

→ Distribución binómica

Se usa cuando tenemos N repeticiones de un experimento que tiene por resultado sólo 2 posibilidades con probabilidades p (éxito) o q (fracaso).
Tenemos entonces que la prob. de obtener K éxitos en las N repeticiones viene dada por:

$$\rightarrow P(M=K) = \binom{N}{K} p^K q^{N-K}$$

Donde $\binom{N}{K}$ matemáticamente se presenta cuanto subconjuntos de tamaño K se pueden formar con N elementos y por tanto no considero permutaciones de un mismo conjunto.

Ejemplo Se tiene un gas ideal de N spins de momento magnético μ_0 expuestos a un campo magnético uniforme $\vec{B}$. ¿Cuál es la prob. de que el momento mag. total en unidades de μ_0 sea igual a K ?

sol: Sea p la prob. de espín paralelo al campo y q antiparalelo ($p > q$).

Sea m los spins paralelos al campo B , luego el momento magnético total está dado por (en u. de μ_0)

$$M = m - (N - m) = 2m - N$$

luego

$$IP(M=K) = IP(2m - N = K) = IP\left(m = \frac{K+N}{2}\right)$$

pero m se distribuye binomialmente

$$\rightarrow P(M=K) = \binom{N}{\frac{K+N}{2}} p^{\frac{K+N}{2}} q^{\frac{N-K}{2}}$$

→ Entropía de Boltzmann

→ Sea un sistema en el cual se encuentran fijos los variables macroscópicas E, V, N o más.

→ Sea $\Omega(E)$ el n.º de estados microscópicos con energía entre E y $E + dE$ (n.º de estados accesibles del sist.)

→ $S = k \log \Omega$ es la entropía del sistema.

→ la prob. de cada estado micro viene dada por $P = \frac{1}{\Omega(E)}$

→ las variables macroscópicas promedio (ϕ de equilibrio) serán cuando la entropía sea máxima

→ si $\phi(E)$ representa el n° de estados con energía menor o igual a E

$$\Rightarrow \Omega(E) = \phi(E + \delta E) - \phi(E) \\ = \frac{d\phi}{dE} \delta E$$

P1) Defecto SchoHky

Un sólido se considera normalmente como un arreglo perfecto de átomos en una red cristalina. Pero en realidad presentan defectos de diversos tipos. Un tipo particular de defecto es el causado por la migración de átomos desde sus sitios regulares hacia la superficie del cristal esto se llama Defecto SchoHky.



cristal sin defecto (2D)



cristal con 1 defecto SchoHky (2D)

Supongamos un cristal de N átomos que posee m defectos SchoHky y sea ϵ la energía de un átomo en la superficie relativa a los átomos en el interior.

De m en función de la temperatura y estudie con criterios ($T \gg 1$, $T \ll 1$)

sol:

→ Dado que la energía está fijo $E = m\epsilon$, el volumen también (se desprecia el cambio de vol por los átomos en la superficie), N y m también para cálculos S usamos $S = k \ln \Omega$ y luego la relación

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad \left(dE = T dS - P dV \right) \\ \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial S}$$

$$\Omega = \binom{N}{m} \quad \left(\text{se desprecia la forma en que se ordenan en la superficie} \right)$$

$$\Rightarrow S = k \ln \left(\frac{N!}{(N-m)! m!} \right) = k (\ln(N!) - \ln(N-m)! - \ln m!)$$

Dado que N es muy grande se puede usar la aprox de Stirling

$$\ln(N!) = N \ln N - N$$

$$\Rightarrow S = K (N \ln N - N - (N-m) \ln (N-m) + (N-m) - m \ln m + m)$$

$$S = K (N \ln N - (N-m) \ln (N-m) - m \ln m)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial E}, \quad \frac{\partial m}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon} \Rightarrow E = m \epsilon$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{K}{\epsilon} \left(-\ln(N-m) - \frac{(N-m)}{(N-m)} \cdot -1 - \ln m - \frac{-m}{m} \right)$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{K}{\epsilon} \ln \left(\frac{N-m}{m} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{K}{\epsilon} \ln \left(\frac{N-m}{m} \right) = \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{N-m}{m} = e^{\frac{\epsilon}{KT}}$$

