

2. Mecánica Estadística Clásica



Contenido: Tema 02

2. Mecánica Estadística Clásica

2.1 Número de microestados Ω y entropía S



Contenido: Tema 02

2. Mecánica Estadística Clásica

2.1 Número de microestados Ω y entropía S



Número de microestados Ω y entropía S

Relación Termodinámica – Física Estadística

Consideramos un sistema físico:

- Compuesto de un **número** N de partículas idénticas, con $N \rightarrow \infty$,
- Confinadas en un **volumen** V , con $V \rightarrow \infty$,
- Tal que la **densidad de partículas** N/V se mantenga **fija**.

Ahora, considerando la **energía** E del sistema, se tiene:

- E y N son variables macroscópicas que definen a un **macroestado**,

$$E = \sum_i \epsilon_i n_i, \quad \& \quad N = \sum_i n_i,$$

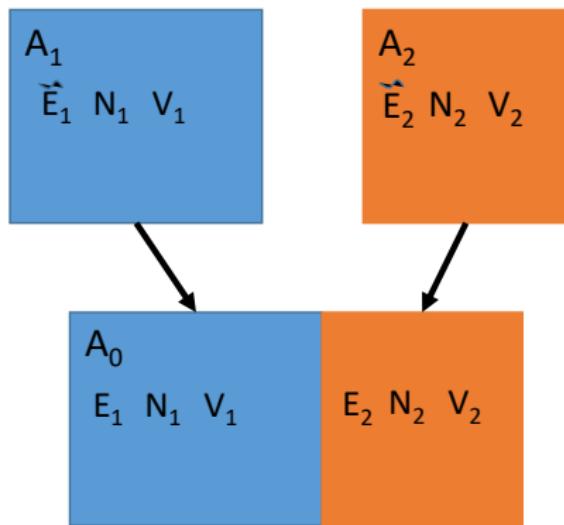
- El **nivel de energía** ϵ_i y el **núm. de partículas** n_i en determinado nivel son var. microscópicas que definen a un **microestado**.

Siendo que para cada **macroestado** existe una cantidad gigantesca de **microestados** compatibles, donde a ese número de microestados se le denota como $\Omega(E, V, N)$.

Número de microestados Ω y entropía S

Significado del número de microestados $\Omega(E, N, V)$

Considerando dos sistemas físicos, A_1 y A_2 , los cuales se encuentran en equilibrio, inicialmente **separados**, y que se les permite **entrar en contacto** e intercambiar energía:



en donde,

\tilde{E}_i = energía inicial,

E_i = energía final,

por tanto, el número de microestados posibles del sistema **completo** A_0 será:

$$\Omega_0 = \Omega_1(E_1, N_1, V_1) \Omega_2(E_2, N_2, V_2),$$
$$\forall E_0 = E_1 + E_2 = \text{cte.},$$

Número de microestados Ω y entropía S

Estado de equilibrio, relación con Ω

Condición de Equilibrio

El macroestado de **equilibrio** es aquel que, respetando las restricciones impuestas al sist., **maximiza** el número de microestados compatibles.

Por tanto, se tiene que el estado de equilibrio se caracteriza por:

$$\begin{aligned} d\Omega_0 = 0 &= \Omega_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} dE_2 + \Omega_2 \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} dE_1, \\ &= \Omega_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} dE_2 - \Omega_2 \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} dE_2, \end{aligned}$$

¹

entonces,

$$\begin{aligned} \Omega_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} &= \Omega_2 \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} \Rightarrow \frac{1}{\Omega_2} \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} = \frac{1}{\Omega_1} \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} \\ \therefore \left. \frac{\partial}{\partial E_2} (\ln \Omega_2) \right|_{V_2, N_2} &= \left. \frac{\partial}{\partial E_1} (\ln \Omega_1) \right|_{V_1, N_1}, \end{aligned}$$

¹siendo $E_1 + E_2 = \text{cte.}$

Número de microestados Ω y entropía S

Estado de equilibrio, relación con Ω

de las expresiones deducidas anteriormente, se procede como sigue:

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, V, N) \Big|_{V, N} = \beta,$$

obteniendo para la **condición de equilibrio**,

$$\beta_1 = \beta_2,$$

pero de resultados de la Termodinámica, se tiene que en el **equilibrio** se debe cumplir:

$$T_1 = T_2,$$

siendo que,

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{V} dV - \frac{\mu}{T} dN, \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V, N},$$

