

Termodinámica - Clase 20

Graeme Candlish

Instituto de Física y Astronomía, UV
graeme.candlish@ifa.uv.cl

Conceptos en esta clase

Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Propiedades termodinámicas

Entropía absoluta de un gas ideal monoatómico

Resumen

- Contando **todos** los microestados.
 - Maxwell-Boltzmann
 - Bose-Einstein
 - Fermi-Dirac
- Las funciones de distribución y **partición**.
- La entropía **absoluta** de un gas ideal monoatómico.


Número total de microestados


La ecuación $S = k_B \ln(\Omega)$ define la conexión entre la termodinámica clásica y la física estadística. Entonces, necesitamos el número *total* de microestados Ω .


Hasta ahora hemos calculado \mathcal{W} , que es el número total de microestados *para ciertos valores de los números de ocupación* N_j .

Para calcular Ω , hay que sumar sobre todos los conjuntos de N_j que están consistentes con $N = \sum_j N_j$ y el valor de U .

Ejemplo

$\varepsilon_3 = 3\varepsilon$  $g_3 = 3, N_3 = 4$


$\varepsilon_2 = 2\varepsilon$  $g_2 = 2, N_2 = 1$


$\varepsilon_1 = \varepsilon$  $g_1 = 2, N_1 = 0$


$\varepsilon_0 = 0$  $g_0 = 1, N_0 = 1$

| | |
|---------|---|
| $N = 6$ | $U = 1 \cdot 0 + 0 \cdot \varepsilon + 1 \cdot 2\varepsilon + 4 \cdot 3\varepsilon = 14\varepsilon$ |
|---------|---|

Ejemplo

$\varepsilon_3 = 3\varepsilon$  $g_3 = 3, N_3 = 4$


$\varepsilon_2 = 2\varepsilon$  $g_2 = 2, N_2 = 0$


$\varepsilon_1 = \varepsilon$  $g_1 = 2, N_1 = 2$


$\varepsilon_0 = 0$  $g_0 = 1, N_0 = 0$

| | |
|---------|---|
| $N = 6$ | $U = 0 \cdot 0 + 2 \cdot \varepsilon + 0 \cdot 2\varepsilon + 4 \cdot 3\varepsilon = 14\varepsilon$ |
|---------|---|

Ejemplo

$\varepsilon_3 = 3\varepsilon$  $g_3 = 3, N_3 = 3$


$\varepsilon_2 = 2\varepsilon$  $g_2 = 2, N_2 = 2$

$\varepsilon_1 = \varepsilon$  $g_1 = 2, N_1 = 1$


$\varepsilon_0 = 0$  $g_0 = 1, N_0 = 0$

| | |
|---------|---|
| $N = 6$ | $U = 0 \cdot 0 + 1 \cdot \varepsilon + 2 \cdot 2\varepsilon + 3 \cdot 3\varepsilon = 14\varepsilon$ |
|---------|---|

Ejemplo

$\varepsilon_3 = 3\varepsilon$  $g_3 = 3, N_3 = 2$

$\varepsilon_2 = 2\varepsilon$  $g_2 = 2, N_2 = 4$

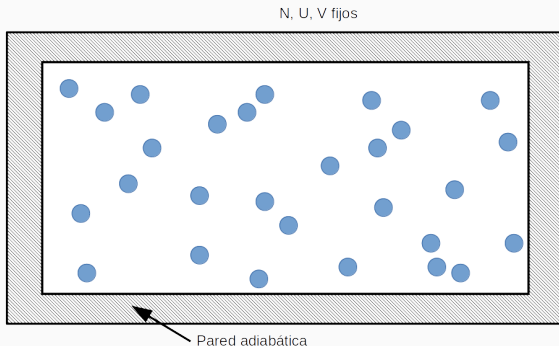
$\varepsilon_1 = \varepsilon$  $g_1 = 2, N_1 = 0$

$\varepsilon_0 = 0$  $g_0 = 1, N_0 = 0$

| | |
|---------|---|
| $N = 6$ | $U = 0 \cdot 0 + 0 \cdot \varepsilon + 4 \cdot 2\varepsilon + 2 \cdot 3\varepsilon = 14\varepsilon$ |
|---------|---|

Ejemplo: colectividad microcanónica

En el ejemplo anterior mantenemos la **energía total U** y el **número total de partículas N** fijos. Es decir, estamos considerando la **colectividad microcanónica**.



Número total de microestados

- Indicamos un conjunto de los N_j con el índice a , así que $N_j^{(a)}$ indica el número de ocupación del nivel j en el conjunto a .
- El número de microestados *en el conjunto a* será $\mathcal{W}^{(a)}$ (que ya hemos calculado).
- Entonces, el número **total** de microestados disponibles al sistema es

$$\Omega = \sum_a \mathcal{W}^{(a)}$$

Advertencia: confusión de jerga

En el libro de Sears & Salinger denominan un conjunto de N_j como un **macroestado**. Entonces, la suma $\sum_a \mathcal{W}^{(a)}$ es sobre todos los **macroestados**.

