

Tratamiento cuántico de gas ideal monatómico de baja densidad

Pasamos al segundo ejemplo del ensemble microcanónico cuántico, el gas ideal monatómico. Vamos a calcular la densidad de estados - y la entropía - solo en el límite de baja densidad, que resulta ser el régimen en que vale la teoría clásica. Entonces en esta clase solo recuperamos la teoría clásica de la cuántica. Pero así completamos a la teoría clásica, y aprendemos algo sobre su relación con la cuántica y de su rango de aplicabilidad.

Más adelante en el curso estudiaremos gases ideales (es decir, con poca interacción) en el régimen de alta densidad en que surgen efectos no predichos por la teoría clásica, como condensación de Bose-Einstein.

Empezamos con una sola partícula cuántica en una caja de una dimensión que extiende de $x=0$ a $x=L$.

(Este modelo es realizado, por ejemplo, por un electrón deslocalizado en una molécula lineal como β -caroteno, aunque en β -caroteno hay más que un electrón en esta condición haciendo relevante el principio de exclusión de Pauli.)

Los estados estacionarios tienen funciones de onda

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\pi n \frac{x}{L}\right) \quad \text{para } n=1, 2, 3, \dots$$

DIBUJO función de onda

Según la regla de de Broglie, incorporado en la ecuación de Schrödinger, el módulo del momento lineal de ψ_n es

$$|p_n| = \frac{h}{\lambda_n} = h \frac{n}{2L} = \hbar \pi \frac{n}{L} \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$$

y la energía es entonces

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 n^2.$$

DIBUJO espectro

Si la partícula está en un cubo de lado L entonces los estados estacionarios son

$$\psi_n(x, y, z) = \psi_{n_x}(x) \psi_{n_y}(y) \psi_{n_z}(z)$$

con energía

$$E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 [n_x^2 + n_y^2 + n_z^2] .$$

Para todo un gas de partículas distintas que no interactúan entre si en una caja de lado L , con $M = \frac{\dim \Gamma}{2}$ grados de libertad en total,

$E_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 \sum_{s=1}^M n_s^2$ con \mathbf{n} siendo ahora un M -vector y los n_s siendo números naturales.

El numero de estados con energía menor que E es entonces

$$\mathcal{S}(E) = \sum_{\{n|E_n < E\}} 1 \simeq \int_{n_s > 0, \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 \mathbf{n}^2 < E} d^M n = \int_{p_s > 0, \frac{p^2}{2m} < E} \left(\frac{2L}{h} \right)^M d^M p = \left(\frac{L}{h} \right)^M \int_{\frac{p^2}{2m} < E} d^M p$$

cuando \mathcal{S} es muy grande.

Esto es el volumen de espacio de fases Γ con energía menor que E dividido por h^M . Nota que L^M es el volumen del espacio de configuraciones, el producto cartesiano de M copias del intervalo $[0, L]$.

Diferenciando en E da la densidad de estados, $\mathcal{D}(E) \simeq \left(\frac{L}{h} \right)^M \frac{d}{dE} \int_{\frac{p^2}{2m} < E} d^M p = \frac{\Omega(E)}{h^M}$

Dicho de otra manera, el numero de estados accesible en un rango de energías angosta $(E - \Delta E, E)$ es

$$\mathcal{N}(E) \simeq \left(\frac{L}{h} \right)^M \int_{E - \Delta E < \frac{p^2}{2m} < E} d^M p \simeq \frac{\Omega(E)}{h^M} \Delta E .$$

Esto es un resultado valido mas generalmente

El numero de estados estacionarios con energía debajo E esta dado por la formula

$$\mathcal{S}(E) \sim \frac{\text{Vol}(\text{espacio de fases con } H < E)}{h^{\dim \text{espacio de fases}/2}}$$

asintóticamente cuando el numero de estados $\mathcal{S} \rightarrow \infty$.

Es como si cada estado ocuparía una región de volumen $h^{\dim \Gamma / 2}$ del espacio de fases Γ . Este volumen corresponde mas o menos a la mínima necesaria borrosidad en las coordenadas canónicas de un estado cuántico determinada por el principio de incertidumbre de Heisenberg: $\sigma_q \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} = \frac{h}{4\pi}$ para cada coordenada q y su momento conjugado p .

Acabamos de ver que esto vale para el Hamiltoniano de unas partículas sin interacción en una caja cúbica. Vieron en el practico que vale para un oscilador armónico.

