

MECÁNICA ESTADÍSTICA

- La mecánica estadística trata con sistemas complejos
- Macroscópicamente, se definen ciertas magnitudes: V, P, T, S
- Microscópicamente, nos estamos tentado a hallar $x_i(t), v_i(t)$ de cada partícula. Pero en general $\text{tiempo} \sim 10^{22}$ partículas \Rightarrow El problema es intratable!!
- Lo que hago es tratar estadísticamente. Funciona porque las magnitudes macroscópicas no dependen de una partícula.
- Esta teoría se basa en un principio:

a equilibrio, aislado

Todos los estados en los que se puede encontrar un sistema son igualmente probables.

Ejemplo: en un dado, cada estado sería un número diferente.

En los sistemas con los que se trata, un estado es el conjunto $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}_{i=1}^N$ ^{> partículas}

La idea es que macroscópicamente, si el sistema está un tiempo suficientemente largo, pasará por todos los posibles estados.

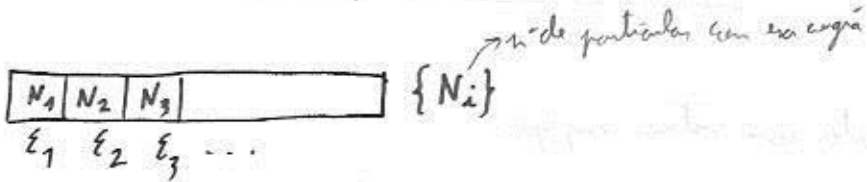
• Vamos a empezar con conjuntos de partículas distinguidas que interaccionan entre sí debilmente.

Cada partícula tendrá una energía ϵ_i , que dependiendo del caso puede ser

Qualquiera
Valores discretos
↓
p.g., dígitos cuánticos
↑ ↓
 \vec{r}_i \vec{p}_i

El sistema tendrá una energía $U = \sum_i \epsilon_i$

Sea un sistema de N partículas de energía $\{\epsilon_i\}$ (las energías permitidas)



Dado el punto de vista de la energía, un estado es una distribución $\{N_i\}$

¿De cuántas formas diferentes puedo organizar esto fijando N_i ?

$$t(N_i) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_i!}$$

En la celda i hay N_i partículas. ¿De cuántas formas puedo organizarlas?

Aún, el número de estados es lo da:

$$\Omega = \sum t(N_i)_{\text{mo}}$$

todo que
halla en el sistema
de formas de organizar
 N partículas a un nivel
dado de energía

- En la celda i hay 1 partícula ¿De cuántas formas puedo organizarla?
- En la celda i hay 2 partículas ¿De cuántas formas puedo organizarlas?
- En la celda i hay N partículas ¿De cuántas formas puedo organizarlas?

Ejemplo:

3 partículas $\begin{cases} A \\ B \\ C \end{cases}$

Energías: $\begin{cases} \epsilon_0 = 0 \text{ eV} \\ \epsilon_1 = 1 \text{ eV} \\ \epsilon_2 = 2 \text{ eV} \\ \epsilon_3 = 3 \text{ eV} \end{cases}$

Energía total $U = 3 \text{ eV}$

¿De cuántas maneras puedo distribuir las partículas?

A	3E	0	0	2E	2E	0	E	0	E	E
B	0	3E	0	E	0	2E	2E	E	0	E
C	0	0	3E	0	E	E	0	2E	2E	E
N_0	2	2	2	1	1	1	1	1	1	0
N_1	0	0	0	1	1	1	1	1	1	3
N_2	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0
N_3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
$t(N)$	3	3	3	6	6	6	6	6	6	1

\downarrow \downarrow
 $t(1)$ $t(2)$

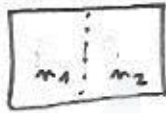
Situación más probable

$$\text{Si } N \rightarrow +\infty, t_{\text{máx}} \rightarrow \Omega$$

↓
N° de invertidos
con mayor valor de t

Ejerc: $N \rightarrow +\infty \implies \ln t_{\text{máx}} \approx \ln \Omega$ (empleamos bastante esta aproximación porque simplifica mucho los cálculos)

• Consideremos una caja con dos intodos y atamos dejas



$$n_1 = N, n_2 = 0 \implies 2 \text{ maneras}$$

$$n_1 = N-1, n_2 = 1 \implies N \text{ maneras (hay } N \text{ partículas que pueden pasar a la intodo derecha)}$$

En total, hay 2^N posibles situaciones. Si $N = 10^{23}$, esto es $\approx 10^{29}$

Hay una situación $\begin{cases} n_1 = N/2 \\ n_2 = N/2 \end{cases}$ que nos da el mayor n° posible de permutaciones (para N gases, $\sim 2^N$)

DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN

Yo tengo una distribución de niveles de energía:

$$\begin{array}{cccc} \epsilon_1 & \epsilon_2 & \epsilon_3 & \dots \\ n_1 & n_2 & n_3 & \dots \end{array}$$

Después:

$$\sum n_i = N$$

$$\sum n_i \epsilon_i = U$$

¿Cuál es la distribución $\{n_i\}$ que queda Ω más probable, si sistema se encontrará en dicha distribución.

Trabajemos con logaritmos: $\ln \Omega = \ln N! - \sum \ln n_i!$ (porque $\Omega \approx \frac{N!}{\prod n_i}$ para N grande)

$$\delta \ln \Omega = \sum \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i} \delta n_i$$

Por Stirling, $\ln N! \approx N \ln N - N$ para N grande.

$$\delta \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots = 0$$

Como tanto N como U son fijos, así que todas las δn_i son independientes.

$$\Downarrow \sum \delta n_i = 0$$

$$\Downarrow \sum \delta n_i \epsilon_i = 0$$

Como tengo restricciones, puedo usar multiplicadores de Lagrange: $\left\{ \begin{array}{l} \text{misma } \ln \Omega \text{ es máxima} \\ N - \sum n_i = 0 \\ U - \sum n_i \epsilon_i = 0 \end{array} \right.$

$$\alpha \sum \delta n_i + \beta \sum \delta n_i \epsilon_i + \sum \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i} \delta n_i = 0$$

Vamos a hallar la derivada: $\ln \Omega = N \ln N - N - (\sum n_i \ln n_i - n_i)$

$$\Downarrow \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i} = - \ln n_i$$

Así:

$$\left. \begin{aligned} \alpha + \beta \epsilon_1 + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_1} &= 0 \\ \alpha + \beta \epsilon_2 + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_2} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{Por las ligaduras}$$

Y el auto: $\sum_{i>2} (\alpha + \beta \epsilon_i + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i}) \delta n_i = 0$

$$\Downarrow$$

$$\alpha + \beta \epsilon_i - \ln n_i = 0$$

$$\Downarrow$$

$$n_i = e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} \quad (\text{Distribución de Boltzmann})$$

• $\sum n_i = N = e^{\alpha} \sum e^{\beta \epsilon_i}$

$$\Downarrow$$

$$e^{\alpha} = \frac{N}{\sum e^{\beta \epsilon_i}} \equiv \frac{N}{Z}, \text{ con } Z = \sum e^{\beta \epsilon_i} \quad (\text{función de partición})$$

INCISO: ENTROPÍA

• En termodinámica, la entropía se maximiza en el equilibrio.