No hay problema con esa definición de macroestado: cada conjunto de N_j corresponde **al mismo** estado termodinámico bien definido.

Pero yo creo que causa confusión hablar de “suma sobre macroestados” cuando todos los “macroestados” indicados por el índice a son iguales!

Número total de microestados

En el ejemplo anterior hay 4 conjuntos de números de ocupación consistentes con $U = 14\epsilon$ y $N = 6$.

- $a = 1$: $N_0 = 1, N_1 = 0, N_2 = 1, N_3 = 4$
- $a = 2$: $N_0 = 0, N_1 = 2, N_2 = 0, N_3 = 4$
- $a = 3$: $N_0 = 0, N_1 = 1, N_2 = 2, N_3 = 3$
- $a = 4$: $N_0 = 0, N_1 = 0, N_2 = 4, N_3 = 2$

Número total de microestados

Si aplicamos la estadística de Bose-Einstein al ejemplo anterior, podemos calcular el número total de microestados. Ya vimos que

$$\mathcal{W}_{BE}^{(a)} = \prod_j \omega_j^{(a)} \quad \omega_j^{(a)} = \frac{(g_j + N_j^{(a)} - 1)!}{(g_j - 1)! N_j^{(a)}!}$$

Comenzamos con conjunto $a = 1$ de números de ocupación:

- $N_0 = 1, g_0 = 1, \omega_0 = (1 + 1 - 1)! / ((1 - 1)! 1!) = 1$
- $N_1 = 0, g_1 = 2, \omega_1 = (2 + 0 - 1)! / ((2 - 1)! 0!) = 1$
- $N_2 = 1, g_2 = 2, \omega_2 = (2 + 1 - 1)! / ((2 - 1)! 1!) = 2$
- $N_3 = 4, g_3 = 3, \omega_3 = (3 + 4 - 1)! / ((3 - 1)! 4!) = 15$

Notese que no hay una partícula en el nivel $j = 1$, pero $\omega_1 \neq 0$. Este es porque hay una forma de distribuir cero partículas!

Entonces, para $a = 1$ tenemos

$$\mathcal{W}_{BE}^{(1)} = \prod_j \omega_j = \omega_0 \cdot \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 = 1 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 15 = 30$$

Ahora consideremos el segundo conjunto de N_j , $a = 2$.

$a = 2$:

- $N_0 = 0, g_0 = 1, \omega_0 = (1 + 0 - 1)! / ((1 - 1)!0!) = 1$
- $N_1 = 2, g_1 = 2, \omega_1 = (2 + 2 - 1)! / ((2 - 1)!2!) = 3$
- $N_2 = 0, g_2 = 2, \omega_2 = (2 + 0 - 1)! / ((2 - 1)!0!) = 1$
- $N_3 = 4, g_3 = 3, \omega_3 = (3 + 4 - 1)! / ((3 - 1)!4!) = 15$

$$\mathcal{W}_{BE}^{(2)} = \omega_0 \cdot \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 = 1 \cdot 3 \cdot 1 \cdot 15 = 45$$

$a = 3$:

- $N_0 = 0, g_0 = 1, \omega_0 = (1 + 0 - 1)! / ((1 - 1)!0!) = 1$
- $N_1 = 1, g_1 = 2, \omega_1 = (2 + 1 - 1)! / ((2 - 1)!1!) = 2$
- $N_2 = 2, g_2 = 2, \omega_2 = (2 + 2 - 1)! / ((2 - 1)!2!) = 3$
- $N_3 = 3, g_3 = 3, \omega_3 = (3 + 3 - 1)! / ((3 - 1)!3!) = 10$

$$\mathcal{W}_{BE}^{(3)} = \omega_0 \cdot \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 10 = 60$$

$a = 4$:

- $N_0 = 0, g_0 = 1, \omega_0 = (1 + 0 - 1)! / ((1 - 1)!0!) = 1$
- $N_1 = 0, g_1 = 2, \omega_1 = (2 + 0 - 1)! / ((2 - 1)!0!) = 1$
- $N_2 = 4, g_2 = 2, \omega_2 = (2 + 4 - 1)! / ((2 - 1)!4!) = 5$
- $N_3 = 2, g_3 = 3, \omega_3 = (3 + 2 - 1)! / ((3 - 1)!2!) = 6$

$$\mathcal{W}_{BE}^{(4)} = \omega_0 \cdot \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3 = 1 \cdot 1 \cdot 5 \cdot 6 = 30$$

Número total de microestados

Para este ejemplo tenemos

$$\Omega = \sum_a \mathcal{W}^{(a)} = \mathcal{W}^{(1)} + \mathcal{W}^{(2)} + \mathcal{W}^{(3)} + \mathcal{W}^{(4)} = 30 + 45 + 60 + 30 = 165$$

Contando los microestados de un sistema real

En el ejemplo hay $N = 6$ partículas, 4 niveles de energía, y la máxima degeneración de estos niveles es $g_3 = 3$. Podemos contar el número total de microestados porque podemos identificar los valores de N_j permitidos.

