

Mec. Estadística 2022 Clase 15

Aplicaciones de equipartición (Reif Cap. 7)

1. **Movimiento Browniano:** Lucretius 60 A.D., Jan Ingenhuz 1785, Robert Brown 1822.

Cuando muy pequeñas partículas (polen o polvo de carbón) suspendidos en agua se observan bajo un microscopio se nota que tienen un movimiento incesante.

¿Que dice equipartición? La contribución del componente x de la velocidad a la energía cinética de traslación es $\frac{m}{2}v_x^2$, entonces según equipartición

$$\frac{m}{2}\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}\tau \quad \text{o} \quad \langle v_x^2 \rangle = \tau/m = k_B T/m .$$

Entonces si la masa es suficientemente pequeña el movimiento debería ser observable.

Ponemos números: Supongamos que la temperatura es la temperatura de ambiente $\simeq 300\text{ K}$. Entonces $k_B T = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 300 \text{ K} = 4 \times 10^{-21} \text{ J}$.

Un polen tiene $m \simeq 0,1 \mu\text{g} = 10^{-10} \text{ kg}$.

Entonces

$$\langle v_x^2 \rangle = 4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}^2 \quad \text{y} \quad \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = 6 \times 10^{-6} \text{ m/s} = 6 \mu\text{m/s} .$$

Esto es una velocidad notoria visto bajo un microscopio con alta magnificación.

2. **Capacidad calorífica de sólidos – Ley de Dulong y Petit (1819):**

Hecho empírico: Un sólido de N átomos tiene capacidad calorífica $C = 3k_B N = 3Rn$.

($R = k_B N_A$ es el constante de gas ideal, que se puede medir usando la ley de gas ideal $PV = nRT$. n en los dos casos es el numero de moles: $n = N/N_A$.)

Teoría: Supongamos que la energía es bien debajo de la de fusión, y entonces los átomos solo vibran un poco entorno a sus posiciones de equilibrio mecánico q_{0i} .

Entonces $H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V$ con $V = V_0 + \sum_{i,j} A_{ij} \Delta q_i \Delta q_j$ donde

$$\Delta q_i = q_i - q_{0i}$$

Cada componente de momento cuadrado contribuye $\tau/2$ a la energía. Entonces la energía cinética total es $3/2 N \tau$ (como en un gas ideal monoatómico).

¿Cuál es la energía potencial? Diagonalizando a A obtenemos $V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} a_i \xi_i^2$, los a_i siendo los valores propios de A . Los valores propios son todos mayores que cero porque supongamos que el sistema tiene un equilibrio mecánico estable. Así cada uno de las $3N$ coordenadas (modos normales) ξ_i contribuye $\tau/2$ a la energía. La energía potencial total es entonces $3/2 N \tau + V_0$, y la energía total, restando la energía V_0 del sistema en reposo en equilibrio mecánico, es $3N \tau = 3Nk_B T$. De ahí se obtiene la capacidad calorífica de $3Nk_B$.

De hecho se puede diagonalizar todo el Hamiltoniano, cambiando a nuevas coordenadas llamados modos normales y sus momentos conjugados. Definimos $r_i = \Delta q_i \sqrt{m_i}$ y su momento conjugado $\pi_i = p_i / \sqrt{m_i}$. El Hamiltoniano es

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\pi_i^2}{2} + V_0 + \sum_{i,j} \frac{A_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} r_i r_j .$$

La matriz $\frac{A_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}}$ es real y simétrico. Así se diagonaliza mediante una transformación ortogonal – rotaciones y reflexiones:

$$\sum_{i,j} \frac{A_{ij}}{\sqrt{m_i m_j}} r_i r_j = \sum_k \alpha_k \zeta_k^2 , \text{ siendo } \zeta_k = \sum_j R_{kj} r_j \text{ con } RR^T = 1 .$$

Los momentos conjugados de los ζ_k , $w_k = \sum_j R_{kj} \pi_j$, diagonalizan el termino cinético. El Hamiltoniano total queda como

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{w_i^2}{2} + V_0 + \sum_k \alpha_k \zeta_k^2 ,$$

Es decir, es una suma de $3N$ osciladores armónicos, y por lo tanto la energía total es $3Nk_B T$ según equipartición.

