

# CONJUNTO MACROCANÓNICO

Trabajaremos con sistemas abiertos: el número de partículas no es cte.

## INTRODUCCIÓN

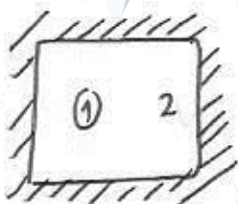
- La cantidad de sistemas estudiable es amplísima si introducimos interacción con variación de número de partículas. (reacción química, gases de fotones, cuerpos negros, conducción de e<sup>-</sup> en cables ...)
- De manera análoga al conjunto canónico, emplearemos una función de partición  $Z$ . La deducción tiene dos posibles caminos: (con o sin reservorio)

a) Considerar que el sistema está en equilibrio con un gran número de copias (reservorio)

b) Considerar que el sistema forma parte de un conjunto formado por muchos sistemas.

## FUNCIÓN DE PARTICIÓN MACROCANÓNICA

a)



1 → Sistema

2 → Reservorio de energía y partículas

Hay dos ligaduras:

$$E_{1s} + E_{2s} = E_T = \text{cte.} ; \text{ con } E_{1s} \lll E_{2s} \quad (\text{notar que los totales } E_{T,s} = 0)$$

$$N_{1n} + N_{2n} = N_T = \text{cte.} ; \text{ con } N_{1n} \lll N_{2n}$$

La probabilidad vale:

$$P_{rs} \propto \Omega(E_{2s}, N_{2n}) = \Omega(E_T - E_{1s}, N_T - N_{1n}), \text{ y desarrollamos en serie alrededor de } \begin{matrix} E_{2s} \rightarrow E_T \\ N_{2n} \rightarrow N_T \end{matrix}$$

En vez de tomar  $\Omega$ , tomamos  $\ln \Omega$

$$\ln \Omega(E_{1s}, N_{1s}) \approx \ln \Omega(E_T, N_T) + \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E_{1s}} \right|_{E_{2s}=E_T} \cdot (-E_{1s}) + \left. \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_{1s}} \right|_{N_{2s}=N_T} \cdot (-N_{1s}) + \dots \equiv$$

$$\approx \ln \Omega(E_T, N_T) - \beta E_{1s} - \gamma N_{1s}, \text{ con } \beta \text{ y } \gamma \text{ coeficiente a determinar}$$

$$\Omega = \text{cte.} \cdot e^{-\beta E_{1s} - \gamma N_{1s}}$$

$$A_{n,s} \mathcal{P}_{n,s} \propto e^{-\beta E_{n,s} - \gamma N_{n,s}} \equiv e^{-\beta E_s - \gamma N_s}$$

↓  
Agrupar de ahora en adelante como al inicio

Esta probabilidad debe estar normalizada:

$$\sum_{n,s} \mathcal{P}_{n,s} = 1$$

↓

$$\text{cte.} \equiv \mathcal{Z}(\beta, \gamma) = \sum_{n,s} e^{-\beta E_s - \gamma N_s} \quad \left( \mathcal{P}_{n,s} = \frac{e^{-\beta E_s - \gamma N_s}}{\mathcal{Z}} \right)$$

Y para sistemas continuos:  $\mathcal{Z}(\beta, \gamma) = \int e^{-\beta E - \gamma N} dE dN$

Notar que si el sistema es degenerado, hay que multiplicar la exponencial por  $g_{n,s}$ . (como el caso continuo)

b) Tenemos  $N$  sistemas, de los cuales  $n_{ns}$  corresponden a un estado cuántico  $|\psi_{ns}\rangle$  equivalente,  $N = \sum_{n,s} n_{ns}$

$$N \langle E \rangle = \sum_{n,s} n_{ns} E_s$$

$$N \langle N \rangle = \sum_{n,s} n_{ns} N_n$$

$\downarrow$   
s de sistema
 $\downarrow$   
Lin. de partículas

Permutatorio,  $W(n_{ns}) = \frac{N!}{\prod_{n,s} n_{ns}!}$

$\rightarrow$  Eliminamos permutaciones entre sistemas cuánticos idénticos

Esto es un problema de multiplicadores de Lagrange:

