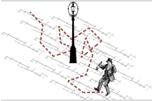
Termodinámica

Simon Casassus Astronomía, Universidad de Chile
http://www.das.uchile.cl/∼simon

Parte III

Física Estadística

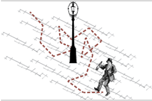


Plan

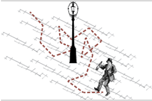
1. **Consideraciones generales en gases**
   - Presión
   - Temperatura
   - Grados de libertad
   - Camino libre medio

2. **Estadística de Boltzmann**
   - Distribución de Maxwell-Boltzmann

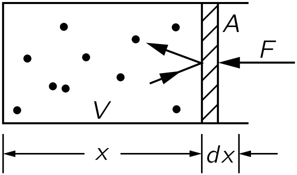
3. **Procesos de transporte**
   - Difusión y conductividad térmica
   - Movimiento browniano



Plan

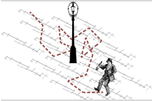


1.1- Presión
fuente: Feynman I, 39.



- Al chocar con el pistón, las partículas le entregan momentum y se requiere una fuerza $\vec{F}$ para mantener x fijo.
- Ponemos $F \equiv PA$, donde P es la presión del gas.
- Si todas las partículas viajan hacias $+\hat{x}$, el número de partículas que chocan con ΔA durante Δt es

$$\Delta N = n v_x \Delta t \Delta A, \quad \text{en que } n \equiv \frac{N}{Ax}. \tag{1}$$



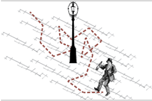
1.1- Presión

- En general, para que la energía del gas sea constante, es necesario que $|v_x^i| = |v_x^f|$ antes y después de una colisión. El momentum entregado al pistón durante Δt es entonces

$$\Delta p_T = 2mv_x^2 n \Delta t \Delta A, \tag{2}$$

  y $P = 2nmv_x^2$.
- En promedio, y tomando en cuenta que solo la mitad viaja hacia $+\hat{x}$,

$$P = m\langle v_x^2 \rangle n, \ \text{ o sea } PV = \frac{2}{3} N \langle \frac{1}{2} mv^2 \rangle. \tag{3}$$



1.1- Presión

- De consideraciones generales, tenemos entonces para un gas monoatómico,

$$PV = \frac{2}{3} N \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle. \qquad (4)$$

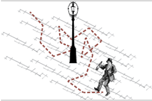
- Como la energía total del gas es

$$U = \sum_j \frac{1}{2} m v_j^2 = N \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle, \;\; \text{y} \;\; PV = \frac{2}{3} U. \qquad (5)$$

- Para moléculas poliatómicas,

$$PV = (\gamma - 1) U, \qquad (6)$$

y para un gas monoatómico, $(\gamma - 1) = 2/3$, o sea $\gamma = 5/3$.



1.1- Presión Ejemplo: Compresión adiabática

- Si no hay pérdidas por las paredes,

$$dU = dW = -dW_F, \tag{7}$$

en que

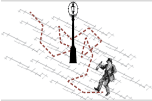
$$dW_F = \vec{F} \cdot d\vec{x} = F dx. \tag{8}$$

- Entonces,

$$dU = -PAdx = -PdV, \tag{9}$$

y con Ec. 6 se llegua a

$$PV^{\gamma} = \mathrm{Cte.} \tag{10}$$



1.1- Presión Ejemplo: compresión de un gas de fotónes

- De consideraciones generales, el momentum entregado al pistón por las partículas que chocan una area ΔA durante Δt se puede escribir

$$\Delta p_T = 2 n p_x v_x \Delta t \Delta A, \tag{11}$$

si todas viajan hacia $+\hat{x}$.

- En promedio, y tomando en cuenta que solo la mitad viaja hacias $+\hat{x}$,

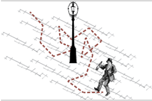
$$\langle p_x v_x \rangle = \frac{1}{3} \langle \vec{p} \cdot \vec{v} \rangle, \quad \text{y} \tag{12}$$

$$\Delta p_T = \frac{n}{3} \langle \vec{p} \cdot \vec{v} \rangle \Delta t \Delta A \; \Rightarrow \; PV = \frac{N}{3} \langle \vec{p} \cdot \vec{v} \rangle. \tag{13}$$

Para un fotón, $m = 0$, $v = c$, y $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$, entonces $E = pc$ y

$$PV = \frac{N}{3} \langle E \rangle = \frac{1}{3} U, \tag{14}$$

de manera que $\gamma = 4/3$ para fotones, y en una compresión adiabática $PV^{\frac{4}{3}} = \mathrm{Cte}$.

