MECÁNICA ESTADÍSTICA

GASES IDEALES

Dr. Andres Ozols

Facultad de Ingeniería

UBA

2007

MECÁNICA ESTADÍSTICA

- *Resulta de la aplicación de la teoría de la probabilidad al campo de la mecánica.*
- *Emplea las herramientas matemáticas para tratar los movimientos de poblaciones de partículas u objetos muy grandes.*

> - *Provee el marco para relacionar las propiedades de átomos y moléculas individuales con las propiedades de los materiales .*
> - *Explica la termodinámica como resultado de la estadística y mecánica (clásica y cuántica) a nivel microscópico.*
> - *Permite calcular las propiedades termodinámicas a partir de datos espectroscópicos.*
> - *Las predicciones macroscópicas están gobernadas por la segunda ley de la termodinámica a través de la entropía del medio.*

MECÁNICA ESTADÍSTICA

Postulado fundamental

Un sistema aislado en equilibrio tiene microestados accesibles de la misma probabilidad

Si existen Ω microestados ⇒ la probabilidad de cada estado $p = 1/\Omega$

El sistema en equilibrio está constituido por el estado termodinámico (macroestado) más probable

CONJUNTO MICROCANÓNICO:

Conjunto integrado por copias de un sistema aislado.

Hipótesis 1: Cada sistema tiene una energía fija E.

Cada sistema puede tener varios microestados de energía E

Hipótesis 2: ***Cada microestado con la misma energía es equiprobable.***

$\Omega(E)$ = número de microestados para el valor de energía E

$1/\Omega(E)$ es la probabilidad de cada microestado

ENTROPÍA *Definición* $$S = k \ln \Omega$$

Ω = número o multiplicidad de microestados en el conjunto

$$\Omega(U,V,N) = e^{S/k}$$

Es un sistema aislado que cumple la segunda ley de la termodinámica:

La entropía del sistema, S, crece

Estado de equilibrio del sistema Ξ entropía máxima

CONJUNTO CANÓNICO

La probabilidad P_i correspondiente del microestado con energía E_i

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j^{j_{máx}} e^{-\beta E_j}}$$

con

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$\sum_i^{i_{máx}} P_i = 1$$

El factor de normalización es la función de partición

$$Z = \sum_j^{j_{máx}} e^{-\beta E_j}$$

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z}$$

CÁLCULO de los VALORES MEDIOS en un CONJUNTO CANÓNICO

El valor medio o esperado de cualquier propiedad microscópica puede relacionarse con variables macroscópicas.

La <E> es interpretada como la definición microscópica de la variable termodinámica Energía Interna U

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z} = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\beta}$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z} = -\frac{1}{Z}\frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d\ln Z}{d\beta}$$

VALORES MEDIOS en un CONJUNTO CANÓNICO

La dispersión de la energía ΔE correspondiente a la distribución de sistemas:

$$\left\langle \left(\Delta E\right)^2 \right\rangle = \left\langle \left(E - \left\langle E \right\rangle\right)^2 \right\rangle = \left\langle E^2 + \left\langle E \right\rangle^2 - 2E\left\langle E \right\rangle \right\rangle = \left\langle E^2 \right\rangle - \left\langle E \right\rangle^2$$

Pero

$$\sum_j E_j^{\,2} e^{-\beta E_j} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\sum_j E_j e^{-\beta E_j}\right) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2}\left(\sum_j e^{-\beta E_j}\right)$$

$$\left\langle E^2 \right\rangle = \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) + \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)^2 = -\frac{\partial \left\langle E \right\rangle}{\partial \beta} + \left\langle E \right\rangle^2$$

$$\left\langle \left(\Delta E\right)^2 \right\rangle = -\left(\frac{\partial \left\langle E \right\rangle}{\partial \beta}\right) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}$$

VALORES MEDIOS en un CONJUNTO CANÓNICO

En general si *J* es una propiedad su valor medio

$$\langle J \rangle = \sum_i J_i p_i = \sum_i J_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

La vinculación con la función de partición se realiza considerando el efecto sobre la energía de la variación sobre el parámetro exterior *J*

$$\Delta_J E = \frac{\partial E}{\partial J} dJ$$

El trabajo realizado por el sistema como resultado

$$dW = \frac{\sum_i e^{-\beta E_i} \Delta_J E_i}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{\sum_i e^{-\beta E_i} \frac{\partial E_i}{\partial J} dJ}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

