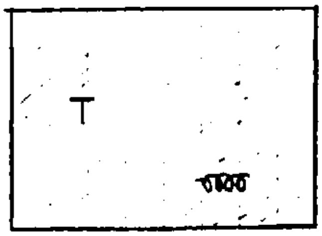
Serie 5: Conjuntos Estadísticos

1.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad \text{con} \qquad \frac{kT}{\hbar\omega} \ll 1 \longrightarrow$$

La Energía del baño es pequeña → no se excitará como para llegar a altos n's.



a)

El oscilador puede estar en cualquier nivel de energía n.

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}$$

pero las energías son $\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right) \equiv E_n$

$$P_n = e^{-\beta E_n} \cdot Z_c^{-1} \quad \text{con} \quad Z_c = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

nos dirá cómo están llenados los niveles n

$$P_1 = e^{-\beta\frac{3}{2}\hbar\omega} \cdot Z_c^{-1} \qquad P_0 = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} Z_c^{-1}$$

Como los niveles de energía son discretos y no continuos

$$Z_c = \sum_n^\infty e^{-\beta E_n}$$

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{e^{-\frac{3\hbar\omega}{2kT}}}{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}} = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} = \boxed{e^{-\beta\cdot\hbar\omega}}$$

b)

$$\langle E\rangle_T = \frac{\sum_n^\infty E_n \cdot e^{-\beta E_n}}{\sum_n^\infty e^{-\beta E_n}} = \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\sum_n^\infty e^{-\beta E_n}\right)}{\sum_n^\infty e^{-\beta E_n}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(\sum_n^\infty e^{-\beta E_n}\right)\right]$$

$$\sum_{n=0}^\infty e^{-\beta\cdot\hbar\omega n - \beta\frac{\hbar\omega}{2}} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^\infty \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

$$= \frac{\cancel{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}}{\cancel{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}\left(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\right)} = \frac{1}{2.\operatorname{senh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)}$$

Si el fundamental ($n=0$) y el primer excitado solamente están ocupados será:

Aquí estamos considerando un solo oscilador armónico que puede estar en cualquiera de sus n estados.

$$-\langle E\rangle = \frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1}\right)\right] =$$

$$= \frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln\left[e^{-\beta\hbar\omega\frac{1}{2}} + e^{-\beta\hbar\omega\frac{3}{2}}\right]\right) = \frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega}\left[e^{+\beta\frac{\hbar\omega}{2}} + e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}}\right]}\left(e \qquad\right)$$

$$= \frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega}\left[e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} + e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\right]} \cdot \left(e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \cdot -\frac{\hbar\omega}{2} + e^{-\beta\hbar\omega\frac{3}{2}} \cdot -\frac{\hbar\omega 3}{2}\right)$$

$$-\langle E\rangle = \frac{\cancel{e^{\beta\hbar\omega}}}{\cancel{e^{\beta\hbar\omega}} \cdot \cosh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \cdot 2} \cdot -\frac{\hbar\omega}{2} \cdot \left[+e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} + e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} 3\right]$$

Podemos expresar más claramente como

$$-\langle E\rangle = \frac{-\cancel{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}\,\hbar\omega/2\left[1 + e^{-\beta\hbar\omega}.3\right]}{\cancel{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}\left[1 + e^{-\beta\hbar\omega}\right]}$$

$$\boxed{\langle E\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} \cdot \frac{\left(1 + 3.e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)}{\left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right)}}$$

2.

N osciladores armónicos distinguibles $\Rightarrow$ No interactuantes $\Rightarrow$ independientes

[1] $E_\nu = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$ $\leftarrow$ la ~~energía de c/u depende~~ del nivel n en el que se encuentre.

[2] $\langle E \rangle = \frac{1}{2} N h\nu + M_0 h\nu$ $\leftarrow$ energía media de los N osciladores armónicos.

a)

Sea 1 oscilador $\Rightarrow$ $E = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right)$ $\leftarrow$ $\underset{\text{TOTAL}}{Z_c} = \sum_{l=1}^{N} e^{-\beta (E_n)_l}$

$$\underset{1\,osc.}{Z_c} = \sum_{n}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \frac{1}{2 \cdot \operatorname{senh}\left(\frac{\beta h\nu}{2}\right)}$$

$$\underset{1\,osc.}{Z_c} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

Nos dirá cómo se "llenan" los niveles para un oscilador único [similar problema 1]

Pero esto supone que conozco la E_n de cada oscilador l. Es decir que conozca en que nivel n se halla. Como no lo sé considero una Z_c para los niveles de un oscilador. tener $n = n(l)$

Entonces, como tengo osciladores INDEPENDIENTES ; vendría a ser como un "gas ideal" de osciladores $\Rightarrow$

$$Z_c^{total} = \prod_{k=1}^{N} (Z_c)_k = (Z_c)^N \rightarrow$$

$$\boxed{Z_c = \frac{e^{-\beta h\nu \frac{N}{2}}}{(1-e^{-\beta h\nu})^N}}$$

b)

Tendrá que salir de [2] que ya es dato. Entonces:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left[\ln (Z_c)\right]$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left[\ln\left(e^{-\beta h\nu \frac{N}{2}}\right) - \ln (1-e^{-\beta h\nu})^N\right]$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(-\beta h\nu \frac{N}{2} - N \ln (1-e^{-\beta h\nu})\right)$$

$$\langle E \rangle = -h\nu\frac{N}{2} - N \frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}} + e^{-\beta h\nu} h\nu$$

$$\langle E \rangle = -\left(-h\nu \frac{N}{2} - h\nu\left[\frac{N e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}}\right]\right)$$

$\Rightarrow$ Comparando con [1] es:

$$M_0 = \frac{N e^{-\beta h\nu}}{1-e^{-\beta h\nu}} = \frac{N}{e^{\beta h\nu}-1}$$

$$e^{\beta h\nu} = \frac{N}{M_0} + 1$$

$$\beta h\nu = \ln\left(1+\frac{N}{M_0}\right)$$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{h\nu} \cdot \ln\left[1+\frac{N}{M_0}\right]}$$

c) $$S = -\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_V \qquad \text{con} \quad A = -kT \ln Z_c$$

$$S = k \ln Z_c + kT \frac{1}{Z_c}\frac{\partial Z_c}{\partial T}$$

$$S = k\left(-\beta h\nu \frac{N}{2} - N \ln\left(1-e^{-\beta h\nu}\right)\right) + kT \frac{\left(1-e^{-\beta h\nu}\right)^N}{e^{-\beta h\nu N/2}} \cdot \frac{\partial Z_c}{\partial T}$$

$$= -k\frac{N}{2} \ln\left(1+\frac{N}{M_0}\right) - N \ln\left[\frac{N/M_0}{1+N/M_0}\right] + kT \frac{\left(1-e^{-}\right)^N}{e^{-}} \cdot \frac{\partial Z_c}{\partial \beta}\cdot\frac{\partial \beta}{\partial T}$$

