Hacia la termodinámica

- A nivel microscópico, la energía de un sistema viene dado por:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

y (1) $dE = \sum n_i \, d\varepsilon_i + \cancel{\sum dn_i \, d\varepsilon_i} + \sum \varepsilon_i \, dn_i$

- Se demostró que $\dfrac{n_i}{N} = \dfrac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_j e^{-\varepsilon_j/kT}}$

- El primer término de (1) es el cambio en la energía debido al cambio en los niveles. Recordar que

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8M} \frac{i^2}{L^2}$$

para una partícula en una caja

- El segundo término está asociado al cambio en la población de los niveles

- Termodinámica:

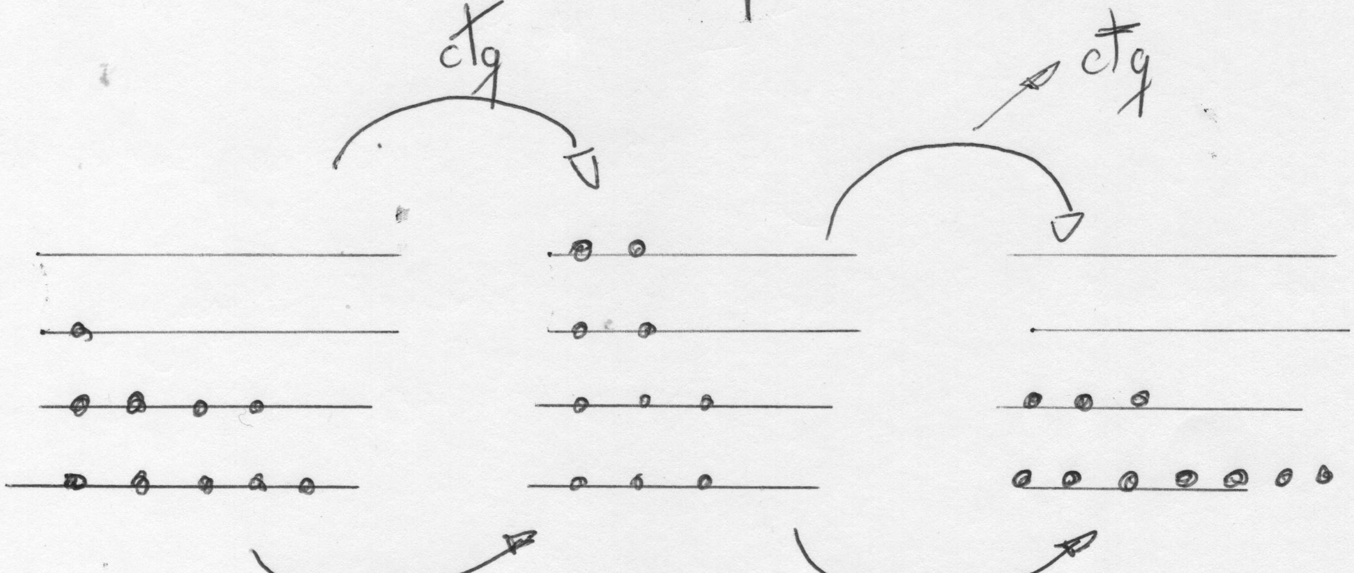
$$\begin{cases} dE = \text{đ}w + \text{đ}q \\ dE = \sum n_i d\varepsilon_i + \sum \varepsilon_i dn_i \end{cases}$$

- Si no hay cambio de volumen ⟹ no hay trabajo y los niveles de energía no cambian ⟹

$$\sum_i n_i d\varepsilon_i = 0 \quad \text{porque } d\varepsilon_i = 0$$

- Entonces: $\text{đ}q = \sum \varepsilon_i dn_i$

- Un calentamiento a volumen constante implica (o enfriamiento) un cambio en la ocupación de niveles