El resultado generaliza a partículas sin interacción en recipientes de casi cualquier forma. Se llama la “ley de Weyl” (Weyl 1911). También vale para partículas en un potencial.

Pero para que valga hay que poner ciertas condiciones sobre la forma del recipiente, o del potencial. No vamos entrar en los detalles. Solo menciona que la formula para el numero de estados falla en ciertas situaciones.

1. Si el numero de estados no es muy grande entonces la formula no vale necesariamente.
2. Si la forma de la región en Γ con energía debajo E es muy complicada entonces puede fallar la formula.

Si la formula vale entonces mecánica estadística clásica es aproximadamente equivalente a la mecánica estadística cuántica cuando la energía E es suficientemente alta que el numero de estados estacionarios debajo de E es grande. Entonces en estos casos el sistema esta en régimen clásico cuando la energía es lo suficientemente grande.

Un sistema importante en que falla es el campo electromagnético. Este tiene infinitos grados de libertad asi no es inmediatamente obvio como aplicar la formula. Pero el campo se puede descomponer en una colección de modos, cada uno de los cuales es un oscilador armónico unidimensional, y tiene espacio de fases de dos dimensiones. La mecánica estadística clásica falla por motivo 1. Falla porque para cualquier E hay infinidad de modos (todos con frecuencias ω tan altas que $\hbar\omega > E$) para los cuales E es una energía baja, y no hay estados del modo debajo de E .

Esto lleva a una gran discrepancia entre la radiación de cuerpo negro predicho por teoría clásica y lo observado, y condujo al descubrimiento de la física cuántica.

Podemos ver el motivo porque falla le teoría clásica ya con el ensemble microcanónico. Pero se puede entender mejor con el ensemble canonico. Vamos a volver al tema de radiación de cuerpo negro luego de desarrollar el ensemble canónico.

Volvemos al gas ideal:

Partículas distinguibles e indistinguibles

Surge una importante sutileza. Partículas en la Naturaleza parecen surgir como excitaciones de campos cuánticos. Un ejemplo es el fotón: cada modo de oscilación del campo EM es un oscilador armónico, que puede estar en su estado fundamental, primer nivel excitado, segundo nivel excitado. Se dice que el modo esta ocupado por 0, 1, 2, ... fotones. Es el modo del campo EM que juega el rol de función de onda de la partícula.

Ej. En un posible estado del campo EM dos modos, con frecuencias ω_a y ω_b , son excitados, ambos a su primer nivel, y todos otros modos están en su estado fundamental. Hay entonces dos fotones, de energías $E_a = \hbar\omega_a$ y $E_b = \hbar\omega_b$. El estado no indica cuál fotón tiene cuál energía.

Una situación análoga surge con cuentas bancarias. Un estado de cuentas posible es \$25 en cuenta A, \$314 en cuenta B, y \$59 en cuenta C, pero el estado no indica cuál peso esta en cuál cuenta.

Partículas materiales surgen como excitaciones de campos de la misma manera. Pero en nuestra descripción de partículas por funciones de onda damos la amplitud cuántica $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ cuyo modulo cuadrado es la densidad de probabilidad de encontrar partícula 1 en \mathbf{r}_1 y partícula 2 en \mathbf{r}_2 . El estado en este formalismo sí dice donde va cuál partícula.

Se puede describir un estado de excitaciones de un campo en términos de partículas etiquetados con nombres (o números), pero entonces hay que tomar como equivalente el estado con los nombres de las partículas permutados.

Por ejemplo, hay que tomar como equivalente el estado en el cual fotón 1 esta en el modo con energía E_a y fotón 2 en el modo con energía E_b , y el estado en el cual los modos de los fotones están intercambiadas. Esto es lo que significa cuando se dice que las partículas son indistinguibles. En un conteo de estados hay que contar a los estados equivalentes como uno solo.

En un mundo de partículas indistinguibles todavía pueden surgir partículas distinguibles. Si partículas indistinguibles tienen distintos estados internos – si son p. ej. átomos de hidrógeno – estos estados internos pueden identificar a las partículas. Los números pintadas en bolas de billares también se pueden pensar como aspectos de los estados internos de las bolas de billar. (El estado interno es cualquier aspecto del estado mas allá del estado de su centro de masa.)

Pero en el gas monatómico que estamos considerando vamos a suponer que los átomos están todos en su estado interno fundamental, y por lo tanto indistinguibles.