$$= \quad '' \qquad '' \quad + \cancel{kT} \frac{\left(1-e^{-\beta h\nu}\right)^N}{\left(e^{-\beta h\nu N/2}\right)} \cancel{-}\left(h\nu \frac{N}{2} + h\nu M_0\right)\left(-\cancel{k} T^{-\cancel{2}\,1}\right)$$

$$\boxed{S = k\frac{N}{2} \ln\left(1+\frac{N}{M_0}\right) - N \ln\left(\frac{N/M_0}{1+N/M_0}\right) + \frac{1}{T} h\nu \left(\frac{N}{2}+M_0\right) \frac{\left(N/M_0\right)^N}{\left(1+N/M_0\right)^N \left(1+\frac{N}{M_0}\right)^{N/2}}}$$

$$1-e^{-\beta h\nu} = 1-e^{-\ln\left(1+\frac{N}{M_0}\right)} = 1-\frac{1}{1+\frac{N}{M_0}} = \frac{N/M_0}{1+N/M_0}$$

$$e^{-\beta h\nu N/2} = e^{-\ln\left(1+N/M_0\right)^{N/2}} = \frac{1}{\left(1+\frac{N}{M_0}\right)^{N/2}}$$

Esta entropía S no es muy manejable, entonces podemos usar la expresión explícita de A.

$$A = -kT\left[\ln e^{\left(\beta h\nu \frac{N}{2}\right)} - \ln\left(1-e^{-\beta h\nu}\right)^N\right]$$

$$A = -kT\left[-\beta h\nu \frac{N}{2} - \ln\left(\frac{N/M_0}{1+N/M_0}\right)^N\right]$$

$$A = kT\beta h\nu \frac{N}{2} + kTN \ln\left(\frac{N}{M_0}\right) - kTN \ln\left(1+\frac{N}{M_0}\right)$$

pero $$1+\frac{N}{M_0} = 1 + e^{\beta h\nu} - 1 = e^{\beta h\nu} \Rightarrow \ln\left(1+\frac{N}{M_0}\right) = \beta h\nu \Rightarrow$$

$$A = \frac{h\nu N}{2} + kTN \ln\left(\frac{N}{M_0}\right) - \cancel{kT} N \beta h\nu = -\frac{Nh\nu}{2} + kTN \ln\left(\frac{N}{M_0}\right)$$

Luego $$S = \frac{U-A}{T} \rightarrow$$ tomando $U = \langle E \rangle$ será:

$$S = \frac{Nh\nu}{2T} + \frac{M_0 h\nu}{T} + \frac{Nh\nu}{T2} + kN \ln\left(\frac{N}{M_0}\right)$$

$$\boxed{S = kN \ln\left(\frac{N}{M_0}\right) + \frac{M_0 h\nu}{T} + \frac{Nh\nu}{T}}$$ ← entropía en función de N y M_0

d) Hay que demostrar el # de configuraciones

$$\Omega(M_0) = \frac{(N+M_0-1)!}{M_0!\,(N-1)!}$$ ← N elementos tomados de a M_0

Tenemos N osciladores, c/u de los cuales puede hallarse en un estado E_n.

Se define M_0 como el # de estado E_n que puede tomar un oscilador particular. → en el μ-canónico

con el vínculo de que:

$$\langle E \rangle = \frac{N}{2} h\nu + M_0 h\nu \rightarrow E = E(M_0, N)$$

$$\epsilon = \frac{h\nu}{2} + h\nu \frac{M_0}{N}$$

M_0 = # de fonones; es el # de estado E_n que puede alcanzar un oscilador armónico.

$M_0 = 0 \rightarrow$ el fundam.
$M_0 = 1 \rightarrow$ el 1er exci.
$M_0 = 2 \rightarrow$ el 2do exci.

Queremos ver el # de configuraciones de energía ⇒

$$\begin{array}{cccccc} 1 & 2 & 3 & & N \\ E(M_0=0) & E(M_0=4) & E(M_0=3) & \ldots & E(M_0=9) \\ (\;\circ\;) & (\bullet\bullet\bullet\bullet) & (\bullet\bullet\bullet) & \ldots & (\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet) \end{array}$$

••• son fonones
o es el fundamental

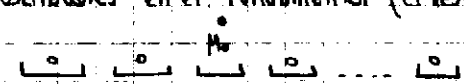
* Hay M_0 bolas •
* A lo sumo habrá $N-1$ bolas o

$$\Omega = \frac{(N-1+M_0)!}{M_0!\,(N-1)!}$$

hay que restarle las permutaciones de los fonones, que son indistinguibles.

le restamos las permut. de los osc. en estado fundamental

Los osciladores en el estado fundamental o serán aquellos que no tienen ningún fonón → como mucho habrá $N-1$ osciladores en el fundamental (el restante tiene M_0 fonones)



c)

$$\ln \Omega(M_0) = \ln (N+M_0-1)! - \ln (M_0)! - \ln (N-1)!$$

Aplicamos Stirling

$$= (N+M_0-1)\ln(N+M_0-1) - \cancel{N} + \cancel{M_0} + \cancel{1} - M_0 \ln(M_0) + \cancel{M_0}$$
$$-(N-1)\ln(N-1) + N - 1$$

$$= (N+M_0-1)\ln(N+M_0-1) - M_0 \ln(M_0) - (N-1)\ln(N-1)$$

$$(N-1)\ln(N-1+M_0) + M_0 \ln(N+M_0-1) - M_0 \ln(M_0) - (N-1)\ln(N-1)$$

$$\ln \Omega(M_0) = (N-1)\ln\left(1 + \frac{M_0}{N-1}\right) + M_0 \ln\left(1 + \frac{N-1}{M_0}\right)$$

Luego

$$\ln[\Omega(M_0)] \cong N \ln\left(1 + \frac{M_0}{N}\right) + M_0 \ln\left(1 + \frac{N}{M_0}\right)$$

Pero $1 + \frac{N}{M_0} = e^{\beta h\nu}$, $\frac{M_0}{N} = \frac{1}{e^{\beta h\nu}-1} \rightarrow \frac{e^{\beta h\nu}}{e^{\beta h\nu}-1} = 1 + \frac{M_0}{N}$

$$\ln \Omega \cong N \beta h\nu + N \ln\left(\frac{N}{M_0}\right) + M_0 \beta h\nu$$

$$S = k \ln \Omega \rightarrow S \cong kN\beta h\nu + kM_0\beta h\nu + kN \ln\left(\frac{N}{M_0}\right)$$

$$\boxed{S \cong \frac{Nh\nu}{T} + \frac{M_0 h\nu}{T} + kN \ln\left(\frac{N}{M_0}\right)}$$

Este resultado coincide plenamente con el caso anterior; siempre usando el límite termodinámico.

f)

$$\langle E\rangle = \frac{Nh\nu}{2} + M_0 h\nu \qquad C_v = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_v$$

$$\langle E\rangle = \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu}{e^{\beta h\nu}-1}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\langle E\rangle = Nh\nu.(-1)(e^{\beta h\nu}-1)^{-2}.e^{\beta h\nu}.\frac{-h\nu}{kT^2}$$

$$C_v = \frac{Nh^2\nu^2}{kT^2}\cdot\frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu}-1)^2}$$

$$\boxed{C_v = Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2\cdot\frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu}-1)^2}}$$

si $kT \gg h\nu \rightarrow 1 \gg \frac{h\nu}{kT} = \beta h\nu$

$$C_v \approx Nk\left[\cancel{(\beta h\nu)^2}\left(1+(\beta h\nu)+\frac{(\beta h\nu)^2}{2}\right)\cdot\frac{1}{\cancel{(\beta h\nu)^2}}\right]$$

$$C_v \approx Nk + Nk\beta h\nu = Nk + \frac{Nh\nu}{T}$$

pero $k \gg \frac{h\nu}{T}$

$Nk\left(1+\frac{h\nu}{kT}\right)$

$\downarrow$

$C_v \approx Nk$

Luego $\langle E\rangle = C_v.T \cong NkT$

Esto último es bastante razonable

3. dos spines μ_1, μ_2 estados posibles $+,-$ $\vec{H}$

los spines tiendon a orientarse con el campo (minimizar su energía) ⇒ la agitación térmica tenderá a desorientarlos.