Número de microestados Ω y entropía S

Estado de equilibrio, relación con Ω

del resultado anterior,

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} \Rightarrow \frac{1}{T} = \left. \frac{\Delta S}{\Delta E} \right|_{V,N} \Rightarrow \Delta E = T \Delta S|_{V,N},$$

pero,

$$\beta = \left. \frac{\partial}{\partial E} (\ln \Omega) \right|_{V,N} \Rightarrow \beta = \left. \frac{\Delta(\ln \Omega)}{\Delta E} \right|_{V,N} \Rightarrow \Delta E = \left. \frac{\Delta(\ln \Omega)}{\beta} \right|_{V,N},$$

debido a que es el mismo sistema $\Rightarrow \Delta E$ es igual en ambos casos:

$$T \Delta S = \frac{\Delta(\ln \Omega)}{\beta} \Rightarrow \frac{\Delta S}{\Delta(\ln \Omega)} = \frac{1}{\beta T} = \text{cte},$$

por tanto,

$$S = S_0 + k_B \ln \Omega, \quad \text{resultado de \textbf{Boltzmann}},$$

$$S = k_B \ln \Omega, \quad \text{resultado de \textbf{Planck}, (la cte. } S_0 \text{ sobra.)}$$

en donde $k_B = 1/\beta T$ representa a la **constante de Boltzmann**.

Número de microestados Ω y entropía S

Relación entre Ω y propiedades termodinámicas

De la expresión anterior se pueden obtener propiedades **termodinámicas** con sólo el conocimiento del número total de **microestados** posibles $\Omega(E, V, N)$ para un **macroestado** determinado (E, V, N) ,

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) \Leftarrow \text{relación fundamental},$$

donde las propiedades **intensivas** son dadas por las ecs. de estado de S :

$$\frac{\partial S}{\partial E} \Big|_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E,N} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E,V} = -\frac{\mu}{T},$$

o también, en términos de la energía interna E :

$$p = \left[\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_{E,N} \right] \left[\frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{N,V} \right] = - \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_{S,N},$$

$$\mu = - \left[\frac{\partial S}{\partial N} \Big|_{E,V} \right] \left[\frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{N,V} \right] = \frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{S,N},$$

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V,N}.$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Consideremos un gas de N partículas de masa M , **no-interacturantes**, confinadas en una caja de vol. $V = L^3$ a una temperatura T , donde la función de onda de una partícula es,

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \operatorname{Sen}\left(\frac{l\pi x}{L}\right) \operatorname{Sen}\left(\frac{m\pi y}{L}\right) \operatorname{Sen}\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \quad \forall \quad l, m, n \in \mathbb{Z}^+,$$

a la cual, aplicando la ecuación de Schrödinger, nos arroja el **espectro de energía**, para una partícula:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi = E\psi,$$

$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\pi^2}{L^2} (l^2 + m^2 + n^2),$$

$$E = \frac{\hbar^2}{8MV^{2/3}} (l^2 + m^2 + n^2) = E_0 \epsilon^*,$$

en donde $E_0 = \hbar^2/(8MV^{2/3})$ y $\epsilon^* = l^2 + m^2 + n^2$.

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Calculando ahora la energía **total** del sistema de N partículas,

$$\sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8MV^{2/3}}(l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = E,$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N (l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = \frac{8MV^{2/3}E}{h^2},$$

∴ tenemos que el número de **distintas** eigenfunciones (o microestados) para cada una de las N partículas será igual al número de soluciones **diferentes** de la ecuación, lo cual denotamos como $\Omega(E, V, N)$.

Ahora, observando la forma funcional de la ecuación anterior, se puede definir:

$$\begin{aligned}\Omega(E, V, N) &\rightarrow \Omega(EV^{2/3}, N), \\ ∴ S(E, V, N) = k_B \ln \Omega &\rightarrow S(EV^{2/3}, N).\end{aligned}$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

De la relación anterior, $S = S(EV^{2/3}, N)$, se observa que para un proceso **adiabático**, $S = \text{cte.}$, y considerando que $N = \text{cte.}$ entonces $EV^{2/3} = \text{cte.}$ también, lo cual, relacionando con las ecs. de estado:

$$p = -\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V},$$
$$\therefore pV^{5/3} = \text{cte.},$$

resultado que indica como varía p en función de V para un proceso **adiabático**.

Retomando el resultado de los microestados,

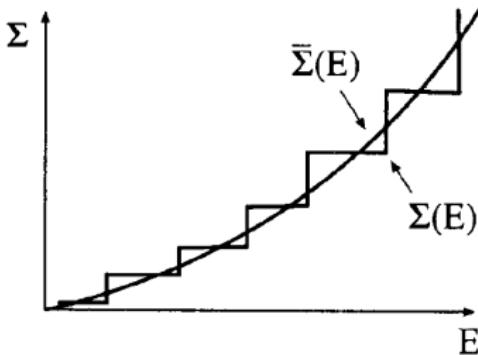
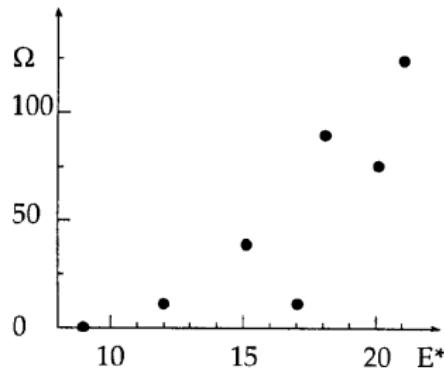
$$\sum_{i=1}^N (l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = \frac{8MV^{2/3}E}{h^2} = \epsilon^*,$$

se tiene que Ω representa el número de sets de **enteros positivos** que permanecen en la **superficie** de una esfera $3N$ -dimensional de radio $\sqrt{\epsilon^*}$.

