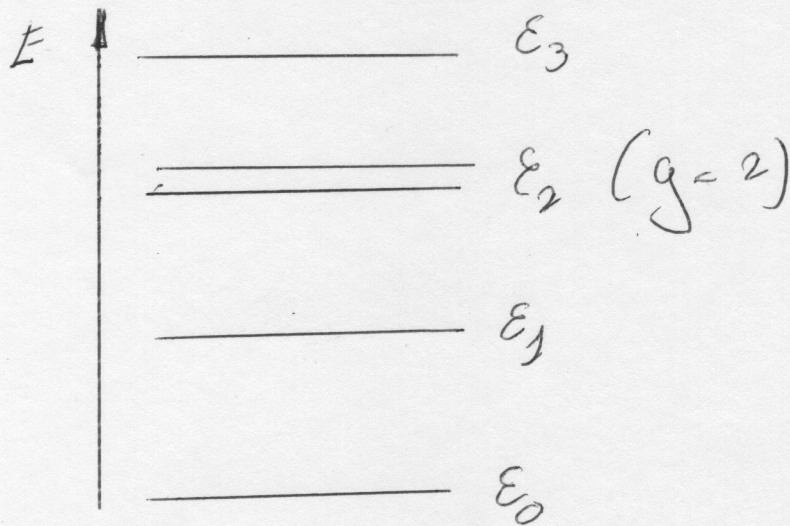


Distribución de Boltzmann

(2)

- Los niveles de energía de átomos y moléculas son conocidos; se determinan espectroscópicamente.



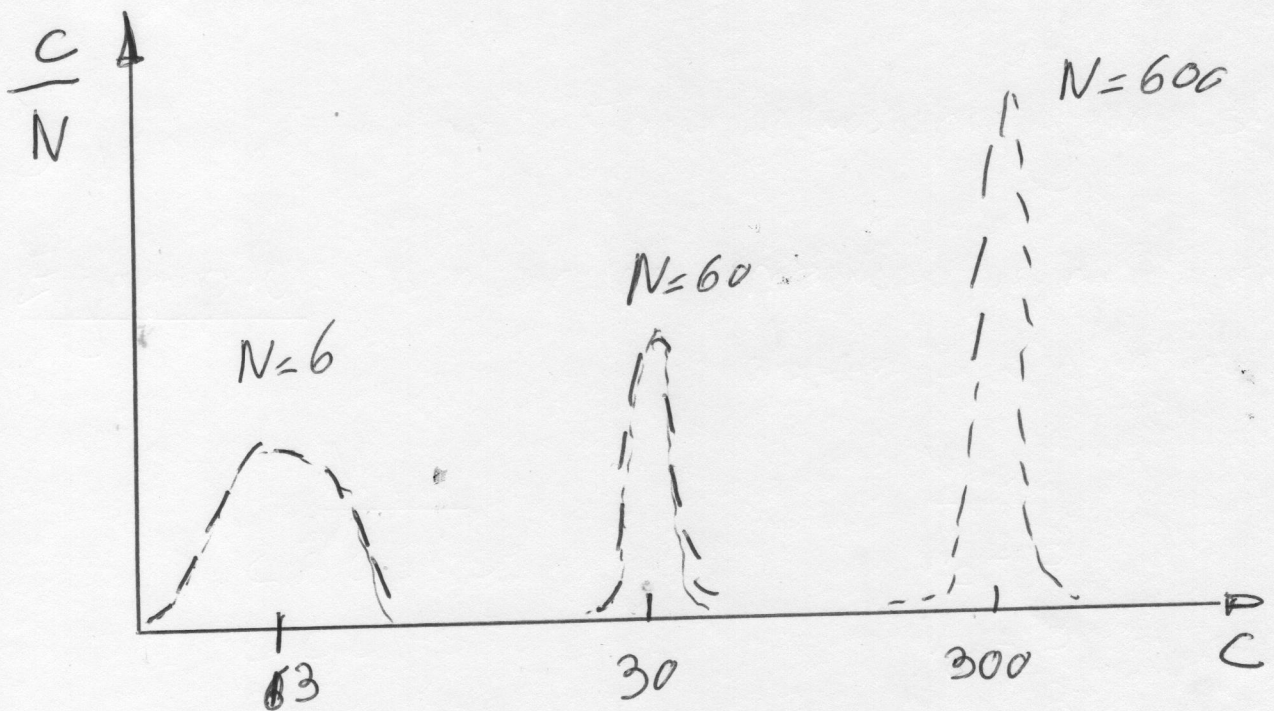
- Se considera un sistema formado por N moléculas independientes
- Diferencia entre estado microscópico y macroscópico
- Ejemplo: 6 monedas; macroscópicamente se observa sólo el nº de caras

