# Serie 4: Gas Ideal

1. gas ideal monoatómico en el ensamble microcanónico → N partículas que no interactúan

a)

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} \quad \leftarrow \text{el hamiltoniano}$$

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H}<E} d^{3N}q \, d^{3N}p$$

pero $\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i^N p_i^2 = \frac{1}{2m}\left( p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2 \right) \rightarrow$

$\mathcal{H} < E \rightarrow$ $\quad (\sqrt{2mE})^2 > p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2 \quad \leftarrow$ Una hiperesfera en el subespacio de los momentos

$\sum p_i^2 < 2mE$

Esta ecuación representa todos los puntos interiores a la misma.

Como la esfera no depende de las q, estas se integran entre sus valores posibles → en una caja de lado L será $L^{3N} = \int d^{3N}q \leftarrow L^{3N} = V^N$

$$\Sigma = \frac{1}{h^{3N}} \int_{(2mE) > \sum_i^N p_i^2} d^{3N}q \, d^{3N}p = \frac{V^N}{h^{3N}} \cdot \int_{(2mE) > \sum_i^N p_i^2} d^{3N}p$$

Hagamos una digresión para realizar este cálculo
definimos $\Omega_n(R)$ el volumen de una esfera de radio R N dimensional

$$\Omega_N(R) = \int_{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 < R^2} dx_1 \, dx_2 \dots dx_N = C_n \cdot R^N$$

Consideremos la identidad:

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \, dx_2 \dots dx_N \, e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2)} = \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dx_i \, e^{-x_i^2} = \prod_{i=1}^N (\sqrt{\pi})_i = (\sqrt{\pi})^N$$

Consideremos $\frac{d\Omega_N(R)}{dR}$ el área superficial de la hiperesfera, entonces:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \, dx_2 \dots dx_N \cdot e^{-(x_1^2 + \dots + x_N^2)} = \int_0^\infty dR \cdot \left( \frac{d\Omega_N(R)}{dR} \right) \cdot e^{-R^2}$$

$$= N \cdot C_N \cdot \int_0^\infty dR \, R^{N-1} \cdot e^{-R^2}$$

$$= \frac{1}{2} N \, C_N \, \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \quad , \text{con } \Gamma \equiv \text{función gamma de los matemáticos}$$

Será: $\quad C_N = \frac{\sqrt{\pi}^N}{\Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} \Rightarrow N \to \infty \Leftrightarrow \ln C_N = \frac{N}{2} \ln(\pi) - \frac{N}{2} \ln\left(\frac{N}{2}\right) + \frac{N}{2}$

$$\boxed{\Sigma(E) = C_{3N} \cdot \left[ \frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]^N}$$

Este será el volumen del espacio de fases encerrado por la superficie de energía E

b) La entropía será:

$$S = k \cdot \ln[\Sigma(E)]$$

$$S = k \cdot \ln(C_{3N}) + k \cdot N \cdot \ln\left(\frac{V}{h^3}\right) + k \cdot N \cdot \frac{3}{2} \ln(2mE)$$

$$S = k \cdot \frac{3}{2} N \cdot \ln(\pi) - k\frac{3N}{2} \ln\left(\frac{3N}{2}\right) + k \cdot \frac{N3}{2} + kN \ln\left(\frac{V}{h^3}\right) + kN\frac{3}{2} \cdot \ln(2mE)$$

$$S = k\frac{3}{2}N\left[\ln\pi - \ln\left(\frac{3N}{2}\right) + \frac{2}{3} \cdot \ln\left(\frac{V}{h^3}\right) + \ln 2mE\right] + \frac{3}{2}Nk$$

$$S = \frac{3}{2}Nk\left(\ln \frac{\pi \cdot 2 \cdot V^{2/3}}{3N\, h^2} 2mE\right) + \frac{3}{2}Nk$$

$$\boxed{S = Nk \cdot \ln\left[V \cdot \left(\frac{4\pi m E}{3 h^2 N}\right)^{3/2}\right] + \frac{3}{2}Nk}$$ Esto será la entropía

c)

$$\left(\frac{S}{Nk} - \frac{3}{2}\right) = \ln\left[\quad\right]$$

$$U = \frac{e^{\left(\frac{S}{Nk} - \frac{3}{2}\right)\frac{2}{3}}}{V^{2/3}} \cdot \frac{3h^2N}{4\pi m} \rightarrow U = U(S,N,V)$$

$$\boxed{U = \frac{3h^2N}{4\pi m} \cdot \frac{1}{V^{2/3}} \cdot e^{\left(\frac{S2}{3Nk} - 1\right)}}$$