VALORES MEDIOS en un CONJUNTO CANÓNICO

$$dW = \frac{\sum_i e^{-\beta E_i} \frac{\partial E_i}{\partial J} dJ}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Z}\left(\sum_i e^{-\beta E_i} \frac{\partial E_i}{\partial J}\right) dJ = \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial}{\partial J}\left(-\frac{1}{\beta}\sum_i e^{-\beta E_i}\right)\right) dJ$$

$$dW = -\frac{1}{Z\beta}\frac{\partial}{\partial J}\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right) dJ = -\frac{1}{Z\beta}\frac{\partial Z}{\partial J} dJ = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial J} dJ$$

Pero

$$dW = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial J} dJ = F_J dJ$$

F_J fuerza generalizada

También

$$dW = -\frac{\partial E}{\partial J} dJ = \langle J \rangle dJ$$

$$\langle J \rangle = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial J}$$

CONECCIONES con la TERMODINÁMICA

Las magnitudes físicas importantes pueden expresarse en función de Z(β, J)

$$d\ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial J} dJ + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta$$

$$\beta dW = \frac{\partial \ln Z}{\partial J} dJ$$

$$-\langle E \rangle d\beta = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta$$

$$\Rightarrow \quad d\ln Z = \beta dW - \langle E \rangle d\beta$$

$$d\ln Z = \beta dW - \langle E \rangle d\beta + \left(\beta dE - \beta dE\right)$$

$$d\left(\ln Z + \beta \langle E \rangle\right) = \beta\left(dW + dE\right)$$

$$d\left(\ln Z + \beta \langle E \rangle\right) = \beta \delta Q$$

CONECCIONES con la TERMODINÁMICA

La entropía

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$d\left(\ln Z + \beta\langle E\rangle\right) = \beta\delta Q$$

$$dS = k\left(\ln Z + \beta\langle E\rangle\right)$$

Otra forma para obtener S a partir de la teoría de la información

$$S = -k\sum_i p_i \ln p_i = -k\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\ln\left(\frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\right) = k\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\left(\beta E_i + \ln Z\right)$$

$$S = \beta k\sum_i \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{Z} + k\sum_i \ln Z = \beta k\langle E\rangle + k\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\ln Z$$

$$S = \frac{U}{T} + k\ln Z$$

CONECCIÓN TERMODINÁMICA

$$S = -k\sum_i p_i \ln p_i = -k\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\ln\left(\frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\right) = k\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\left(\beta E_i + \ln Z\right)$$

$$S = \beta k\sum_i \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{Z} + k\sum_i \ln Z = \beta k\left\langle E\right\rangle + k\sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\ln Z$$

$$S = \frac{U}{T} + k\ln Z$$

GAS IDEAL

Gas ideal Ξ *Sistema Macroscópico de Partículas* o *Cuasipartículas* *con interacción despreciable*

Gas ideal Ξ *Estado de cada partícula independiente de las demás*

El estado de equilibrio se alcanza por medio por intercambio de energía durante los choque entre las mismas.

El número de estas interacciones es muy pequeño para estos gases de densidad baja

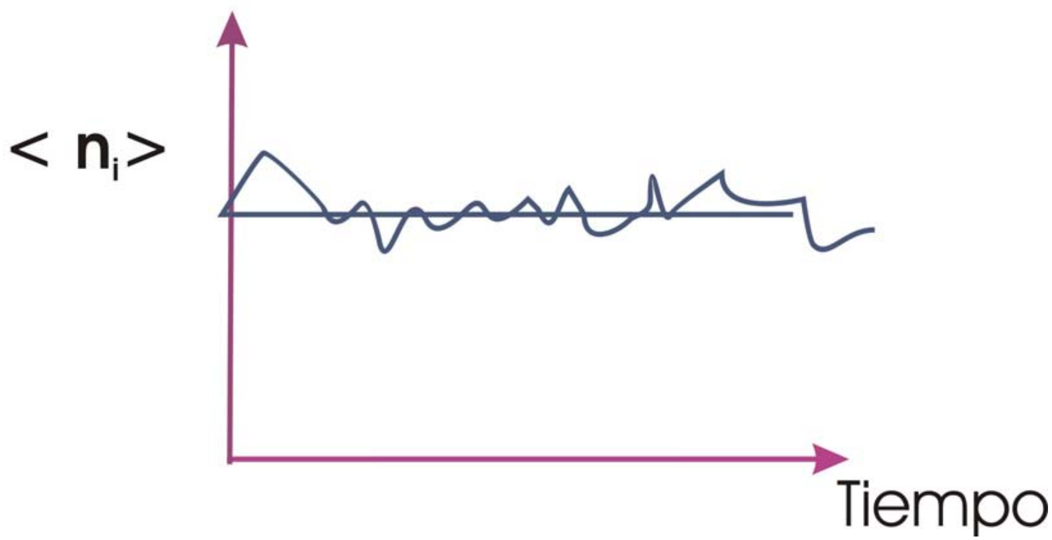
Gas ideal Ξ *Distancia media entre partículas que la distancia mínima de interacción (10 Å)*