$$d[\ln W - \alpha N - \beta N \langle E \rangle - \gamma N \langle N \rangle] = 0$$

$$\cdot \ln W = N \ln N - N - \sum_{n,s} (n_{ns} \ln n_{ns} - n_{ns})$$

$$\cdot N = \sum_{n,s} n_{ns}$$

$$\cdot N \langle E \rangle = \sum_{n,s} n_{ns} E_s$$

$$\cdot N \langle N \rangle = \sum_{n,s} n_{ns} N_n$$

tras alguna cuenta:

$$n_{ns} = e^{-\alpha} e^{-\beta E_s} e^{-\gamma N_n} = c_0 \cdot e^{-\beta E_s - \gamma N_n}$$

$$A_{n,s} P_{ns} = \frac{n_{ns}}{N} = \frac{e^{-\beta E_s - \gamma N_n}}{\sum e^{-\beta E_s - \gamma N_n}}$$

$\rightarrow$  valores esperados  $\bar{E}$

(los  $n_{ns}$  calculados es el valor más probable, que balancea que dentro equivale al valor medio. Se puede hacer)

• Recuerda: la función de partición  $Z = \sum_{s,n} g_{s,n} e^{-\beta E_s - \gamma N_n}$  contiene toda la información del sistema.

• A partir de  $Z$  podemos calcular valores promedio:

$$\langle E \rangle \equiv \bar{E} = \frac{\sum_{s,n} E_s e^{-\beta E_s - \gamma N_n}}{\sum_{s,n} e^{-\beta E_s - \gamma N_n}} =$$

$$= - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \langle E \rangle$$

Análogamente:

$$\langle N \rangle \equiv \bar{N} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \gamma}$$

• Ahora bien, ¿qué son  $\beta$  y  $\gamma$ ? Por el canónico, sabemos que  $\beta \sim T$ . Análogamente, debido a su origen, uno está tentado a pensar que  $\gamma \sim \mu$ .

Zimatek



# RELACIÓN CON LA TERMODINÁMICA

• Tratemos de analizar lo que son  $\beta$  y  $\gamma$ . (hay denominaciones alternativas a lo bibliográfico)

• Estudiamos  $d[\ln \tilde{Z} + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}] = d \ln \tilde{Z} + \beta d\bar{E} + \bar{E} d\beta + \gamma d\bar{N} + \bar{N} d\gamma$

$$d \ln \tilde{Z} = \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial \gamma} d\gamma + \sum_s \frac{\partial \ln \tilde{Z}}{\partial E_s} dE_s$$

$\tilde{Z}$  está definido dada  $\beta$  y  $\gamma$ , y, si  
generamos trabajo (resolviendo los niveles  
energía),  $E_s$

$$d \ln \tilde{Z} = -\bar{E} d\beta - \bar{N} d\gamma + dW \quad \text{①} \quad \text{trabajo en trabajo, falta en trabajo}$$

$$\text{An: } d[\ln \tilde{Z} + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}] = -\bar{E} d\beta - \bar{N} d\gamma + dW + \beta d\bar{E} + \bar{E} d\beta + \gamma d\bar{N} + \bar{N} d\gamma =$$

$$= \beta d\bar{E} + \gamma d\bar{N} + dW$$

$$\frac{1}{\beta} d[\ln \tilde{Z} + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}] = d\bar{E} + \frac{\gamma}{\beta} d\bar{N} + dW$$

añadido por  $\beta$ ,  $\gamma$  y trabajo en trabajo

• Esto nos recuerda a la expresión termodinámica:  $T dS = dE - \mu dN + dW$  (cc. potencial)

$$\frac{\gamma}{\beta} = -\mu$$

$$T dS = \frac{1}{\beta} d[\ln \tilde{Z} + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}]$$

(salvo en el de integración que no tiene efecto al calcular entropía)

$$\text{Pero } T dS = \delta Q \Rightarrow d[\ln \tilde{Z} + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}] = \beta \delta Q$$

An: lo de la derecha es una diferencial exacta  $\Rightarrow \beta$  es el factor integrante del calor  $\Rightarrow \beta \propto \frac{1}{T}$

