V}{h^3} \right) \end{aligned}$$

C.-) Como son el mismo gas, es como si fuese uno solo con un número de partículas igual a la suma.

$$\begin{aligned} \sigma_i &= (N_1 + N_2) \ln \left((2em_1\tau)^{3/2} \frac{2Ve}{h^3(N_1 + N_2)} \right) \\ \sigma_d &= (N_1 + N_2) \ln \left((2em_1\tau)^{3/2} \frac{2V}{h^3} \right) \end{aligned}$$

Nos encontramos en condiciones de resolver la paradoja de Gibbs. En el caso indistinguible. A.-) y C.-) son equivalentes al hacer $m_1 = m_2 \rightarrow N_1 = N_2 = N$. En el caso distinguible no son equivalentes, aparece un factor $N \ln 2$. Como en la realidad esto no sucede, podemos concluir que la naturaleza no distingue entre partículas.

1.2 Ejercicio

Determinar la entropía, la ecuación de la energía y la ecuación de estado de un gas ideal de N partículas indistinguibles contenido en un volumen V .

1.2.1 Solución

Como vimos en el ejercicio anterior. La densidad de estado de un gas ideal con energía E contenido en un volumen V es de la forma:

$$D_N(E, V) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi m)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)}$$

Y como el sistema esta formado por partículas indistinguibles, la entropía pasa a ser:

$$\begin{aligned} S_N(E, V) &= k_B \ln \frac{1}{N!} D_N(E, V) \\ &= N \left[\frac{3k_B}{2} \ln \frac{E}{N} + k_B \ln \frac{V}{N} + S_0 \right] \end{aligned}$$

Donde S_0 es:

$$S_0 = \frac{3}{2} k_B \left[\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right]$$

Notemos que con respecto al ejercicio anterior hemos aproximado $N-1 \simeq N$ lo que no introduce error en el rango considerado. La entropía por partícula la podemos obtener dividiendo la entropía total por el número de partículas. La llamaremos $s(\epsilon, n)$, donde $\epsilon = E/N$ y $n = N/V$.

$$s(\epsilon, n) = \frac{3}{2} k_B \ln \epsilon - k_B \ln n + S_0$$

Esta expresión se conoce como la ecuación de Sakur-Tetrode. En los sistemas que nos encontramos considerando la temperatura esta definida como:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_N(E, V)}{\partial E}$$

con lo que:

$$\epsilon = \frac{3k_B T}{2}$$

La presión es la que nos entrega la ecuación de estado:

$$P = T \frac{\partial S_n(E, V)}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V}$$

1.3 Ejercicio

Considere un sistema ideal de N osciladores cuánticos unidimensionales distinguibles de frecuencia ω . Los estados estacionarios del sistema están caracterizados por los números cuánticos de cada uno de ellos.

- A.-) Encuentre los Niveles de Energía del sistema.
- B.-) Encuentre la Degeneración de ellos y la Densidad de Estados.
- C.-) Obtenga la Entropía por partícula.
- D.-) Obtenga la energía por partícula y el Calor Específico.
- E.-) Analice los resultados en los casos de Alta y Baja Temperatura.

1.3.1 Solución

A.-) La energía del sistema es la suma de las energías de cada uno de los osciladores. Esta es:

$$E_j = \hbar\omega\left(\frac{N}{2} + j\right); \quad j = \sum_{i=1}^N n_i$$

donde n_i son los números cuánticos de los osciladores originales.

B.-) La degeneración del sistema es la cantidad de combinaciones de números que suman justo j . Para obtenerla conviene considerar $N + j - 1$ casillas de las cuales $N - 1$ están ocupadas. Por ejemplo consideremos 14 de casillas de las cuales solo 5 están ocupadas.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
		♠			♠			♠		♠	♠		

La manera de sumar 9, que es el número de casillas desocupadas, son las maneras de elegir las 5 casillas ocupadas del total de 14. Esto nos lleva a concluir en general que dadas $N + j - 1$ casillas con $N - 1$ de ellas ocupadas. Las maneras de sumar j son las maneras de elegir las $N - 1$ casillas ocupadas dentro de las $N + j - 1$. Corriendo el riego de sobre-explicar, podemos decir que la cantidad de espacios vacíos entre las distintas casillas ocupadas representan los n_i . Si no se convence, sígalo pensando un rato.

En fin. Luego de esto podemos decir que la degeneración es:

$$g(j) = \frac{(N + j - 1)!}{(N - 1)!j!}$$

Podemos aproximar la densidad de estados por:

$$D_N(E, W) = \frac{\Gamma(N(x + 1/2))}{\Gamma(E/\hbar\omega - N/2 + 1)\Gamma(N)} \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$$

1. Entropía y una Primera Aproximación a los Gases Ideales

donde $x = E/\hbar\omega N = e/\hbar\omega$ y e es la energía promedio por partícula.

C.-) La entropía es el logaritmo de la densidad de estados. La cual resulta a partir del siguiente cálculo.

$$\frac{S}{k_B} = \ln(N(x + 1/2) - 1)! - \ln(N(x - 1/2)!) - \ln(N - 1)!$$

Usamos Stirling.

$$\begin{aligned} &= (N(x + \frac{1}{2}) - 1)(\ln(N(x + \frac{1}{2}) - 1) - 1) \dots \\ &\dots - (N(x - \frac{1}{2}))(\ln(N(x - \frac{1}{2})) - 1) - (N - 1)(\ln(N - 1) - 1) \end{aligned}$$

Dividimos por N para obtener la entropía por partícula y despreciamos los términos pequeños.

$$\frac{s}{k_B} = ((x + \frac{1}{2}) - 1/N)(\ln(N(x + \frac{1}{2}) - 1) - 1) - (x - \frac{1}{2})(\ln(N(x - \frac{1}{2})) - 1) - \ln(N - 1) - 1$$

despreciamos el -1 que está en el argumento del primer logaritmo y eliminamos términos semejantes. Unos pasos de algebra nos llevaran a concluir que:

$$s = k_B \left((x + \frac{1}{2}) \ln(x + \frac{1}{2}) - (x - \frac{1}{2}) \ln(x - \frac{1}{2}) \right)$$

D.-) La energía por partícula la calculamos usando la ecuación para la temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{ds}{de}$$

Si la usamos para nuestra expresión obtenida para la entropía tendremos:

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \left(\frac{2x + 1}{2x - 1} \right)$$

Podemos usar la identidad

$$\ln \left(\frac{a + b}{a - b} \right) = 2 \operatorname{arctanh}(b/a)$$

para concluir que la energía es:

$$e = \frac{\hbar\omega}{2} \operatorname{coth} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)$$

El calor específico es la cantidad de energía por unidad de temperatura que se puede almacenar en el sistema. Para nuestro caso es:

$$c = \frac{\partial e}{\partial T} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{cosech}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)$$

E.- Para analizar los casos de altas y bajas temperaturas podemos utilizar los gráficos de estas funciones y discutir los límites.

1. Entropía y una Primera Aproximación a los Gases Ideales