$$\Rightarrow \frac{N}{m} = e^{\frac{\epsilon}{KT}} + 1$$

asumiendo $N \gg m$ ($m \sim N^{2/3}$)

$$\Rightarrow \frac{N}{m} \sim e^{\frac{\epsilon}{KT}} \Rightarrow \boxed{m = N e^{-\frac{\epsilon}{KT}}}$$

veremos que a T grande m va creciendo y a $T \rightarrow 0$ $m=0$

$\Rightarrow$ a $T=0$ los átomos del sólido están completamente ordenados, vemos también que sólo existe una configuración con $m=0$ para $E=0$

$$\Rightarrow \Omega = 1 \Rightarrow S = 0$$

P2] (2.1 Model)

$\rightarrow$ en un sólido cristalino monatómico cada átomo puede ocupar un lugar regular o uno irregular o intersticial que excede al otro en energía por ϵ . Asumo que el número de sitios intersticiales es igual al n° de sitios regulares e igual al n° de átomos N .

- (i) Calcule la entropía del cristal cuando hay m de N átomos en sitios intersticiales.
- (ii) ¿cuál es la temperatura del cristal en este estado?
- (iii) si $E = 1 \text{ eV}$ y $T = 300 \text{ K}$ ¿cuál es la fracción de átomos en sitios intersticiales?

Sol:

(i) Tenemos N, E y V fijos. y m .

$$\Rightarrow S = k \ln(\Omega)$$

$$\Omega = \binom{N}{m} \binom{N}{m} = \left(\binom{N}{m} \right)^2$$

$$\Rightarrow S = k 2 \ln \left(\frac{N!}{(N-m)! m!} \right)$$

luego de usar Stirling $\rightarrow = 2k (N \ln N - (N-m) \ln(N-m) - m \ln m) = S$

$$(ii) \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial m} \frac{\partial m}{\partial E} = \frac{1}{E} \frac{\partial S}{\partial m}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{2k}{E} \left(\ln(N-m) - \frac{(N-m)}{(N-m)} \cdot -1 - \ln m - \frac{m}{m} \right)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{2k}{E} \ln \left(\frac{N-m}{m} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{T = \frac{E}{2k \ln \left(\frac{N-m}{m} \right)}}$$

$$(iii) \quad \frac{E}{2kT} = \ln \left(\frac{N}{m} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow e^{\frac{E}{2kT}} - 1 = \frac{N}{m}$$

$$(N \gg m) \Rightarrow e^{\frac{E}{2kT}} = \frac{N}{m} \Rightarrow \frac{m}{N} = e^{-\frac{E}{2kT}}$$

$$k = 8.62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1} \quad T = 300 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \frac{m}{N} \sim 10^{-9}$$

Función partición

Si ahora fijamos T, V, N (como en un baño térmico) lo prob. de cada estado viene dado por

$$P_r = \frac{1}{z} e^{-\beta E_r} \quad (\text{distribución de Boltzmann})$$

donde $z = \sum_r g(r) e^{-\beta E_r}$ donde $g(r)$ es la degeneración.

$\rightarrow E_r$: energía del sistema en el estado r .
la energía en el equilibrio viene dado por

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln(z)}{\partial \beta}$$

y la entropía es

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r$$

P3 (2.2 Model)

Un sistema consistente en N subsistemas que interactúan débilmente en donde cada uno puede estar solo en dos estados de energía E_1 & E_2 cada uno su degeneración

- Calcule la dependencia de la temperatura de la energía media (o en equilibrio).
- Obtenga una expresión para la cap. cal. (o V etc) del sistema.

sol.1

$$(i) \quad \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z$$

$$z = \sum_{E^{(N)}=E_1, E_2} \dots \sum_{E^{(N)}=E_1, E_2} e^{-\beta \left(\sum_{i=1}^N E^{(i)} \right)}$$

donde $E^{(i)}$ representa la energía del subsistema i
y por tanto $\sum_{i=1}^N E^{(i)}$ es la energía total del sistema
y hacemos la suma sobre todas las configuraciones posibles.