• Admitiendo (se puede demostrar) que la ct. de proporcionalidad es la ct. de Boltzmann  $\Rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$

$$\boxed{\gamma = -\frac{\mu}{kT}}$$

Además:

$$\mathcal{Z} = \sum_{r,s} g_{rs} e^{-\frac{E_{rs}}{kT} + \frac{\mu N_{rs}}{kT}}$$

(recuerda que  $\mu$  es "la fuerza" asociada al intercambio de partículas, sea este mediante una reacción química o no)

Además, como Tds:  $\frac{1}{\beta} d[\ln \mathcal{Z} + \beta \bar{E} + \gamma \bar{N}]$

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu}{T} \bar{N} + k \ln \mathcal{Z} \quad (\text{substituye los datos anteriores})$$

Así,  $G = \bar{N} \mu = \bar{E} + PV - TS = \bar{E} + PV - T \left( \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu}{T} \bar{N} + k \ln \mathcal{Z} \right) = \bar{N} \mu$

$$PV = kT \ln \mathcal{Z}$$

Fórmula equivalente al caso canónico

Demuestra, además, que  $kT \ln \mathcal{Z}$  es el potencial gran canónico (ahorita)  $\Psi \equiv -P.V!!!$

$$\Psi = -kT \ln \mathcal{Z} \quad (\Psi = \Psi(T, V, \mu))$$

(igual que en el canónico resulta el potencial de Helmholtz)

$$S = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial T} \right)_{V, \mu_i} = k \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)$$

$$E = - \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{V, \mu_i}$$

(aparece ahora (equivalencia de  $\mu$  etc.))

$$P = - \left( \frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_{T, \mu_i} = \frac{kT}{V} \ln \mathcal{Z}$$

$$N_i = \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \mu_i} \right)_{T, V, \mu_1, \dots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \dots, \mu_n} = kT \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu_i}$$

$$F = N\mu - PV = -kT \ln \frac{\mathcal{Z}}{\lambda^N}$$

- Ambas funciones de partición se pueden relacionar:

$$Z = \sum_n Q(N_n, V, T) e^{\frac{\mu}{kT} N_n} \equiv \sum_n Q(N_n, V, T) \lambda^{N_n}$$

$\hookrightarrow E_s$  depende de  $N_n$  e igual

con:

- $Q$  es la función de partición canónica (no igual a  $Z$ )  
relacionada
- $\lambda = e^{\frac{\mu}{kT}}$  (la fugacidad)

- Este último parámetro ( $\lambda$ ) es útil en las estadísticas cuánticas: son sistemas que a general tiene un número variable de partículas y por tanto son susceptibles de ser tratados por el conjunto macrocanónico.

• Para sistemas clásicos:

$$Q(N_n, V, T) = \sum_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{N_n! h^{3N_n}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(q, \tilde{p})} dq d\tilde{p}$$

$$Z = \sum_n \frac{e^{\frac{\mu}{kT} N_n}}{N_n! h^{3N_n}} \int e^{-\beta \mathcal{H}(q, \tilde{p})} dq d\tilde{p}$$

### EQUIVALENCIA ENTRE CONJUNTOS MACROCANÓNICO Y CANÓNICO

- Nos falta resolver este tema. Esto se resuelve usando fluctuaciones: serán equivalentes si las fluctuaciones de energía y número de partículas son muy pequeñas (el sistema para la mayor parte del tiempo en el estado más probable, que es el valor medio).

$$\bar{A} = A_{-f}$$

- Son interesantes en transiciones de fase, pues en los puntos críticos las fluctuaciones son mayores que los propios valores de las magnitudes físicas.