$E(1,+) = -\mu_1 H \qquad E(2,+) = -\mu_2 H$

$E(1,-) = \mu_1 H \qquad E(2,-) = \mu_2 H$

$$\langle E\rangle = -E_0 \quad \text{con} \quad E_0 \ll H(\mu_1^2+\mu_2^2)^{1/2}$$

Este sistema tiene cuatro estados : $(++)\ (+-)\ (-+)\ (--)$. Los spines son distinguibles.

Suponemos que se hallan en un baño térmico T con T alta $\longrightarrow kT \gg \mu_i H$

$$P_{\mu e} = \frac{e^{-\beta\cdot E_{\mu e}}}{\sum_{\mu e} e^{-\beta\cdot E_{\mu e}}}$$

a)

	Energía
++	$(-\mu_1-\mu_2)H$
+-	$(-\mu_1+\mu_2)H$
-+	$(\mu_1-\mu_2)H$
--	$(\mu_1+\mu_2)H$

$$Z_c = \sum_{\mu e} e^{-\beta E_{\mu e}}$$

$$= e^{+\beta H(\mu_1+\mu_2)} + e^{\beta H(\mu_1-\mu_2)} + e^{\beta H(\mu_2-\mu_1)} + e^{-\beta H(\mu_1+\mu_2)}$$

$$Z_c = e^{\beta H\mu_1}e^{\beta H\mu_2} + e^{-\beta H\mu_1}.e^{-\beta H\mu_2} + e^{\beta H\mu_1}e^{-\beta H\mu_2} + e^{\beta H\mu_2}e^{-\beta H\mu_1}$$

$$e^{\beta H\mu_1}.[2.\cosh(\beta H\mu_2)] + e^{-\beta H\mu_1}[2.\cosh(\beta H\mu_2)]$$

$$Z_c = 2\cosh(\beta H\mu_2).2.\cosh(\beta H\mu_1)$$

$$\boxed{Z_c = 4\cosh(\beta H\mu_1)\cosh(\beta H\mu_2)}$$ ← función de partición

b)

$$\langle M\rangle = \langle m_1 + m_2\rangle$$

$$\langle M\rangle = \frac{\sum_{\mu c}(m_1+m_2)\, e^{-\beta E_{\mu c}}}{Z_c}$$

Cada spin contribuye con un $m = \mu$; entonces la total es

$$M = m_1 + m_2$$

$$\langle M\rangle = \frac{+(\mu_1+\mu_2)\, e^{+\beta H(\mu_1+\mu_2)} + (\mu_1-\mu_2)\, e^{+\beta H(\mu_1-\mu_2)} + (-\mu_1+\mu_2)\, e^{\beta H(\mu_2-\mu_1)} + \square}{Z_c}$$

$$\square = -(\mu_1+\mu_2)\, e^{-\beta H(\mu_1+\mu_2)}$$

$$Z_c\langle M\rangle = [\mu_1+\mu_2]\left(e^{\beta H(\mu_1+\mu_2)} - e^{-\beta H(\mu_1+\mu_2)}\right) + [\mu_1-\mu_2]\left(e^{\beta H(\mu_1-\mu_2)} - e^{-\beta H(\mu_1-\mu_2)}\right)$$

$$Z_c\langle M\rangle = \mu_1\left[e^{+\beta H(\mu_1+\mu_2)} + e^{+\beta H(\mu_1-\mu_2)} - e^{\beta H(\mu_2-\mu_1)} - e^{-\beta H(\mu_1+\mu_2)}\right] +$$

$$\mu_2\left[\quad - e \quad + e^{\beta H(\mu_2-\mu_1)} - e^{-\beta H(\mu_1+\mu_2)}\right]$$

$$= \mu_1\left(e^{\beta H\mu_1}[2\cosh(\beta H\mu_2)] - e^{-\beta H\mu_1}[2\cosh(\beta H\mu_2)]\right)$$

$$\mu_2\left(e^{\beta H\mu_1}[2\,\mathrm{senh}(\beta H\mu_2)] + e^{-\beta H\mu_1}[2\,\mathrm{senh}(\beta H\mu_2)]\right)$$

$$\langle M\rangle = \frac{\mu_1 \cancel{2}\cancel{\cosh(\beta H\mu_2)}\cancel{2}\,\mathrm{senh}(\beta H\mu_1) + \mu_2 \cancel{2}\,\mathrm{senh}(\beta H\mu_2)\cancel{2}\cancel{\cosh(\beta H\mu_1)}}{\cancel{4}\cancel{\cosh(\beta H\mu_1)}\cancel{\cosh(\beta H\mu_2)}}$$

$$\boxed{\langle M\rangle = \mu_1\,\mathrm{senh}(\beta H\mu_1) + \mu_2\,\mathrm{senh}(\beta H\mu_2)}$$

Hay una forma más sencilla de hacer este cálculo, que es como sigue:

$$\langle M\rangle = \frac{\partial/\partial(\beta H)\, Z_c}{Z_c} = \frac{1}{H}\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z_c) = \frac{1}{H}\langle E\rangle = -\frac{E_0}{H} \rightarrow \boxed{\langle M\rangle = -\frac{E_0}{H}}$$

Supongamos que es T alta ⇒

$$\mathrm{senh}\, x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \approx \frac{1}{2}\left(\cancel{1} + x + \cancel{\frac{x^2}{2}} - \cancel{1} + x - \cancel{\frac{x^2}{2}}\right) \approx x$$

$$\beta H\mu = \frac{H\mu}{kT} \text{ chico si } kT \gg H\mu \Rightarrow$$

$$\langle M\rangle = \mu_1\beta H\mu_1 + \mu_2\beta H\mu_2 = \beta H(\mu_1^2+\mu_2^2) = \boxed{\frac{H}{kT}(\mu_1^2+\mu_2^2)}$$ con T ALTA

⇒ será un $\langle M\rangle$ tal que cuando $E_0 \ll H(\mu_1^2+\mu_2^2)^{1/2}$ es

vemos $\langle M\rangle = +\frac{|E_0|}{H} = \frac{H}{kT}(\mu_1^2+\mu_2^2) \rightarrow$

$= H^2(\mu_1^2+\mu_2^2)$

$$\frac{E_0}{H} \ll (\mu_1^2+\mu_2^2)^{1/2}$$

$$|\langle M\rangle| \ll (\mu_1^2+\mu_2^2)^{1/2}$$

lo cual vale pues

$$\frac{H}{kT}(\mu_1^2+\mu_2^2) \ll (\mu_1^2+\mu_2^2)^{1/2}$$

$$H\sqrt{\mu_1^2+\mu_2^2} \ll kT$$

Con lo cual vemos que los resultados son coherentes con suponer que la temperatura era alta.