$$z = \sum_{E^{(N)}=E_1, E_2} \dots \sum_{E^{(N)}=E_1, E_2} \prod_{i=1}^N e^{-\beta E^{(i)}}$$

$$\Rightarrow Z = \prod_{i=1}^N \sum_{E=E_1, E_2} e^{-\beta E}$$

$$= \prod_{i=1}^N (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2})$$

$$Z = (e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2})^N$$

si consideramos $E_1 = 0$ y $E_2 - E_1 = \epsilon \equiv E_2$

$$\Rightarrow Z = (1 + e^{-\beta \epsilon})^N$$

$$\Rightarrow E = -\frac{1}{\beta} \ln Z = -\frac{1}{\beta} N \ln (1 + e^{-\beta \epsilon})$$

$$= -\frac{N}{1 + e^{-\beta \epsilon}} \cdot (-\epsilon e^{-\beta \epsilon}) = \frac{N \epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}$$

$$\boxed{\bar{E} = \frac{N \epsilon}{e^{\beta \epsilon} + 1}}$$

si $T \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{E} \rightarrow 0$
(Todos están en el estado de mínima energía $E_1 = 0$)

si $T \gg 1 \Rightarrow \bar{E} = \frac{N}{2} \epsilon$
(mitad en $E_1 = 0$, mitad en $E_2 = \epsilon$)

$$(ii) \quad C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{kT} \right) = -\frac{1}{kT^2} = -\frac{1}{kT^2}$$

$$\Rightarrow C = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{1}{kT^2} N \epsilon \cdot \frac{1}{(e^{\beta \epsilon} + 1)^2} \cdot \epsilon e^{\beta \epsilon} = \frac{N \epsilon^2 e^{\beta \epsilon}}{kT^2 (e^{\beta \epsilon} + 1)^2}$$

$$\text{sea } \beta \epsilon = z$$

$$\Rightarrow C = \frac{N k z^2 e^z}{(e^z + 1)^2}$$

$$\text{si } z \rightarrow 0 \quad (\Rightarrow T \rightarrow \infty) \Rightarrow C \rightarrow 0$$

$$\text{si } z \rightarrow \infty \quad (\Rightarrow T \rightarrow 0) \Rightarrow C \rightarrow 0$$

$\Rightarrow$ existe $z^* = \frac{\epsilon}{kT^*}$ para el cual C es máximo (un peak)

P4 (2.3 Model)

Um sistema possui tres níveis de energia $E_1 = \epsilon$, $E_2 = 2\epsilon$ e $E_3 = 3\epsilon$ com degenerações $g(E_1) = g(E_3) = 1$ e $g(E_2) = 2$. Encontre o coef. térmico a V do

sol:

$$Z = \sum_{i=1}^3 g(E_i) e^{-\beta E_i}$$

$$= e^{-\beta \epsilon} + 2e^{-2\beta \epsilon} + e^{-3\beta \epsilon}$$

se consideramos $E_1 = 0 \Rightarrow E_2 = \epsilon, E_3 = 2\epsilon$

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

$$\Rightarrow \bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1 + 2e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon})$$

$$= \frac{-1}{1 + 2e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon}} \cdot (-2\epsilon e^{-\beta \epsilon} - 2\epsilon e^{-2\beta \epsilon})$$

$$\bar{E} = \frac{2\epsilon (e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon})}{(1 + 2e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon})} = \frac{2\epsilon (1 + e^{-\beta \epsilon})}{(e^{\beta \epsilon} + 2 + e^{-\beta \epsilon})}$$

Dea

$$\beta \epsilon = z$$

$$\frac{\bar{E}}{kT} = z \Rightarrow \frac{dz}{dT} = -\frac{\epsilon}{kT^2} = -\frac{\epsilon}{kT^2}$$

$$C = \frac{\partial \bar{E}}{\partial z} \frac{dz}{dT} = \frac{-\epsilon}{kT^2} \frac{\partial \bar{E}}{\partial z} = \frac{-\epsilon}{kT^2} \cdot 2\epsilon \left[\frac{-e^{-z}}{e^z + 2 + e^{-z}} - \frac{(1 + e^{-z})}{(e^z + 2 + e^{-z})^2} \cdot (e^z - e^{-z}) \right]$$

$$= \frac{2\epsilon^2}{kT^2} \left[\frac{e^{-z}(e^z + 2 + e^{-z}) + (1 + e^{-z})(e^z - e^{-z})}{(e^z + 2 + e^{-z})^2} \right]$$

$$= \frac{2kz}{(e^z + 2 + e^{-z})^2} \left[1 + 2e^{-z} + \cancel{e^{-z}e^z} + \cancel{e^z} - e^{-z} + 1 + \cancel{e^{-z}e^z} \right]$$

$$= \frac{2kz^2}{(e^z + 2 + e^{-z})^2} \left[2 + \cancel{e^{-z}} + \cancel{e^z} \right] = \frac{2kze^z}{(e^z + 1)^2} //$$