En un sistema real con $N \sim 10^{23}$ partículas, muchos niveles de energía y mucha degeneración g_j en esos niveles es prácticamente imposible determinar los valores exactos de los N_j

Además, en los sistemas reales, los números de ocupación cambian rápidamente en el tiempo por fluctuaciones cuánticas y térmicas.

¿Qué podemos hacer? Aplicamos la estadística! En vez de usar N_j , usaremos \bar{N}_j , el número de ocupación **promedio**.

El número de ocupación **promedio** (considerando todos los microestados permitidos del sistema) para cada nivel j viene dado por

$$\bar{N}_j = \frac{1}{\Omega} \sum_a N_j^{(a)} \mathcal{W}^{(a)}.$$

Interpretación del promedio:

- Promedio del ensamble: imaginamos un número grande de replicas del sistema, todos en el mismo macroestado.
- Promedio en el tiempo: el sistema se evoluciona a través de todos los microestados disponibles.

En ambos casos estamos suponiendo ergodicidad y que todos los microestados son equiprobables.

Volviendo a nuestro ejemplo:

$$\bar{N}_j = \frac{1}{\Omega} (N_j^{(1)} \mathcal{W}^{(1)} + N_j^{(2)} \mathcal{W}^{(2)} + N_j^{(3)} \mathcal{W}^{(3)} + N_j^{(4)} \mathcal{W}^{(4)})$$

Entonces, para el nivel $j = 0$:

$$\begin{aligned} \bar{N}_0 &= \frac{1}{\Omega} (N_0^{(1)} \mathcal{W}^{(1)} + N_0^{(2)} \mathcal{W}^{(2)} + N_0^{(3)} \mathcal{W}^{(3)} + N_0^{(4)} \mathcal{W}^{(4)}) \\ &= \frac{1}{165} (1 \times 30 + 0 \times 45 + 0 \times 60 + 0 \times 30) = 0.\overline{18} \end{aligned}$$

Número de ocupación promedio

Para los otros niveles el cálculo es muy similar:

$$\begin{aligned}\bar{N}_1 &= \frac{1}{\Omega} (N_1^{(1)} \mathcal{W}^{(1)} + N_1^{(2)} \mathcal{W}^{(2)} + N_1^{(3)} \mathcal{W}^{(3)} + N_1^{(4)} \mathcal{W}^{(4)}) \\ &= \frac{1}{165} (0 \times 30 + 2 \times 45 + 1 \times 60 + 0 \times 30) = 0.\overline{90}\end{aligned}$$

$$\bar{N}_2 = 1.\overline{63} \text{ y } \bar{N}_3 = 3.\overline{27}.$$

Función de distribución

En un sistema real no podemos evaluar exactamente el valor de \bar{N}_j , pero podemos determinar su valor en el límite de N grande (tal límite aplica normalmente a un sistema real).

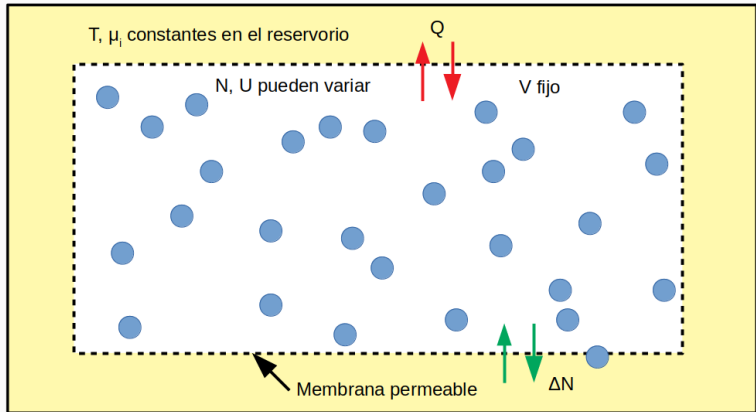
La expresión matemática de \bar{N}_j se llama la **función de distribución**.

Función de distribución

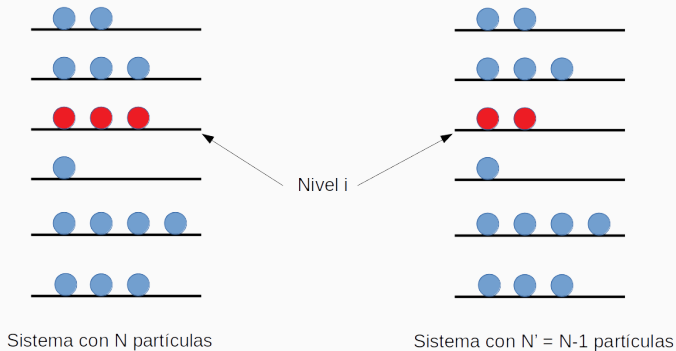
Vamos a usar el siguiente método para calcular la función de distribución (hay otros, por ejemplo el uso de multiplicadores de Lagrange):

- Consideramos dos sistemas, uno con N partículas y energía interna U , y otro con $N' = N - 1$ partículas y energía interna $U' = U - \epsilon_i$.
- En el sistema con prima tenemos 1 partícula menos en el nivel de energía i : $N'_i = N_i - 1$. Este es la única diferencia entre los dos sistemas.
- Ya que hay variación en N y la energía total U entre los sistemas, estamos usando la **colectividad grancanónica** ahora.