4. Gas ideal diatómico N moléculas μ: mom dipolar eléctrico

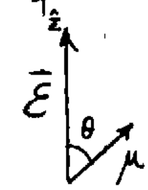
De EM sabemos que la energía de un dipolo en un campo externo es

$$E = -\vec{\mu}\cdot\vec{\mathcal{E}} \quad , \quad \vec{\mathcal{E}} \equiv \text{campo}$$

Este problema es similar al 6, donde se desarrolló con detalle.

El campo tiende a alinear los dipolos en su dirección, cosa que la E sea mínima
Sea una molécula

$$E = -\mu.\mathcal{E}\cos\theta$$



Con lo cual hay una distrib. de prob. para esta energía:

$$Z_{c\,\text{1 molécula}} = \sum_{\theta} e^{\beta\mu\mathcal{E}\cos\theta}$$

, pero como θ es continua será:

$$Z_{c\,\text{1 molécula}} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} d\theta . d\varphi \,.\operatorname{sen}\theta . e^{\beta\mu\mathcal{E}.\cos\theta}$$

$$Z_{c\,\text{1 molécula}} = \frac{4\pi}{\beta\mu\mathcal{E}}\operatorname{senh}(\beta\mu\mathcal{E})$$

La polarización no será otra cosa que la proyección del momento magnético sobre el eje $\hat{z}$, elegido eje del campo.

$$P_z = \vec{\mu}.\hat{z} = \mu.\cos\theta$$

Tendríamos
$$\langle P_z\rangle = \frac{\iint \mu.\cos\theta.\operatorname{sen}\theta.e^{\beta\mu\mathcal{E}.\cos\theta}\,d\theta.d\varphi}{\iint \operatorname{sen}\theta.e^{\beta\mu\mathcal{E}.\cos\theta}.d\theta.d\varphi}$$

Se prefiere tomar el truco:

$$\langle P_z\rangle = \frac{\partial}{\partial\beta\mathcal{E}}\left[\ln\left(\iint e^{\beta\mu\mathcal{E}\cos\theta}.\operatorname{sen}\theta\right)\right] = \frac{\partial}{\partial\beta\mathcal{E}}\left(\ln\left[\frac{4\pi}{\beta\mu\mathcal{E}}.\operatorname{senh}(\beta\mu\mathcal{E})\right]\right)$$

$$\langle P_z\rangle = \mu\left[\frac{\cancel{4\pi}\cosh(\beta\mu\mathcal{E})}{\cancel{4\pi}\operatorname{senh}(\beta\mu\mathcal{E})} - \frac{1}{\beta\mu\mathcal{E}}\right]$$

$$\boxed{\langle P\rangle = N\left[\coth\left(\frac{\mu\mathcal{E}}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu\mathcal{E}}\right]\mu}$$

Supongamos que $\mu\mathcal{E} \ll kT \rightarrow \quad \coth x - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3}$ con x chicos

$$\langle P\rangle = \frac{N\mu}{3}\frac{\mu\mathcal{E}}{kT} \quad \Rightarrow$$

$$\epsilon = 1 + 4\pi\frac{\langle P\rangle}{\mathcal{E}} \quad \rightarrow \quad \boxed{\epsilon = 1 + 4\pi\, N\frac{\mu^2}{3kT}}$$

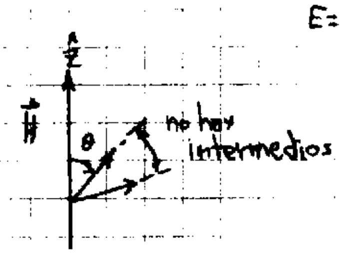
5. Modelo cuántico para una sustancia paramagnética

Momento magnético $\rightarrow \mu = g\mu_B m$ con $m = -j, -j+1, -j+2, \dots, j-1, j$

↳ Corresponde a $E = -g\mu_B H$

Ahora los momentos magnéticos son discretos:

$$E = -\vec{\mu}\cdot\vec{H} = -g\mu_B H \frac{m}{j}$$



ahora m es discreto; entonces:

$$Z_{c\,(1\,\text{mom})} = \sum_{m=-j}^{j} e^{\beta g\mu_B H m}$$

esta suma tendrá $2j+1$ términos.

$$Z_{c\,(1\,\text{mom.})} = \frac{1 - e^{\beta g\mu_B H(j+1)}}{1 - e^{\beta g\mu_B H}} + \frac{1 - e^{-\beta g\mu_B H(j+1)}}{1 - e^{-\beta g\mu_B H}} - 1$$

$$\frac{e^{\beta g\mu_B H\left(\frac{j+1}{2}\right)}\left[e^{-\beta g\mu_B H\left(\frac{j+1}{2}\right)} - e^{\beta g\mu_B H\frac{j+1}{2}}\right]}{e^{\beta g\mu_B H/2}\left[e^{-\beta g\mu_B H/2} - e^{\beta g\mu_B H/2}\right]} + \frac{1 - e^{-\beta g\mu_B H j}e^{-\beta g\mu_B H}}{e^{-\beta g\mu_B H/2}\left[e^{\beta g\mu_B H/2} - e^{-\beta g\mu_B H/2}\right]}$$

$$e^{\beta g\mu_B H j/2}\,\frac{\cancel{2}\,\mathrm{senh}\left[\beta g\mu_B H(j+1)/2\right]}{\cancel{2}\,\mathrm{senh}\,\beta g\mu_B \frac{H}{2}} + e^{-\beta g\mu_B H j/2}\cdot\frac{\cancel{2}\,\mathrm{senh}\left[\beta g\mu_B H(j+1)/2\right]}{\cancel{2}\cdot\mathrm{senh}\left(\beta g\mu_B H/2\right)} - 1$$

$$2\cosh\left(\beta g\mu_B H j/2\right)\cdot\frac{\mathrm{senh}\left(\beta g\mu_B H(j+1)/2\right)}{\mathrm{senh}\left(\beta g\mu_B H/2\right)} - 1$$

