

Mec. Estadística 2022 Clase 5

Distribución de energía entre dos recipientes de gas ideal monatómico en equilibrio térmico.

DIBUJO – dos recipientes

Supongamos que los gases están separados por una pared que no deja pasar ningún átomo, pero si permite la transmisión de calor. El Hamiltoniano exacto del sistema es

$H = H_1 + H_2 + H_{interaccion}$. H_1 y H_2 son los Hamiltonianos de cada gas por si solo, sin la presencia del otro gas, y $H_{interaccion}$ es el término de interacción que da cuenta de las fuerzas de los átomos de un gas sobre los del otro, si son de suficiente alcance, o mas realisticallyamente, de las vibraciones que produce el martilleo de las partículas en la pared entre las gases y el efecto de estas vibraciones sobre las partículas. En modelo simplificamos este Hamiltoniano. Retenemos en H_1 solo la energía cinética:

$H_1 = \frac{1}{2m} \sum_s p_s^2$, y hacemos lo mismo para el gas 2. En un gas ideal la energía de interacción (energía potencial) entre las moléculas es muy pequeña en comparación con la científica ya que el gas es lo suficientemente diluido que en cualquier momento el numero de moléculas que están lo suficientemente cerca entre si para tener energía de interacción importante es muy pequeña. Esto justifica tomar en cuenta solo la energía cinética en calcular a la energía, pero la existencia de interacción es importante porque da una vía de intercambiar energía entre moléculas. Hacemos algo parecido con la interacción entre los gases: dejamos afuera $H_{interaccion}$ en nuestro modelo.

Así el Hamiltoniano queda como $H = H_1 + H_2 = \frac{1}{2m_1} \sum_{s \in gas1} p_s^2 + \frac{1}{2m_2} \sum_{r \in gas2} p_r^2$.

En cualquier momento el numero de moléculas justamente en medio de un choque con la pared es chico, así la energía de interacción es esencialmente la energía térmica de la pared, que suponemos es pequeña. (Si no es pequeña, tal vez porque la pared no es tan fina, tendríamos que hacer un modelo con tres partes, gas 1, gas 2, y la pared.)

Sin embargo la existencia de la interacción posibilita el flujo de energía entre los gases, y vamos a suponer que como resultado la energía total es la única cantidad conservada (separadora). El espacio de fases accesible es entonces una superficie de energía total constante $\Sigma = \{H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = E\}$.

La probabilidad que en este sistema de dos recipientes de gas la energía H_1 del primera se encuentra en un rango de valores $(E_1, E_1 + \Delta E_1)$ es igual a la fracción del volumen de Σ en que H_1 esta en este rango.

DIBUJO – espacio de fases accesible – esfera

Sean $\Sigma_i = \{H_i(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = E_i\}$ $i=1,2$ las superficies de energía constante en los espacios de fases de los dos gases, y $\Omega_i = Vol(\Sigma_i)$. Entonces, por definición, el volumen en el espacio de fases correspondiente de una capa con energía en el rango $(E_i, E_i + dE_i)$ es $\Omega_i dE_i$. El volumen de la región en el espacio de fases de los dos gases con las energías de los dos gases en estos rangos es $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)dE_1dE_2$.

Finalmente, el volumen de la región definido por $H_1 \in (E_1, E_1 + \Delta E_1)$ y energía total $H_1 + H_2 \in (E, E + \Delta E)$ es el integral $\int \Omega_1(E'_1) \Omega_2(E'_2) dE'_1 dE'_2$ sobre este dominio. $dE'_1 dE'_2 = dE'_1 dE'$ con $E' = E'_1 + E'_2$ porque el determinante Jacobiano de la transformación $(E'_1, E'_2) \rightarrow (E'_1, E')$ es 1.