GAS IDEAL

El espectro de energías de cada partícula o clase de partículas E_i

Estado del gas ≡ Especificado por el número de partículas indistinguibles de una clase en cada nivel E_i: n_1, n_2, n_3,…..

Estado del equilibrio ≡ número medio de partículas de cada nivel es independiente del tiempo



GAS IDEAL

Estado del sistema dado por los números de ocupación $\Xi\, n_1, n_2, n_3, \ldots..$

El gas está integrado por N partículas idénticas sin estructura y encerradas en volumen V

Q son las coordenadas colectivas de cada partícula (3 componentes de la posición y el spin)

s_i designa al estado cuántico (3 componentes del impulso, dirección de orientación del spin) de cada partícula

GAS IDEAL

El estado cuántico de todo el gas está definido por el conjunto de números cuántico

$$\left\{ s_1, s_2, \ldots\ldots, s_N \right\}$$

La función de onda $\Psi = \Psi_{\left\{ s_1, s_2, \ldots\ldots, s_N \right\}} \left(Q_1, Q_2, \ldots\ldots\ldots Q_N \right)$

GAS CLASICO (Estadística de Maxwell Boltzmann)

Partículas idénticas y distinguibles y pueden estar en el mismo estado cualquier número de partículas. Esta estad´stica representa una situación límite del gas cuántico

GAS IDEAL   GAS CUÁNTICO

Existen requisitos sobre la simetría de función de onda del sistema, cuando un par de partículas son intercambiadas

El intercambio no produce un nuevo estado o cambio de la función de onda

El número de estados accesibles del gas requiere considerar a las partículas como indistiguibles

Solo interesa la cantidad de partículas en cada estado

GAS IDEAL GAS CUÁNTICO

Los requisitos de simetría de la función de onda están relacionados con el spin de las partículas, existiendo dos casos

a) Partículas de spin entero (Estadística de Bose - Einstein) BE

Cada partícula tiene spin total, en unidades ħ, enteros 0, 1, 2,…. (átomos de He^4, fotones, protones)

La función de onda debe ser simétrica (no cambia con el intercambio de cualquier par de partículas)

$$\Psi\left(Q_1,\ldots Q_j,\ldots.,Q_i,\ldots.Q_N\right)=\Psi\left(Q_1,\ldots Q_i,\ldots.,Q_j,\ldots.Q_N\right)$$

GAS IDEAL GAS CUÁNTICO

b) Partículas de spin semi-entero (Estadística de Fermi - Dirac)

Cada partícula tiene spin total, en unidades ħ, semi-enteros 1/2, 3/2,…. (átomos de He^3, electrones, neutrones)

La función de onda debe ser antisimétrica (cambia con el intercambio de cualquier par de partículas)

$$\Psi\left(Q_1,\ldots Q_j,\ldots.,Q_i,\ldots.Q_N\right)=-\Psi\left(Q_1,\ldots Q_i,\ldots.,Q_j,\ldots.Q_N\right)$$

$\Psi = 0$ **Si las partículas *i* y *j* están en el mismo estado**

GAS IDEAL Formulación del problema estadístico

El gas de partículas idénticas en un volumen V, en equilibrio a la temperatura T

Notación:

- **Los estados cuánticos posibles de una partículas *r* (o *s*)**
- **La energía de una partícula en el estado *r*, ε_r**
- **El número de partículas en el estado *r*, n_r**
- **Los estados cuánticos posibles de todo el gas, *R***