También se puede obtener el resultado sin diagonalizar:

$$\langle \sum_{i,j} A_{ij} \Delta q_i \Delta q_j \rangle = \langle 1/2 \sum_i \Delta q_i \frac{\partial H}{\partial \Delta q_i} \rangle = 1/2 \sum_{i=1}^{3N} \tau = 3/2 N \tau .$$

Es un resultado extraordinario - una formula universal para capacidad calorífica de sólidos. Solo tienes que saber la masa por mol de un solido para conocer la capacidad calorífica por masa. En el pasado fue usado a la inversa para obtener masas molares.

3. Una aplicación aproximada: Mecánica celeste:

Equipartición implica que si la energía de un gas de partículas consiste de la usual energía cinética, $p^2/2m$ para cada partícula, mas una energía potencial que es función solo de las posiciones de las partículas, entonces en equilibrio todas las partículas tienen la misma energía cinética en promedio sobre el tiempo. Si el gas contiene partículas de masa menor que otras entonces las mas livianas deben tener una velocidad media mayor (como ya vimos en el ejemplo de movimiento Browniano).

Pero el resultado de las interacciones entre las partículas llevan al gas al equilibrio. Así, las interacciones entre partículas (colisiones) deberían tender a igualar a las energías cinéticas de las partículas.

Entonces partículas livianas adquieren velocidades altas, y en un sistema ligado por gravedad suelen ser expulsados, o si no son expulsados quedan en una órbita muy lejana donde ya casi no interactúan con los cuerpos más masivos del sistema.

Hay algunas dificultades en aplicar mecánica estadística en sistemas interactuando gravitacionalmente.

- Típicamente el sistema no está contenido en un recipiente.
 - La energía potencial no tiene cota inferior.
 - La energía potencial es de largo alcance - decae solo como $1/r$ con distancia
- Por estos motivos no parece que el ensemble canónico clásico va funcionar, y tal vez no ande equipartición. Pero se puede considerar un sistema similar gravitatorio, con un potencial alterado para distancias muy cortas y muy largas entre partículas tal que el potencial tenga una cota inferior y un alcance finito, y se puede imaginar encerrar el sistema en una caja muy, muy grande. Este sistema si debería evolucionar hacia un equilibrio, lo cual implica que los encuentros entre cuerpos de distintas masas tienden a igualar a sus energías cinéticas. Esto sugiere que esto es también el caso en encuentros entre cuerpos interactuando vía el potencial gravitacional Newtoniano, ya que generalmente la distancia mínima en un encuentro entre tales cuerpos no llega a ser muy chico, y una vez que han separado a una distancia muy grande sus energías cinéticas no cambian apreciablemente y por tanto la interacción en extremadamente grandes distancias no afecta a las energías resultando del encuentro

Pero hay problemas con equipartición

1. **La ley de Dulong y Petit** falla para algunos materiales (p. ej. diamante) a temperatura ambiente, y para todos a baja temperatura.
2. **Cada modo del campo EM** es un oscilador armónico. Según equipartición cada uno contribuyera $\tau = k_B T$ a la energía total en equilibrio.
 - Campo EM en cavidad con paredes reflectoras = suma de ondas estacionarias.
 - La amplitud de cada una oscila como un oscilador armónico de frecuencia $\omega = c \|\mathbf{k}\|$.

Hay una infinidad de tales modos, aun dentro de una cavidad de volumen finita. Entonces para producir un equilibrio con $T > 0$ requiere energía infinita.

Esto corresponde a lo que se observa en el caso de un espacio infinito. Pero ¿corresponde a lo observado en una cavidad finita?

Consideramos una cavidad conductora real, hecho de algún metal. Esta opaca hasta frecuencias de rayos X. Para modos de frecuencias encima de estas la cavidad es transparente, así no se puede esperar que estos modos se equilibran en temperaturas $T > 0$. Modos de frecuencias mas bajas si se deberían poder equilibrarse con temperaturas $T > 0$ (aproximadamente, hasta que finalmente la energía escapa hasta el exterior).