Consideremos un campo débil a alta $T \rightarrow g\mu_B j H \ll kT \quad \forall j \Rightarrow \beta g\mu_B j H \ll 1$

$$1 - e^{g\mu_B H j\beta} \cong \cancel{1} - \cancel{1} - g\mu_B H j\beta \equiv -\phi j \qquad e^x \sim 1 + x + \frac{x^2}{2}$$

$$1 - e^{-g\mu_B H j\beta} \cong \cancel{1} - \cancel{1} + g\mu_B H j\beta \equiv \phi j \quad \text{con } \phi \equiv g\mu_B H\beta$$

$$\frac{\langle M\rangle}{V} \cong \left[\frac{-(1+\phi j)}{(-\phi \cancel{j})}\cancel{j} + \frac{1+\phi}{-\phi} + \frac{(1-\phi j)}{\phi \cancel{j}}\cancel{j} + \frac{1-\phi}{\phi}\right]\frac{n}{V}$$

$$\approx \cancel{\frac{1}{\phi}} + \cancel{j} \cancel{-\frac{1}{\phi}} - 1 + \frac{1}{\phi} - \cancel{j} + \frac{1}{\phi} - 1 = \left(\frac{2}{\phi} - 2\right)\frac{n}{V}$$

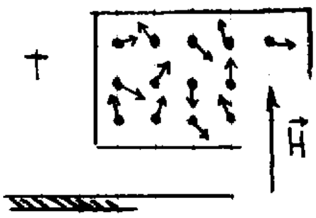
$$= \frac{n}{V}\,2\left(\frac{kT\left(1 - g\mu_B H/kT\right)}{g\mu_B H}\right)$$

$$\frac{\langle M\rangle}{V} \approx \frac{2n}{V}\frac{kT}{g\mu_B H}$$

$$\boxed{\chi = \lim_{H\to\infty} \left.\frac{\partial M_z}{\partial H}\right| \propto T}$$

Este resultado va en contra de la ley de Curie

6. Modelo Clásico de Langevin para una sustancia paramagnética

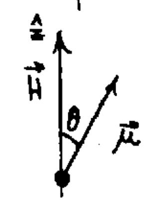


iones paramagnéticos.
Sea que tenemos un sistema de estos iones inmersos en un campo $\vec{H}$ y a su vez en contacto con un baño térmico

$$E_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{H}$$

donde $|\vec{\mu}_i| = \mu$ es fijo para cada ión y puede orientarse en cualquier ángulo. No es como un spin.

$$E_i = -\mu \cdot H \cdot \cos\theta_i$$



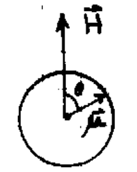
donde θ mide el apartamiento del campo H. La energía será mínima (equilibrio) con $\theta = 0$.

$$Z_c = \sum_{k=1}^{N} e^{+\beta \cdot \mu H \cdot \cos(\theta_i)_k}$$

Como no conozco como se orienta cada dipolo (cual es el $\theta_i \ \forall k$) propondré una distribución de probabilidad para θ_i

$$\underset{1 ión}{Z_c} = \sum_i e^{+\beta\mu H \cos\theta_i}$$; pero θ recorre un continuo $\Rightarrow$

hay que integrar: $$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} d\theta \cdot e^{\beta\mu H \cos\theta} \cdot \operatorname{sen}\theta \cdot d\varphi$$



AUXILIAR
$\beta\mu H \cdot \cos\theta = U$
$-\operatorname{sen}\theta d\theta = \frac{du}{\beta\mu H}$

$$-\int_{\beta\mu H}^{-\beta\mu H} e^U \, du \ \frac{2\pi}{\beta\mu H} = \frac{2\pi}{\beta\mu H}(-e^{-\beta\mu H} + e^{\beta\mu H})$$

$$\boxed{\underset{1 ión}{Z_c} = \frac{+4\pi}{\beta\mu H} \cdot \operatorname{senh}(\beta\mu H)}$$

Para N iones tendremos $\rightarrow$ $$Z_c^{total} = \left[\frac{+4\pi}{\beta\mu H} \operatorname{senh}(\beta\mu H)\right]^N$$

La magnetización que nos interesará será M_z tal que $m_z = \frac{M_z}{N} = \vec{\mu} \cdot \hat{z} = \mu \cdot \cos\theta$

$$\langle M \rangle = N \langle m_z \rangle = N \cdot \mu \langle \cos\theta \rangle =$$

$$\langle M \rangle = N\mu \frac{\sum_\theta \cos\theta \cdot \underset{1 ión}{Z_c}}{\underset{1 ión}{Z_c}}$$

$$\langle M \rangle = \frac{N \cdot \mu \iint d\theta \cdot d\varphi \cdot \operatorname{sen}\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{\beta\mu H \cos\theta}}{\underset{1 ión}{Z_c}}$$

pero esto es muy C hacemos mejor

$$\boxed{\begin{aligned} &\operatorname{senh}(x) \approx x \\ &\cosh(x) \approx 1 + \frac{x^2}{2} \\ &\frac{\cosh(x)}{\operatorname{senh}(x)} \cong \frac{1}{x} + \frac{x}{2} \end{aligned}}$$
con x chico

si la M de un ión incluye parte de la E del ión en su ecuación explícita $\Rightarrow$ podemos usar el truco de $\langle E \rangle$

$$\langle M \rangle = N \cdot \mu + \frac{\partial}{\partial(\beta\mu H)} \left(\ln\left[\underset{1 ión}{Z_c}\right] \right)$$

$$+\frac{\partial}{\partial \beta_{\mu H}} \left[\ln\left[4\pi \operatorname{senh}(\beta\mu H)\right] - \ln\left[\beta\mu H\right] \right]$$

$$\langle M \rangle = +N \cdot \mu \left[\frac{4\pi}{\operatorname{senh}(\beta\mu H) \cdot 4\pi} \cdot \cosh(\beta\mu H) - \frac{1}{\beta\mu H} \right]$$

$$\boxed{\langle M \rangle = N \cdot \mu \cdot \left[\coth \beta\mu H - \frac{1}{\beta\mu H} \right]}$$

Sea $\beta\mu H = \frac{\mu H}{kT}$ $\Rightarrow$ • si $\frac{\mu H}{kT} \ll 1$: T alta, H débil será:

$$\coth x - \frac{1}{x} \cong \cancel{\frac{1}{x}} + \frac{x}{2} - \cancel{\frac{1}{x}} \quad \Rightarrow \quad \langle M \rangle = N\mu \frac{\beta\mu H}{2} = \frac{N\mu^2 H}{2kT}$$

• si $\frac{\mu H}{kT} \gg 1$: T baja, H fuerte será:

$$\coth x - \frac{1}{x} \cong 1 \quad \Rightarrow \quad \langle M \rangle = N\mu$$

$$\boxed{\chi = \lim_{H\to\infty} \left.\frac{\partial M_z}{\partial H}\right| \propto \frac{1}{T}}$$ ← Ley de Curie

Si $j \to \infty$ $\Rightarrow$

$$Z_c(1) = \sum_{m=-j}^{+j} e^{\overbrace{\beta g\mu_0 H}^{=\phi} m} = \sum_{m=1}^{j} e^{\phi m} + \sum_{m=-j}^{0} e^{\phi m}$$

$$= \sum_{m=0}^{j} e^{\phi m} - 1 + \sum_{k=0}^{j} e^{\phi k} e^{-\phi j} \qquad m = k-j$$