Así el volumen es $\int_E^{E+\Delta E} \int_{E_1}^{E_1+\Delta E_1} \Omega_1(E'_1) \Omega_2(E'_2) dE'_1 dE'$. Dividiendo por ΔE y tomando el límite $\Delta E \rightarrow 0$ (o sea, diferenciando en ΔE) da el volumen en el espacio de fases accesible $\Sigma = \{H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = E\}$ de la región en que $H_1 \in (E_1, E_1 + \Delta E_1)$:

$$\int_{E_1}^{E_1+\Delta E_1} \Omega_1(E'_1) \Omega_2(E - E'_1) dE'_1$$

Así la densidad de probabilidad para la energía E_1 de gas 1 es proporcional a $\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$. Veremos que esta función está muy concentrada entorno a un cierto valor. Esto implica que la energía del gas 1 va tener este valor en equilibrio, con solo pequeñas fluctuaciones.

Para comprobar esto necesitamos a las funciones $\Omega_i(E_i)$.

Una sola caja de gas ideal monatómico

La caja ocupa la región $W_1 \subset \mathbb{R}^3$ del espacio. Si el gas tiene N_1 partículas entonces el espacio de fases accesible es el producto

$$\Sigma_1 = W_1^{N_1} \times S_{3N_1-1}$$

donde $W_1^{N_1}$ es el producto Cartesiano de N_1 copias de W_1 , y S_{3N_1-1} es la esfera $3N_1-1$ dimensional en el espacio $3N_1$ dimensional de momenta de radio $\sqrt{2mE_1}$. Esto es porque las posiciones satisfacen $\mathbf{q}_s \in W_1$ y los momenta satisfacen $E_1 = \frac{1}{2m} \sum_s p_s^2$.

¿Cual es el volumen de Σ_1 ?

El volumen es

$$\Omega_1 = \text{Vol}(\Sigma_1) = V^{N_1} \text{Vol}(S_{M-1})$$

siendo $V = \text{Vol}(W_1)$ el volumen del recipiente, y $M = 3N_1$ el número de grados de libertad.

Tenemos que calcular $\text{Vol}(S_{M-1})$. Esto es el "área" Cartesiano de S_{M-1} multiplicado por $1/\|\nabla H\|$.

El área Cartesiano de S_{M-1} es $C_{M-1} r^{M-1}$, con $r = \sqrt{2mE_1}$ y C_{M-1} el área Cartesiano de una esfera unitaria de $M-1$ dimensiones.

$$H = P^2/2m, \text{ con } \mathbf{P} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{N_1}), \text{ entonces } \|\nabla H\| = \frac{\|\mathbf{P}\|}{m} = \frac{r}{m}.$$

Consecuentemente $\text{Vol}(S_{M-1}) = C_{M-1} m r^{M-2}$.

Luego calcularemos C_{M-1} , pero para nuestros propósitos ahora no necesitamos saber su valor.

La distribución de probabilidad de E_1 en el equilibrio de los dos gases.

La densidad de probabilidad para E_1 es proporcional a $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)$. Entonces, dado que es normalizado, es

$$\Pi = \frac{1}{K} E_1^{3/2 N_1 - 1} (E - E_1)^{3/2 N_2 - 1}$$

$$\text{con } K = \int_0^E E_1^{3/2 N_1 - 1} (E - E_1)^{3/2 N_2 - 1} dE_1.$$

Para simplificar esta expresión en el límite que $N = N_1 + N_2$ es muy grande definimos $a_i = E_i/E$ y $v_i = N_i/N$. Con estas definiciones

$$\Pi = \frac{1}{K'} \frac{1}{a_1 a_2} [a_1^{v_1} a_2^{v_2}]^{3/2 N} = \frac{1}{K'} \frac{1}{a(1-a)} [a^v (1-a)^{1-v}]^{3/2 N},$$

siendo $a = a_1$ y $v = v_1$, y por lo tanto $a_2 = 1 - a$ y $v_2 = 1 - v$. $K' = K/E^{3/2 N - 2}$ es el nuevo factor de normalización.