Colectividad gran canónica



Los dos sistemas



Eliminar una partícula del nivel i reduce la energía total del sistema con N' partículas por ϵ_i .

Función de distribución de Bose-Einstein

Comenzamos con la estadística de Bose-Einstein (partículas indistinguibles, sin restricción en el número por estado).

El número de microestados (para los conjuntos de $N_j^{(a)}$ y $N_j'^{(a)}$) en los dos sistemas viene dado por

$$\mathcal{W}^{(a)} = \prod_j \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)! N_j!} \quad \mathcal{W}'^{(a)} = \prod_j \frac{(g_j + N_j' - 1)!}{(g_j - 1)! N_j'!}$$

Por ahora, no estamos escribiendo el índice a para no complicar demasiado las ecuaciones.

Función de distribución de Bose-Einstein

El cociente de estos dos números es

$$\frac{\mathcal{W}'^{(a)}}{\mathcal{W}^{(a)}} = \prod_j \frac{(g_j + N'_j - 1)!}{(g_j + N_j - 1)!} \frac{N_j!}{N'_j!}$$

En el producto sobre todos los niveles de energía todos los numeradores y denominadores se cancelan aparte del término que depende del nivel i (porque $N'_i \neq N_i$). Entonces tenemos

$$\frac{\mathcal{W}'^{(a)}}{\mathcal{W}^{(a)}} = \frac{(g_i + N'_i - 1)!}{(g_i + N_i - 1)!} \frac{N_i!}{N'_i!}$$

Función de distribución de Bose-Einstein

Usando $N'_i = N_i - 1$ tenemos las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} N_i! &= N_i(N_i - 1)! = N_i N'_i! \\ (g_i + N_i - 1)! &= (g_i + N'_i)! = (g_i + N'_i)(g_i + N'_i - 1) \end{aligned}$$

por lo tanto queda

$$\frac{\mathcal{W}'^{(a)}}{\mathcal{W}^{(a)}} = \frac{N_i}{g_i + N'_i} \quad \Rightarrow \quad N_i \mathcal{W}^{(a)} = (g_i + N'_i) \mathcal{W}'^{(a)}.$$

Función de distribución de Bose-Einstein

Recordando la definición de \bar{N}_i :

$$\bar{N}_j = \frac{1}{\Omega} \sum_a N_j^{(a)} \mathcal{W}^{(a)}$$

sumamos sobre todos los conjuntos (a) :

$$\sum_a N_i^{(a)} \mathcal{W}^{(a)} = g_i \sum_a \mathcal{W}'^{(a)} + \sum_a N_i'^{(a)} \mathcal{W}'^{(a)}$$

$$\bar{N}_i \Omega = (g_i + \bar{N}_i') \Omega'$$

Entonces

$$\frac{\bar{N}_i}{g_i + \bar{N}_i'} = \frac{\Omega'}{\Omega}.$$

Función de distribución de Bose-Einstein

Ya que $N'_i = N_i - 1$, en el límite de N grande los valores de \bar{N}'_j son muy similares a los valores de \bar{N}_j . Por lo tanto es una muy buena aproximación escribir $\bar{N}_i = \bar{N}'_i$ y tenemos:

$$\frac{\bar{N}_i}{g_i + \bar{N}_i} = \frac{\Omega'}{\Omega}.$$

Función de distribución de Bose-Einstein

Tomando el logaritmo de ambos lados de la ecuación anterior:

$$\ln \left(\frac{\bar{N}_i}{g_i + \bar{N}_i} \right) = \ln \left(\frac{\Omega'}{\Omega} \right) = \ln \Omega' - \ln \Omega = \frac{S' - S}{k_B} = \frac{\Delta S}{k_B}$$

Ahora vemos la conexión entre la física estadística y la termodinámica clásica.