- En este conjunto habrá fluctuaciones de densidad (asociadas al ruido puntual) y así:

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{\sigma_N^2}{N^2}$$

$$\langle N^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N_1} N_1^2 e^{-\beta E_1 + \frac{\mu}{kT} N_1}, \text{ con } \mathcal{Z} = \sum_{N_1} e^{-\beta E_1 + \frac{\mu}{kT} N_1}$$

$$\text{ahora, derivando } \mathcal{Z}: \langle N^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} (kT)^2 \left( \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} \right)_{T,V}$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N_1} N_1 e^{-\beta E_1 + \frac{\mu}{kT} N_1} \quad \text{Análogamente:}$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} kT \left( \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = kT \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

$$\text{Ahora, } \left( \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = - \frac{1}{\mathcal{Z}} \left( \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right)_{T,V}^2 + \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \mu^2}$$

$$\text{Así, } \sigma_N^2 = (kT)^2 \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \right) \right)_{T,V} = \frac{(kT)^2}{kT} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} kT$$

Vamos a relacionar esto con magnitudes reducidas: (a fin de todo debe ser, afín, reducida)

$$\left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

Para buscar cosas reducidas vamos a introducir magnitudes reducidas. Elegimos la presión ya que a el conjunto microcanónico  $P \cdot V = kT \ln \mathcal{Z} \Rightarrow P$  va a estar relacionado con  $\ln \mathcal{Z}$ :

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



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

$P = -\frac{kT}{V} \ln Z$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{T,V} = -\frac{\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}} = +\frac{N\chi}{\frac{1}{V\chi}} = N\chi$$

$N = N(V, T)$  a lo largo de 1<sup>er</sup> orden  $\Rightarrow$  su derivada es la propia función

Metodo de Jacobian

$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$  (Tallo de libro  $\chi_T$ )

$$\text{Así: } \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{N^2 \chi}{V}$$

$$\text{De esta manera, } \sigma_N^2 = kT \chi \frac{N^2}{V}$$

$$\frac{\sigma_N^2}{N^2} = \frac{kT \chi}{V}$$

$$\text{Así, } \frac{\sigma_N}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \text{ . Como } N \text{ es un número extraordinariamente grande, } \frac{\sigma_N}{N} \ll 1 \text{ : las}$$

fluctuaciones de densidad son extraordinariamente pequeñas.

Ahora bien, cerca de una transición de fase las fluctuaciones son más altas que el parámetro de orden y es necesario considerarlas.

Aquí vamos muy bien por qué ocurre. En una transición de fase,  $\chi \sim N$  (o puede ser a los isómeros), la fluctuación no depende de  $N$ , vale  $kT$ , y es extraordinariamente grande.

Esto es lo que se aproxima a las caídas de niebla.

La fluctuación de energía es más capiosa:

$$\frac{\sigma_E^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{U^2}$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum E_s^2 e^{-\beta E_s + \frac{\mu}{kT} N_s} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum E_s^2 \lambda^{N_s} e^{-\beta E_s} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \left( \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \right)_{\lambda, V}$$

$$\langle E \rangle = (\dots) = \left( \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{\lambda, V}$$

$$\text{Ani, } \frac{\sigma_E^2}{U^2} = \frac{1}{\langle E \rangle^2} \left( \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} \right)_{\lambda, V} = \frac{kT^2}{U^2} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\lambda, V}$$

temperatura o propiedades constantes

pero queremos esto en función de magnitudes reducidas.

Evidente los  $\lambda$  nos relecta:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\lambda, V} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{T, V} + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\lambda, V} = C_V + \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\lambda, V}$$

*Valores constantes*  
*distintos N, V, temperatura*  
*450 es un valor específico*

$\lambda \sim \mu \sim T \Rightarrow$  tres algo de otro

$$\left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\lambda, V} = \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\lambda, V}$$

$$kT \epsilon_\lambda = \mu \text{ por definición} \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\lambda, V} = k \epsilon_\lambda = \frac{\mu}{T} \text{ (la cantidad interna es la energía del 1° ord. tl.)}$$

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

*2da ley de T*

$$\text{Ani, } \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\lambda, V} = \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left[ \frac{\mu}{T} - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\mu, V} \right] = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left[ \mu - T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\mu, V} \right]$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V} = T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T, V} + \mu = -T \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \mu \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{\mu, V} = \mu - \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, V}$$

$$dU = T dS_{\mu, V} + \mu dN - p dV + \delta W$$

*datos de trabajo*  
*de ahí con (V, S)*

$$\text{Así, } \left( \frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\lambda, V} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left[ \mu - \mu + \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, V} \right] = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, V}$$

Substituyendo, y teniendo en cuenta que  $kT \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sigma_N^2 = kT \chi \frac{N^2}{V}$ :

$$\frac{\sigma_E^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{kT^2 C_V}{V^2} + \frac{\sigma_N^2}{V^2} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T, V} \right]^2$$

La segunda del  
cociente coincide

Fluctuación de energía  
debida a fluctuación de  
densidad

En este caso,  $\sqrt{\frac{\sigma_E^2}{\langle E \rangle^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ , como esperaba.



