Aplicaciones de la est. de MB

- Se vio que:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\varepsilon_i / k_B T}$$

siendo $Z = \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j / k_B T} = \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}$

- ¿Cuánto vale la energía media del sistema?

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i g_i$$

$$E = \sum_i n_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z) \cdot N$$

En efecto:

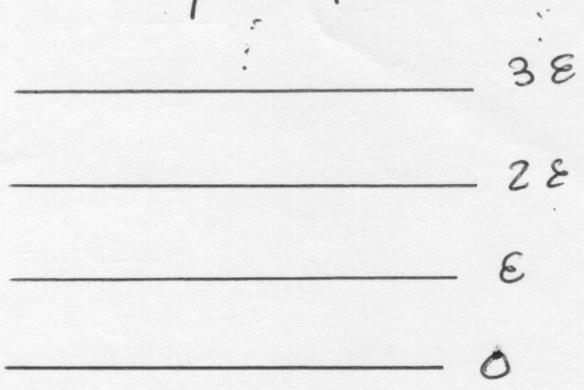
$$-\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z) = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\ln \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i}\right) = \frac{(-1)}{\sum g_i e^{-\beta \varepsilon_i}} \cdot N$$

$$\cdot \sum_i g_i \varepsilon_i (\cancel{-\beta})(-1) e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$= \frac{\cancel{N}}{Z} \cdot \sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Escalera de niveles

- El espectro de energía está formado por infinitos niveles equiespaciados



- Oscilador armónico cuántico:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0$$

- Infinitos niveles equiespaciados

- Función de partición:

$$Z = \sum_j g_j \, e^{-\varepsilon_j / k_B T} = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + \dots$$

Serie geométrica:

$$1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x} \quad \text{si } |x| < 1$$

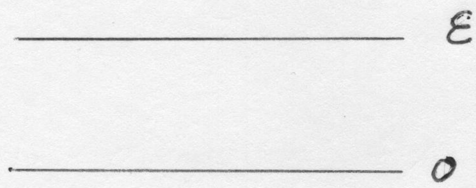
$$Z = \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{1-e^{-\varepsilon/kT}}$$

¿Cuál es la energía del sistema?

$$E = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(1-e^{-\varepsilon/kT}\right)^{-1}$$

$$= \frac{N\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}-1}$$

<u>Sistema de dos niveles</u>



$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = 1 + e^{-\varepsilon/kT}$$

¿Cuál es la probabilidad de encontrar una partícula en el fundamental?

$$p_0 = \frac{n_0}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot 0}}{1+e^{-\varepsilon/kT}} = \frac{1}{1+e^{-\varepsilon/kT}}$$

$$p_1 = \frac{n_1}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1+e^{-\varepsilon/kT}} = \frac{1}{e^{\varepsilon/kT}+1}$$

Partícula en una caja

- Los niveles de energía de una partícula cuántica

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

m : masa part.

L : ancho caja

$n = 1, 2, 3, \ldots \infty$

- $$Z = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 h^2}{8mL^2}\beta\right)$$

$$\cong \int_0^{\infty} dn \, \exp\left(-n^2 E_0 \beta\right)$$

siendo $E_0 = \dfrac{h^2}{8mL^2}$

$$Z = \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \cdot \frac{1}{\sqrt{E_0 \beta}}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{E_0\beta}} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\boxed{Z = \sqrt{\frac{2\pi m k T L^2}{h^2}}}$$

Factorización de Z

- Si la energía tiene varios componentes independientes:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_T + \mathcal{E}_R + \mathcal{E}_V$$ sin término de interacción!!

$$Z = \sum_J e^{-\beta\mathcal{E}} = \sum_T \sum_R \sum_V e^{-\beta(\varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_V)}$$

$$= \sum_T e^{-\beta\varepsilon_T} \cdot \sum_R e^{-\beta\varepsilon_R} \cdot \sum_V e^{-\beta\varepsilon_V}$$

$$= Z_T \cdot Z_R \cdot Z_V$$

- Si se tienen N partículas que no interactúan

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \cdots\cdots + \varepsilon_N$$

$$Z = \sum e^{-\beta\mathcal{E}} = \sum_1 e^{-\beta\varepsilon_1} \cdot \sum_2 e^{-\beta\varepsilon_2} \cdots \sum_N e^{-\beta\varepsilon_N}$$

$$= \left(\sum e^{-\beta\varepsilon_1}\right)^N = z_1^N$$

función de partición de una partícula

Gas ideal

- Un gas ideal se modela con un conjunto de N partículas en una caja tridimensional
- Sólo hay energía traslacional y las tres direcciones son independientes, entonces:

$$Z_{g.i} = \left(Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z\right)^N$$

$$Z_x = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} \cdot L_x$$

$$Z_{\cancel{g.i}} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} \underbrace{L_x L_y L_z}_{V}$$

$$Z_{g.i} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3N/2} V^N.$$

- Por la indistinguibilidad de las partículas y para evitar la paradoja de Gibbs:

$$Z_{g.i} = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3N/2} V^N$$

¿está bien?

- Se puede calcular la energía interna de un gas ideal y de ahí se determina β

- $$Z_{g.i} = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} \cdot V^N \quad (1)$$

- Se sabe que $E = \frac{3}{2} N k_B T$

De (1): $E = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_{g.i})$

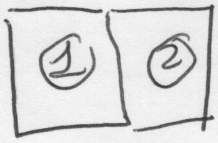
Se hace la derivada y para que coincida el resultado termodinámico con el estadística tiene que ser

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Entropía

¿Cómo dar una interpretación microscópica de S?

- Es una función aditiva



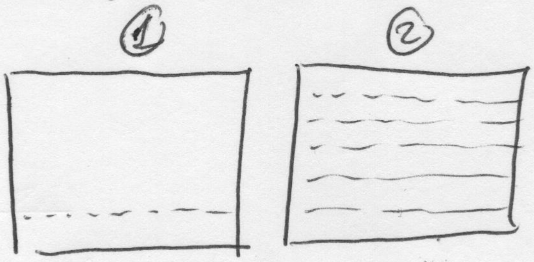
$$S = S_1 + S_2$$

- Es una función que es máxima en equilibrio

- Se ha visto que W es máximo.

Macroscópicamente se observa aquel estado que tienen más microestados que lo generan

- W no es aditivo sino multiplicativo



W_2

Cada microestado de 1 puede estar asociado a W_2 microestados de 2

$$W_T = W_1 \cdot W_2$$

- Se puede hacer aditivo si se toma el logaritmo

$$\ln W = \ln W_1 + \ln W_2$$

Propuesta: ¿ $S \propto \ln W$?

Propuesta de Boltzmann:

$$\boxed{S = k_B \ln W}$$

Postulado central de la Mecánica Estadística