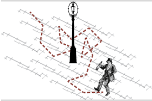


Plan

1. **Consideraciones generales en gases**
   - Presión
   - Temperatura
   - Grados de libertad
   - Camino libre medio

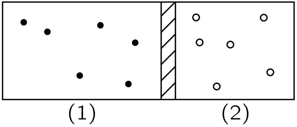
2. **Estadística de Boltzmann**
   - Distribución de Maxwell-Boltzmann

3. **Procesos de transporte**
   - Difusión y conductividad térmica
   - Movimiento browniano

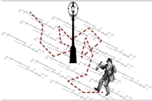


1.2- Temperatura

- Concepto de temperatura se usa para describir un estado de equilibrio térmico, que queremos formalizar.
- Consideremos dos gases mono-atómicos separados por un pistón. Por igualdad de presión, $n_1\langle\frac{1}{2}m_1 v_1^2\rangle = n_2\langle\frac{1}{2}m_2 v_2^2\rangle$. Pero las oscilaciones micro del pistón sugieren que debe haber otra condición...

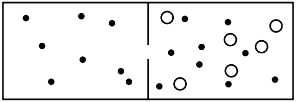


- Para descubrir esta otro condición consideramos un problema más simple, la mezcla de 1 y 2, donde las partículas pueden chocar entre ellas.
- Las leyes de conservación de energía y momentum muestran que en un choque elástico de 1 y 2, v_1 se conserva, pero las direcciones son aleatorias y no dependen de $\vec{v}_{\rm CM}$ $\Rightarrow$ $\langle\vec{\omega}\cdot\vec{v}_{\rm CM}\rangle = 0$ (el promedio se saca en un número grande de choques).



1.2- Temperatura

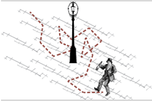
- La condición $\langle \vec{\omega} \cdot \vec{v}_{\mathrm{CM}} \rangle = 0$ da $\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \rangle = \langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \rangle$.
- Que pasa si los gases están separados? Podemos considerar una membrana semi-permeable,



  o bien imaginar un 3er cuerpo compuesto por dos masas ligadas a ambos lados del pistón por una barra rígida.
- La condición buscada para el equilibrio de los gases separados es la igualdad de las energías cinéticas promedios.
- $\Rightarrow$ definimos la "temperatura" como una unidad de energía cinética microscópica,

$$\frac{3}{2} kT = \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle, \tag{15}$$

  y por isotropía, $\frac{1}{2} kT = \langle \frac{1}{2} m v_x^2 \rangle$, con $k = 1{,}38\ 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$.



1.2- Temperatura

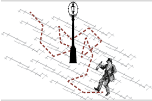
- Reformulamos entonces la ley de gas ideal,

$$PV = NkT, \;\; \text{o} \;\; PV = n\mathcal{R}T, \tag{16}$$

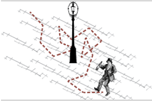
con n número de moles y $\mathcal{R} = 8{,}32$ SI.

- Equilibrio termodinámico $\Leftrightarrow$ entre dos sistemas 1 y 2:

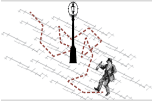
$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2. \tag{17}$$



Plan



1.3- Grados de libertad



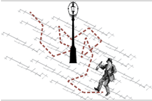
- Vimos que el valor promedio de energía cinética de un partícula puntual en 1 dirección es $\frac{1}{2}kT$. ¿Cómo extendemos este resultado al caso de moléculas poliatómicas?
- Consideramos un gas de moléculas diatómicas $A + B$, mezclado con un gas mono-atómico C. Extendemos los argumentos de valores medios anteriores para colisiones $A + C$ y $B + C$, para ver que $\frac{1}{2}m_A v_A^2 = \frac{1}{2}m_B v_B^2 = \frac{1}{2}m_C v_C^2 = \frac{3}{2}kT$.
- A su vez, para el centro de masa de $A + B$, se demuestra que $\langle \frac{1}{2}Mv_{\mathrm{CM}}^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$, entonces vemos que hay $\frac{1}{2}kT$ por cada grado de libertad de translación del CM, y $\frac{1}{2}kT$ por cada uno de los 2 grados de libertad de rotación, y $\frac{1}{2}kT$ en vibraciones.
- Gas diatómico, $U = 3NkT \quad \Rightarrow \quad \gamma = 4/3$.