$j \to \infty$

$$= \frac{1-e^{\phi(j+1)}}{1-e^{\phi}} - 1 + \frac{1-e^{\phi(j+1)}}{1-e^{\phi}} e^{-\phi j}$$

$$= \frac{1-e^{\phi j}e^{\phi}}{1-e^{\phi}} - \cancel{1} + \cancel{\frac{1-e^{\phi}}{1-e^{\phi}}} = \frac{\cancel{e^{\phi/2}}\left(e^{-\phi/2} - e^{\phi/2}e^{\phi j}\right)}{\cancel{e^{\phi/2}}\left(e^{-\phi/2} - e^{\phi/2}\right)}$$

$$= \frac{e^{-\phi j} - e^{\phi}}{e^{-\phi j} - e^{\phi(1-j)}}$$

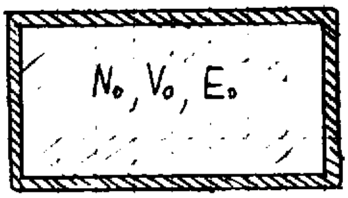
$$\frac{\langle M \rangle}{V} \approx \frac{1 + g\mu_0 H\beta}{(-g\mu_0 H\beta)} - \frac{1 - g\mu_0 H\beta}{g\mu_0 H\beta} = \frac{-1 \cancel{-\phi} - 1 \cancel{+\phi}}{g\mu_0 H\beta}$$

$$= -\frac{2kT}{g\mu_0 H}$$

8. partículas distinguibles, NO interactuantes

con energías $+\epsilon$ ó $-\epsilon$ [su energía no depende de q, p

a) sistema aislado $\qquad N_0 \pm \frac{E_0}{\epsilon} \gg 1$



Esto puede resolverse utilizando un ensamble μ-canónico

Las partículas son distinguibles, pero a los efectos de la energía estos estados son el mismo

1	2	3	4	5	
$+\epsilon$	$+\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$2(+\epsilon)$, $3(-\epsilon)$
2: $+\epsilon$	1: $+\epsilon$	3: $-\epsilon$	4: $-\epsilon$	5: $-\epsilon$	$2(+\epsilon)$, $3(-\epsilon)$

$$E_0 = \epsilon\, n - \epsilon(N_0 - n)$$
$$E_0 = \epsilon(n - N + n) = \epsilon(2n - N_0)$$
$$\frac{E_0}{\epsilon} = 2n - N_0$$
$$\frac{E_0}{N_0\epsilon} = 2\frac{n}{N_0} - 1$$

$\left\{\begin{array}{l} n = \#\text{ part. con } +\epsilon \\ N \equiv N_0 \text{ total part} \\ N - n \equiv \#\text{ part. con } -\epsilon \end{array}\right.$

$N_0 \pm (2n - N_0) \gg 1$

$2n \gg 1 \qquad 2N_0 - 2n \gg 1$

$N_0 - n \gg \frac{1}{2}$

$N_0 - n \gg 1$, $n \gg 1$ son grandes

\# de μ-c con energía $+\epsilon$ $\qquad \sum(+\epsilon) = \dfrac{N!}{(N-n)!\,n!}$

$$S = k.\ln \sum(+\epsilon) = k.\ln(N_0!) - k.\ln(N_0 - n)! - k.\ln(n)$$
$$S \cong k.N_0 \ln N_0 - k.N_0 - k(N_0 - n)\ln(N_0 - n) + k(N_0 - n) - k.n.\ln n + k.n$$
$$S \cong kN_0 \ln N_0 - kN_0 \ln(N_0 - n) + kn\ln(N_0 - n) - k.n\ln n$$
$$S \cong kN_0 \ln\left(\frac{N_0}{N_0 - n}\right) + k.n.\ln\left(\frac{N_0 - n}{n}\right)$$
$$S \cong k.N_0 \ln\left(\frac{1}{1 - n/N_0}\right) + k.n\ln\left(\frac{N_0}{n} - 1\right)$$
$$\to \tilde{0} \qquad S \approx k\,n.\ln\left(\frac{N_0}{n}\right)$$

$N_0 + \frac{E_0}{\epsilon} \gg 1$

$1 + \frac{E_0}{N_0\epsilon} \gg \frac{1}{N_0}$

$-\frac{N_0}{n} + 2 \cdot \frac{E_0}{n\epsilon}$

$$S \approx k\,n.\ln\left(1 + \frac{E_0}{n\epsilon}\right)$$
$$S \approx kn.\ln\left(\frac{E_0}{n.\epsilon}\right)$$

$-\frac{n}{N_0} = \frac{E_0}{N_0\epsilon 2} - \frac{1}{2}$

$1 - \frac{n}{N_0} = \frac{1}{2} + \frac{E_0}{N_0\epsilon 2}$

$-\epsilon$	$+\epsilon$	$+\epsilon$	$-\epsilon$
$-\epsilon$	$+\epsilon$	$-\epsilon$	$+\epsilon$
$+\epsilon$	$-\epsilon$	$-\epsilon$	$+\epsilon$
$+\epsilon$	$+\epsilon$	$-\epsilon$	$+\epsilon$

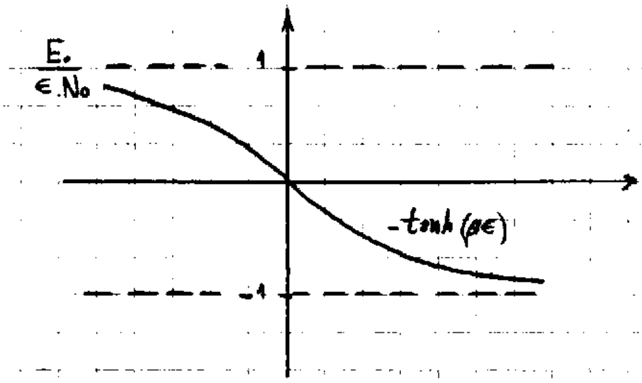
b) Se nos ofrece un ensamble canónico con $\langle E \rangle = E_0$; entonces:

i) $$Z_{c\,\text{1part}} = e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon} = 2.\cosh(\beta\epsilon) = \sum_{\mu e} e^{-\beta E_{\mu e}}$$

$$Z_{c\,\text{total}} = [2.\cosh(\beta\epsilon)]^N$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln[2\cosh(\beta\epsilon)]^{N_0} = \frac{-1.N_0\,\cancel{2}.\operatorname{senh}(\beta\epsilon).\epsilon}{\cancel{2}.\cosh(\beta\epsilon)} = E_0$$

$$\boxed{-\tanh(\beta\epsilon) = \frac{E_0}{\epsilon N_0}}$$



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

el signo de T define el de $\beta\epsilon$

$$\frac{\epsilon}{kT} = \operatorname{atanh}\left(\frac{-E_0}{\epsilon N_0}\right) \rightarrow \boxed{T = \frac{\epsilon}{k} \cdot \frac{1}{\operatorname{atanh}\left(\frac{-E_0}{\epsilon N_0}\right)}}$$

si $T<0 \rightarrow -\tanh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) > 0 \rightarrow \frac{E_0}{\epsilon N_0} > 0$

si $T>0 \rightarrow -\tanh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) < 0 \rightarrow \frac{E_0}{\epsilon N_0} < 0$