<u>Micro</u>	<u>Macro</u>	
CSCSCS	$N_c = 3$	} varias microestados
CCCSSS	$N_c = 3$	
SCCSSC	$N_c = 3$	
CCCCCC	$N_c = 6$	} sólo un microestado
SSSSSS	$N_c = 0$	

¿Cuántas formas de tener c caras con N monedas? (2)

$$\frac{N!}{c!(N-c)!}$$

0 caras	✓	1	Si $N=60$; $c=30$
1	✓	6	1.18×10^{17} (1.15×10^{18})
2	✓	15	Si $N=600$, $c=300$
3	✓	20	1.35×10^{179} (4×10^{180})
4	✓	15	Si $N=6$, $c=3$
5	✓	6	20
6	✓	1	(64)



③
• A medida que aumenta el número de monedas, la gaussiane se hace más y más angosta y está centrada siempre en ~~$\frac{N}{2}$~~ $\frac{N}{2}$

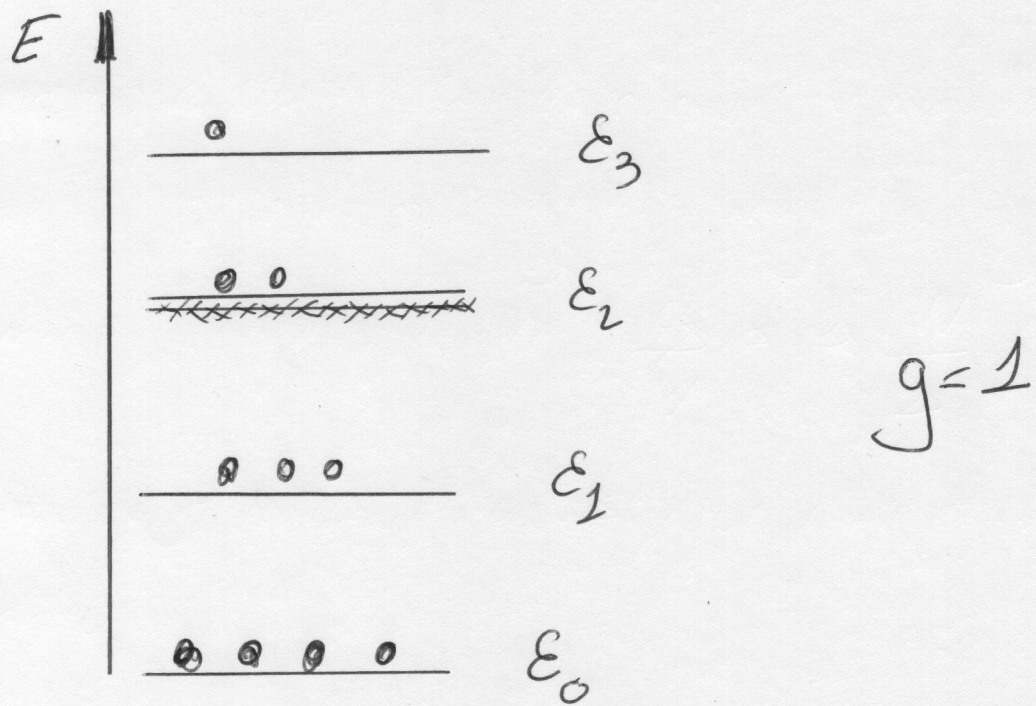
• Hay muchos microestados que dan el mismo macroestado.