• Ahora, en mecánica estadística, en el equilibrio $\{n_i\} \rightarrow \Omega$ se maximiza.

Así, definimos $S \equiv k_B \ln \Omega$

• Con esta definición, la entropía es una magnitud extensiva (para $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$)

$$\Downarrow$$

$$S = S_1 + S_2$$

• De nuevo, con esta definición, está asociada al concepto de orden (cuanto más ordenado sea el sistema, menor es Ω . De hecho, e el 0 absoluto todas las partículas están a el nivel más y $\Omega = 1$).

• Sean dos sistemas en equilibrio térmico:

$$N_1 \quad N_2 ; T_1 = T_2$$

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 = \frac{N_1!}{\prod n_i!} \frac{N_2!}{\prod n_j!}$$

Así, $\ln \Omega = N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 - \sum n_i^1 \ln n_i^1 - \sum n_j^2 \ln n_j^2$

Con las restricciones:

$N_1 = \sum n_i^1 \rightarrow$ Tapa en multiplicidad de logros α_1

$N_2 = \sum n_j^2 \rightarrow$ " " " " " α_2

$U = \sum (n_i^1 \epsilon_i + n_j^2 \epsilon_j) \rightarrow$ " " " " β

Seguindo el procedimiento de antes:

$n_i^1 = e^{-\alpha_1} e^{-\beta \epsilon_i}$
 $n_j^2 = e^{-\alpha_2} e^{-\beta \epsilon_j}$

Estos exponentes con los que las partículas tienen a ver con $\beta \sim T$

Esta relación con el β de arriba

Vamos a ver qué es β : sea un sistema de N partículas de energía U .

Si yo añado un calor: $\delta Q = \sum \delta n_i \epsilon_i$

Mucha variable angélica

Recordemos que: $\delta \ln \Omega = \sum \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i} \delta n_i = - \sum_i (\alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i = -\alpha \sum \delta n_i - \beta \sum \epsilon_i \delta n_i = -\beta \delta Q$

Así, $\beta = - \frac{\partial \ln \Omega}{\partial Q}$

Por termodinámica, $\delta Q = T \delta S$ (a la definición de entropía)

Así, $\delta Q = T \delta S = T \delta (k_B \ln \Omega) = T k_B \delta \ln \Omega = -T k_B \beta \delta Q$

$\beta = - \frac{\partial \ln \Omega}{\partial Q}$

$\delta Q = T k_B \delta \ln \Omega = -T k_B \beta \delta Q$
 $\delta Q = -T k_B \beta \delta Q$
 $\beta = \frac{1}{T k_B}$

Am,

$$n_j = \frac{N e^{-\epsilon_j/kT}}{\sum e^{-\epsilon_i/kT}}$$



Zimatek

$$\frac{1.25}{0.8} = 1.56$$

(En los apuntes llamo estado a lo que yo aquí llamo microestado. A lo que aquí llamo estado se le llama modo)

Sea un sistema de N partículas distinguibles con energías $\{\epsilon_i\}$:

↳ El caso clásico sería tomar el límite $\Delta\epsilon \rightarrow 0$

n.º de partículas	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
energía	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	ϵ_5	ϵ_6

Un estado es una distribución $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$. Un microestado, sin embargo, especifica dónde está cada partícula

La pregunta que nos hacemos es: dado un estado ¿cuántos microestados posibles hay?

Ejemplo:

4 partículas (A, B, C, D) y 4 energías ($\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$)

Dado el estado:
 $n_1 = 2$
 $n_2 = 1$
 $n_3 = 0$
 $n_4 = 1$

Los posibles microestados son:

ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4
A, B	C		D
A, B	D		C
A, C	B		D
A, C	D		B
A, D	B		C
A, D	C		B
B, C	A		D
B, C	D		A
B, D	A		C
B, D	C		A
C, D	A		B
C, D	B		A

12 microestados para ese estado concreto.

Fijándose en el ejemplo, se ve que, como $\{n_i\}$ es conocida, basta con dar una lista ordenada de N elementos para caracterizar el microestado. Hay $N!$ posibles órdenes (Tengo N opciones para el 1º elemento, $N-1$ para el segundo...)

Ahora bien, si $n_i > 2$, la situación $\frac{A}{n_i} B$ y la $\frac{B}{n_i} A$ son la misma. Habría que dividir, por tanto, entre el número de ordenaciones dentro de n_i ya que, si hay p posibles ordenaciones, estas son contadas p veces más (todas las posibles distribuciones del resto en cada una)

Así,

Dado un estado $\{n_1, n_2, \dots\} \equiv \{n_i\}$, el número de microestados compatibles con ese estado viene dado por

$$t(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

En el ejemplo de antes, $\frac{4!}{2! 1! 0! 1!} = 12$

• El número total de microestados viene dado, por tanto, por $\Omega = \sum t(\{n_i\})$, donde se suma para todos los posibles estados compatibles con las ligaduras que macroscópicamente impongan (p.ej., que la energía total sea cierta cantidad).

• Ahora bien, si $N \rightarrow +\infty$, podemos relajar este cálculo tan limitado del número de microestados.

Y es que $t_{máx}$ (el n.º de microestados compatibles con el estado de más microestados) $\rightarrow \Omega$

Intuitivamente, se ve bastante bien:

- $t(\{n_i\})$, al tener factoriales, es una función que varía mucho
- Varios ejemplos numéricos con N bajas ya ayudan a mostrar este comportamiento.
- Como todos los microestados son igualmente probables, un sistema en equilibrio estará la mayor parte del tiempo en el estado de $t_{máx}$ y, así, podemos suponer que se está ahí y $\Omega = t_{máx}$

Fijándose ya en sistemas fijos:

$$\sum n_i = N$$

$$\sum n_i \epsilon_i = U$$

$$\Leftrightarrow \text{maximizar } \ln \frac{N!}{\prod n_i!} = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \stackrel{\text{Stirling}}{=} N \ln N - N - \left(\sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \right)$$

Queremos maximizar $\frac{N!}{\prod n_i!}$ y así, hallar el estado $\{n_i\}$ en el que nuestro sistema se encuentre la mayor parte del tiempo (pues todos los microestados son igualmente probables, el sistema estará en el estado compatible con más microestados)

Matemáticamente, tenemos el problema:

Hallar (n_1, n_2, \dots) que maximice la función:

$$f(n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (\text{equivalo a maximizar } \ln f)$$

con las ligaduras:

$$g(n_1, \dots) = N - \sum_i n_i = 0$$

$$h(n_1, \dots) = U - \sum_i n_i \epsilon_i = 0$$

Esto es un problema que se resuelve con multiplicadores de Lagrange:

$$\delta h f = \alpha \delta g + \beta \delta h$$



$$-\alpha \sum_i \frac{\partial g}{\partial n_i} \delta n_i - \beta \sum_i \frac{\partial h}{\partial n_i} \delta n_i + \sum_i \frac{\partial f}{\partial n_i} \delta n_i = 0 \quad \forall \delta n_i$$