Entonces la predicción de la mecánica estadística clásica es que una cavidad metálica con temperatura $T > 0$ este llena de radiación, con la mayor parte de la energía en rayos X, porque hay muchos mas modos de frecuencias altas que bajas. Esto sería así independientemente de la temperatura con los modos teniendo mayor amplitud si la temperatura es mas alta. El espectro de la radiación en la cavidad estaría determinado sobre todo por el grado de transparencia del metal en cada frecuencia, es decir, por las características del material que lo compone.

Esto no es lo que se observa: se observa que para temperaturas bajas la mayor parte de la energía de la radiación esta concentrado en frecuencias bajas, llegando a tener un componente significativo de rayos X solo para temperaturas encima de 50 000 K. (Pero no hay metal sólido en esta temperatura.)

En temperaturas mas bajas la cavidad es opaca para casi toda la radiación y el espectro esta determinada de manera única por la temperatura, y no depende de las características del material.

3. Capacidad calorífica de gases

- Equipartición predice que un gas monoatómico (aproximando a los átomos como puntos de masa sin grados de libertad internos) tiene energía

$$\sum_{s=1}^N \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = 3N \tau/2 \text{ y entonces capacidad calorífica } C_V = 3/2 N k_B \text{ en}$$

unidades convencionales. Esto concuerda mas o menos con lo observado.

- Para un gas diatómico, con cada molécula modelado como dos puntos de masa unidos por un potencial equivalente a un resorte, equipartición predice que la energía media por molécula es

$$\epsilon = \underbrace{3 \times \tau/2}_{3 \text{ traslaciones}} + \underbrace{2 \times \tau/2}_{2 \text{ rotaciones}} + \underbrace{\tau}_{\text{oscilador armonico}} = 7/2 \tau$$

DIBUJO

Equivalentemente se puede pensar que hay energía cinética de los 6 traslaciones independientes de los dos átomos, mas la energía potencial del “resorte”.

- A temperatura ambiente se observa que $\epsilon = 5/2 \tau$, $C_V = 5/2 N k_B$, - como si la molécula fuera un palo rígido que tiene solo energía cinética de traslación de su centro de masa y rotaciones entorno a ejes perpendiculares a su eje de simetría.

- Para T más bajo la capacidad calorífica baja aun mas.
- Para T mas alta la capacidad calorífica es mas alta.

DIBUJO Capacidad calorífica de H₂

Es como los modos de rotación y vibración fueron “congelados” bajo cierta temperatura (y los modos subatómicos siempre).

A Maxwell y a Boltzmann les preocupaban estas inconsistencias con las observaciones. A diferencia de otros en la época Maxwell entendió claramente que indicaba una gran falla en la teoría.

Mecánica cuántica y congelamiento de modos

Los esfuerzos de resolver estos problemas, en particular el de la radiación en cavidades, desembocaron en la formulación de la mecánica cuántica.

Miremos como la teoría cuántica explica el congelamiento del modo de vibración en moléculas diatómicas. Modelemos a la separación entre los átomos como un oscilador armónico.

Los niveles de energía de un oscilador armónico cuántico son $E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$, con $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, y los niveles son no-degenerados.

Entonces

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n+1/2)} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}},$$

con $\beta \equiv 1/\tau$.

La energía media es $\langle E \rangle = \frac{-\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{-\partial}{\partial \beta} [-\beta \hbar \omega / 2 - \ln(\cdot)]$

$$= \hbar \omega / 2 + \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

(esto es decir $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$.)

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \beta k_B T \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B (\beta \hbar \omega)^2 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2}$$

Si definimos a la “temperatura de Einstein” como $\theta = \hbar \omega / k_B$ entonces $\beta \hbar \omega = \theta / T$ y

$$C = k_B \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}$$

DIBUJO

Cuando $T \gg \theta$ $C \simeq k_B$ - equipartición!

Cuando $T \ll \theta$ $C \sim k_B \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{-\theta/T} \simeq 0$ - oscilador "congelado". Tiene capacidad calorífica mucho menor que predice equipartición.