Plan

1. **Consideraciones generales en gases**
   - Presión
   - Temperatura
   - Grados de libertad
   - Camino libre medio

2. **Estadística de Boltzmann**
   - Distribución de Maxwell-Boltzmann

3. **Procesos de transporte**
   - Difusión y conductividad térmica
   - Movimiento browniano



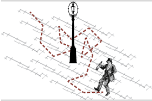
1.4- Camino libre medio

- La distancia típica que recorre una partícula de sección eficaz $\sigma = \pi a^2$ antes de chocar con otra es

$$l = \frac{1}{n\sigma}, \tag{18}$$

donde n es la densidad de número del gas.

- A.N.: en el aire en CNTP, $l \sim 0{,}1\ \mu$m.

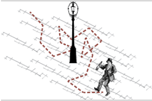


Plan

1. **Consideraciones generales en gases**
   - Presión
   - Temperatura
   - Grados de libertad
   - Camino libre medio

2. **Estadística de Boltzmann**
   - Distribución de Maxwell-Boltzmann

3. **Procesos de transporte**
   - Difusión y conductividad térmica
   - Movimiento browniano



2- Estadística de Boltzmann

- Como vimos en el Capítulo A, Sec. 2.2, si un sistema A está en contacto con un baño térmico (es decir un reservorio o estanque $A' \gg A$, con temperatura constante T), entonces la probabilidad de a A en un estado específico r con energía E_r e:

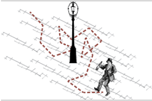
$$P_r \propto e^{-\beta E_r}. \tag{19}$$

En general,

$$\beta = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{kT}. \tag{20}$$

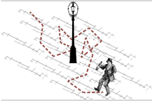
- Estadística de Boltzmann: la probabilidad de encontrar un sistema con temperatura T en un estado con energía total E es

$$P \propto \exp(-\frac{E}{kT}). \tag{21}$$



Plan

1. Consideraciones generales en gases
   - Presión
   - Temperatura
   - Grados de libertad
   - Camino libre medio
2. **Estadística de Boltzmann**
   - Distribución de Maxwell-Boltzmann
3. Procesos de transporte
   - Difusión y conductividad térmica
   - Movimiento browniano

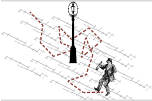


2.1- Distribución de Maxwell-Boltzmann

- Argumentos básicos permiten concluir que la distribución de velocidades de las N partículas en un gas ideal es

$$f(\vec{v}) = N \left(\frac{m}{2kT\pi} \right)^3 e^{-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}} . \tag{22}$$

- $f(\vec{v})d^3v$ es el # de partículas con $v_x \in [v_x, v_x + dv_x]$, $v_y \in [v_y, v_y + dv_z]$, $v_z \in [v_z, v_z + dv_z]$.
- Ejemplo (tarea): Cuántas partículas chocan elto de pared dA en dt?

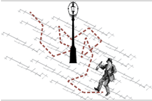


Plan

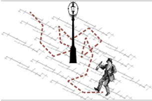
1. **Consideraciones generales en gases**
   - Presión
   - Temperatura
   - Grados de libertad
   - Camino libre medio

2. **Estadística de Boltzmann**
   - Distribución de Maxwell-Boltzmann

3. **Procesos de transporte**
   - Difusión y conductividad térmica
   - Movimiento browniano



Plan



3.1- Difusión y conductividad térmica
Fuente: Reif 8 + Feynman I, 43

- Un gradiente de densidad de particulas 'trazas' con densided $n(x)$ en un fondo homógeneo genera un flujo de particulas J_v:

$$J_x \approx -D\frac{\partial n}{\partial x}, \quad \text{hipótesis 'orden 1'}. \tag{23}$$

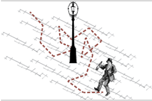
donde D es el coeficiente de difusión.

- Conservación de masa o número de partículas da la ecuación de difusión (ver cátedra):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D^2\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \tag{24}$$

- Usando física microscópica, llegamos a (ver cátedra):

$$D = \frac{l\langle v\rangle}{3}, \quad \text{con } \langle v\rangle \sim \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \tag{25}$$