$\forall \delta n_i$
(Estos iguales a gradientes, que luego sumamos por cada δn_i e igualamos a 0)

$$\frac{\partial g}{\partial n_i} = -1 \quad \forall i$$

$$\frac{\partial h}{\partial n_i} = -\epsilon_i \quad \forall i$$

$$\frac{\partial \ln f}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} [N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i)] = -\ln n_i$$

$$\sum_i (\alpha + \beta \epsilon_i - \ln n_i) \delta n_i = 0$$



$$n_i = e^\alpha e^{\beta \epsilon_i}$$

\Rightarrow Ya si, a equilibrio, contas particulares n_i
habrá con la energía ϵ_i



Y en esos el estado $\{n_1, \dots\}$

Inciso: hallar α y β

Como en todo problema de logroge, se hace falta más ecuaciones, que se las da el
igual las ligaduras:

$$\sum n_i = N = e^\alpha \sum_i e^{\beta \epsilon_i}$$



$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_i e^{\beta \epsilon_i}} \equiv \frac{N}{Z}, \text{ con } Z \text{ la llamada función de partición}$$

$$Z = \sum_i e^{\beta \epsilon_i}$$

Si yo efectúo un calor $\delta Q = \delta U = \sum_i \delta n_i \epsilon_i$

Ahora bien, $\delta \ln \Omega = \sum_i \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i} \delta n_i = - \sum_i (\alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i = -\alpha \sum_i \delta n_i -$

$$-\beta \sum_i \epsilon_i \delta n_i = -\beta \delta Q = \delta \ln \Omega$$

Pero hacer quedado que si $N \rightarrow +\infty$, $\Omega \rightarrow \Omega$:

$$-\beta \delta Q = \delta \ln \Omega \stackrel{\Omega \approx k_B \Omega}{=} \frac{\delta \Omega}{k_B} \text{ Es decir, } \delta Q = -\frac{1}{\beta k_B} \delta \Omega$$

$$\delta \Omega = k_B \delta \ln \Omega$$

Pero por la def. Termodinámica, $\delta Q = T \delta S$

$$\Downarrow$$

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

$$n_i = \frac{N e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}}$$

Vayamos a la función de partición $Z = \sum e^{-\epsilon_i/k_B T}$. Necesito conocer los niveles de energía!!!

↓
Posible en principio, pero difícil a la práctica

Esta función es muy importante \Rightarrow Conociendo Z , puedo obtener las funciones termodinámicas del sistema, sucesivos de estado... \Rightarrow TODO

- Energía interna: $U = \sum n_i \epsilon_i = \sum \epsilon_i \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i/k_B T} = \frac{N}{Z} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$
 Ahora, $\frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} = \frac{1}{Z} \sum \left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T^2} e^{-\epsilon_i/k_B T} \right) =$
 $= \frac{1}{Z k_B T^2} \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \cdot \sum \epsilon_i e^{-\epsilon_i/k_B T} = Z k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$

↓
 $U = \frac{N}{Z} \cdot k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$

$U = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)$

- Entropía: $S \equiv k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{N!}{\prod n_i!} = k_B (\ln N! - \sum \ln n_i!) =$
 $= k_B (N \ln N - N - \sum (n_i \ln n_i - n_i)) = k_B (N \ln N - \sum n_i \ln n_i + N)$

Ahora, $n_i = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i/k_B T} \Rightarrow \ln n_i = \alpha + \beta \epsilon_i$
 $\alpha = \ln \frac{N}{Z}$

$S = k_B (N \ln N - \sum n_i (\alpha + \beta \epsilon_i)) = k_B (N \ln N - \alpha N - \beta \underbrace{\sum \epsilon_i n_i}_U) =$
 $= k_B (N \ln N - \alpha N - \beta U)$. Ahora: $\alpha = \ln \frac{N}{Z} = \ln N - \ln Z$

$S = k_B (N \ln N - N \ln N + N \ln Z - \beta U) = k_B (N \ln Z - \beta U)$

$$S = k_B \left[N \ln Z + \frac{1}{k_B T} U \right]$$

- Función de Helmholtz:

$$F = U - T \cdot S = -T k_B \ln Z^N$$

- Calor específico:

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T}$$

Regla mnemotécnica: unidades

• U: tiene unidades de energía \Leftrightarrow unidades de $k_B T$
 $U = k_B T \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \ln Z_N}$
 \rightarrow Hay una derivada para que el caso idéntico de igual
 \rightarrow Derivada entera en T derivando \Rightarrow Hay que copiar

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T}$$

• S: como $S = k_B \ln \Omega$, tiene unidades de k_B por algo que debe ser adimensional.

$$S = k_B \left[\underbrace{\ln Z_N}_{\text{adimensional}} + \frac{1}{k_B T} U \right]$$

• $\ln Z_N$ es adimensional
 • $\frac{1}{k_B T} U$ tiene unidades de k_B por copiar las unidades de U
 • el caso idéntico

DEGENERACIÓN

En mecánica cuántica se da hecho que un mismo nivel de energía tiene más de una función de onda asociada.

Si yo introduzco en mis niveles de energía una degeneración g_i , me van a aparecer más microestados (voy a poder ponerlos): $\Omega = \frac{N!}{\pi n_i!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_i^{n_i} = \frac{N!}{\pi n_i!} \prod g_i^{n_i}$

Si quedo el mismo proceso, mi distribución de Boltzmann sólo va a ser:

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad \text{y} \quad n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$$

(estado ϵ_i con g_i estados degenerados)

FUNCIÓN DE PARTICIÓN PARA VARIAS PARTÍCULAS

Cada partícula tiene su propia función de partición $Z_j = \sum_i e^{-\epsilon_{ij}/k_B T}$ (cada partícula tiene sus niveles de energía diferentes)

Hay que sumar energías (la energía del sistema es la suma de energías de las partes): para 2 partículas:

$$Z_N = \sum_{i,j} e^{-(\epsilon_{i1} + \epsilon_{j2})/k_B T} = \left(\sum_i e^{-\epsilon_{i1}/k_B T} \right) \left(\sum_j e^{-\epsilon_{j2}/k_B T} \right) =$$

$$= Z_1 \cdot Z_2$$

Si los niveles de energía son los mismos:

$$Z_N = Z_1^N$$

Esto se hace, p.ej., si tengo dos sistemas diferentes

- importante
- la energía se puede poner como suma de diferentes contribuciones
 - Para calcular propiedades termodinámicas del sistema tratado como un todo, se multiplican esto en las funciones de partición de cada partícula

El cálculo de Z , se pueden omitir las contribuciones energéticas que no afectan a estos niveles, caso:

- Energía de disociación
- Energía estérica
- Energía vibracional
- ...
- Energía de rotación

Justificación:

Sean $\{\epsilon_j\}$ los niveles "extra" con $T \ll \epsilon_j$, todos los niveles están a el nivel $j=0$