El logaritmo del factor en corchetes es

$$v \ln a + (1 - v) \ln(1 - a)$$

y la derivada de este logaritmo en a es

$$\frac{v}{a} - \frac{1 - v}{1 - a}.$$

La segunda derivada es $-\frac{v}{a^2} - \frac{1 - v}{(1 - a)^2}$. Esto es negativa para todo a posible, entonces el logaritmo original es una función cóncava, con un único máximo en $a = v$. La serie de Taylor del logaritmo de $a^v (1 - a)^{1 - v}$ hasta segundo orden entorno al máximo es entonces

$$v \ln v + (1 - v) \ln(1 - v) - \frac{1}{2} \frac{1}{v(1 - v)} (a - v)^2$$

El término cúbico en la serie es $\frac{1}{3}\left(\frac{1}{v^2}-\frac{1}{(1-v)^2}\right)(a-v)^3$, lo cual es $\frac{2}{3}\frac{1-2v}{v(1-v)}(a-v)$ veces el término cuadrático. Como indica este término, la expresión cuadrática aproxima bien al logaritmo mientras $|a-v|\ll v(1-v)=v_1 v_2$.

Así en este régimen

$$\Pi \simeq \frac{1}{K'} [v^v(1-v)^{1-v}]^{3N/2} \frac{1}{a(1-a)} e^{-\frac{3}{4}\frac{N}{v(1-v)}(a-v)^2}.$$

La desviación estándar del factor Gaussiano es $\sigma = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{v(1-v)}{N}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{v_1 v_2}{N}}$. La anchura del Gaussiano es entonces muy pequeña cuando N es grande.

Además, mientras gas 1 y gas 2 ambas tienen muchas partículas,

$$\frac{\sigma}{v_1} = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{v_2}{v_1 N}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{v_2}{N_1}} \ll 1 \quad \text{y} \quad \frac{\sigma}{v_2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{v_1}{N_2}} \ll 1.$$

La extrema concentración del Gaussiano entorno de $a=v$ habilita la sustitución del factor $\frac{1}{a(1-a)}$ por el constante $\frac{1}{v(1-v)}$ en la fórmula para Π . Con esta sustitución Π queda un Gaussiano por un constante, que se puede evaluar usando la condición de normalización $1 = \int_0^E \Pi(E_1) dE_1 = E \int_0^1 \Pi da$.

La integración se puede extender a la línea real entera casi sin cambiar el resultado, porque el máximo del Gaussiano en $a=v$ es alejado por muchos σ de los bordes $a=0$ y $a=1$ del intervalo de integración original ($\sigma \ll v_1=v$ y $\sigma \ll v_2=1-v$). Entonces

$$\Pi \simeq \frac{1}{E} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3N}{2v(1-v)}} e^{-\frac{3}{4}\frac{N}{v(1-v)}(a-v)^2}$$

Si N_1 y N_2 son números muy grandes, como es usual para el número de moléculas en un recipiente de gas, entonces la aproximación cuadrática para el exponente en Π es válida para $|a-v|$ mucho mayor que σ . La cota $\frac{|a-v|}{v_1 v_2} < 10^{-3}$ alcanza para asegurar que la serie de Taylor cuadrática para el

exponente es una excelente aproximación y solo requiere que $\frac{|a-v|}{\sigma}$ sea menor que el número muy grande $10^{-3} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{N v_1 v_2} > 10^{-3} \sqrt{\frac{3}{4}} \sqrt{\min(N_1, N_2)}$.

Para valores de a más allá de estas amplias cotas la aproximación Gaussiana al factor exponencial sigue siendo válido en el sentido de que indica correctamente que Π es absurdamente pequeño para tales a .

Ahora que hemos simplificado Π ¿Que nos dice?

1. La fracción del volumen del espacio de fases accesible correspondiente al macroestado en que $E_1 - \Delta E_1 < H_1 < E_1 + \Delta E_1$ es muy pequeño salvo si $a = E_1/E$ es muy cerca a $\nu = N_1/N$. Mas precisamente, es muy pequeño salvo si el intervalo de energías $(a - \Delta a, a + \Delta a)$, con $\Delta a = \Delta E_1/E$ solapa un entorno pequeño de ν , $(\nu - 5\sigma, \nu + 5\sigma)$ digamos.
2. El macroestado en que $\frac{H_1}{E} \in (a - \Delta a, a + \Delta a)$ ocupa casi todo el espacio de fase accesible, si no elegimos Δa demasiado chico, es decir si no “hilamos demasiado fino” en definir el macroestado. $\Delta a > 5\sigma$ sería suficiente para garantizar la conclusión. Pero nota que $\sigma = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{v_1 v_2}{N}}$ decrece como $1/\sqrt{N}$ con N así para cualquier Δa dado, la conclusión vale para N suficientemente grande.