Hipótesis:

La interacción entre partículas es despreciable

$$E_R = n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + n_3\varepsilon_3 + \ldots\ldots\ldots = \sum_r n_r\varepsilon_r$$

La suma se realiza sobre todos los estados de una partícula

GAS IDEAL Formulación del problema estadístico

El número total de partículas es N $$\sum_r n_r = N$$

La función de partición $$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}$$

La suma se realiza sobre todos los estados del gas total, para todos los valores posibles de n_1, n_2, n_3,…..

$$e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}$$

Es la probabilidad relativa de que el gas se encuentra en un estado particular con n_1 partículas en el estado 1, n_2 partículas en el estado 2 …….., etc

GAS IDEAL Formulación del problema estadístico

El número medio de partículas en el estado s es:

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}}$$

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_R \left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \varepsilon_s} \right) e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}}{Z} = -\frac{1}{\beta Z}\frac{\partial Z}{\partial \varepsilon_s}$$

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial \varepsilon_s}$$

GAS IDEAL Formulación del problema estadístico

Estadística de Maxwell Boltzmann

Las sumas son realizadas sobre todos los números posibles de partículas en cada estado: $n_r = 0, 1, 2, ...$

Los n_1, n_2, n_3,….. sujetos a $N = \sum_{r=1} n_r$

Las partículas son distinguibles

El intercambio o permutación de dos partículas entre estados distintos puede considerarse como un nuevo estado distinto de todo el gas a pesar que los números n_r permanezcan invariantes

Es necesario especificar el número de partículas en cada estado y cuales están en el mismo

GAS IDEAL Formulación del problema estadístico

Estadística de Bose - Einstein

Las partículas son indistinguibles

Basta especificar $\{n_1, n_2, n_3, ...\}$ **para definir el estado del gas**

Las sumas son realizadas sobre todos los números posibles de partículas en cada estado: $n_r = 0, 1, 2, ...$

Los $n_1, n_2, n_3, ...$ **sujetos a** $N = \sum_{r=1} n_r$

El intercambio o permutación de dos partículas entre estados distintos no genera un nuevo estado distinto de todo el gas

GAS IDEAL Formulación del problema estadístico

Estadística de Fermi - Dirac

Las partículas son indistinguibles

Basta especificar $\{n_1, n_2, n_3, ...\}$ **para definir el estado del gas**

Las sumas son realizadas sobre

$$n_r = 0,1$$

No puede haber más de una partícula por estado

Los n_1, n_2, n_3,….. sujetos a $N = \sum_{r=1} n_r$

El intercambio o permutación de dos partículas entre estados distintos no genera un nuevo estado distinto de todo el gas

GAS IDEAL Funciones de Distribución Cuánticas

El número medio de partículas en el estado s es:

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}}$$

Se puede separar como el producto

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \sum_{n_1, n_2, ... \neq n_s} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}}{\sum_{n_1, n_2, ... \neq n_s} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}}$$

GAS IDEAL Estadística de Fermi - Dirac

El número medio de partículas en el estado s es:

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \ldots\ldots \neq n_s} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots\ldots\ldots)}}{\sum_{n_1, n_2, \ldots\ldots \neq n_s} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots\ldots\ldots)}}$$

$$n_r = 0,1$$

$$N = \sum_r n_r$$

$$Z_s(N) = \sum_{n_1, n_2, \ldots\ldots n_r \neq n_s} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots\ldots\ldots)}$$

N partículas tienen que distribuirse entre todos los estados, sin el estado s

$$Z_s(N-1) = \sum_{n_1, n_2, \ldots\ldots n_r \neq n_s} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots\ldots\ldots)}$$

N-1 partículas tienen que distribuirse entre todos los estados, sin el estado s

$$\langle n_s \rangle = \frac{0 + e^{-\beta\varepsilon_s} Z_s(N-1)}{Z_s(N) + e^{-\beta\varepsilon_s} Z_s(N-1)} = \frac{1}{\left[Z_s(N)/Z_s(N-1)\right] e^{-\beta\varepsilon_s} + 1}$$