$\{\epsilon_i\}$ los niveles normales

$$\Rightarrow e^{-\frac{\epsilon_i + \epsilon_j}{k_B T}} = 0 \quad \forall j \neq 0 \quad (\epsilon_j \text{ es tan alto que } \text{tarea } e^{-\infty})$$

Se ve que hace un cálculo simple, se puede ordenar $\epsilon_0 = 0$ con la energía de la contribución j no es apropiada, no la computamos (a los ϵ_j no atañen)

$$\text{Así, } Z = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i + \epsilon_j}{k_B T}} = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$



PARAMAGNETISMO

En una sustancia con \vec{B} externo, aparece \vec{M} :

$$\vec{M} = \left(\frac{C}{T} \right) \vec{B}$$

χ_m

cte de Curie
susceptibilidad

Al aplicar \vec{B} externo sobre una red cristalina, los sectores magnéticos tienden a alinearse, y el nivel de energía del átomo sube/baja en $\pm \mu_B m B$

Así, tengo dos niveles de energía a considerar:

$$N^+ \text{ --- } + \mu_B m B$$

$$N^- \text{ --- } - \mu_B m B$$

$$N = N^+ + N^-$$

Así, $U_M = N^+ \mu_B m B - N^- \mu_B m B$

La distribución de Boltzmann es $n^+ = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon^+/k_B T}$, $Z = e^{-\epsilon^+/k_B T} + e^{\epsilon^-/k_B T}$:

$$= 2 \cosh \frac{\epsilon}{k_B T} \text{ con } \epsilon = \mu_B m B$$

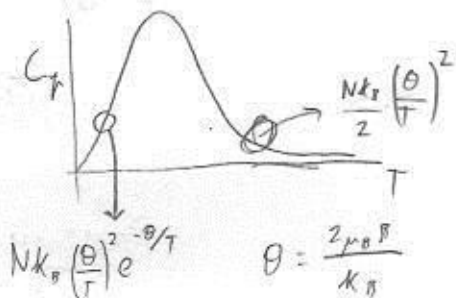
Vamos a calcular variables termodinámicas:

$$U_M = N k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \text{ con } Z = - N \mu_B B m \operatorname{tanh} \left(\frac{\mu_B B m}{k_B T} \right)$$

Cualitativamente: según sube la temperatura, habrá más dipolos aleatoriamente,

y $U_M \rightarrow 0$.

$$C_P = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{N \mu_B^2 B^2}{k_B T^2} \cdot \frac{1}{\cosh^2 \left(\frac{\mu_B B m}{k_B T} \right)}$$



ENERGÍA VIBRACIONAL

Sea una red cristalina que vibra:



Cada átomo lo empodera en un potencial armónico: $V = \frac{1}{2} c x^2$

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega = (n + \frac{1}{2}) h \nu$$

$$n \in \mathbb{N}^* = \{0, 1, 2, \dots\}$$

Por Boltzmann, $n_i = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$. Ahora obtiene propiedades termodinámicas \Rightarrow encontrar Z .

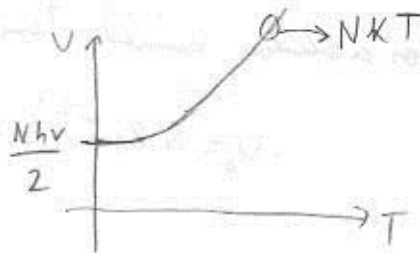
$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n + \frac{1}{2}) h \nu}{k_B T}} = e^{-\frac{1}{2} \frac{h \nu}{k_B T}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n h \nu}{k_B T}} = e^{-\frac{1}{2} \frac{h \nu}{k_B T}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k_B T}}}$$

Serie geométrica!!!!

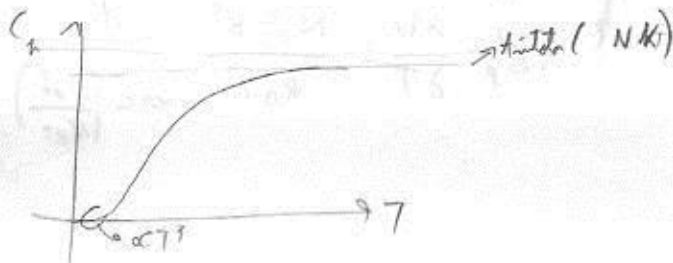
$$U_{vibr} = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = N k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{h \nu}{2 k_B T} - \ln \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{k_B T}} \right) \right] =$$

$$= N k_B T^2 \left[\frac{h \nu}{2 k_B T^2} - \frac{h \nu / k_B T^2}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k_B T}}} e^{-\frac{h \nu}{k_B T}} \right] = N k_B T^2 \left[\frac{h \nu}{k_B T^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\frac{h \nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k_B T}}} \right) \right] =$$

$$= \frac{N h \nu}{2} + \frac{N h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1}$$



$$C_p^{vib} = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v / T}}{(e^{\theta_v / T} - 1)^2}, \text{ con } \theta_v = \frac{h \nu}{k_B}$$



Esto es fácil de generalizar a 3 dimensiones:

Si las 3 direcciones son independientes, hay 3 n's cuánticos:

$$E = \left(n_x + \frac{1}{2}\right) h\nu + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) h\nu + \left(n_z + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (\text{Para una frecuencia vibracional})$$

$$E = \left(\frac{3}{2} + n_x + n_y + n_z\right) h\nu$$

$$Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} e^{-\frac{3}{2} \frac{h\nu}{kT}} e^{-\frac{n_x h\nu}{kT}} e^{-\frac{n_y h\nu}{kT}} e^{-\frac{n_z h\nu}{kT}} = Z_x Z_y Z_z$$

Queda todo igual, cambiando el $\frac{1}{2}$ a $\frac{3}{2}$

$$Z = (Z_{10})^3$$

$$\Downarrow$$
$$Z = 3 Z_{10}$$

$$\Downarrow$$
$$U = 3 U_{10} = \frac{3}{2} N h\nu + \frac{3 N h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$C_p = 3 C_{p,10} = 3 N k_B \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}$$

Zimatek

INDISTINGUIBILIDAD

Hasta ahora, para calcular invariantes hemos supuesto partículas distinguibles. Esto ocurre, por ejemplo, en una red cristalina (se pueden etiquetar).

P.ej. 3 partículas:

Distinguibilidad: $A \rightarrow \epsilon_1$
 $B \rightarrow \epsilon_2$
 $C \rightarrow \epsilon_3$ \neq $A \rightarrow \epsilon_2$
 $B \rightarrow \epsilon_1$
 $C \rightarrow \epsilon_3$ \rightarrow Dos invariantes

Indistinguibilidad: $A \rightarrow \epsilon_1$ $=$ $A \rightarrow \epsilon_1$
 $B \rightarrow \epsilon_2$ $=$ $B \rightarrow \epsilon_2$
 $C \rightarrow \epsilon_3$ $=$ $C \rightarrow \epsilon_3$

• Emplear una descripción n.tra desde del problema.