¿Como podemos corregir el conteo de estados para tomar en cuenta a la indistinguibilidad?

Tratemos un gas en 3 dimensiones, entonces en nuestro formalismo el estado del gas esta definido por los 3-vectores $\mathbf{n}=[n_x, n_y, n_z]$, que fijan la función de onda, de cada partícula. Vamos a suponer que la energía es lo suficientemente grande que cada partícula tiene un numero muy grande de funciones de onda que son accesibles, y por lo tanto que entre los estados accesibles solo una fracción muy pequeña tienen mas que una partícula con la misma función de onda, es decir, el mismo \mathbf{n} .

Los posibles funciones de onda de una sola partícula a menudo se llaman “orbitales”. Lo que estamos diciendo es que supongamos que la energía total es lo suficientemente grande tal que ningunas partículas comparten el mismo orbital, o al menos que haya muy pocos grupos así.

Si ningunas de las partículas comparten el mismo orbital entonces cualquier permutación de los N partículas produce una distinta función de onda del gas, es decir un distinto M vector $[n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}, n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}, \dots]$. Entonces $N!$ de estos vectores son equivalentes, y hay que dividir el numero de estados que hemos calculado por $N!$ para obtener el verdadero numero de estados accesibles.

Así el número de estados accesibles es

$$\mathcal{N}(E) \simeq \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{h} \right)^M \int_{E-\Delta E < \frac{p^2}{2m} < E} d^M p \simeq \frac{1}{N!} \frac{\Omega(E)}{h^M} \Delta E = \frac{\Omega_{ind}(E)}{h^M} \Delta E$$

con $\Omega_{ind} = \frac{1}{N!} \Omega$ siendo el volumen de espacio de fases accesible con los puntos identificados en que los estados clásicos, (\mathbf{q}, \mathbf{p}) , de las partículas están permutadas. Otra manera de entender Ω_{ind} es como el volumen de la parte del espacio de fases accesible en que uno de los coordenadas de las partículas, la coordenada x de sus centros de masa digamos, son ordenadas: $x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_N$.

Más adelante veremos que hay que incluir el factor $\frac{1}{N!}$ también en la entropía de un gas de partículas distinguibles, no porque el conteo de estados accesible lo requiere, pero porque en este caso hay que definir a la entropía como $\ln\left(\frac{\text{numero de estados accesibles}}{N!}\right)$ para que la entropía sea maximizada en el equilibrio entre dos sistemas que puede intercambiar partículas. Entonces, en el régimen de alta energía, gases de partículas indistinguibles y de partículas distinguibles tienen la misma entropía y se comportan igual.

Cuando la energía total no es tan alta y muchas partículas quedarían en el mismo orbital entonces ya no es correcto dividir por $N!$ para obtener el número de estados accesibles. Esto juega un rol decisivo en la condensación de Bose-Einstein.

Efecto de una pequeña interacción

Como siempre una pequeña interacción entre las partículas casi seguramente levanta las degeneraciones de los niveles de energía. Pero ya que no cambia mucho a las energías de los estados, no va a afectar el número de estados accesibles $\mathcal{N}(E)$.

Ley de Sackur-Tetrode

Consideramos entonces un gas de N partículas indistinguibles en un cubo de lado L en 3 dimensiones. El número de grados de libertad es $M=3N$.

$$\mathcal{N}(E) = \frac{\Omega_{ind}(E)}{h^M} = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{h} \right)^M \frac{d}{dE} \int_{\frac{p^2}{2m} < E} d^M p = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{h} \right)^M \frac{dp}{dE} \frac{d}{dp} \int_0^p C_{M-1} p'^{M-1} dp' = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{h} \right)^M \frac{m}{p} C_{M-1} p^{M-1}$$

con $p = \sqrt{2mE}$ y C_{M-1} el área de una esfera $M-1$ dimensional unitaria.

DIBUJO integral en coordenadas esféricas

Queda el cálculo de C_{M-1} . Esto hacemos evaluando al integral del Gaussiano e^{-x^2} sobre el espacio M dimensional \mathbb{R}^M de dos maneras. El cálculo es levemente distinto dependiendo de si M es par o impar. Hacemos el caso par.

Cálculo 1: $\int_{\mathbb{R}^M} e^{-X^2} d^M X = \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right]^M = \sqrt{\pi}^M$.