GAS IDEAL Estadística de Fermi - Dirac

$$\ln Z_s\left(N-\Delta N\right)=\ln Z_s\left(N\right)-\frac{\partial \ln Z_s\left(N\right)}{\partial N}\Delta N=\ln Z_s\left(N\right)-\alpha_s\Delta N$$

$$\Downarrow$$

$$Z_s\left(N-\Delta N\right)=Z_s\left(N\right)e^{-\alpha_s\Delta N} \quad \Rightarrow \quad \frac{Z_s(N)}{Z_s(N-1)}=e^{\alpha_s}$$

Como existen un estado posible

$$\alpha=\alpha_s \quad \Rightarrow \quad \alpha=\frac{\partial \ln Z\left(N\right)}{\partial N}$$

$$\Downarrow$$

$$\left\langle n_s\right\rangle=\frac{1}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_s}+1}$$

GAS IDEAL Estadística de Fermi - Dirac

El parámetro alfa está determinado por la condición

$$N = \sum_r n_r$$

Es obtenido a partir de

$$\alpha = -\frac{1}{kT}\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -\frac{\mu}{kT} = -\beta\mu$$

Finalmente

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} + 1}$$

GAS IDEAL   Estadística de Bose - Einstein

El número medio de partículas en el estado s es:

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \varepsilon_s} \sum_{n_1, n_2, \ldots\ldots \neq n_s} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots\ldots\ldots)}}{\sum_{n_1, n_2, \ldots\ldots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \ldots\ldots\ldots)}}$$

$$n_r = 0, 1, 2, \ldots$$

$$N = \sum_r n_r$$

Las sumas se pueden desarrollar en la forma

$$\langle n_s \rangle = \frac{0 + e^{-\beta\varepsilon_s} Z_s(N-1) + 2e^{-2\beta\varepsilon_s} Z_s(N-2) + \ldots\ldots}{Z_s(N) + e^{-\beta\varepsilon_s} Z_s(N-1) + e^{-2\beta\varepsilon_s} Z_s(N-2) + \ldots\ldots}$$

$$\langle n_s \rangle = \frac{Z_s(N)\left[e^{-\beta\varepsilon_s} Z_s(N-1)/Z_s(N) + 2e^{-2\beta\varepsilon_s} Z_s(N-2)/Z_s(N) + \ldots\ldots\right]}{Z_s(N)\left[1 + e^{-\beta\varepsilon_s} Z_s(N-1)/Z_s(N) + e^{-2\beta\varepsilon_s} Z_s(N-2)/Z_s(N) + \ldots\ldots\right]}$$

GAS IDEAL Estadística de Bose - Einstein

Pero la relación entre Zetas $Z_s\left(N-\Delta N\right)=Z_s\left(N\right)e^{-\alpha_s \Delta N}$

Reemplazando

$$\langle n_s\rangle=\frac{\left[e^{-\beta\varepsilon_s}e^{-\alpha}+2e^{-2\beta\varepsilon_s}e^{-2\alpha}+.....\right]}{\left[1+e^{-\beta\varepsilon_s}e^{-\alpha}+e^{-2\beta\varepsilon_s}e^{-2\alpha}+.....\right]}$$

$$\langle n_s\rangle=\frac{\sum_{r\neq s} n_r e^{-n_r\beta\varepsilon_s-n_r\alpha}}{\sum_{r\neq s} e^{-n_r\beta\varepsilon_s-n_r\alpha}}=\frac{-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\sum_{r\neq s} e^{-n_r\left(\beta\varepsilon_s+\alpha\right)}}{\partial\varepsilon_s}}{\sum_{r\neq s} e^{-n_r\left(\beta\varepsilon_s+\alpha\right)}}=\frac{-\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z_s}{\partial\varepsilon_s}}{Z}$$

$$\langle n_s\rangle=-\frac{1}{\beta}\frac{\partial\ln Z_s}{\partial\varepsilon_s}$$

GAS IDEAL

Estadística de Bose - Einstein

Como

$$Z_s = \sum_{r \neq s} e^{-n_r(\beta\varepsilon_s + \alpha)} = \frac{1}{1 - e^{-(\beta\varepsilon_s + \alpha)}}$$

Donde se asegura la convergencia de la serie si $\beta\left(\varepsilon_s - \mu\right) \rangle 1$

$$\Downarrow$$

$$\langle n_s \rangle = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z_s}{\partial \varepsilon_s} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s + \alpha} - 1}$$