P.ej.: Gas \Rightarrow Indistinguibles (partículas de el mismo invariante)
 Sólido cristalino \Rightarrow Distinguibles



• Analizar un gas en una caja cúbica. Una descripción correcta requiere necesariamente cuántica:
 \rightarrow para tres dimensiones infinito

$\psi = \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$, con $k_x = \frac{n_x \pi}{a}$
 $k_y = \frac{n_y \pi}{a}$
 $k_z = \frac{n_z \pi}{a}$

Con energía $E = \frac{h^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8ma^2}$

$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$
 $\frac{\text{Valor de n obtenido}}{\text{valor de n obtenido}} = \frac{14}{93} \pi \left(\frac{8ma^2}{h^2} E \right)^{3/2}$
 \rightarrow Valor de n obtenido \rightarrow

- Es interesante hallar el n.º de estados. Igual que líneas a el 1.º tera, cada partícula tiene un n.º de estados $N = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{8ma^2}{h^2} E \right)^{3/2}$

\rightarrow El n.º de niveles de energía que tengo disponibles para obtener n partícula de energía E \rightarrow líneas

- Ejemplo, es más útil la densidad de estados:

$$\frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{2\pi a^3}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

$$dN = \frac{2\pi a^3}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \equiv g(\varepsilon) d\varepsilon$$

Ejemplo numérico: ^{MUY INTERESANTE}

Sea 1 mol de N $\rightarrow 6 \cdot 10^{23}$ átomos

\downarrow
 $V = a^3 = 22.4 \text{ L}$

Tomos $\varepsilon_{\text{máx}} = \frac{3}{2} k_B T$, con $T = 300 \text{ K} \Rightarrow \varepsilon_{\text{máx}} = 10^{-21}$

$N(\varepsilon_{\text{máx}}) = 10^{30} \rightarrow$ ENORME

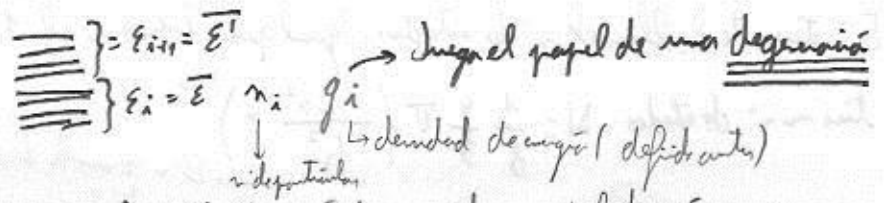
Hay 10^{23} partículas, y 10^{30} niveles

\downarrow
 $\sim 10^7$ niveles/partícula \Rightarrow En general, los niveles estarán muy vaños.

Los niveles de energía consecutivos están muy juntos:

$\Delta \varepsilon_{\text{máx}} \approx 10^{-43}$
 $\Delta \varepsilon_{\text{máx}} \approx 10^{-23}$ \Rightarrow Incluso en el caso más extremo (a más energía las diferencias son mayores), los niveles están bastante juntos ($\varepsilon \approx 10^{-21}$)

Por esto último, los niveles de energía los voy a agrupar por paquetes:



Por combinatoria, $\Omega_i = \binom{g_i + n_i - 1}{n_i} \approx \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

En total, $\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = \Omega$

Como siempre, quiero maximizar Ω :

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i} = 0 = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_j n_j \ln g_j - \ln n_j! \right] = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\sum_j n_j \ln g_j - n_j \ln n_j + n_j \right) =$$

$$= \ln g_i - \ln n_i = \ln \frac{g_i}{n_i} = 0$$

Impongo mis ligaduras (logros):

$$\sum n_i = N$$

$$\sum n_i \epsilon_i = U$$

Luego:

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

Impondo ligaduras:

$$n_i = g_i A e^{-\epsilon_i/k_B T}$$

Es como la de Boltzmann, aunque aparece un factor de degeneración que depende de la región.

Ejemplo:

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi m V}{h^3} \sqrt{2m\epsilon} d\epsilon$$

$$g(k) dk = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk$$

Como $\sum n_i = N \Rightarrow A = \frac{N}{Z_p}$, con $Z_p = \sum g_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$

• Vamos a hallar U : $U = \sum n_i \epsilon_i = \sum \epsilon_i \frac{N}{Z_p} e^{-\epsilon_i/k_B T} = N k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_p}{\partial T}$, como antes

• Ahora S va a venir:

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = k_B \sum (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) = k_B \left[N + \sum n_i \ln \frac{g_i}{n_i} \right] =$$

$$= k_B \left[N + \sum n_i \left(\frac{\epsilon_i}{k_B T} - \ln A \right) \right] = k_B \left[N + \frac{U}{k_B T} - N \ln A \right] = \dots = k_B \left(N \ln Z_p + \frac{U}{k_B T} - \ln N! \right) = S$$

Lógicamente ← (como es el "de momento" de la física)

Se llega a lo de antes haciendo:

→ lo que se obtiene al caso distinguido

$$Z_N = \frac{z_+^N}{N!}$$

$$\left(S = k_B \ln Z_N + k_B T \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)$$

$$\left(U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_N}{\partial T} \right)$$

$$F = -k_B T \ln Z_N$$

- En la distribución de Boltzmann \Rightarrow siempre Z_+
- En fórmulas termodinámicas $\Rightarrow Z_N = \frac{\text{Distinguido } z_+^N}{\text{Indistinguido } N!}$



Zimatek

GAS EN CAJA

Consideramos a las partículas puntuales: ^{⇒ gas diluido} el hacer los átomos con volumen se cambia la distribución probabilística (que hay más que no poder estar ocupados).

$$g(\epsilon) = \frac{4\pi m V}{h^3} \sqrt{2m\epsilon}$$

Como los niveles de energía están muy juntos, $Z = \sum g_i e^{-\epsilon_i/kT} = \int_0^{+\infty} g(\epsilon) d\epsilon e^{-\epsilon/kT} =$

$$= \int_0^{+\infty} \frac{4\pi m V}{h^3} e^{-\epsilon/kT} \sqrt{2m\epsilon} d\epsilon = (\dots) = \boxed{V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}} = Z_p \quad \begin{array}{l} \text{(Comparte a niveles de energía} \\ \text{tridimensional)} \\ \text{El origen es cero} \end{array}$$

Ahora, si yo tuviera moléculas, estas moléculas pueden también rotar.

trabajo: definiciones termodinámicas

$$F = U - TS \Rightarrow S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$dQ = T dS$$

$$\text{Como } F = -k_B T \ln Z_N = -k_B T \ln \frac{Z_p^N}{N!}$$

⇓

$$F = N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

Derivando se obtiene $\left\langle P = \frac{N}{V} k_B T \right\rangle \Rightarrow P \cdot V = N k_B T$ (ecuación de estado de gas ideal)

• Notar que $U = N k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_p}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B T \Rightarrow \langle u \rangle = \frac{U}{N} = \boxed{\frac{3}{2} k_B T = \langle m \rangle}$

Esto muestra el principio de equipartición \Rightarrow Por cada grado de libertad, $\langle u \rangle = \frac{1}{2} k_B T$

• Como $C = \frac{\partial U}{\partial T} \Rightarrow C_{\text{gas}} = \frac{3}{2} N k_B$; $C_{\text{rota}} = \frac{3}{2} R \Rightarrow$ calor específico etc.