Nota que este macroestado que ocupa casi todo el espacio de fase accesible corresponde a $\frac{H_1}{E} \simeq \nu = N_1/N$ que implica $\frac{H_1}{N_1} \simeq \frac{E}{N}$. En otras palabras la energía por partícula es igual como la energía por partícula en el sistema completo, y entonces como en gas 2. Esto es un ejemplo del fenómeno de equipartición de energía, la distribución uniforme de la energía entre los grados de libertad, que se da en muchas sistemas en equilibrio. Volveremos a esta importante predicción de mecánica estadística desde el punto de vista del ensemble canónico mas adelante.

Combinado con el teorema de Birkhoff este resultado muestra que el gas 1 pasa casi todo el tiempo con energía $H_1 = N_1 \frac{E}{N}$ a menos de fluctuaciones en E_1 de tamaño relativo típico $\Delta E_1/E_1 = \sigma E/E_1 = \sigma/\nu_1 = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{v_2}{v_1 N}} = \sqrt{\frac{2v_2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N_1}}$. (Si $N_2 \gg N_1$ esto reduce a $\Delta E_1/E_1 = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N_1}}$.) Estos son las fluctuaciones típicas en equilibrio.

¿Cuan pequeña es la fracción del tiempo en que se producen fluctuaciones mas grandes que estos típicos? Supongamos que el recipiente de gas 1 es de tamaño $1 \text{ mm}^3 = 10^{-6} \text{ l}$ mientras el de gas 2 es de 1 l y que ambas gases están a temperatura y presión ambiente. Queremos saber por cual fracción F del tiempo la energía de gas 1 se aparta por mas que una parte en 10 000 de su valor medio, ya que esto es la fluctuación mas pequeña que se puede medir mas o menos fácilmente.

A partir de los datos sabemos que el numero total de partículas es $N_1 = 10^{-6} \text{ l} / 22,4 \text{ l} \times 1 \text{ mol} = 2,7 \times 10^{16}$ y que $N_2 = 10^6 N_1 \gg N_1$.

$$F \simeq \int_{-\infty}^{.9999/10000 v} \Pi E da + \int_{10001/10000 v}^{\infty} \Pi E da = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma} \int_{10001/10000 v}^{\infty} e^{-\frac{1}{2\sigma^2}(a-v)^2} da$$

$$= 2 \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{10^{-4} v/\sigma}^{\infty} e^{-\frac{1}{2}z^2} dz$$

con $z=(a-v)/\sigma$.

DIBUJO

El limite inferior de integración es $10^{-4} v/\sigma = 10^{-4} \sqrt{\frac{3}{2}} \sqrt{N_1} = 2,0 \times 10^4$, mucho mayor que 1. Entonces el Gaussiano esta siendo integrado solo muy lejos del centro. Para $b \geq 0$

$$\int_b^{\infty} e^{-\frac{1}{2}z^2} dz = e^{-\frac{1}{2}b^2} \int_0^{\infty} e^{-bw} e^{-\frac{1}{2}w^2} dw \leq e^{-\frac{1}{2}b^2} \int_0^{\infty} e^{-bw} dw = \frac{1}{b} e^{-\frac{1}{2}b^2}$$

(Nota: Para $b \gg 1$ esto es casi una igualdad.)

DIBUJO

$$\text{Así } F \leq 2 \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{2,0 \times 10^4} e^{-2,0 \times 10^8} = 10^{-8,7 \times 10^7} .$$

La fracción del tiempo en que la energía se aparta por 1 en 10000 o mas del valor de equilibrio en el volumen de 1 mm^3 es realmente inimaginablemente pequeña!