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1}$$

GAS IDEAL Estadística de Boltzmann

La función de partición del gas ideal hecha sobre todas las configuraciones posibles

$$Z = \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}$$

Las partículas ahora son distingubles

Las formas posibles de distribuir las partículas en los estados de partícula simple: n_1 partículas en el estado 1, n_2 partículas en el estado 2, etc será

$$\frac{N!}{n_1!n_2!n_3!........}$$

GAS IDEAL Estadística de Boltzmann

Cada una de estas configuraciones corresponde a estados posibles debido a la distinguibilidad, de modo:

$$Z = \sum_{\{n_1, n_2, n_3, ...\}} \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! ....} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + ...)}$$

Sometido a la condición $N = \sum_r n_r$

Reescribiendo Z

$$Z = \sum_{\{n_1, n_2, n_3, ...\}} \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! ....} \left(e^{-\beta\varepsilon_1}\right)^{n_1} \left(e^{-\beta\varepsilon_2}\right)^{n_2} \left(e^{-\beta\varepsilon_3}\right)^{n_3} .....$$

Cada término de la suma corresponde al desarrollo de la suma

$$Z = \left(e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_3} + ...\right)^N$$

GAS IDEAL Estadística de Boltzmann

Cada término de la suma corresponde al desarrollo de la suma

$$Z = \left(e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_3} + \ldots\ldots\ldots\right)^N = \left(\sum_r e^{-\beta\varepsilon_r}\right)^N = \xi^N$$

La suma entre paréntesis es la función de partición de una partícula simple

El cálculo de esa función requiere de hacer una aproximación a variable continua, es decir la aplicación del límite clásico

GAS IDEAL – Límite Clásico

Las componentes del vector de onda de una partícula confinada en una caja cúbica de dimensiones L_x, L_y y L_z

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z$$

La energía de una partícula

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x{}^2 + k_y{}^2 + k_z{}^2\right) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m}\left(\frac{n_x{}^2}{L_x{}^2} + \frac{n_y{}^2}{L_y{}^2} + \frac{n_z{}^2}{L_z{}^2}\right)$$

Los valores posibles de k son más próximos entre sí cuanto mayor es el Volumen macroscópico!! El número de estados crece con la energía!!

El número de valores de K en un intervalo ΔK

$$\Delta k_x = \frac{2\pi}{L_x} \Delta n_x, \Delta k_y = \frac{2\pi}{L_y} \Delta n_y, \Delta k_z = \frac{2\pi}{L_z} \Delta n_z$$

GAS IDEAL – Límite Clásico

El número de estados de traslación para los en $\left[\vec{k},\vec{k}+d\vec{k}\right]$

$$\rho d^3k = \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{L_x}{2\pi}dk_x \frac{L_y}{2\pi}dk_y \frac{L_z}{2\pi}dk_z = \frac{L_xL_yL_z}{(2\pi)^3}dk_xdk_ydk_z = \frac{V}{(2\pi)^3}d^3k$$

$$\rho d^3\vec{k} = \frac{V}{(2\pi)^3}d^3\vec{k}$$

$d^3\vec{k}$ **Elemento de volumen en el espacio k**

El número de estados de traslación para los p en $\left[\vec{p},\vec{p}+d\vec{p}\right]$

$$\rho_{\vec{p}}d^3\vec{p} = \rho d^3\vec{k} = \frac{V}{(2\pi)^3}\frac{d^3\vec{p}}{\hbar^3} = V\frac{d^3\vec{p}}{h^3}$$

En cambio, el número de estados $\left[p,p+dp\right]$

$$\rho_p d^3p = \frac{V}{h^3}\left(4\pi p^2 dp\right)$$

GAS IDEAL – Límite Clásico

$$\rho_p d^3 p = \frac{V}{h^3} 4\pi (2m\varepsilon) d\left(\sqrt{2m\varepsilon}\right) = \frac{V}{h^3} 4\pi (2m\varepsilon)\sqrt{2m}\frac{1}{2\sqrt{\varepsilon}} d\varepsilon$$

Para una partícula libre de un gas monoatómico $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$

$$\rho_p d^3 p = \frac{V}{h^3} 2\pi (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \rho_\varepsilon d\varepsilon$$

El número de estados en intervalo de energía $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$

$$\rho_\varepsilon d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

GAS IDEAL – Cálculo de la Función de Partición

Volviendo al cálculo de la función de partición en el límite clásico será

$$Z = \left(\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right)^N = \xi^N$$

