FÍSICA ESTADÍSTICA.
PROFESOR: PATRICIO MARTENS
PROF. AUX: RODOLFO ORDOÑEZ
ALEXIS SÁEZ

22 de Octubre del 2007.

CLASE AUXILIAR # 10.-

Resumen.

- $\ln(N!) = N\ln(N) - N$ (N GRANDE) (APROX. STIRLING).

SE DEFINE, W: Nº DE MICROESTADOS CORRESPONDIENTES A 1 MACROESTADO.

NOTAS:
- MIENTRAS + GRANDE ES W, + PROBABLE ES EL MACROESTADO
- SI W_{MAX} ⇒ ESTADO ES DE EQUILIBRIO.

ESTADÍSTICA DE MAXWELL - BOLTZMANN. (A N_1 PARTÍCULAS LES CORRESPONDE LA ENERGÍA ε_1 ($N_1 \to \varepsilon_1$), $N_2 \to \varepsilon_2, \ldots, N_i \to \varepsilon_i$)

- EN UN PRINCIPIO SE CONSIDERA QUE:

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (1)$$

, TOMANDO EN CUENTA Q' LAS PARTÍCULAS SON DISTINGUIBLES Y QUE NO HAY DEGENERACIÓN DE LA ENERGÍA. ($N = \sum_i N_i$).

PARA EL EST. + PROBABLE (EQUILIBRIO).

$$\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z}\cdot e^{-\varepsilon_i\beta}, \quad \text{CON } Z = \sum_i e^{\varepsilon_i\beta} \text{ (CASO DISCRETO)}$$

$$\text{ó } Z = \frac{1}{h^3}\int e^{\varepsilon\beta}\, d\tau \text{ (CASO CONTINUO).}$$

, Y $d\tau = dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z$ SI $\varepsilon(\vec{r},\vec{p})$, EN GENERAL SON LOS DIFERENCIALES DE LAS VARIABLES DE LAS QUE DEPENDE LA ENERGÍA. (ESPACIO DE FASE).

, TAMBIÉN SE TIENE QUE:

$$\frac{d^6N(\vec{r},\vec{p})}{N} = \frac{1}{Zh^3}\cdot e^{-\varepsilon\beta}\, d\tau$$

(DISTRIBUCIÓN DE POSICIONES Y MOMENTUM). (CONSIDERANDO ε CONTINUA).

- LUEGO CONSIDERANDO Q' EXISTE 1 O MÁS ESTADOS PARA CIERTA ENERGÍA ε_i (DEGENERACIÓN DE LA ENERGÍA).

$$W = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}\cdot N! \quad (2)$$

- Finalmente considerando que las partículas son indistinguibles... (las permutaciones no son microestados diferentes)

  indistinguibles → por ejemplo los gases.

$$W = \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (3)$$ (esto último es lo + general).

, para (2) y (3) $\xrightarrow[\text{equilibrio}]{\text{estado de}}$ $\frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} \cdot g_i e^{-\varepsilon_i \beta}$, con $Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i \beta}$ (caso discreto)

o $Z = \int g(\varepsilon) e^{-\varepsilon \beta} d\varepsilon$ (caso continuo).

$g(\varepsilon)$ → nº de estados con energía entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$.

NOTA: • $\beta = \frac{1}{KT}$, K: cte de Boltzmann

, $K = \frac{R}{N_0} = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J/ºK.

• $\frac{\partial}{\partial \beta} = -KT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T}$ (sale de derivar y $(\,)^{-1}$).

* $U = -N \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z)$
* $S = K \cdot \ln(W)$ → $= NK \ln(Z) + \frac{U}{T}$, para (1) y (2).
  , expresión que lleva a la paradoja de Gibbs.
  → $= NK \ln(Z) + \frac{U}{T} - K \ln(N!)$, para (3).
  , elimina la paradoja de Gibbs.

$$\left.\begin{aligned} &* \; A = U - TS \\ &* \; H = U + pV \\ &* \; p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \\ &* \; G = A + pV \end{aligned}\right\} \text{recuerdo!}$$

- Principio de equipartición de la energía.

"En 1 sistema en equilibrio a Tº T, toda componente cuadrática de la energía contribuye con $\frac{1}{2}KT$ a la energía media ($\langle \varepsilon \rangle$) del sistema".