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = \left(\frac{3h^2}{4\pi m}\right) \cdot \frac{N}{V^{2/3}} \cdot e^{\left(\frac{2S}{3Nk} - 1\right)} \cdot \frac{1}{\frac{3}{2}Nk} = U \cdot \frac{2}{3Nk}$$

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV$$

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \qquad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{3}{2}NkT\right) = \boxed{\frac{3}{2}Nk = C_V}$$

$$P = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = -\frac{3h^2N}{4\pi m}\left(-\frac{2}{3}\right)\frac{1}{V^{5/3}} e^{\left(\frac{2S}{3Nk} - 1\right)} = -\frac{1}{V}\left(-\frac{2}{3}\right)U = \frac{2U}{3V}$$

$$P = \frac{\cancel{2}}{\cancel{3}V}\frac{\cancel{3}}{\cancel{2}}NkT \Rightarrow$$

$$\boxed{P \cdot V = NkT}$$

Esta es la ecuación de estado del gas ideal

**2.**

gas ideal monoatómico $\quad \epsilon = \frac{3}{2} kT \quad \rightarrow \quad H = E = \frac{3}{2} N kT = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m}$

a)

$$Q_N(V,T) = \int \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m}} \longrightarrow \text{función de partición}$$

$$Q_N(V,T) = \int\int \frac{1}{h^{3N}} d^{3N}q \, d^{3N}p \, e^{-\frac{\beta}{2m}\left(p_1^2 + p_2^2 + \ldots + p_N^2\right)}.$$

$$Q_N(V,T) = \ldots \int\int e^{-\frac{\beta p_2^2}{2m}} d^3q_2 \, d^3p_2 \int\int e^{-\frac{\beta}{2m} p_1^2} d^3q_1 \, d^3p_1$$

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{h^{3N}} \left[ \int\int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} d^3q \, d^3p \right]^N$$

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{h^{3N}} \left[ \int\int\int\int\int\int e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} e^{-\frac{\beta p_y^2}{2m}} e^{-\frac{\beta p_z^2}{2m}} dp_x \, dp_y \, dp_z \, dx \, dy \, dz \right]^N$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{Q_i(V,T) = \frac{1}{h^3} \int\int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} d^3q \, d^3p}$$

b)

$$Q_i(V,T) = \frac{1}{h^3} V \left[ \int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp \right]^3 = \frac{V}{h^3} \left( \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^3$$

Para N partículas será

$$Q_N(V,T) = \frac{V^N}{h^{3N}} (2m\pi kT)^{3/2 N}$$

Ahora, la termodinámica la obtenemos de

$$e^{-\beta A} = \frac{V^N}{h^{3N}} (2m\pi kT)^{3/2 N}$$

$$-\beta A = \ln\left( \frac{V^N}{h^{3N}} (2m\pi kT)^{3/2 N} \right)$$

$$-A = kT.\,N.\,\ln\left( \frac{V}{h^3} (2m\pi kT)^{3/2} \right)$$

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T}\Big|_V = kN.\,\ln\left( \frac{V}{h^3} (2m\pi kT)^{3/2} \right) + kN.\cancel{T} \, \frac{\cancel{h^3}}{\cancel{V(2m\pi kT)^{3/2}}} \, \frac{\cancel{V}}{\cancel{h^3}} \cancel{(2m\pi k)^{3/2}} \, \frac{3}{2} \ldots$$

$$\boxed{S = kN.\ln\left( \frac{V}{h^3} (2m\pi kT)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} k.N}$$

$$U = A + T.S \Rightarrow U = -kT.N.\cancel{\ln(\quad)} + T.kN.\cancel{\ln(\quad)} + \frac{3}{2} kNT \quad \Rightarrow \quad \boxed{U = \frac{3}{2} NkT}$$

$$P = +kTN \frac{\cancel{h^3}}{V\cancel{(2m\pi kT)^{3/2}}} \frac{\cancel{(2m\pi kT)^{3/2}}}{\cancel{h^3}}$$

$$A = U - TS$$
$$dA = dU - TdS - SdT$$
$$dA = T\cancel{dS} - PdV - \cancel{T}dS - SdT$$
$$\left.\frac{\partial A}{\partial V}\right|_T = -P$$

$$\Rightarrow \boxed{P.V = NkT}$$

Hemos llegado a la ecuación de estado del gas ideal partiendo del canónico. Arribamos al mismo resultado que con el ensamble microcanónico debido a que en el límite termodinámico los enfoques coinciden, es decir cuando:

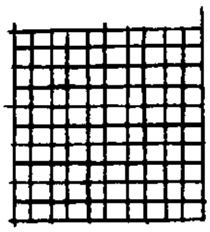
$$N \to \infty \quad V \to \infty \quad \text{con} \quad N/V \to \text{constante}$$

**3.**

a) gas ideal   1 molécula ocupa : $v \propto \left(\frac{h}{P_m}\right)^3 = \frac{h^3}{(\sqrt{2mkT})^3} = (\lambda_{dB})^3$

momento más probable

Cada partícula aporta $\frac{3}{2}kT$ $\Rightarrow$ habrá degeneración

V


construyo una grilla

n celdas con $n = \frac{V}{\lambda^3}$

La idea es hacer un $\mu$-canónico y contar estados; No integrar en $d\Gamma$. Queremos el caso discreto del P.1

gas diluido $\rightarrow$ $N << n$ $\Rightarrow$ $Z_{\mu c} = \frac{n!}{N!(n-N)!}$

será el # de maneras de llenar n cajas con N partículas, sin importarme las permutaciones de esos n lugares

Entonces S será: $S = k \ln(Z_{\mu c})$

$$S = k\left(\ln n! - \ln N! - \ln(n-N)!\right)$$

con $N \to \infty$; mediante stirling

$$S \cong k\left[n \ln n - \cancel{n} - N \ln N + \cancel{N} - (n-N)\ln(n-N) + \cancel{(n-N)}\right]$$

$$S \cong k\left[n \ln(n) - N \ln(N) - n \ln(n-N) + N \ln(n-N)\right]$$

$$S \cong k\left[n \ln\left(\frac{n}{n-N}\right) + N \ln\left(\frac{n-N}{N}\right)\right]$$

$n >> N$

$1 >> \frac{N}{n}$   $\frac{n}{N} >> 1$

$n\left(\frac{1-N/n}{N}\right)$

$$\frac{n}{n-N} = \frac{1}{1-N/n} \simeq 1 \; ; \; \frac{n-N}{N} = \frac{n/N - 1}{1} \cong \frac{n}{N}$$

$\frac{n}{N} = \frac{V(2mkT)^{3/2}}{h^3 N}$

$$S \approx k N \left(\ln\left[\frac{n}{N}\right]\right)$$

$$S \approx kN\left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \ln\left(\frac{(2mkT)^{3/2}}{h^3}\right)\right]$$

$$\boxed{S \approx kN\left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2}\ln(T) + \mathrm{Constante}(k,m,h)\right]}$$

Esta derivación ha usado que las moléculas son indistinguibles, con lo cual metemos el factor de buen conteo $1/N!$ en el $Z_{\mu c}$ como, lo que es, parte del # combinatorio.

Es decir que quedó metido de por sí [no forzadamente como uno debe hacer en la integral $\int d^{3N}q\, d^{3N}p\, 1/h^3 N!$ del espacio $\Gamma$]

b) Si las consideramos como distinguibles $\Rightarrow$ deberé tomar

$$Z_{\mu c} = \frac{n!}{(n-N)!}$$

$$S \cong k\left(n \ln n - \cancel{n} - n \ln(n-N) + N \ln(n-N) + \cancel{n} - N\right)$$

$\sim 0$ si $n \to \infty$

$$S \approx k\left[\underbrace{n \ln\left(\frac{n}{n-N}\right)}_{\sim \to 0} + N \ln(n-N)\right]$$

$$n - N = N\left(\frac{n}{N} - 1\right) \approx N \cdot \frac{n}{N} = n$$

$$S \approx k.N. \ln(n-N)$$

$$S \approx k.N. \left( \ln (n) \right) = k.N. \left( \ln \frac{V (2 m k T)^{3/2}}{h^3} \right) =$$

$$S \approx k.N. \left[ \ln (V) + \frac{3}{2} \ln (T) + \underbrace{\ln \left[ \frac{(2mk)^{3/2}}{h^3} \right]}_{\text{constante}} \right]$$

$$\boxed{S \approx k.N \left[ \ln(V) + \frac{3}{2} . \ln(T) + \text{constantes} \right]}$$

Esta entropía es igual a la que hallamos en los problemas 1 y 2 anteriores

c) Está en el Huang; es lo de las tablas pág. 140 ss.

d) hay que meterle el $1/N!$