# Zimatek



# ¿POR QUÉ EL CIELO ES AZUL?

La dispersión de la luz viene dada por:

→ Todos los ángulos posibles ⇒ esfera de onda

$$\frac{I(\theta)}{I_0} = \frac{\pi^2 V^2 \sigma_\epsilon^2}{2\lambda^4} \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{R^2}$$

(La presencia de aire es, a su vez, muy importante para cualquier esfera)

con  $\sigma_\epsilon^2 = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2$ , las fluctuaciones de la constante dieléctrica del medio (no determinan las propiedades ópticas del medio)

donde las fluctuaciones son debidas a las fluctuaciones locales de densidad de aire

por Clausius-Mossotti,  $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = A\rho$  (en las fluctuaciones de  $\rho$ , hay fluctuaciones en  $\epsilon$ )

Air, en total  $\frac{I_{dir}}{I_0} = \frac{1}{I_0} \iiint I(\theta) R^2 \sin \theta d\theta d\phi dR$

Veron en hallar  $\sigma_\epsilon^2$  desde los valores de la integral. Desarrollar  $\epsilon$ :  $\epsilon - \bar{\epsilon} = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial N} \right) (N - \bar{N})$

↓ → Eliminar el promedio y tomar valores medio

$$\langle (\epsilon - \bar{\epsilon})^2 \rangle = \left\langle \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial N} \right)^2 (N - \bar{N})^2 \right\rangle$$

$$\langle \epsilon^2 \rangle - 2\langle \epsilon \rangle \langle \epsilon \rangle + \langle \epsilon \rangle^2 = \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial N} \right)^2 (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) = \langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2 = \sigma_\epsilon^2$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial N} = \frac{\partial \epsilon / \partial \rho}{N \rho} = \frac{1}{\frac{\partial \rho}{\partial \epsilon} \frac{\partial \rho}{\partial N}} = \frac{1}{\frac{1}{V} \frac{\partial \rho}{\partial \epsilon}} = \frac{1}{\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{A} \left[ \frac{\epsilon + 2 - (\epsilon - 1)}{\epsilon + 2} \right]} = \frac{VA}{9} (\epsilon + 2)^2$$

$\rho = N/V$

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sigma_N^2 = kT \kappa \frac{N^2}{V}$$

Air,  $\sigma_\epsilon^2 = \frac{kT}{V} \chi \frac{(\epsilon - 1)^2 (\epsilon + 2)^2}{9}$  (una gran cantidad de trabajo)

$$\frac{I_{\text{disp.}}}{I_0} = \frac{4\pi^3 V}{27\lambda^4} K T \kappa (\epsilon - 1)^2 (\epsilon + 2)^2$$

---

↑ la unidad de  $\sigma^2$  por volumen que sale de la ley de Rayleigh.

En el caso,  $I_{\text{disp.}} \propto \frac{1}{\lambda^4}$ , y  $\lambda_{\text{verde}} < \lambda_{\text{rojo}} \Rightarrow$  la dispersión es predominantemente azul.

(en el agua también hay dispersión azul debido a polarización que contribuye al color)



# GAS IDEAL (estados en cantidad e en unidades generales)

$$Z = Z(T, \mu, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \frac{Q_N(V, T)}{N!} \quad | \quad \sum_N \sum_s e^{-\beta E_s - \alpha N} \frac{1}{N!}$$

con  $Q_N$  la función de partición canónica:  $Q_N(V, T) = [Q_1(V, T)]^N$

entonces  $Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(\lambda Q_1)^N}{N!} = e^{\lambda Q_1} \Rightarrow$  ya tenemos la función de partición!!!