T es positiva cuando $E_0 < 0$

ii)

$$S = \frac{U-A}{T} = \frac{E_0}{T} + \frac{k\cancel{T}}{\cancel{T}} \ln\left[2\cosh(\beta\epsilon)\right]^{N_0}$$

$$S = -\frac{\epsilon N_0}{T}\tanh(\beta\epsilon) + k N_0 \ln\left[2\cosh(\beta\epsilon)\right]$$

$$S \cong +\beta k \epsilon N_0 \beta\epsilon$$

c) Ahora tenemos un ensamble gran canónico

$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\beta\mu}\right)^N 2\cosh(\beta\epsilon) = 2\cosh(\beta\epsilon)\left(\frac{1}{1-e^{\beta\mu}}\right)$$

$e^{\beta\mu} = z$: fugacidad

si, $\beta\mu < 1$

$$\ln(Z_{GC}) = \frac{PV}{kT} = \ln(2\cosh[\beta\epsilon]) - \ln\left[1-e^{\beta\mu}\right]$$

$$z \cdot \frac{\partial}{\partial z}\left[\ln(Z_{GC})\right] = +\frac{1}{1-e^{\beta\mu}} = \langle N \rangle$$

$$\langle N \rangle = N_0 = \frac{1}{1-e^{\beta\mu}}$$

$$e^{\beta\mu} = 1 - 1/N_0 \qquad 1 - e^{\frac{\mu}{kT}} = \frac{1}{N_0}$$

$$e^{-\beta\mu} = \frac{1}{1-1/N_0} \qquad \ln\left(1-\frac{1}{N_0}\right) = \frac{\mu}{kT} = \beta\mu$$

$$\langle E \rangle = E_0 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln Z_{GC}\right] = -\frac{\cancel{2}\,\mathrm{senh}(\beta\epsilon)\,\epsilon}{\cancel{2}\cosh(\beta\epsilon)} + \frac{1}{1-e^{\beta\mu}} \cdot -e^{\beta\mu}\mu$$

$$-\frac{e^{\beta\mu}}{1-e^{\beta\mu}} = \frac{-1}{e^{-\beta\mu}-1}$$

$$E_0 = -\epsilon\tanh(\beta\epsilon) - \frac{\mu}{e^{-\beta\mu}-1}$$

$$\epsilon\tanh \qquad - \frac{\ln(1-1/N_0)}{\left(\frac{1}{1-1/N_0}-1\right)\beta}$$

$A = U - TS$

$dA = dU - TdS - SdT$

$dA = -PdV + \mu dN - SdT$

$\left.\frac{\partial A}{\partial V}\right|_{N,T} = -P \qquad \mu = \left.\frac{\partial A}{\partial N}\right|_{V,T}$

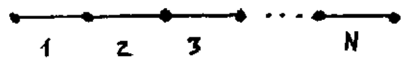
$$P = \frac{kT}{V}\ln\left[2\cosh(\beta\epsilon)\right] - \frac{kT}{V}\ln\left(1-e^{\beta\mu}\right)$$

$$A = -kT\ln(V)\left[\ln 2\cosh(\beta\epsilon)\right.$$

$$A = \int kT\ln\left(1-\frac{1}{N}\right) dN = kT$$

$1 - \frac{1}{N} = u \qquad +\frac{1}{N^2}dN = du$

9.



dos estados: Long / energía

$\alpha \to a \quad E_\alpha$

$\beta \to b \quad E_\beta$

Cada unidad tiene dos estados energéticos E_α, E_β. Son unidades distinguibles e independientes:

$$Z_{c \atop ①} = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} = e^{-\beta E_\alpha} + e^{-\beta E_\beta}$$

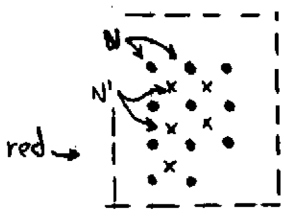
$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} z^{N_\nu} \cdot \sum_{\underset{\nu = \{\alpha, \beta\}}{\nu}} e^{-\beta E_\nu} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \cdot (e^{-\beta E_\alpha} + e^{-\beta E_\beta})$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta(E_\alpha - \mu)N_\alpha} + e^{-\beta(E_\beta - \mu)N_\beta}$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_\alpha - \mu)}} + \frac{1}{1 - e^{-\beta(E_\beta - \mu)}}$$

Pero aquí el μ no es dato del problema, hay que utilizar otro ensamble; llamado isotérmico-isobárico.

11.



$N \sim N'$

N átomos iguales indistinguibles , N' sitios ; tomo n átomos

$1 \ll n \ll N \quad \rightarrow \quad 1 \gg \frac{n}{N}$

- Se extraen n átomos de la red y se los ubica en posiciones intersticiales, de las cuales hay N', para producir un defecto.
- La energía de producir un defecto es W
- La T es fija

$$Z_c = \left(\frac{N!}{n!\,(N-n)!}\right)\left(\frac{N'!}{n!\,(N'-n)!}\right) e^{-\beta . W . n}$$

formas de extraer n átomos de entre N

formas de ubicar n átomos en N' sitios

energía de la extracción de los n átomos

Como los n átomos no salen del sistema uso Z_c

Es la energía de un μ-e, que no es otra cosa que extraer los n átomos y reubicarlos.

Tenemos un solo μ-e que consiste en meter n átomos en espacios intersticiales

$$A = k.T.\ln(Z_c)$$

$$\ln(Z_c) = \ln(N!) - \ln(n!) - \ln(N-n)! + \ln(N'!) - \ln(n!) - \ln(N'-n)! - \beta.W.n$$

$$\cong N.\ln N - \cancel{N} - n.\ln n + \cancel{n} - (N-n).\ln(N-n) + \cancel{N} - \cancel{n} + N'.\ln N' - \cancel{N'} - n.\ln n + \cancel{n}$$
$$- (N'-n)\ln(N'-n) + \cancel{N'} - \cancel{n} - \beta.W.n$$

$$\ln(Z_c) \approx N.\ln\left(\frac{N}{N-n}\right) + n.\ln\left(\frac{N-n}{n}\right) + N'.\ln\left(\frac{N'}{N'-n}\right) + n.\ln\left(\frac{N'-n}{n}\right) - \beta W.n$$

$$\approx N.\ln\Bigg(\underbrace{\frac{1}{1-n/N}}_{\sim 1}\Bigg) + n.\ln\Bigg(\underbrace{\frac{N}{n}-1}_{\sim N/n}\Bigg) + N'.\ln\Bigg(\underbrace{\frac{1}{1-n/N'}}_{\sim 1}\Bigg) + n.\ln\Bigg(\underbrace{\frac{N'}{n}-1}_{\sim N'/n}\Bigg) - \beta W.n$$

$$\ln(Z_c) \approx n.\ln\left(\frac{N}{n}\right) + n.\ln\left(\frac{N'}{n}\right) - \beta.W.n = n.\ln\left(\frac{N.N'}{n^2}\right) - \beta.W.n \quad \Rightarrow$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln(Z_c) = +W.n \quad \text{; luego}$$

$$\langle n \rangle = \frac{\sum \Omega(E).n\,e^{-\beta W.n}}{\sum \Omega(E).e^{-\beta W n}}$$