Vamos a estudiar una expansión adiabática ($\Delta S = 0$):

$$\Delta S = N k_B \left[\left(\ln \frac{V_f}{V_i} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m T_f}{h^2} + \frac{5}{2} \right) - \left(\ln \frac{V_i}{V_i} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m T_i}{h^2} + \frac{5}{2} \right) \right] = 0$$

(...)

$$\underline{V \cdot T^{3/2} = \text{cte.}}$$

Un thero inicio:

$$dU = \sum \epsilon_i d n_i + \sum n_i d \epsilon_i = dQ + dW$$

$\cdot dQ = \sum \epsilon_i d n_i$ (varia el i de microestados, = varia S y $\Delta S = \frac{1}{T} \Delta Q$)

$\cdot dW = \sum n_i d \epsilon_i$ (cambio del cubo de volumen, que afecta a nivel de energía)

Ahi, si la expansion es adiabatica, $\underline{\sum \epsilon_i d n_i = 0}$

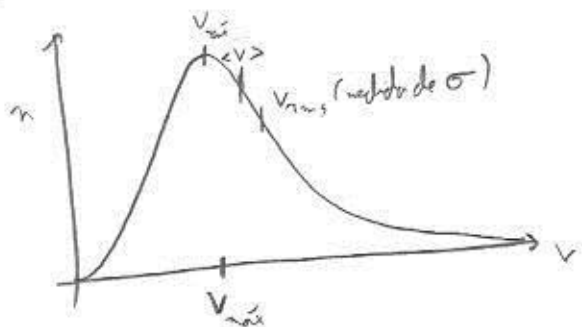
Zimatek

DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES

Sea un gas en una caja:
 $n(\epsilon) d\epsilon = A g(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} d\epsilon = A \frac{4\pi m^3 V}{h^3} \sqrt{2m\epsilon} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$

Aquí, como $\epsilon = \frac{1}{2} m v^2$ (La energía es translacional)

$$n(v) dv = N \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2k_B T}} dv$$



$$V_{máx} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

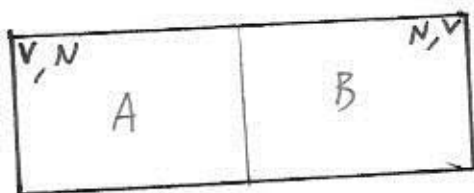
$$V_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

↳ velocidad cuadrática media

$\frac{R}{M} = \frac{k}{m}$
Zimatek

PARADOJA DE GIBBS

• Sea una cavidad con dos mitades y dos gases:



¿Cuánto vale S con y sin pared?
 ↳ Recuerda que es aditivo

• Pared: $S_i = N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right] + N k_B \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m_B k_B T}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$

• Quitar la pared

- los gases son

diferentes:

$$Z_A = \frac{Z_{pa}^N}{N!}$$

$$Z_B = \frac{Z_{pb}^N}{N!}$$

↳ muy indistinguibles \rightarrow $Z = Z_A Z_B = \frac{Z_{pa}^N Z_{pb}^N}{N! N!}$

Ahora, $Z_{pa} \propto 2V$
 $Z_{pb} \propto 2V$
 (...) $S_f = S_i + 2N k_B \ln 2$

- los gases son el mismo: $Z = \frac{Z_{p}^{2N}}{(2N)!} \Rightarrow S_f = S_i$

• Entonces, el hecho de que las partículas sean indistinguibles hace que dé lo mismo que haya pared o no.

OTROS GRADOS DE LIBERTAD

- Hasta ahora hemos considerado gases monoatómicos que sólo se trasladan
- Ahora, en realidad, los gases diatómicos vibran: Tienen niveles de energía vibracionales:

$$\epsilon_{\text{vib.}} = (n_v + \frac{1}{2}) h \nu \quad (\text{oscilador armónico})$$

Además, las moléculas rotan. La cuántica nos dice que $\epsilon_{\text{rot.}} = \frac{h^2}{2I} J(J+1)$, con J un número cuántico.

$$\epsilon = \epsilon_{\text{tras.}} + \epsilon_{\text{vib.}} + \epsilon_{\text{rot.}}$$

↓

$$Z = Z_{\text{tras.}} Z_{\text{vib.}} Z_{\text{rot.}}$$

• $Z_{\text{tras.}}$ lo conocemos

• $Z_{\text{vib.}}$ lo conocemos

$$Z_{\text{rot.}} = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{-\frac{h^2}{2I} J(J+1)/kT} \quad ; \text{ con } g_J = 2J+1$$

Notar que $\Delta \epsilon = \frac{h^2}{2I} [(J+1)(J+2) - J(J+1)]$, que vale:

$$\text{Entre } 0 \text{ y } 1, \frac{h^2}{I}$$

Ahí, comparado con kT , define una temperatura

$$\text{característica } \theta_r = \frac{h^2}{2Ik_B} \quad (\text{comparado } T)$$

con θ_r se sabe si hay moléculas o pocas moléculas en el nivel de energía excitado ($J=1$)

$$N_2 \rightarrow \theta_r \approx 2.8 \text{ K}$$

$$H_2 \rightarrow \theta_r \approx 82 \text{ K} \Rightarrow \text{Depende mucho del gas}$$

Ahora, $\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\epsilon_J/kT}$ es difícil de sumar. Veamos varios límites:

• T bajas comparadas con θ_r : las poblaciones son pequeñas (\Rightarrow) las partículas estarán en los niveles más bajos. Para temperaturas bajas, las moléculas dejarán de rotar.

Es igual, pero que el nivel de moléculas que rotan sea apreciable, T debe ser, ahora, del orden de θ

• Altas: se alcanzan niveles más altos.

Notación: $\frac{\epsilon_n}{kT} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2Ik_B T} = \frac{\theta_r}{T} J(J+1)$, con $\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$, que depende solamente de la molécula.