Función de distribución de Bose-Einstein

Hemos cambiado la entropía por sacar una partícula, que cambia la energía total U y el número total de partículas N . Ahora usamos la ecuación central de la termodinámica:

$$T\Delta S = \Delta U - \mu\Delta N$$

donde μ es el potencial químico *por partícula*. Tenemos $\Delta U = -\epsilon_i$ y $\Delta N = -1$, así que

$$\Delta S = \frac{\mu - \epsilon_i}{T}$$
$$\ln \frac{\bar{N}_i}{g_i + \bar{N}_i} = \frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad \frac{g_i + \bar{N}_i}{\bar{N}_i} = \exp \frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}$$

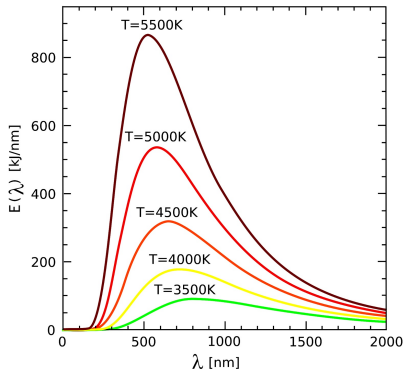
Función de distribución de Bose-Einstein

La ecuación anterior se puede escribir como

$$\frac{\bar{N}_i}{g_i} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right) - 1}.$$

Esta es la función de distribución de Bose-Einstein. Expresa el número de ocupación promedio en términos de la degeneración, los niveles de energía, el **potencial químico** (por partícula) y la **temperatura**.

La distribución de Planck



$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}$$

Ahora podemos demostrar la distribución de Planck, usando la función de distribución de Bose-Einstein (los fotones son **bosones**).

Consideremos un gas de fotones en una cavidad. La energía por fotón está dada por

$$\epsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Ya que las longitudes de onda están discretizadas (según la física cuántica) tenemos

$$\epsilon_j = n_j \frac{hc}{2L}.$$

Degeneración de los estados de energía

Para aplicar la distribución de Bose-Einstein, necesitamos información sobre la degeneración g_j de los estados de energía.

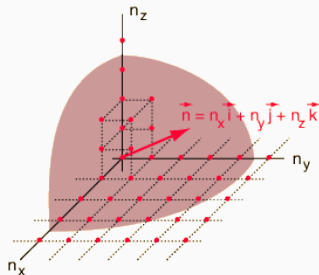
El nivel de energía está definido por el número cuántico n_j . Hemos visto que para una partícula en una caja:

$$n_j = \sqrt{(n_j^{(x)})^2 + (n_j^{(y)})^2 + (n_j^{(z)})^2}$$

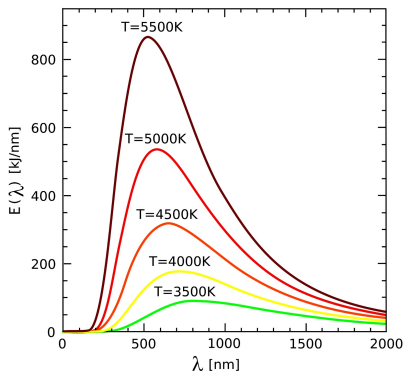
Entonces la degeneración del nivel j corresponde a todos los valores de $n_j^{(x,y,z)}$ consistentes con el valor de n_j .

Espacio de estados

- Interpretamos los $n_j^{(x,y,z)}$ como coordenadas en un **espacio de estados** (o **espacio-n**).
- n_j define un **radio** en este espacio. La degeneración del estado n_j es igual a todos los puntos con el radio n_j en el espacio-n.
- Consideramos solamente el octante positivo del espacio-n, ya que $n_j^{(x,y,z)} \geq 0$.



Espacio de estados



El rango de números cuánticos para este sistema es muy grande. Si $L \sim 1\text{m}$,

$$0 < \lambda \lesssim 2\mu\text{m} \Rightarrow 0 < n_j \lesssim 10^6$$

Entonces la **densidad de estados** en el espacio-n es muy grande.

Ya que la densidad de estados es tan grande, consideramos que los estados de energía son continuos, y usamos un intervalo pequeño $d\epsilon$ centrado en la energía ϵ . Este intervalo $d\epsilon$ corresponde a un intervalo pequeño en n , dn .

$$d\epsilon = \frac{hc}{2L} dn$$

Distribución de Bose-Einstein

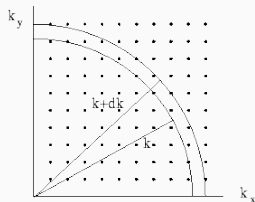
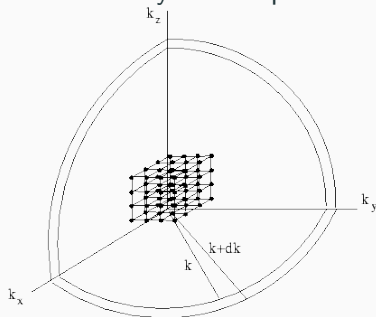
La distribución de Bose-Einstein para estados de energía continuos es

$$N(\epsilon)d\epsilon = \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}\right) - 1}.$$

donde $g(\epsilon)$ se llama la **densidad de estados**. Esta función cuenta el número de estados en el intervalo $d\epsilon$.