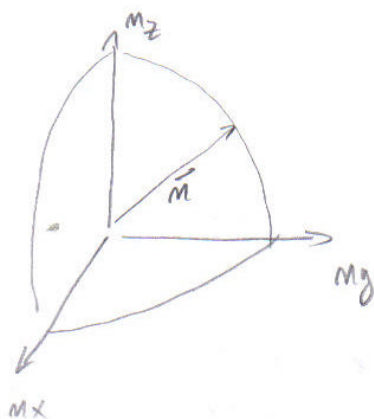
P5 Calcule el n° de estados $\Omega(E)$ para una partícula de masa m en una caja bidimensional cúbica de lado L
(Considere E grande)

sol la energía de la partícula depende de 3 n° (m_x, m_y, m_z), por lo tanto hay distintos niveles energéticos. Lo expresamos a la eqn:

$$E_{m_x, m_y, m_z} = \frac{h^2 \pi^2}{2mL^2} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)$$

para calcular Ω usamos $\phi(E)$ n° de estados con energía $\leq E$
nos paramos al espacio de los m 's

$$\vec{m} = (m_x, m_y, m_z) \Rightarrow m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2$$



podemos considerar que al ir subiendo de nivel la diferencia entre niveles se va haciendo más pequeñas y es razonable pensar a un espacio continuo.

$\Rightarrow \phi(E)$ es el volumen de un octante (yo puse $m_x, m_y, m_z \geq 0$) de esfera hasta un radio m_E

$$E = \frac{h^2 \pi^2}{2mL^2} m_E^2$$

$$\Rightarrow m_E = \sqrt{\frac{2mL^2 E}{h^2 \pi^2}} = \frac{L}{h\pi} \sqrt{2mE}$$

$$\Rightarrow \phi(E) = \frac{1}{3} \pi \left(\frac{L}{h\pi} \right)^3 (2mE)^{3/2} \cdot \frac{1}{8} = \frac{1}{6} \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{L}{h} \right)^3 (2mE)^{3/2}$$

$$\text{pero } L^3 = V \quad = \frac{1}{6\pi^2} \frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2}$$

$$\Rightarrow \Omega(E) = \frac{d\phi(E)}{dE} \delta E = \frac{1}{6\pi^2} \frac{V}{h^3} \cdot \frac{3}{2} (2mE)^{1/2} \cdot 2m \delta E$$

$$\boxed{\Omega(E) = \frac{V}{4\pi^2 h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} \delta E}$$

P6) Demuestra que si se tienen N partículas en una caja de potencial tridimensional confinada a un volumen inicial V_i y luego se quita la restricción y el volumen final es V_f entonces $\Omega_f = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Omega_i$

con Ω_f, Ω_i no de estados accesibles en el estado final e inicial a energía E .

sol!

Vimos del problema anterior

que $\Omega(E) = C V$ con C una cte

$\Rightarrow$ inicialmente los estados accesibles para una partícula están dados por

$$\Omega(E) = C V_i$$

$\Rightarrow$ pero el sist inicialmente los estados accesibles son

$$\Omega_i(E) = \prod_{i=1}^N (C V_i) = C^N V_i^N$$

$\Rightarrow$ análogamente para la situación final se tiene que

$$\Omega_f(E) = \prod_{i=1}^N (C V_f) = C^N V_f^N$$

$$\Rightarrow \frac{\Omega_f(E)}{\Omega_i(E)} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

$$\Rightarrow \Omega_f(E) = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Omega_i(E)$$

$\Rightarrow$ Noten que aunque el V_f sea solo un poquito mayor que V_i N siempre es muy grande en Física es lo déctico repongamos $\sim 10^{23}$ (un mol)

luego, $\Omega_f \gg \Omega_i$.