P1 LAS ENERGÍAS PERMITIDAS PARA LAS PARTÍCULAS DE CIERTO SISTEMA SON: $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, 4\varepsilon, \ldots$ CON $g_i = 1 \ \forall i$.

a) DEMOSTRAR QUE LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN CORRESPONDIENTE ES:

$$Z = \left(1 - e^{-\varepsilon/KT}\right)^{-1}$$

b) DEMOSTRAR QUE SU ENERGÍA MEDIA ES: $\langle\varepsilon\rangle = \dfrac{\varepsilon}{\left(e^{\varepsilon/KT} - 1\right)}$.

Solución / a) Sabemos que: $Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i \beta}$

$$\Rightarrow Z = 1 + e^{-\varepsilon\beta} + e^{-2\varepsilon\beta} + e^{-3\varepsilon\beta} + \ldots$$

$$= 1 + e^{-\varepsilon\beta} + \left(e^{-\varepsilon\beta}\right)^2 + \left(e^{-\varepsilon\beta}\right)^3 + \ldots$$

Como $\dfrac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \ldots$ INFINITO. (TAYLOR EN TORNO A CERO DE $f(x) = \frac{1}{1-x}$)

$$\Rightarrow \boxed{Z = \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon/KT}}}$$, RECORDANDO QUE $\beta = \frac{1}{KT}$.

b) TENEMOS QUE: $U = -N \dfrac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z) = -N \cdot \dfrac{\partial}{\partial\beta} \ln\left(\left(1 - e^{-\varepsilon\beta}\right)^{-1}\right)$

$$\Rightarrow U = N \cdot \frac{1}{1 - e^{-\varepsilon\beta}} \cdot -e^{-\varepsilon\beta} \cdot -\varepsilon \Rightarrow U = \frac{\varepsilon \cdot e^{-\varepsilon\beta}}{1 - e^{-\varepsilon\beta}} \cdot \frac{e^{\varepsilon\beta}}{e^{\varepsilon\beta}}$$ (N) FALTABA PONERLO.

$$\Rightarrow U = \frac{\varepsilon \cdot N}{e^{\varepsilon/KT} - 1} \Rightarrow \left(\langle\varepsilon\rangle = \frac{U}{N}\right) \ \boxed{\langle\varepsilon\rangle = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon/KT} - 1}}$$

P2 a) DEMOSTRAR QUE LA FUNCIÓN ENTALPÍA QUEDA EXPRESADA EN TÉRMINOS DE LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN Z COMO:

$$H = NKT\left[T\left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial T}\right) + V\left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial V}\right)\right]$$

b) LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN Z DE UN CIERTO GAS ESTÁ DADA POR:

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

DETERMINAR PARA ESTE GAS C_p.

Solución / a) $H = U + PV$. Y $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z)$

, POR OTRO LADO SABEMOS QUE: $= NKT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z)$

$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$, Y $A = U - TS$.

, CONSIDERANDO QUE LAS PARTÍCULAS SON DISTINGUIBLES (NORMALMENTE SE LES DIRÁ SI LO PUEDEN USAR O NO)

$\Rightarrow S = NK \ln(Z) + \frac{U}{T}$ (COMPROBAR, USAR APROXIMACIÓN STIRLING).

$$\Rightarrow A = -NKT \ln(Z) \Rightarrow P = NKT \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln(Z)\right)_T$$

$$\Rightarrow H = NKT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) + NKTV \cdot \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z)$$

$$\Rightarrow H = NKT \left[T \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) + V \cdot \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z) \right].$$

b) Como $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, calculemos las derivadas parciales.

, como $\beta = \frac{1}{KT} \Rightarrow Z = \left(\frac{2\pi m K}{h^2}\right)^{3/2} \cdot T^{3/2} \cdot V$

$$\Rightarrow \ln(Z) = \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi m K}{h^2}\right) + \frac{3}{2} \ln(T) + \ln(V).$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{T} \quad \wedge \quad \frac{\partial}{\partial V} \ln(Z) = \frac{1}{V}.$$

$\Rightarrow \quad H = NKT \cdot \left[\frac{3}{2} + 1 \right] = \frac{5}{2} NKT$

$\Rightarrow \quad C_p = \frac{5}{2} NK$ //.

P3 Considere un sistema compuesto por N partículas que pueden alcanzar con igual probabilidad cualquiera de los 3 niveles posibles de energía ε_1, ε_2 y ε_3, que cumplen la condición $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = \varepsilon$. Se tiene además que $g_1 = 1$, $g_2 = 2$, $g_3 = 1$. Suponiendo que el sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann.

a) Eligiendo el nivel ε_2 como origen, encontrar la función de partición.

b) Encontrar la energía interna.

c) Determinar C_v en función de la T.