$$Q_1 = V \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \equiv \frac{V}{\Lambda^3} ; \text{ con } \Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}, \text{ la denominada longitud de onda térmica (no es la de De Broglie, pero cuando es pequeña es la de De Broglie) } \left( \text{no es la de De Broglie, pero cuando es pequeña es la de De Broglie} \right)$$

Significa que solo hay tres estados

↓  
es la longitud de onda de una partícula en equilibrio a T

Por tanto:  $Z(T, \mu, V) = e^{\lambda \frac{V}{\Lambda^3}}$

A partir de aquí hacemos todos los cálculos:

$$\langle N \rangle = \lambda \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} \right)_{V, T} = \frac{\lambda V}{\Lambda^3} \Rightarrow \lambda = \Lambda^3 \frac{\langle N \rangle}{V} = n \Lambda^3$$

densidad número

Es decir, para un gas ideal la fugacidad vale:  $\lambda = n \Lambda^3$

Como  $\lambda = e^{\mu/kT} \Rightarrow \underline{\mu = kT \ln(n \Lambda^3)}$

Vamos a la ecuación de estado:  $P \cdot V = kT \ln Z = N kT$

$P \cdot V = N kT$

La energía interna  $U = \langle E \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = (\dots) = \underline{\frac{3}{2} N kT = U}$



# ADSORCIÓN

• Tiene un gran interés científico - tecnológico: los efectos de superficie son bastante peligrosos.

• Empleamos el modelo de la caja de problemas (celdillas). Buscamos la función de partición de volúmenes adsorbidos,  $f_a(P, T)$ .

↓  
 La suma de partición de las celdillas  
 ↓  
 Van a la altura de los niveles

• Consideramos:

• El gas no tiene estructura interna

• La superficie tiene  $M$  celdillas (si está libre  $N=0$  y si no  $N=1$ )

• La energía de una celdilla ocupada vale  $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots = \epsilon_s$

• El gas actúa como un reservorio de partículas: estudiamos sólo la part.

al haber equilibrio,  $\mu_{(M)} = \mu_{\text{Gas}} = kT \ln(n \Lambda^3) !!!$

Zimatek

• La función de partición de una celda vale: (de 1 celdilla, si hay)

MT para estados de  $\epsilon_s(M)$  →

$$Z_1 = \sum_{N=0}^1 \sum_s e^{-\gamma N - \beta E_s} = 1 + e^{-\gamma} \sum_s e^{-\beta E_s}$$

si  $N=0$ , no hay ninguna especie ⇒ la energía es 0

si hay 2 celdillas:

$$Z_2 = \sum_{N_1=0}^1 \sum_{s_1} \sum_{N_2=0}^1 \sum_{s_2} e^{-\gamma N_1 - \beta E_{s_1} - \gamma N_2 - \beta E_{s_2}} = \left(1 + e^{-\gamma} \sum_s e^{-\beta E_s}\right) \left(1 + e^{-\gamma} \sum_s e^{-\beta E_s}\right)$$

entonces:

$$Z_M = Z(T, \mu, V) = \left(1 + e^{-\gamma} \sum_s e^{-\beta E_s}\right)^M$$

(T, V), la función de partición canónica

$$f_a = \frac{\langle N \rangle}{M} = \frac{-\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}\right)_{T,V}}{M} = \frac{Q(T,V)}{e^{\mu} + Q(T,V)} = f_a$$

¿Buscamos  $f_a = f_a(P, T)$ : la dependencia de  $f_a$  con  $T$ , ¿cuál?

$$Q(T, V) = \sum_s e^{-\beta E_s}$$

si consideramos que hay un solo nivel de energía,  $\rightarrow$  temperatura característica de adsorción

$$Q(T, V) = e^{-\beta E_0} = e^{-\frac{\theta_a}{T}}$$

Ahora,  $\gamma = \gamma(\mu)$ . Buscamos  $\mu = \mu_{eq}$ !!!

$$kT \ln n \Lambda^3 = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$$

(...)

$$\gamma = \ln \frac{AT^{5/2}}{P} \quad ; \quad \omega A = \frac{k^{5/2} (2\pi m)^{3/2}}{h^3}$$

$$f_a = \frac{P}{P + AT^{5/2} e^{\theta/T}}$$