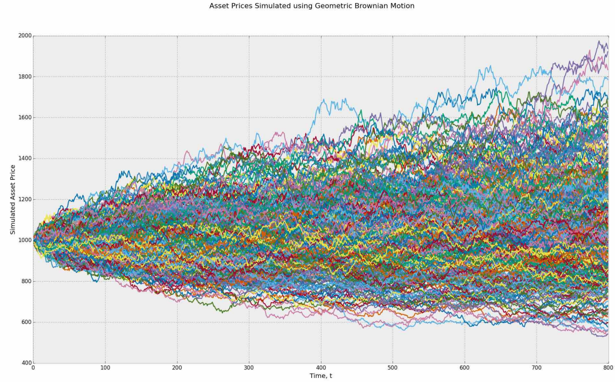


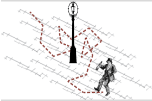
3.1- Difusión y conductividad térmica

- También se puede ver el proceso de difusión como una marcha aleatoria (tarea: P1, C1, FI2004). $\Rightarrow$ en el límite de muchos pasos, la densidad de probabilidad $P(x,t)$ de encontrar una partícula en la coordenada x es

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{26}$$

- El fenómeno de marcha aleatoria es universal, incluso en Wall Street:





3.1- Difusión y conductividad térmica

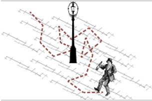
- De la misma manera que para difusión de partículas, para difusión de calor (energía cinética micro), ponemos:

$$R_x \approx -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \text{hipótesis 'orden 1'.} \tag{27}$$

- Usando física microscópica, se llega a (ver cátedra):

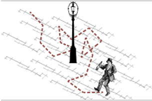
$$\kappa \sim \frac{1}{2} \frac{k}{\sigma} \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \tag{28}$$

donde σ es la sección de colisión.



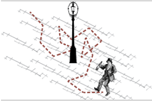
Plan

1. **Consideraciones generales en gases**
   - Presión
   - Temperatura
   - Grados de libertad
   - Camino libre medio
2. **Estadística de Boltzmann**
   - Distribución de Maxwell-Boltzmann
3. **Procesos de transporte**
   - Difusión y conductividad térmica
   - Movimiento browniano



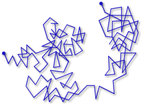
3.2- Movimiento browniano

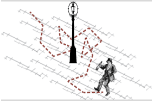
- Lucretius 60 a.c.. R. Experimento: Brown $\sim$1827, modelo quantitativo: Einstein 1905.
- Video: particulas de plástico en agua, luego partículas de hollín en aire.



3.2- Movimiento browniano

- Marcha aleatoria: luego de N pasos en un tiempo t, cada uno de largo l y intervalo de tiempo promedio τ, el desplazamiento total $\vec{R}$ tiene dispersión $\sigma = \langle R^2 \rangle = \alpha\sqrt{t}$. El factor α debe poder relacionarse con física microscópica.





3.2-Movimiento browniano

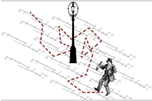
- En presencia de roce, la ec. de mov. 1D es

$$m\ddot{x} + \mu\dot{x} = F_{\mathrm{ext}}, \tag{29}$$

  para un campo de fuerza F_{ext} (ej. gravedad). Medimos μ si conocemos F_{ext}, observando la velocidad en estado estacionario: $\mu\dot{x} = F_{\mathrm{ext}}$.
- Los impulsos que dan origen al mov. Browniano son una fuerza microscópica aleatoria. Queremos estimar $\langle R^2\rangle(t) = 3\langle x^2\rangle(t)$ (caso isotrópico).
- Tomamos $\langle x \times$ Ec. $29\rangle$. Reconocemos $\mu x\dot{x} = \frac{1}{2}\mu\ddot{x}^2$, y

$$\langle m x\ddot{x}\rangle = m \underbrace{\left\langle \frac{d}{dt}(x\dot{x}) \right\rangle}_{\frac{d}{dt}\langle x v_x\rangle \;\sim 0 \text{ por hipótesis}} - \underbrace{m\langle(\dot{x})^2\rangle}_{kT},$$

  donde usamos la hipótesis de marcha aleatoria para aproximar $x \propto \sqrt{t} \;\rightarrow\; v_x \propto 1/\sqrt{t} \;\Rightarrow\; x v_x = \text{constante}$.



3.2-Movimiento browniano

- ademas, $\langle x F_x \rangle = 0$, y llegamos a que $\langle x \times \text{Ec. } 29 \rangle \ \Leftrightarrow$

$$\left\langle \frac{\mu}{2} \frac{dx^2}{dt} \right\rangle - kT = 0 \ \Rightarrow \ \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2kT}{\mu}.$$

- En 3D,

$$\sigma = \sqrt{\langle R^2 \rangle} = \sqrt{\frac{6kT}{\mu} t}.$$

- Medimos σ para despejar k, y con $PV = RT = \mathcal{N} kT$, estimamos $\mathcal{N}$, y luego tamaño atómico.