La función de partición de una partícula

$$\xi = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} = \sum_r e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right)} = \left(\sum_{k_x} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2} \right) \left(\sum_{k_y} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_y^2} \right) \left(\sum_{k_z} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2} \right)$$

Los términos sucesivos de la suma corresponden a incrementos muy pequeños $\Delta k = \dfrac{2\pi}{L}$ pues

$$\left| \frac{\partial}{\partial k_x} \left[e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2} \right] \frac{2\pi}{L_x} \right| \ll e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2m} k_x^2}$$

GAS IDEAL – Cálculo de la Función de Partición

Esta condición permite reemplazar la suma por una integral

$$\xi_x = \sum_{k_x=-\infty}^{\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2}{2m}k_x^2} \approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\frac{\hbar^2}{2m}k_x^2}\left(\frac{L_x}{2\pi}\right)dk_x = \left(\frac{L_x}{2\pi}\right)\sqrt{\left(2\pi\frac{m}{\hbar^2\beta}\right)}$$

$$\xi = \xi_x\xi_y\xi_z \approx \left(\frac{L_x}{2\pi}\right)\left(\frac{L_y}{2\pi}\right)\left(\frac{L_z}{2\pi}\right)\left(\sqrt{\left(2\pi\frac{m}{\hbar^2\beta}\right)}\right)^3 = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\left(2\pi\frac{m}{\beta}\right)^{3/2} = \frac{V}{h^3}\left(2\pi mkT\right)^{3/2}$$

⇩

El número de partículas a una energía

$$\langle n_s\rangle = N\frac{e^{-\beta\varepsilon_s}}{\xi} = e^{-\alpha}e^{-\beta\varepsilon_s}$$

El número total de partículas

$$\Rightarrow\quad N = \sum_s \langle n_s\rangle = \frac{N}{\xi}e^{-\beta\varepsilon_s} = \sum_s e^{-\alpha}e^{-\beta\varepsilon_s}$$

GAS IDEAL – Distribución de Boltzmann

Aplicando la aproximación clásica se calcula el número de partículas

$$N = \int_V \int_{p_x} \int_{p_y} \int_{p_z} e^{-\alpha} e^{-\frac{\beta}{2m}\left(p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_y{}^2\right)} \frac{1}{h^3} dx.dy.dz.dp_x.dp_y.dp_z$$

$$N = \frac{e^{-\alpha} V}{h^3} \int_{v_x} \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-\frac{\beta}{2}m\left(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_y{}^2\right)} m^3 dv_x.dv_y.dv_z$$

$$N = \frac{NV}{\xi h^3} m^3 \int_{v_x} \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-\frac{\beta}{2}m\left(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_y{}^2\right)} dv_x.dv_y.dv_z$$

$$N = \frac{NV}{\frac{V}{h^3}\left(2\pi mkT\right)^{3/2} h^3} m^3 \int_{v_x} \int_{v_y} \int_{v_z} e^{-\frac{\beta}{2}m\left(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_y{}^2\right)} dv_x.dv_y.dv_z$$

GAS IDEAL – Distribución de Boltzmann

Así es posible definir la distribución de partículas en el intervalo $\left[\vec{v},\vec{v}+d\vec{v}\right]$

$$N = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_{v_x}\int_{v_y}\int_{v_z} e^{-\frac{\beta}{2}m\left(v_x{}^2+v_y{}^2+v_y{}^2\right)}dv_x.dv_y.dv_z = \int_{v_x}\int_{v_y}\int_{v_z} n\left(v_x,v_y,v_z\right)dv_x.dv_y.dv_z$$

$$n\left(v_x,v_y,v_z\right) = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta}{2}m\left(v_x{}^2+v_y{}^2+v_y{}^2\right)}$$

GAS IDEAL – Distribución de Boltzmann

Otra forma de función de distribución es por intervalo del módulo de la velocidad [v, v + dv]

$$N = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{v_x}\int_{v_y}\int_{v_z} e^{-\frac{\beta}{2}m\left(v_x{}^2+v_y{}^2+v_y{}^2\right)} dv_x.dv_y.dv_z = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{v} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} 4\pi v^2 dv$$

El número de partículas de velocidad v por intervalo de velocidad dv

$$n(v) = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta m v^2}{2}} v^2$$