Solución / a) Considerando $\varepsilon_2 = 0 \Rightarrow \varepsilon_1 = -\varepsilon$ y $\varepsilon_3 = \varepsilon$.

$$\Rightarrow Z = 1 \cdot e^{+\varepsilon\beta} + 2 + 1 \cdot e^{-\varepsilon\beta}$$

$$\Rightarrow Z = 2 + 2 \cdot \cosh(\varepsilon\beta)$$

En el enunciado decían: Recordar: $e^{x} + e^{-x} = 2 \cdot \cosh(x)$

y como $1 + \cosh(x) = 2 \cdot \cosh^2\left(\frac{x}{2}\right)$.

$$\Rightarrow Z = 4 \cosh^2\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right) \text{ //. } \quad , \beta = \frac{1}{KT} \text{ //.}$$

b) $U = -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln(Z) = -N \frac{\partial}{\partial\beta} \left[\ln(4) + 2\ln\left(\cosh\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right)\right) \right]$.

$$= -N \cdot \frac{\cancel{2}}{\cosh\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right)} \cdot \operatorname{senh}\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right) \cdot \frac{\varepsilon}{\cancel{2}} = -N\varepsilon \cdot \tanh\left(\frac{\varepsilon\beta}{2}\right)$$

c) $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} - N\mathcal{E} \cdot \tanh\left(\frac{\mathcal{E}}{2KT}\right)\right)_V$

$$= -N\mathcal{E} \cdot \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mathcal{E}}{2KT}\right)} \cdot \frac{\mathcal{E}}{2K} \cdot -\frac{1}{T^2} = \boxed{\frac{N\mathcal{E}^2}{2KT^2 \cosh^2\left(\frac{\mathcal{E}}{2KT}\right)}}.$$

P4

LA ENERGÍA DE UN CIERTO GAS TETRA-ATÓMICO ESTA DADA COMO:

$$\mathcal{E} = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} I_o \omega^2 + mgz \quad , \text{ DONDE}$$

$\vec{P} = m\vec{v}$, $\vec{\omega} = \omega_x \hat{\imath} + \omega_y \hat{\jmath} + \omega_z \hat{k}$ es LA VELOCIDAD ANGULAR DE ROTACIÓN DE LA MOLÉCULA, I_o SU MOMENTO DE INERCIA Y m SU MASA.

Si LA MASA DE GAS CONSTA DE N MOLÉCULAS CONTENIDAS EN UN RECIPIENTE CILINDRICO DE RADIO R Y ALTURA h, DETERMINAR:

a) FUNCIÓN DE PARTICIÓN DEL SISTEMA.

b) $\frac{d^2N(P_x, \omega_x)}{N}$

c) $\frac{dN(z)}{dz}$ (z: eje VERTICAL)

d) ENERGÍA INTERNA DEL SISTEMA.

INTEGRALES: $(b>0)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

$$\int_0^{+\infty} x e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2b}$$

$$\int_0^{+\infty} x^n e^{-bx} dx = n!\, b^{-(n+1)}$$

Solución / a) TENEMOS QUE:

$$\mathcal{E} = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{P_y^2}{2m} + \frac{P_z^2}{2m} + \frac{1}{2} I_o \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_o \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_o \omega_z^2 + mgz$$

, LUEGO NUESTRO ESPACIO DE FASE POSEE 9 DIMENSIONES $(x, y, z, P_x, P_y, P_z, \omega_x, \omega_y, \omega_z)$

$$\Rightarrow z = \frac{1}{h^3} \cdot \int_{\text{ESPACIO}} e^{-\mathcal{E}/\beta} d\tau \ , \ \beta = \frac{1}{KT} \ \text{y} \ d\tau = dx\,dy\,dz\,dP_x\,dP_y\,dP_z\,d\omega_x\,d\omega_y\,d\omega_z$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{h^3} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(P_x^2+P_y^2+P_z^2)}{2mKT}} \cdot dp_x dp_y dp_z \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(W_x^2+W_y^2+W_z^2) I_0}{2KT}} \cdot dW_x dW_y dW_z \cdot \int_0^h e^{-\frac{mgz}{KT}} dz$$