• $T \gg \theta_r$: como el cociente $\frac{\epsilon}{kT}$ es pequeño, puedo aproximar por una integral

$$\sum \rightarrow \int_0^{\infty} 2x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{a} = \frac{T}{\theta_r} = Z_r$$

$$U_r = Nk_B T^2 \frac{\partial \ln Z_r}{\partial T} = Nk_B T = RT, \text{ como en la equipartición (nota: a veces 2 grados de libertad)}$$

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = R = \text{cte. (como el vibracional)}$$

truco: si representas C_v a función de T :
(para H_2)



Al llegar a 80K, los niveles rotacionales empiezan a excitarse y se llega al calor específico rotacional. A T altas, se establece la distribución de energías y $\frac{\partial U}{\partial T}$ es, etc.

no aparecen términos vibracionales porque estos requieren aún más energía para ser excitados

$$\theta_v = \frac{\hbar \omega}{k_B}$$

$$\theta_v(H_2) = 6210 \text{ K}$$

$$\theta_v(N_2) = 3300 \text{ K}$$

$$\theta_v(O_2) = 810 \text{ K}$$

• $T \ll \theta_n$: las moléculas estarán solo todo en los niveles 0 y 1.

$$\Downarrow \begin{matrix} -\epsilon_0/kT & -\epsilon_1/kT \\ +3e & +3e \end{matrix}$$

$$Z(T \ll \theta_n) \approx e$$

$$Z = 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{k_B T}}$$

$$U_n = N k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N k_B T^2 \frac{3 \left(-\frac{\hbar^2}{kT} \right)}{1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{kT}}} \left(-\frac{1}{T^2} \right) e^{-\frac{\hbar^2}{kT}}$$

(...)

$$U_n = \frac{N 3 \hbar^2}{I} \frac{1}{e^{\frac{\hbar^2}{I k T}} + 3} \quad \left(\text{el principio de equipartición solo aplica a} \right.$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \text{ es exponencial } \left(\propto \frac{e^{-\frac{\hbar^2}{I k T}}}{T^2} \right)$$

esta temperatura, porque
hay equipartición en los
niveles cero y uno

Zimatek

Hogamos números:

T (K)	1	10	100	1000
$k_B T$ (J)	$1.38 \cdot 10^{-23}$	10^{-22}	10^{-21}	10^{-20}
$k_B T$ (eV)	0.001	$\epsilon_T \sim k_B T$		0.1

• $\epsilon_T = \frac{h^2}{2ma^2} n^2 \sim 10^{-41} n^2 \Rightarrow$ En general, aún a temperaturas bajas, los niveles de energía trabaja están ocupados para niveles altos

↓

Mis niveles de energía están mucho ocupados

$$\epsilon_n = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \sim \frac{J(J+1) \cdot 1.05^2 \cdot 10^{-69}}{2 \cdot 10^{-46}} :$$

• $J=1 \Rightarrow \epsilon \sim 0.0003 \text{ eV}$, la energía $k_B T$ a temperatura $\sim 100 \text{ K}$

De hecho, $\frac{\epsilon(J=1)}{N}$ es bastante importante.

Zimatek

ESTADÍSTICAS CUÁNTICAS

• Hasta ahora han trabajado a $\left\{ \begin{array}{l} T \text{ altas} \\ p \text{ bajas} \end{array} \right.$ para que, al estar todos los niveles de energía ocupados, ^{→ niveles altos de energía} no hay interacción entre las partículas.

haya muy pocas niveles con más de una partícula.

P.ej., $\Omega = \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!} \approx \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

• Vayamos a los fundamentos de la cuántica: cada partícula tiene una función de onda ψ_i y una energía ϵ_i . Si el sistema tiene dos partículas, el sistema queda descrito por una función de onda

$\psi(x_1, x_2) \Rightarrow$ Al intercambiar, tengo $\psi(x_2, x_1)$

• $P(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = |\psi(x_1, x_2)|^2 dx_1 dx_2$
 • $P(x_2, x_1) dx_2 dx_1 = |\psi(x_2, x_1)|^2 dx_2 dx_1$

Como hay indistinguibilidad, $|\psi(x_1, x_2)|^2 = |\psi(x_2, x_1)|^2$
 $\psi(x_1, x_2) = e^{i\alpha} \psi(x_2, x_1)$

Al volver a intercambiar, vuelvo al estado original $\Leftrightarrow \alpha \leq \pi$
 ↓
 múltiplos de 2π por $e^{i\alpha}$

An:

- $\alpha = 0 \Leftrightarrow \psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1)$ ^{→ simétrico} \Rightarrow En el universo hay dos tipos de partículas
 - $\alpha = \pi \Leftrightarrow \psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1)$ ^{→ antisimétrico}
- | | |
|----------------------|------------------------|
| $\alpha = 0$
Def. | $\alpha = \pi$
Def. |
| <u>Bosones</u> | <u>Fermiones</u> |
| (p.ej. fotón) | (p.ej. e^-) |
| ^4He | ^4He |

Ejemplo: $\psi(x_1, x_2) = \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) + \psi_i(x_2) \psi_j(x_1)$ ($\psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) \Rightarrow$ Bosón)
 $\epsilon = \epsilon_i + \epsilon_j$
 $\psi(x_1, x_2) = \psi_i(x_1) \psi_j(x_2) - \psi_i(x_2) \psi_j(x_1)$ ($\psi(x_1, x_2) = -\psi(x_2, x_1) \Rightarrow$ Fermión)

Si $i = j \Rightarrow \psi = 0 \Rightarrow$ No pueden tener dos partículas a el mismo estado! ppa de exclusión de Pauli

Se usa bastante la notación $|n_1 n_2 \dots n_i \dots n_j \rangle \Rightarrow$ En los fermiones, van en 1 o 0 veces
para cada partícula a cada estado

\Downarrow
 El n° de estados (y TODA la física estadística)
depende de si son fermiones o bosones

P. ej, 3 niveles, y 3 partículas o bos:

↓
 0 3 BOSONES
 | 2 0 0 >

ε | 1 1 0 >

2ε | 1 0 1 >

 | 0 0 0 >

 | 0 1 2 >

 | 0 0 2 >

FERMIONES

| 1 1 0 >

| 0 1 1 >

| 1 0 1 >

$$Z_B = 1 + e^{-\epsilon/KT} + e^{-2\epsilon/KT} + e^{-3\epsilon/KT} + \dots$$

$$Z_F = e^{-\epsilon/KT} + e^{-2\epsilon/KT} + e^{-3\epsilon/KT}$$

Zimatek

FERMIONES:

El principio de exclusión de Pauli se condiciona al n.º de microestados.

Si yo tengo una degeneración g_k , tengo $g_k - n_k$ niveles vacíos \Rightarrow puedo permutar estos

niveles:

$$\Omega_k = \frac{g_k!}{n_k! (g_k - n_k)!} = \prod \binom{g_i}{n_i}$$

Niveles disponibles (pointing to $g_k!$)
Ellos permutación de niveles vacíos (pointing to $(g_k - n_k)!$)
Ellos permutación de partículas en niveles ocupados (pointing to $n_k!$)

El número total de microestados es toda: $\Omega = \prod_k \Omega_k = \prod_k \frac{g_k!}{n_k! (g_k - n_k)!}$

Quiero hallar la distribución que maximice $\ln \Omega = \sum_k \ln g_k! - \ln n_k! - \ln (g_k - n_k)! =$

stirling

$$= \sum_k [g_k \ln g_k - g_k^{-n_k} \ln n_k + n_k - (g_k - n_k) \ln (g_k - n_k) + (g_k - n_k)]$$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_k} = -\ln n_k - 1 + 1 + \ln (g_k - n_k) + 1 - 1 = \ln \frac{g_k - n_k}{n_k}$$

