

## (1) Sistemas con estados discretos

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_1} \quad \text{Probabilidad de que una partícula tenga energía } E_i$$

$$\sum_i P_i = 1 \Rightarrow \boxed{Z_1 = \sum_i e^{-\beta E_i}} \quad \text{función de partición de 1 partícula, donde } \beta = \frac{1}{kT}$$

## (2) Sistemas con estados Continuos

$$P(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{e^{-\beta E(\vec{r}, \vec{p})}}{Z_1} \quad \text{Probabilidad de que una partícula tenga energía } E(\vec{r}, \vec{p})$$

$$\frac{1}{h^3} \int P(\vec{r}, \vec{p}) \underbrace{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}_{\equiv d\Gamma} = 1 \Rightarrow \boxed{Z_1 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta E(\vec{r}, \vec{p})} d\Gamma}$$

fn de partición de 1 partícula

Para ambos casos, (1) y (2), se define la función de Helmholtz

$$\boxed{F \equiv -NKT \ln Z_1}$$

### Propiedades

(a)  $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \rightarrow \text{ec. de energía } U = U(T, V)$

(b)  $P = - \frac{\partial F}{\partial V} \rightarrow \text{ec. de estado } P = P(T, V)$

(c)  $S = - \frac{\partial F}{\partial T} \rightarrow \text{ec. de entropía } S = S(T, V)$

P1 Para el gas ideal monoatómico, calcule  $U$ ,  $C_v$ ,  $S$  y la ecuación de estado.

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta E(\vec{r}, \vec{p})} dx dy dz dP_x dP_y dP_z$$

$$E(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \quad \text{partícula libre}$$

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{\beta}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2)} \underbrace{dx dy dz dP_x dP_y dP_z}_{\text{al integrar da el volumen } V}$$

$$= \frac{V}{h^3} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right)^3 \quad ; \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

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

$$= \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2}$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

$$= -N \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta}$$

$$= \frac{3}{2} N kT \rightarrow \boxed{U = \frac{3}{2} N kT}$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k \underset{\substack{\uparrow \\ \frac{R}{N_A}}}{=} \frac{3}{2} n R \rightarrow \boxed{C_v = \frac{3}{2} n R}$$

$$F = -N kT \ln Z_1 = -N kT \ln \left\{ \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \right\}$$

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NKT}{V} \rightarrow PV = NKT \xrightarrow{\uparrow \frac{R}{N_A}} \boxed{PV = nRT}$$

$$\boxed{S = - \frac{\partial F}{\partial T} = NK \left[ \frac{3}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \right\} \right]}$$

Esta entropía conduce a la paradoja de Gibbs. Para resolverla, es necesario agregarle un factor correctivo a F (ver los apuntes del profesor)

$$F = -NKT \ln Z_s + kT \ln N!$$

Al recalcular U, Cv y P, dan los mismos resultados que antes, pero ahora la entropía es:

$$\boxed{S = NK \left[ \frac{5}{2} + \ln \left\{ \frac{V}{N h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \right\} \right]}$$

la cual elimina la paradoja.

nota: para recalcular S, usar la aproximación

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

P2] Para  $N$  osciladores armónicos<sup>1D</sup> independientes clásicos, calcule la función de partición de una partícula, la energía interna del sistema, la capacidad calorífica y la entropía.

$$E(q, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \quad \text{energía de un oscilador armónico 1D}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow Z_1 &= \frac{1}{h} \int e^{-\beta E} dq dp \\ &= \frac{1}{h} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2} q^2} dq \right) \\ &\quad \underbrace{(2\pi m kT)^{1/2}} \quad \underbrace{\left( \frac{2\pi kT}{m \omega^2} \right)^{1/2}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{1}{h} \frac{2\pi kT}{\omega} = \frac{kT}{\hbar \omega} \quad ; \quad \text{donde } \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\Rightarrow \boxed{Z_1 = \frac{kT}{\hbar \omega}}$$

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = N k T \rightarrow \boxed{U = N k T}$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N k \rightarrow \boxed{C_V = N k}$$

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = N k \left[ 1 + \ln \frac{kT}{\hbar \omega} \right] \rightarrow \boxed{S = N k \left[ 1 + \ln \frac{kT}{\hbar \omega} \right]}$$

P3] El mismo problema anterior, pero ahora considerando un oscilador armónico cuántico, donde la energía de cada estado está dado por  $E_l = (l + 1/2) \hbar \omega$   $l = 0, 1, 2, \dots$   
 Analice qué pasa cuando  $\frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1$

$$E_l = (l + 1/2) \hbar \omega$$

$$\Rightarrow Z_1 = \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\beta E_l} = \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{kT} (l + 1/2)} = e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2kT}} \underbrace{\sum_{l=0}^{\infty} \left( e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} \right)^l}_{\frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}}}$$

$$\Rightarrow Z_1 = e^{-\frac{\hbar \omega}{2kT}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{2kT}} - e^{-\frac{\hbar \omega}{2kT}}}$$

$$\Rightarrow Z_1 = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right)}$$

Si  $\frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1 \Rightarrow Z_1 \approx \frac{kT}{\hbar \omega}$  límite clásico

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = N \frac{\hbar \omega}{2} \coth \frac{\hbar \omega}{2kT}$$

Si  $\frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1 \Rightarrow \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} \approx \frac{1}{\frac{\hbar \omega}{2kT}} \Rightarrow U \approx NkT$

propuesto: calcular  $C_v$

$$F = -NkT \ln Z_1$$

$$= NkT \ln \left\{ 2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right) \right\}$$

$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$  o alternativamente  $S = \frac{U - F}{T}$

$$\Rightarrow S = Nk \left[ \frac{\hbar \omega}{2kT} \coth\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right) - \ln \left( 2 \sinh\left(\frac{\hbar \omega}{2kT}\right) \right) \right]$$

Si  $\frac{\hbar \omega}{kT} \ll 1 \Rightarrow S \approx Nk \left[ 1 - \ln\left(\frac{\hbar \omega}{kT}\right) \right]$