; pero también puede pensarse que el $\langle n \rangle$ será el que dé la mayor cantidad de microestados compatibles con la energía media → maximizaremos $\ln(Z_c)$ para hallar el $n_0 \equiv \langle n \rangle$

En el límite termodinámico se supone que esto debe valer.

$$\frac{\partial}{\partial n}(\ln Z_c) = 0$$

$$\left(-\beta W + \ln\left(\frac{N.N'}{n^2}\right) + \cancel{n}.\frac{1}{\cancel{NN'}}\cancel{n^2}.\frac{\cancel{N.N'}}{-n^3}.2\right) = 0$$

$$-\beta W - 2 + \ln\left(\frac{N.N'}{n^2}\right) = 0$$

$$\ln\left(\frac{N.N'}{n^2}\right) = +2 + \beta W$$

$$\frac{N.N'}{n^2} = e^{+2}.e^{+\beta W} \quad \rightarrow \quad n_0 = \sqrt{N.N'}\,e^{-1}.e^{-\frac{\beta W}{2}}$$

$$\boxed{\langle n \rangle \propto \sqrt{NN'}\,e^{-\beta W/2}}$$

12. Este es similar al problema anterior:

$$Z_c = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\, e^{-\beta\omega . n}$$

$$\ln(Z_c) = \ln(N!) - \ln(n!) - \ln(N-n)! - \beta\omega n$$

$$\ln(Z_c) \simeq N.\ln N - \cancel{N} - n.\ln n + \cancel{n} - N.\ln(N-n) + n.\ln(N-n) + \cancel{N} - \cancel{n} - \beta\omega n$$

$$\ln(Z_c) \simeq N.\ln\left(\frac{N}{N-n}\right) + n.\ln\left(\frac{N-n}{n}\right) - \beta\omega n$$

$$\approx N.\ln\underbrace{\left(\frac{1}{1-n/N}\right)}_{\sim 1} + n.\ln\left(\frac{N}{n}-1\right) - \beta\omega n \approx n.\ln\left(\frac{N}{n}\right) - \beta\omega n$$

$$\langle n\rangle \equiv n_0 : \frac{\partial}{\partial n}\ln(Z_c)\Big|_{n=n_0} = 0$$

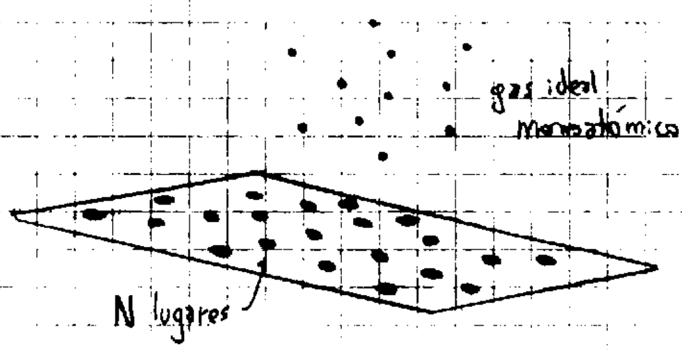
$$\ln\left(\frac{N}{n}\right) + \cancel{n}.\frac{n}{\cancel{N}}.\frac{-1}{n^2}.\cancel{N} - \beta\omega = 0$$

$$\ln\left(\frac{N}{n}\right) = \beta\omega + 1$$

$$\frac{N}{n} = e^{\beta\omega} e$$

$$\boxed{\langle n\rangle \propto N.e^{-\beta\omega}} \longleftarrow \boxed{n_0 = N.e^{-\beta\omega} e}$$

13.



$-E_0$ = energía molécula adsorbida

μ_g, T : datos

El sistema es la plancha adsorbente; pensamos en un sitio adsorbente porque los N lugares los vemos como independientes $\Rightarrow$

$$\underset{①}{Z_{GC}} = \sum_{N} z^{N_i} e^{-\beta E_i}$$

Habrá dos estados energéticos: ocupado o vacío ($N=1$, $N=0$)

$$\underset{①}{Z_{GC}} = 1 + e^{\beta E_0} z$$

a)

$E_n = -E_0 n$, con n el # de moléculas adsorbidas

$$Z_c = e^{+\beta E_0 n}$$

$$Z_{GC} = \left(1 + e^{\beta E_0} z\right)^N \qquad \ln Z_{GC} =$$

$$Z_{GC} = (1 + e^{\beta E_0} z)^N \qquad \ln Z_{GC} = N \cdot \ln(1 + e^{\beta E_0} z)$$

$$\langle n \rangle = z \cdot \frac{\partial}{\partial z}(\ln Z_{GC}) = z \cdot N \cdot \frac{1}{(1 + e^{\beta E_0} z)} \cdot e^{\beta E_0}$$

$$\Theta \equiv \frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{z\, e^{\beta E_0}}{1 + e^{\beta E_0} z} = \boxed{\frac{z}{e^{-\beta E_0} + z}}$$

Ahora podemos llegar a este resultado desde otro punto

Como:

$$\mu = kT \ln(\beta p) + \frac{3}{2} kT \ln\left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m}\right)$$

$$\frac{\mu}{kT} = \ln(\beta p) + \ln\left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m}\right)^{3/2} = \ln\left[\frac{\beta \cdot p \cdot h^3 \beta^{3/2}}{(2\pi m)^{3/2}}\right]$$

$$e^{\beta \mu} = \frac{\beta^{5/2} p\, h^3}{(2\pi m)^{3/2}} \rightarrow p = (2\pi m)^{3/2} \frac{1}{h^3} \frac{e^{\beta \mu}}{\beta^{5/2}} = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} kT e^{\beta \mu}$$

$$p + p_0(T) = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} kT e^{\beta \mu} + \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{3/2} kT \cdot e^{-\beta E_0}$$

$$\frac{p}{p + p_0(T)} = \frac{e^{\beta \mu}}{e^{\beta \mu} + e^{-\beta E_0}} = \frac{z}{z + e^{-\beta E_0}}$$

c)

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z_{GC}) = -N \cdot \cancel{\left(\frac{1 - e^{\beta E_0} z}{1}\right)} \cdot \frac{-e^{\beta E_0} z E_0}{(1 - e^{\beta E_0} z)} = \frac{+N z E_0 e^{\beta E_0}}{1 - e^{\beta E_0} z}$$

$$\langle U \rangle = +N z E_0 e^{\beta E_0} \cdot \frac{1}{1 - e^{\beta E_0} z}$$

$$\frac{PV}{kT} = \ln\left(\frac{1}{1 - e^{\beta E_0} z}\right) \cdot N$$

$$\langle U \rangle = -N E_0 \cdot \frac{z}{e^{-\beta E_0} - z}$$

$$\frac{PV}{kT} = N \cdot \ln\left(\frac{U}{N z E_0 e^{\beta E_0}}\right)$$

$$\langle U \rangle = -E_0 \langle n \rangle$$