Espacio de estados

Entonces, tenemos que determinar $g(\epsilon)d\epsilon$. Es un asunto de contar cuantos estados hay en el espacio-n en una cascara de grueso dn



El volúmen de una esfera con radio n es

$$V = \frac{4}{3}\pi n^3$$

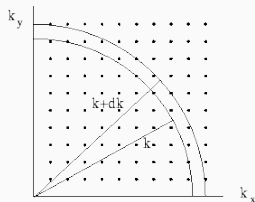
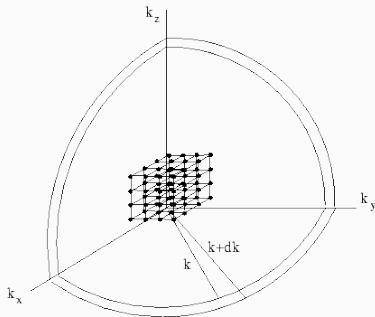
Podemos calcular dV , el volúmen de la cascara, aplicando el cálculo diferencial:

$$dV = \frac{4}{3}\pi 3n^2 dn = 4\pi n^2 dn$$

Espacio de estados

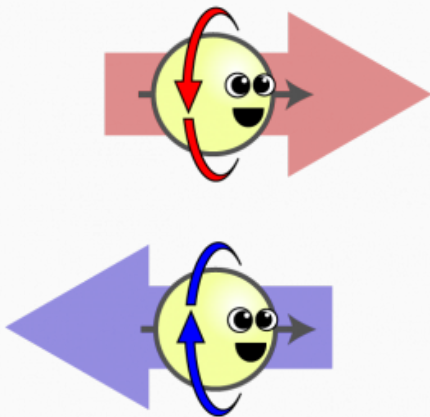
Ya que $n^{(x,y,z)} > 0$, solamente hay que considerar el octante positivo. Por lo tanto el volúmen de la cascara en el octante positivo es

$$\frac{1}{8}dV = \frac{1}{8}4\pi n^2 dn$$



Helicidad

De hecho, cada punto del espacio-n corresponde a 2 estados posibles, porque las ondas electromagnéticas tienen 2 polarizaciones. Al nivel cuántico, esto significa que los fotones tienen 2 estados de **helicidad**.



Entonces tenemos

$$g(\epsilon)d\epsilon = 2\frac{1}{8}4\pi n^2 dn = 2\frac{1}{8}4\pi n^2 \frac{2L}{hc} d\epsilon = \frac{8\pi L^3}{h^3 c^3} \epsilon^2 d\epsilon$$

La distribución de Bose-Einstein es

$$N(\epsilon)d\epsilon = \frac{g(\epsilon)d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}.$$

Por lo tanto tenemos

$$N(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\pi L^3}{h^3 c^3} \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

Distribución de Planck

$$N(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\pi L^3}{h^3 c^3} \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

La energía total de los fotones en el intervalo $d\epsilon$ es

$U(\epsilon)d\epsilon = N(\epsilon)\epsilon d\epsilon$, por lo tanto:

$$U(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\pi L^3}{h^3 c^3} \frac{\epsilon^3 d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}.$$

Integrando sobre todos los niveles de energía tenemos la energía interna total de la radiación:

$$U \equiv \int_0^\infty U(\epsilon)d\epsilon = \frac{8\pi L^3}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3 d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}.$$

Distribución de Planck

La densidad de energía es $u = U/V = U/L^3$, así que

$$u = \frac{8\pi}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3 d\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

Podemos cambiar variables de ϵ a la frecuencia ν con la relación $\epsilon = h\nu$, así que $d\epsilon = h d\nu$ y tenemos

$$u = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

Entonces, la densidad espectral de energía es

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

Distribución de Planck

Ya vimos que para la radiación del cuerpo negro $G = 0$, y para un sistema con sólo un componente $G = N\mu$, así que $\mu = 0$ (emisión/absorción espontáneo de radiación):

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1},$$

la distribución de Planck! Con la física estadística (y algunas suposiciones de la física cuántica) podemos demostrar esta ecuación!

Conceptos en esta clase

Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Propiedades termodinámicas

Entropía absoluta de un gas ideal monoatómico

Resumen

Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Ahora vamos a calcular la función de distribución para un sistema que cumple la estadística de Maxwell-Boltzmann (partículas distinguibles, sin restricción en la ocupación de los estados).

Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Volviendo a la estadística de Maxwell-Boltzmann, consideremos de nuevo dos sistemas, uno con $N'_i = N_i - 1$ como antes.

$$\mathcal{W}^{(a)} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \quad \mathcal{W}'^{(a)} = N'! \prod_j \frac{g_j^{N'_j}}{N'_j!} \quad (1)$$

entonces

$$\frac{\mathcal{W}'^{(a)}}{\mathcal{W}^{(a)}} = \frac{N'!}{N!} \prod_j \frac{g_j^{N'_j}}{g_j^{N_j}} \frac{N_j!}{N'_j!} \quad (2)$$

Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Podemos cancelar muchos terminos:

$$\begin{aligned}\frac{N'!}{N!} &= \frac{(N-1)!}{N(N-1)!} = \frac{1}{N} \\ \frac{g_i^{N'_i}}{g_i^{N_i}} &= \frac{g_i^{N_i-1}}{g_i^{N_i}} = \frac{g_i^{N_i}}{g_i g_i^{N_i}} = \frac{1}{g_i} \\ \frac{N_i!}{N'_i!} &= \frac{N_i!}{(N_i-1)!} = \frac{N_i(N_i-1)!}{(N_i-1)!} = N_i.\end{aligned}\tag{3}$$

Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Entonces

$$\frac{\mathcal{W}'^{(a)}}{\mathcal{W}^{(a)}} = \frac{N_i^{(a)}}{Ng_i} \Rightarrow N_i^{(a)} \mathcal{W}^{(a)} = Ng_i \mathcal{W}'^{(a)} \quad (4)$$

Sumando sobre los conjuntos a , tenemos

$$\frac{\bar{N}_i}{Ng_i} = \frac{\Omega'}{\Omega} \Rightarrow \frac{\bar{N}_i}{Ng_i} = \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T}\right). \quad (5)$$

Esta es la distribución de Maxwell-Boltzmann, que da el número *fraccional* de partículas por estado en un nivel.

Función de partición

Escribimos la distribución de Maxwell-Boltzmann en otra forma:

$$\bar{N}_i = N \left(\exp \frac{\mu}{k_B T} \right) g_i \exp \frac{-\epsilon_i}{k_B T}$$

Sumando sobre todos los niveles:

$$\sum_i \bar{N}_i = N = N \left(\exp \frac{\mu}{k_B T} \right) \sum_i g_i \exp \frac{-\epsilon_i}{k_B T}$$

y definimos la **función de partición** (o suma de estados):

$$Z \equiv \sum_i g_i \exp \frac{-\epsilon_i}{k_B T}.$$

$$Z \equiv \sum_i g_i \exp \frac{-\epsilon_i}{k_B T}.$$

- Esta es la función más importante en la física estadística!
- A veces se escribe $\beta = 1/(k_B T)$ y el factor $\exp(-\beta\epsilon_i)$ se llama el **factor de Boltzmann**.
- Z es la suma sobre los estados de energía disponibles al sistema, ponderada por la energía del estado y la temperatura del sistema.

$$\begin{aligned} N &= N \left(\exp \frac{\mu}{k_B T} \right) \sum_i g_i \exp \frac{-\epsilon_i}{k_B T} \\ &= N \left(\exp \frac{\mu}{k_B T} \right) Z \end{aligned}$$

Por lo tanto tenemos

$$\left(\exp \frac{\mu}{k_B T} \right) = \frac{1}{Z}$$

Para simplificar, consideremos el caso donde $g_i = 1$.

$$\begin{aligned}\frac{\bar{N}_i}{N} &= \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)\end{aligned}$$

$$\frac{\bar{N}_i}{N} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

- Podemos interpretar \bar{N}_i/N como la probabilidad de que el nivel i está ocupado.
- Entonces el factor de Boltzmann $\exp(-\epsilon_i/k_B T)$ es proporcional a la probabilidad p_i de que el nivel con energía ϵ_i está ocupado.
- $1/Z$ es la constante de proporcionalidad (o factor de normalización) que asegura que $\sum_i p_i = 1$.

Conceptos en esta clase

Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Propiedades termodinámicas

Entropía absoluta de un gas ideal monoatómico

Resumen

Función de distribución MB corregida

La función de distribución de Maxwell-Boltzmann es

$$\frac{\bar{N}_i}{Ng_i} = \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T}\right) \quad (6)$$

- Esta función de distribución implica (para un gas ideal, por ejemplo) un valor de la entropía que NO es extensiva.
- El problema viene de la suposición de partículas **distinguibiles**.
- Podemos “corregir” la función de distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{\bar{N}_i}{g_i} = \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T}\right)$$

Función de distribución MB corregida

$$\frac{\bar{N}_i}{g_i} = \exp\left(\frac{\mu - \epsilon_i}{k_B T}\right)$$

Esta distribución es igual a las de Bose-Einstein o Fermi-Dirac en el límite de altas energías. La definición de Z es la misma, así que:

$$\exp \frac{\mu}{k_B T} = \frac{N}{Z}.$$

Propiedades termodinámicas

Vimos las definiciones del potencial químico en términos de las energías libres:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}.$$

Para un sistema que cumple la estadística MB **corregida** (por ejemplo, un gas ideal) tenemos:

$$\mu = -k_B T (\ln Z - \ln N) = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}$$

que podemos integrar (con T y V constantes) para obtener

$$F = -Nk_B T (\ln Z - \ln N + 1) + f(T, V)$$

ya que $\int \ln N dN = N \ln N - N$.

$$F = -Nk_B T(\ln Z - \ln N + 1) + f(T, V)$$

$F = 0$ para $N = 0$, así que $f(T, V) = 0$. La entropía viene dada por

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V} = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + Nk_B (\ln Z - \ln N + 1). \quad (7)$$

La energía interna es $U = F + TS$, por lo tanto

$$U = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (8)$$

Entonces, con la función de partición podemos calcular *cualquier* de las propiedades termodinámicas del sistema!