Con restricciones:

$$\sum n_k = N ; \sum \delta n_k = 0$$

$$\sum \epsilon_k n_k = U ; \delta U = \sum \epsilon_k \delta n_k$$

Aplico Lagrange:

$$\ln \frac{g_k - n_k}{n_k} = -\alpha - \beta \epsilon_k ; (\dots) ; n_k = \frac{g_k}{1 + e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_k}}$$

Así:

Distribución de Fermi-Dirac:

$$n_i = \frac{g_i}{1 + e^{-\alpha} e^{\frac{\epsilon_i}{k_B T}}} ; \text{ donde } \alpha \text{ se halla imponiendo } \sum n_k = N$$

$\alpha(T)$

Grado e^- a gaso tridimensional. (Solución que multiplican por $2g(\epsilon)$ por cuestión de espín)

$$g(\epsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m_e)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

↓

$$n(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m_e)^{3/2} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{-\alpha} e^{\epsilon/kT} + 1}$$

Volvamos a la expresión general: El número de estados con energía ϵ

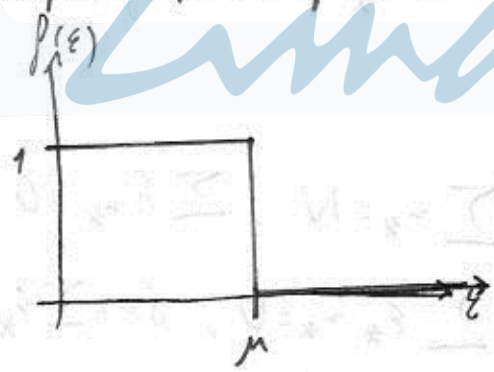
$$f(\epsilon) = \frac{n(\epsilon)}{g(\epsilon)} = \frac{1}{e^{-\alpha} e^{\epsilon/kT} + 1}$$

$e^{(\epsilon-\mu)/kT}$ con $\mu \equiv k_B T \alpha$

Si $T \rightarrow 0$, el denominador:

• Tiene a $e^{-\infty} = 0$ para $\epsilon < \mu \Rightarrow f(\epsilon) = 1$

• Tiene a $e^{+\infty} = +\infty$ para $\epsilon > \mu \Rightarrow f(\epsilon) = 0$



↓

Los fermiones ocuparán sólo los 1^{er} niveles, ordenadamente

A μ se denomina energía de Fermi E_F . Así, la temperatura de Fermi es $E_F = k_B T_F$. A esta T ocurren efectos cuánticos.

Ejemplo:

Na (valencia +1) $\Rightarrow \frac{N}{V} = 10^{29} \text{ cm}^{-3}$; $N = \int_0^{E_F} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \stackrel{\text{En el caso absoluto}}{=} \int_0^{E_F} g(\epsilon) d\epsilon = (\dots) = 8\pi \frac{m \sqrt{2m}}{h^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$

$g(\epsilon)$ de gas

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}$$

para un gas de fermiones (incluye el 2 del espín)
→ usar con N (no dividir en fermiones que ocupan)

BOSONES:

$$\Omega = \prod \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!} \quad (\text{NO hacer la aproximación})$$

$$\ln \Omega = \sum_i \left[(g_i + n_i) \ln (g_i + n_i) - (g_i + n_i) - n_i \ln n_i + n_i - g_i \ln g_i + g_i \right]$$

¿Cuál es el conjunto $\{n_i\}$ que maximiza $\ln \Omega$?

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_i} = 0 \quad \forall i \Leftrightarrow (\dots)$$

$$\ln (g_i + n_i) - \ln n_i = 0 \quad \forall i$$

$$\ln \frac{g_i + n_i}{n_i} = 0 \quad \forall i$$

hipótesis de ligadura y logroge:

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

$$n_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha} e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (\text{Estadística de Bose-Einstein})$$

\Downarrow hipótesis de ligadura $\left\{ \begin{array}{l} \beta = -\frac{1}{kT} \\ \alpha \text{ se resuelve en cada caso} \end{array} \right.$

$$n_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha} e^{\frac{\epsilon_i}{kT}} - 1}$$
$$n(\epsilon) d\epsilon = \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT} - \alpha} - 1}$$

hipótesis de N: $\int_0^{\infty} n(\epsilon) d\epsilon$, solo $\alpha = \alpha(T)$

Notar que si $e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$ es pequeño, $\ln(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}) \approx e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$ (despreciar el 1)

$$n(\epsilon) = \frac{g(\epsilon)}{\frac{1}{A} e^{\frac{\epsilon}{kT}}} = A g(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

Integrando $\int n(\epsilon) d\epsilon = N \Rightarrow A = \frac{N}{\int_0^\infty g(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon}$

La estadística de Boltzmann es la de los gases cuando $\frac{1}{A} \gg \gg$ $\frac{N}{V} \ll \ll T \gg \gg$

GAS DE FOTONES (en la cavidad de cuerpo negro)

Al haber absorción y emisión de fotones, $N \neq \text{cte.}$ (se puede absorber un fotón de $2h\nu$ y emitir dos de $h\nu$)

$\sum \epsilon n_i \neq 0 \Rightarrow$ No hay multiplicidad α

Antes, $n(\epsilon) d\epsilon = \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}$. $g(\epsilon)$ solo calculamos a principio de curso: $g(\epsilon) d\epsilon = \frac{V \epsilon^2 d\epsilon}{\pi^2 (\hbar c)^3}$

$$n(\epsilon) d\epsilon = \frac{V \epsilon^2}{\pi^2 (\hbar c)^3} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1} d\epsilon$$

$$n(\omega) d\omega = \frac{V \omega^2}{2\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

Fluidez de energía: $u(\omega) d\omega = n(\omega) d\omega \hbar \omega = \frac{V \omega^3 \hbar}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$

$$U = \int_0^\infty u(\omega) d\omega = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \frac{\pi^4}{15}$$

Antes, $u = \frac{U}{V} \propto T^4 (= \sigma T^4) \Rightarrow$ Ley de Stefan - Boltzmann

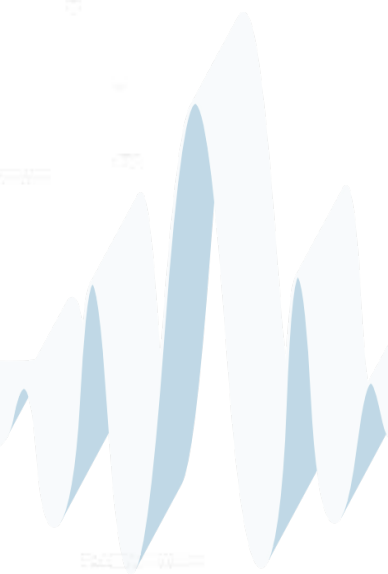
Ans:

$$u(\nu) d\nu = \frac{8\pi \nu^3 h^3 d\nu}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$u(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi h c V d\lambda}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1)}$$

$$u(\nu) d\nu = u(\lambda) d\lambda, \text{ y } |d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} |d\lambda|$$

• Nota que aquí el p.p. de equipartición funciona (al menos en el caso de la radiación ultravioleta)



Zimatek