Cálculo 2: (Coordenadas esféricas)

$$\int_{\mathbb{R}^M} e^{-X^2} d^M X = \int_0^{\infty} e^{-r^2} C_{M-1} r^{M-1} dr ,$$

y $\int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{M-1} dr = \int_0^{\infty} e^{-u} u^{(M-2)/2} \frac{1}{2} du$ con $u=r^2$.

Entonces

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{M-1} dr = \frac{1}{2} \left[-\frac{d}{da} \right]^{M/2-1} \int_0^{\infty} e^{-au} du \Big|_{a=1} = \frac{1}{2} \left[-\frac{d}{da} \right]^{M/2-1} \frac{1}{a} \Big|_{a=1} = \frac{1}{2} [M/2-1]!$$

Juntando los dos cálculos da $\sqrt{\pi}^M = \frac{1}{2} [M/2-1]! C_{M-1}$ y por lo tanto

$$C_{M-1} = 2 \frac{\sqrt{\pi}^M}{[M/2-1]!} = M \frac{\pi^{M/2}}{M/2!} .$$

Se puede obtener una expresión válida asintóticamente por grandes M que es mas conveniente para nuestros propósitos reemplazando factoriales por sus aproximaciones de Stirling, $n! \sim \sqrt{2\pi n} e^{-n} n^n$. Esto da

$$C_{M-1} \simeq \frac{M \pi^{M/2}}{(M/2)^{M/2} e^{-M/2} \sqrt{\pi M}} = \left(\frac{2\pi e}{M} \right)^{M/2} \sqrt{\frac{M}{\pi}} .$$

Si M es impar C_{M-1} se puede evaluar por otro truco, y da la misma expresión asintótica.

Con la expresión para C_{M-1} , la aproximación de Stirling para $\frac{1}{N!}$, y $V=L^3$

$$\begin{aligned} \mathcal{N} \simeq \mathcal{D} \Delta E &\simeq \frac{1}{N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}} \frac{\Delta E}{h^M} V^N \left(\frac{2\pi e}{M} \right)^{M/2} \sqrt{\frac{M}{\pi}} m (2mE)^{M/2-1} \\ &= \frac{\Delta E}{E} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3}{2}} \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi 2mE}{3Nh^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \right]^N \end{aligned}$$

Sea

- $v = V/N$, el volumen por partícula.
- $v_Q = \left[\frac{h^2}{2\pi \left(\frac{2mE}{3N} \right)} \right]^{3/2}$, el “volumen cuántico”.

Para entender el nombre nota que E/N es la energía por partícula, y $p_T = \sqrt{2mE/N}$ es el momento lineal correspondiente. p_T es el momento lineal rms (raíz medio cuadrado) de una partícula en el gas. El suscrito T representa “térmico”. El volumen cuántico es $v_Q = \left(\frac{\lambda_T}{\sqrt{2\pi/3}}\right)^3$, con λ_T la “longitud de onda de de Broglie térmica” $\lambda_T = \frac{h}{p_T}$. Así v_Q es casi 1/3 por el volumen de un cubo de lado λ_T .

Con estas definiciones $\mathcal{N} \simeq e^{5/2N} (v/v_Q)^N \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\Delta E}{E}$

La entropía adimensionada por partícula es

$$\begin{aligned} \frac{\sigma}{N} &= \frac{\ln \mathcal{N}}{N} = \ln(v/v_Q) + 5/2 - \frac{1}{N} \ln N - \frac{1}{N} \ln\left(\frac{E}{N} \frac{1}{\Delta E}\right) - \frac{1}{N} \ln\left(2\pi \sqrt{\frac{2}{3}}\right) \\ &\rightarrow \ln(v/v_Q) + 5/2 \quad \text{cuando } N \rightarrow \infty. \\ &= \ln(V/N) + 3/2 \ln(E/N) + 3/2 \ln\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right) + 5/2 \end{aligned}$$

Esta es la ley de Sackur-Tetrode, descubierta independientemente por el químico alemán Otto Sackur y el estudiante neerlandés de 17 años Hugo Tetrode en 1912. Fue un hito de la vieja teoría cuántica – tal vez el primer éxito de la hipótesis de cuantización de Planck fuera del contexto de osciladores armónicos.

Comparación con datos empíricos

Digo que fue un éxito porque Sackur y Tetrode no solo propusieron una fórmula para la entropía de un gas ideal monoatómico pero también la verificaron con datos empíricos (sobre mercurio) disponibles entonces.