$$\cdot \iint dx\,dy$$

$$= \frac{1}{h^3} \cdot (2mKT\pi)^{3/2} \cdot \left(\frac{2KT\pi}{I_0}\right)^{3/2} \cdot -\frac{KT}{mg} e^{-\frac{mgz}{KT}} \Big|_0^h \cdot \pi R^2$$

$$= \frac{1}{h^3} \cdot (2mKT\pi)^{3/2} \cdot \left(\frac{2KT\pi}{I_0}\right)^{3/2} \cdot \left(1 - e^{-\frac{mgh}{KT}}\right) \cdot \frac{KT}{mg} \cdot \pi R^2 .$$

b) Integraremos en todo el espacio menos en P_x y W_x. esto es:

Tenemos que: $\frac{d^9 N(\vec{r}, \vec{p}, \vec{w})}{N} = \frac{1}{Z \cdot h^3} e^{-\frac{\varepsilon}{KT}} \cdot dx\,dy\,dz\,dp_x dp_y dp_z\, dW_x dW_y dW_z$

$$\Rightarrow \frac{d^2 N(P_x, W_x)}{N} = \frac{\cancel{\iint dx\,dy \cdot \int_0^h e^{-\frac{mgz}{KT}}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(P_y^2+P_z^2)}{2mKT}} dp_y dp_z \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(W_y^2+W_z^2) I_0}{2KT}} \cdot dW_y dW_z}{(2mKT\pi)^{3/2} \cdot \left(\frac{2KT\pi}{I_0}\right)^{3/2} \cdot \cancel{\left(1 - e^{-\frac{mgh}{KT}}\right) \cdot \frac{KT}{mg} \cdot \pi R^2}}$$

Faltó $\cdot\, e^{-\frac{P_x^2}{2mKT}} dp_x \cdot e^{-\frac{W_x^2 I_0}{2KT}} \cdot dW_x .$

$$= \frac{e^{-\frac{P_x^2}{2mKT}} \cdot e^{-\frac{W_x^2 I_0}{2KT}} \cdot dp_x dW_x}{2\pi KT \left(\frac{m}{I_0}\right)^{1/2}}$$

c) Se integran ahora todas las variables menos z. por lo que se simplifican todas las integrales con el denominador (que salió de resolver todas las integrales) menos la correspondiente a z.

$$\Rightarrow \frac{dN(z)}{N} = \frac{e^{-\frac{mgz}{KT}} dz}{\frac{KT}{mg}\left(1 - e^{-\frac{mgh}{KT}}\right)} .$$

$$\Rightarrow dN(z) = \frac{N e^{-\frac{mgz}{KT}}}{\ldots}$$

d) Tenemos que: $U = NKT^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z)$.

y $\ln(Z) = \ln\left(\frac{1}{h^3}\right) + \frac{3}{2} \cdot \left[\ln(2mK\pi) + \ln\left(\frac{2K\pi}{I_0}\right) + 2\ln(T)\right] + \ln\left(\frac{K\pi R^2}{mg}\right)$

$+ \ln(T) + \ln\left(\left(1 - e^{-\frac{mgh}{KT}}\right)\right)$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) = \frac{3}{T} + \frac{1}{T} + \frac{-e^{-\frac{mgh}{KT}} \cdot -\frac{mgh}{K} \cdot -\frac{1}{T^2}}{1 - e^{-\frac{mgh}{KT}}}$$

$$= \frac{3}{T} + \frac{1}{T} - \frac{mgh}{K} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot \frac{e^{-\frac{mgh}{KT}}}{1 - e^{-\frac{mgh}{KT}}}.$$

$$\Rightarrow U = 3NKT + NKT - \frac{Nmgh\, e^{-\frac{mgh}{KT}}}{1 - e^{-\frac{mgh}{KT}}}$$

$$\Rightarrow U = 3NKT + N\left[\frac{KT - (KT + mgh) \cdot e^{-\frac{mgh}{KT}}}{1 - e^{-mgh/KT}}\right].$$

Notemos que si $h \to 0 \Rightarrow U \to 3NKT$,
que por el principio de equipartición de la energía.
Donde cada miembro cuadrático de la energía aporta
$\langle E \rangle = \frac{1}{2} KT \Rightarrow \langle E \rangle = 3KT$ (seis miembros).

$$\Rightarrow U = N \cdot \langle E \rangle = 3NKT.$$

Atte. Alexis Sáez U.

Suerte en todo!!.