Conceptos en esta clase

Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Propiedades termodinámicas

Entropía absoluta de un gas ideal monoatómico

Resumen

Entropía absoluta de un gas ideal monoatómico

- Como última aplicación de la física estadística, vamos a determinar de principios fundamentales la entropía de un gas ideal.
- Ya hemos calculado esta cantidad con la termodinámica clásica, pero quedaron varias constantes indeterminadas, que tenemos que obtener por experimentos.
- Con la física estadística podemos calcular la entropía exacta, sin constantes arbitrarias.

Calculando la función de partición

Para determinar S , necesitamos Z :

$$Z = \sum_j g_j \exp \frac{-\epsilon_j}{kT}$$

Entonces, hay que determinar cuales son los estados de energía disponibles a las partículas del gas. El procedimiento será muy similar a lo que vimos para la distribución de Planck.

Calculando la función de partición

Para una partícula de masa m en una caja de volúmen V , ya vimos que

$$\epsilon_j = \frac{n_j^2 h^2 V^{-2/3}}{8m}.$$

De nuevo, los números cuánticos n_j (y sus componentes) tienen que ser positivos. Así que todos los estados posibles están en el octante positivo del espacio- n , que tiene volúmen:

$$g_j = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n_j^3 = \frac{\pi}{6} n_j^3.$$

Calculando la función de partición

Consideramos la degeneración de los estados en un intervalo pequeño de valores de n_j , exactamente como para la radiación del cuerpo negro:

$$\Delta g_j = \frac{\pi}{6} 3n_j^2 \Delta n_j = \frac{\pi}{2} n_j^2 \Delta n_j$$

La función de partición será

$$Z = \frac{\pi}{2} \sum_j n_j^2 \exp \left(-\frac{h^2 V^{-2/3}}{8mkT} n_j^2 \right) \Delta n_j.$$

Determinar el valor de esta suma no es fácil, pero como hicimos para la distribución de Planck, podemos considerar que el intervalo Δn_j es infinitesimal y convertimos la suma en una integral.

Calculando la función de partición

$$Z = \frac{\pi}{2} \int_0^\infty n^2 \exp\left(-\frac{h^2 V^{-2/3}}{8mkT} n^2\right) dn.$$

Esta es una integral *gaussiana* y tiene el resultado

$$Z = V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Esta es la función de partición para un gas ideal monoatómico.

Propiedades de un gas ideal

La energía libre de Helmholtz es

$$F = -NkT(\ln Z - \ln N + 1)$$

La presión es

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = NkT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

Tenemos

$$\ln Z = \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V}$$

Propiedades de un gas ideal

Por lo tanto

$$P = \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}$$

Hemos obtenido la ecuación de estado del gas ideal monoatómico directamente del modelo microscópico de las partículas y la física estadística!

Propiedades de un gas ideal

La energía interna es:

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

que obtuvimos por el principio de equipartición. La capacidad calorífica:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR.$$

Propiedades de un gas ideal

La entropía:

$$S = \frac{U}{T} + Nk(\ln Z - \ln N + 1) = Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \right]$$

Con la capacidad calorífica molar a volúmen constante c_v podemos escribir

$$s = c_v \ln T + R \ln v + R \left[\ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{Nh^3} + \frac{5}{2} \right]$$

Esta es la entropía de **Sackur-Tetrode**. No depende de ninguna constante arbitraria.

- En la termodinámica clásica vimos que podemos obtener relaciones entre las variables termodinámicas (que vienen, fundamentalmente, de las 4 leyes).
- Con la física estadística podemos *calcular* las propiedades termodinámicas.
- Es notable que es posible determinar las propiedades **macroscópicas** de las sustancias, por consideración de su comportamiento **microscópico**, aunque tiene billones y billones de partículas, y es imposible saber que hace cada partícula!

Este es el poder del método estadístico.

Conceptos en esta clase

Función de distribución de Maxwell-Boltzmann

Propiedades termodinámicas

Entropía absoluta de un gas ideal monoatómico

Resumen

- Para conectar el microscópico con el macroscópico, hay que “contar” los microestados.
- En la práctica lo que hacemos es determinar las **funciones de dsitribución** que dan los números de ocupación promedio según la estadística que aplica (MB, BE, FD).
- Con la función de distribución podemos determinar la **función de partición**, que expresa como la energía está distribuida entre las partículas.
- De la función de partición podemos obtener **todas** las variables termodinámicas del sistema.

FIN