Nota que la fórmula de Sackur-Tetrode para la entropía de un gas ideal monoatómico concuerda con la expresión que obtuvimos a partir de termodinámica y tres hechos empíricos, pero con el valor $3/2 \ln\left(\frac{4\pi m}{3h^2}\right) + 5/2$ para el constante b .

¿Como se puede comprobar este valor?

Nernst había observado que procesos isotérmicos cuasi-estáticos a baja temperatura preservan no solo la temperatura pero también la entropía - casi. El conjeturó que en temperatura cero la entropía sería estrictamente constante. (Bueno, el conjeturó algo parecido y Planck conjeturó que la entropía sería constante.) Esto es la llamada Tercera Ley de Termodinámica.

Agregar un constante a la entropía no afecta ninguna predicción física, así se puede poner en cero a la entropía en temperatura cero. Esto vamos hacer. Esto es una elección sencilla. Esta motivado además por las siguientes consideraciones

1. Se quiere que la entropía sea extensiva entonces solo puede ser constante con respecto a procesos que cambian a todas las magnitudes extensivas (energía, volumen, número de partículas) si es cero.

2. La entropía estadística $\sigma = \ln \mathcal{N}$ suele ser cero en temperatura cero.

Ya lo vimos en el caso del paraimán.

En el caso general el argumento descansa sobre algunas hipótesis que se realizan para muchos sistemas pero no todos. La primera es que $\sigma(E)=0$ cuando E es igual a la energía mínima E_0 , la del nivel fundamental. La segunda es que la energía converge a E_0 cuando la temperatura tiende a 0 desde arriba.

Miramos la segunda hipótesis primero. Si se supone que σ es cóncavo entonces $\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}$ cae monótonamente con creciente E , por lo cual $1/\tau$ está en su máximo en $E=E_0$. Así si τ se acerca a 0 desde $\tau > 0$, entonces $E \rightarrow E_0$.

(Por si solo esto no garantiza que $\tau(E_0)$ es 0, porque la pendiente

$$\frac{1}{\tau(E_0)} = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial E} \right|_{E=E_0}$$

podría no ser ∞ . Si es así $E=E_0$ en equilibrio térmico

con cuerpos a temperaturas menores que $\tau(E_0)$. El equilibrio todavía maximiza la entropía del conjunto cuerpo + sistema, pero esta entropía no tiene pendiente cero en el máximo, ya que se encuentra en el borde del rango de posibles valores de la energía E del sistema.)

Acerca de la primera hipótesis, está claro que si E es menor que la energía del primer nivel excitado entonces el número de estados en el intervalo de energía $(E - \Delta E, E)$ es $g(E_0)$, la degeneración del nivel fundamental. A menudo $g(E_0)=1$ y entonces $\ln g(E_0)=0$. Aun si $g(E_0) > 1$, $\ln g(E_0)$ suele ser totalmente despreciable en comparación a $\sigma(E) = \ln \mathcal{N}(E)$ para energías mayores. Hay, sin embargo, algunas sistemas, como vidrios, en los cuales no se observa una tendencia de σ de caer a cero cuando la temperatura cae a cero para temperaturas que se pueden producir.

Lo que Sackur y Tetrode verificaron es que la diferencia de entropía entre un mol de átomos de mercurio en estado sólido en temperatura cero y los mismos átomos en una temperatura alta en que forma un gas ideal monoatómico está dado por su fórmula para la entropía de un gas ideal monoatómico.

Imaginaron calentar el mol de mercurio a presión constante desde temperatura cero hasta la temperatura alta T en que forma un gas ideal monoatómico, y calcularon, usando datos empíricos tabulados, el aumento de entropía en este proceso.

La capacidad calorífica a presión constante se define como $C_p = T \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_p$ así

$$dS = C_p \frac{dT}{T},$$

salvo en una transición de fase con calor latente $L = T \Delta S$. El cambio

de entropía es entonces

$$S(T) - S(0) = \int_0^{T_{fund}} C_P \frac{dT'}{T'} + \frac{L_{fund}}{T_{fund}} + \int_{T_{fund}}^{T_{ebull}} C_P \frac{dT'}{T'} + \frac{L_{ebull}}{T_{ebull}} + \int_{T_{ebull}}^T C_P \frac{dT'}{T'}$$

Realizando el cálculo confirmaron la expresión teórica para la entropía de gas ideal monatómico. (Véase Kittel p. 167)