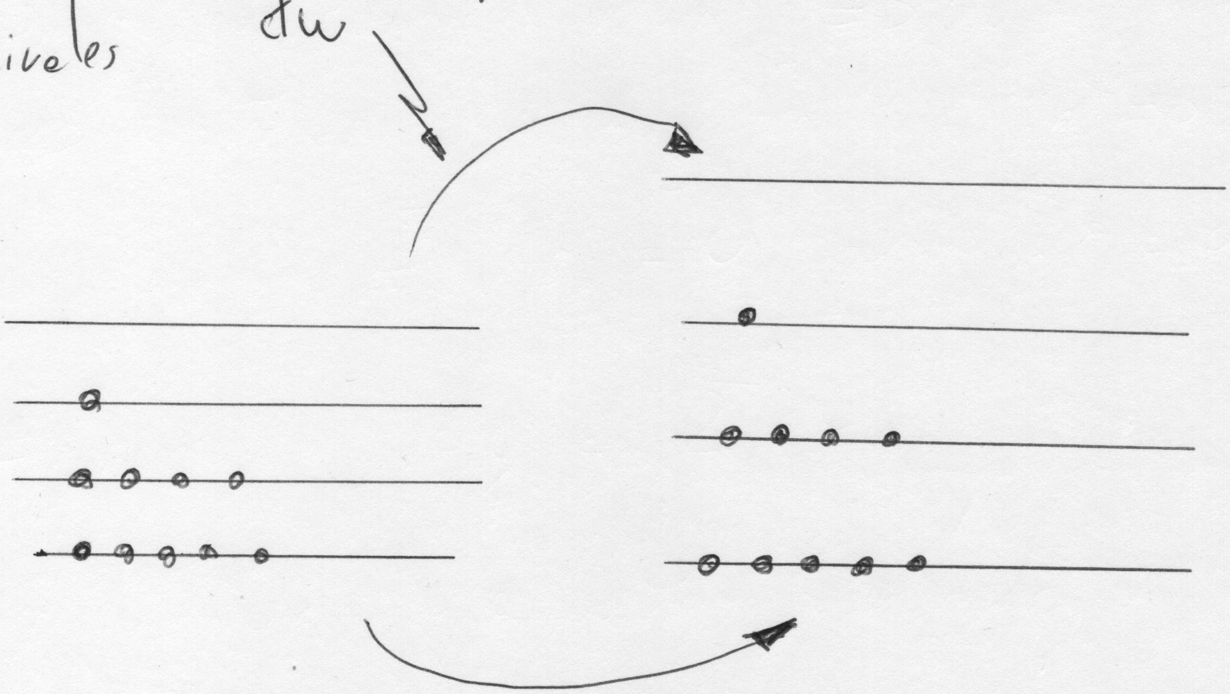


calentamiento a V cte

enfriamiento a V cte.

- Entonces, el calor está asociado con un cambio en la población de los niveles de energía

- Si hay un proceso adiabático, no cambia la población sino que cambia la separación entre niveles



compresión adiabática

Cálculo del trabajo partiendo de lo microscópico

- Los niveles de energía de una partícula cuántica en una caja tridimensional con volumen $V = a \times b \times c$

son:

$$\varepsilon_{j,k,l} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{j^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)$$

- No hay intercambio de calor. El trabajo realizado al modificar el volumen en la dirección x_i será:

$$dw_i = \sum_j n_j d_{\varepsilon,i} = \frac{N}{Z} \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/k_B T} \left(\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i}\right) dx_i \quad (1)$$

Hay que notar que la derivada de Z respecto de x_i =

$$\frac{\partial Z}{\partial x_i} = -\frac{1}{k_B T} \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/k_B T} \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i} \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

Comparando (1) y (2)

$$dw_i = -\frac{NkT}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right) dx_i$$

Si tenemos un mol $N = N_A$ y $kN_A = R$

$$dw_i = -\frac{RT}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial x_i}\right) dx_i$$

- Si el cambio de volumen se produce en todas las direcciones

$$dw = -RT \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial \ln z}{\partial x_i} \right) dx_i$$

- Hay que recordar la función de partición de un partícula en una caja 3-d con dimensiones $a \times b \times c$

$$z = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} abc \qquad (1)$$

Si el cambio se produce en la dirección x_1 (a)

$$dw_a = -RT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial a} \right) da$$

De (1) es claro que $\frac{\partial z}{\partial a} = \frac{z}{a}$

$$\frac{\partial \ln z}{\partial a} = \frac{1}{z} \cdot \frac{z}{a} = \frac{1}{a}$$

Entonces, el trabajo realizado cuando se modifica a es:

$$dW_a = -RT\,\frac{da}{a}$$

Y si el cambio es en las tres direcciones:

$$dW = -RT\left(\frac{da}{a} + \frac{db}{b} + \frac{dc}{c}\right)$$

Y como $V = abc$; $dV = bc\,da + ac\,db + ab\,dc$

$$dW = -\frac{RT}{V}\,dV = -P\,dV$$

Hemos recuperado un resultado conocidísimo de termodinámica pero partiendo de la Mecánica Cuántica.

Cálculo del calor $đq$

- Para seguir la deducción original de Boltzmann, se usa β. Recordar que $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$

$$đq = dE - đw$$

Se vió que $E = -N\left(\dfrac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V$

Entonces

$$dE = -N\, d\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V = -RT\beta\, d\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V$$

Se trabaja con 1 mol $\Rightarrow N = N_A$ y $N_A k_B = R$

- Por otra parte se vió que:

$$đw = -RT\sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial \ln z}{\partial x_i}\right)dx_i$$

$$d(\ln z) = \left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V d\beta + \sum_i \left(\frac{\partial \ln z}{\partial x_i}\right)_\beta dx_i$$

- Reemplazando se encuentra:

$$dw = RT\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V d\beta - RT\, d(\ln z)$$

- Ahora hay que juntar todo:

$$\text{đ}q = dE - dw$$

$$= RT\, d(\ln z) - RT\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V d\beta -$$

$$- RT\beta\, d\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V$$

$$\text{đ}q = RT\, d(\ln z) - RT\, d\left[\beta\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V\right]$$

$$\text{đ}q = RT\, d\left[\ln z - \beta\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V\right]$$

$$\frac{dq}{T} = N k_B \, d\left[\ln z - \frac{1}{k_B T}\underbrace{\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V}_{E}\right]$$

$$dS = N \, d\left[k_B \ln z - \frac{1}{T} E\right]$$

$$\left(\frac{\partial \ln z}{\partial \beta}\right)_V$$

$$S = N k_B \ln z - N \frac{E}{T}$$

- Esta es la entropía evaluada a partir de Z