• Si se hace un experimento: ¿qué se ve?
$$c \approx \frac{N}{2}$$

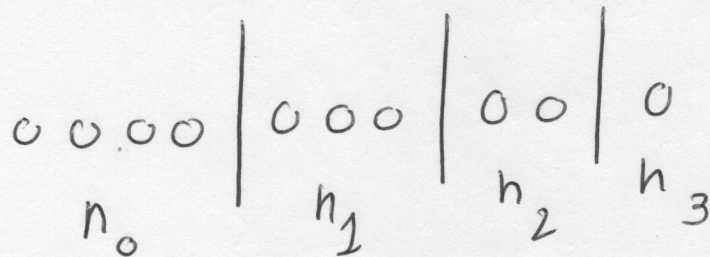
• No se ven los estados macroscópicos producidos por pocos ~~es~~ microestados ($E_j = c = N$)

• Hipótesis de Boltzmann: si se tienen muchas moléculas, estas se distribuirán entre los distintos niveles de energía. ¿Cuál será la configuración macroscópica que se observa?

Aquella que tiene más microestados que lleven a la misma configuración macroscópica



- Configuración microscópica: (n_0, n_1, n_2, n_3)
- Cuántos ~~conf~~ microestados hay así?



$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! n_3!}$$

- Mejor trabajar con el logaritmo de W

$$\ln W = \ln N! - \sum_{i=0}^3 \ln n_i!$$

- Hay que buscar el máximo de W (o de $\ln W$) (5)
ya que macroscópicamente se observará aquel estado generado por más microestados.

- Aproximación de Stirling:

$$\ln n! \approx n \ln n - n \approx n \ln n$$

- Recuerda que un objeto macroscópico tiene $10^{23} - 10^{24}$ átomos o moléculas

- Constraints:

Al maximizar $\ln W$ hay algunos vínculos que respetar:

$$\left. \begin{array}{l} \text{número de partículas} \\ \text{energía total} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \sum n_i = N \\ \sum n_i \epsilon_i = E \end{array} \quad (1)$$

- Encontrar los valores n_i que hacen máximo

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i!$$

Sujeto a las condiciones (1)

• Usando Stirling

(6)

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i$$

$$= N \ln N - N - \left(\sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \right)$$

$$= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i - \underbrace{N + \sum_i n_i}_0$$

$$d(\ln W) = \sum_i \frac{\partial(\ln W)}{\partial n_i} dn_i + \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i \epsilon_i dn_i$$

multiplicadores de Lagrange

$$= \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \epsilon_i \right) dn_i = 0$$

Puesto que ahora los n_i son variables independientes, la única forma que se satisfaga esto es que:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \epsilon_i = 0 \quad \forall i$$

(7)

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial n_i} = \frac{\partial(N \ln N)}{\partial n_i} - \sum_j \frac{\partial(n_j \ln n_j)}{\partial n_i}$$

• El primer término:

$$\frac{\partial(N \ln N)}{\partial n_i} = \frac{\partial((n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots) \cdot \ln(n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots))}{\partial n_i}$$

$$= 1 \cdot \ln(n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots) + \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots)}{(n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots)}$$

$$= \ln N + 1$$

• El segundo término:

$$\sum_j \frac{\partial(n_j \ln n_j)}{\partial n_i} = \sum_j \left(\frac{\partial n_j}{\partial n_i} \ln n_j + n_j \frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} \right)$$

$$= \ln n_i + 1$$

• Reuniendo todo:

$$\frac{\partial(\ln W)}{\partial n_i} = -(\ln n_i + 1) + (\ln N + 1) = -\ln \frac{n_i}{N}$$

$$-\ln \frac{n_i}{N} + \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

(8)

$$\frac{n_i}{N} = e^{\alpha - \beta \epsilon_i}$$

• El multiplicador α puede evaluarse

$$\sum_i \frac{n_i}{N} = \sum_i e^{\alpha} \cdot e^{-\beta \epsilon_i} = e^{\alpha} \cdot \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = 1$$

ya que $\sum_i n_i = N$

$$e^{\alpha} = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

• Resultado final:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta \epsilon_j}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_i}$$

$Z = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j}$: función de partición

(9)

• ¿Cómo evaluar β ?

Se calcula la energía interna de un gas ideal y se la compara con el resultado Termodinámico

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

k_B : constante de Boltzmann

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

• Si hay estados degenerados $Z = \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j}$

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j / k_B T}$$

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

• Interpretación de Z : el número de estados realmente accesibles al sistema

$$Z \rightarrow g_0 \quad \text{si } T \rightarrow 0$$

$$Z \rightarrow \infty \quad \text{si } T \rightarrow \infty$$