Pontificia Universidad Católica de Chile
Facultad de Física
Termodinámica y Teoría Cinética: Fiz 0211

# Ayudantía 15 - Soluciones

**Distribución de velocidades de Maxwell y Distribución de Maxwell-Boltzmann**

Profesor: Miguel Kiwi (mkiwi@puc.cl)

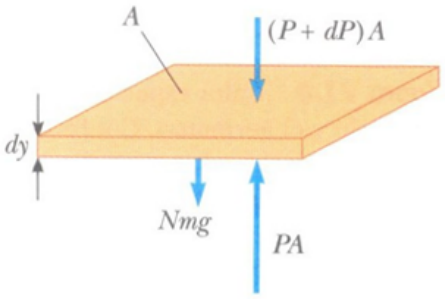
Ayudante: Daniel Narrias (dinarria@uc.cl)

**Problema 1**

Considere un gas ideal de $N$ partículas de masa $m$ en una caja cúbica de arista $L$, el cual se encuentra en equilibrio termodinámico a temperatura $T$. Considere que sobre el gas actúa la fuerza de gravedad en $-\hat{z}$ con $g$ constante. Derive a partir de principios básicos (Leyes de Newton) la distribución de Boltzmann para la energía potencial de este gas.

**Solución:**

Consideremos una 'lámina' de gas de área $A = L^2$ y ancho $dy$, paralela a una cara del cubo y normal a $\hat{z}$.




Del equilibrio de fuerzas, tenemos que

$$\begin{aligned} 0 &= (P+dP)A + N \cdot \frac{dy}{L} \cdot mg - PA \\ &= N \cdot \frac{dy}{L} \cdot mg + dP \cdot A \end{aligned}$$

$$\Longrightarrow -\frac{dP}{dy} = nmg \qquad\qquad n = \frac{N}{V}$$

De la ecuación de estado del gas ideal tenemos

$$PV = Nk_BT \Longrightarrow P = nk_BT \Longrightarrow \frac{dP}{dy} = k_BT\frac{dn}{dy} = \frac{1}{\beta}\cdot\frac{dn}{dy}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dy} &= -nmg \\ \Longrightarrow \frac{dn}{dy} &= -\beta mg \cdot n \\ \Longrightarrow n_E &= n_0 \cdot e^{-\beta mgy} = n_0 \cdot e^{-\beta E} \end{aligned}$$

donde usamos $E = mgy$ la energía potencial.

**Problema 2**
Considere un sistema de dos niveles de energía, a saber $E_0 < E_1$. El sistema tiene $N$ partículas a temperatura $T$ en equilibrio. El sistema además sigue la ley de distribución clásica de Boltzmann.

a) Encuentre la energía media de una partícula.

b) Encuentre una expresión para la capacidad calórica $C$ de un mol.

c) Encuentre una expresión para $C$ cuando $T \to 0$, $T \to \infty$.

**Solución:**

a) La energía media de una partícula está dada por

$$E = \frac{E_0 e^{-\beta E_0} + E_1 e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}}$$

Tomando $\triangle E = E_1 - E_0$, obtenemos

$$E = \frac{E_0 + E_1 e^{-\beta \triangle E}}{1 + e^{-\beta \triangle E}}$$

b) La capacidad calórica de un mol es

$$C = N_A \cdot \frac{\partial E}{\partial T}$$

$$
\begin{aligned}
&= N_A \cdot \frac{\partial E}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial T} \\
&= R\,(\beta \triangle E)^2 \cdot \frac{e^{-\beta \triangle E}}{\left(1 + e^{-\beta \triangle E}\right)^2}
\end{aligned}
$$

donde $N_A$ es el número de Avogadro.

c) Si $T \to 0$,

$$C \approx R\,(\beta \triangle E)^2 \cdot e^{-\beta \triangle E}$$

Si $T \to \infty$

$$C \approx \frac{R}{4} \cdot (\beta \triangle E)^2$$

**Problema 3**
Encuentre la probabilidad de que dos moléculas en régimen clásico escogidas aleatoriamente en un gas, tengan energías entre $E$ y $E + dE$.

**Solución:**
Sabemos que la distribución de velocidades de Maxwell es

$$f(v) d^3v = n \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta \cdot \frac{1}{2} m \vec{v}^2} d^3v$$

lo cual representa el número medio de partículas por unidad de volumen con centro de masa con velocidad entre $\vec{v}$ y $\vec{v} + d\vec{v}$. Además, sabemos que la normalización de esta distribución es

$$n = \int \int \int f(v) d^3v$$

Podemos encontrar la distribución de rapideces como

$$F(v) dv = \int f(v) v^2 dv d\Omega = 4\pi v^2 f(v) dv = 4\pi n \left(\frac{m\beta}{2\pi}\right)^{3/2} v^2 e^{-\beta \cdot \frac{1}{2} m v^2} dv$$

donde la integración es sobre el cascarón de una esfera de radio $v = |\vec{v}|$ en el espacio de las velocidades. La distribución de rapideces de Maxwell es el número medio de partículas por unidad de volumen con centro de masa con rapidez entre $v$ y $v + dv$.

Para encontrar la probabilidad que nos piden necesitamos conocer la distribución de partículas en función de la energía. Para lograr esto usaremos la relación $E = \frac{1}{2} m v^2$, $v > 0$ y el Teorema de Cambio de Variables Aleatorias, el cual dice

*Teorema:* Considere dos variables aleatorias $X, Y$, las cuales están relacionadas por $Y = g(X)$. Si $g$ es derivable y biyectiva en el soporte de las variables aleatorias (soporte es el conjunto de valores que toma la variable aleatoria), entonces

$$f_Y(y) = f_X(g^{-1}(y)) \left| \frac{dg^{-1}}{dy} \right|$$

donde $f_X$, $f_Y$ son las densidades de probabilidad de las variables $X$, $Y$, respectivamente.

Tenemos que $E = \frac{1}{2}mv^2 = g(v)$, con $0 \leq v$. Vemos que para $0 \leq v$, $g$ es biyectiva y claramente es diferenciable, por lo que podemos usar el teorema anterior. Por tanto,

$$\begin{aligned} f(E) &= F(g^{-1}(E)) \left| \frac{dg^{-1}}{dE} \right| \\ &= 4\pi n \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} \cdot \frac{2E}{m} \cdot e^{-\beta \cdot E} \cdot \frac{1}{\sqrt{2mE}} \\ &= 2n\beta \sqrt{\frac{\beta E}{\pi}} \cdot e^{-\beta \cdot E} \end{aligned}$$

Así, la probabilidad de que una partícula tenga energía entre $E$ y $E + dE$ es

$$f(E)dE = 2\beta \sqrt{\frac{\beta E}{\pi}} \cdot e^{-\beta \cdot E} dE$$

donde no consideramos $n$ pues debemos normalizar la probabilidad.
Ahora, dado que la probabilidad que una partícula tenga esa energía es independiente a que otra tenga la misma energía, tenemos que la probabilidad que dos partículas tengan energía entre $E$ y $E + dE$ es

$$P = f(E)^2 (dE)^2 = 4\beta^3 \frac{E}{\pi} \cdot e^{-2\beta \cdot E} (dE)^2$$