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Sin embargo, estadísticamente hablando, es más estable y sencillo calcular el **volumen** de la hiperesfera que la superficie,



por tanto, se propone lo siguiente:

$$\Sigma(\epsilon^*) = \sum_{\epsilon \leq \epsilon^*} \Omega(\epsilon),$$

de donde es posible obtener la **densidad de estados** del sistema,

$$g(\epsilon^*) = \frac{\partial}{\partial \epsilon^*} \Sigma(\epsilon^*).$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Considerando sólo un *octante* de la hiperesfera de $3N$ -dimensiones, donde los tres enteros son **positivos**, se tiene que el vol. será,

$$\Sigma(\epsilon^*) = \left(\frac{1}{2}\right)^{3N} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)} (\epsilon^*)^{3N/2} \quad \forall \quad \epsilon^* = \frac{8MEV^{2/3}}{h^2},$$

$$\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi ME)^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)},$$

lo cual representa el número de **microestados** con una energía **igual o menor** a E .

Calculando ahora la densidad de estados y $\Omega(E)$,

$$\Omega(E) = g(E)\Delta E \quad \forall \quad g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E},$$

$$g(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi M)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)},$$

$$\therefore \Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi M)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)} \Delta E = \frac{3N}{2} \frac{\Sigma(E)}{E} \Delta E,$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

aplicando logaritmos a la ec. anterior, para poder obtener una expresión cercana a la **entropía**,

$$\Omega(E) = \frac{3N}{2} \frac{\Sigma(E)}{E} \Delta E,$$

$$\Rightarrow \ln \Omega = \ln \frac{3N}{2} + \ln \frac{\Delta E}{E} + \ln \Sigma,$$

$$= N \left[\frac{1}{N} \ln \frac{3N}{2} + \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} + \ln \Sigma' \right], \quad \forall N \ln \Sigma' = \ln \Sigma,$$

analizando el resultado anterior se observa:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln N \rightarrow 0,$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} \rightarrow 0, \quad \forall \frac{\Delta E}{E} = O(N^{-1/2}) \ll 1,$$

por tanto, se obtiene finalmente:

$$\ln \Omega \approx \ln \Sigma = \ln \left[\left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi M E)^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)} \right],$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Con la expresión anterior es posible calcular la **entropía**,

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N),$$

$$= k_B \ln \left[\left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi M E)^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)} \right],$$

$$= k_B \ln \left[\left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi M E)^{3N/2}}{(3N/2)!} \right], \quad \forall \quad n\Gamma(n) = n!,$$

$$= Nk_B \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi M E)^{3/2} \right] - k_B \ln [(3N/2)!],$$

$$= Nk_B \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi M E)^{3/2} \right] - k_B \left[\frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \right],^2$$

$$= Nk_B \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi M E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3N}{2} k_B.$$

$$^2 \ln n! = n \ln n - n \quad \forall \quad n \gg 1.$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Del resultado anterior se obtiene la expresión para la **energía interna**,

$$S(E, V, N) = Nk_B \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3N}{2} k_B,$$
$$\Rightarrow E(S, V, N) = \frac{3Nh^2}{4\pi MV^{2/3}} \exp \left[\frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right],$$

con la cual es posible obtener las **variables termodinámicas**,

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{3Nh^2}{4\pi MV^{2/3}} \exp \left[\frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right] \left(\frac{2}{3Nk_B} \right),$$
$$= \frac{2E}{3Nk_B}, \quad \Rightarrow \quad E = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3V} \frac{3Nh^2}{4\pi MV^{2/3}} \exp \left[\frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right],$$
$$= \frac{2E}{3V}, \quad \Rightarrow \quad pV = Nk_B T.$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Considerando la exp. para la **entropía** encontrada para el gas ideal,

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi M E}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right],$$

y observando el efecto de **escalar** el sistema: $N \rightarrow \alpha N$, $V \rightarrow \alpha V$, y $E \rightarrow \alpha E$, entonces se debe obtener $S \rightarrow \alpha S$,

$$\begin{aligned} S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) &= \alpha N k_B \left[\ln \left\{ \frac{\alpha V}{h^3} \left(\frac{4\pi M \alpha E}{3\alpha N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right], \\ &= \alpha N k_B \left[\ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi M E}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} + \ln \alpha \right], \end{aligned}$$

$$\therefore S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) \neq \alpha S(E, V, N),$$

es decir, la **entropía no** es una función **extensiva** del sistema, lo cual es incorrecto!!!

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Debido a la obtención de rel. termodinámicas **correctas** para el gas ideal, no debe haber un problema fundamental en la teoría, por lo que para encontrarlo, se propone el siguiente experimento:

gas 1 T, p N_1, V_1	gas 2 T, p N_2, V_2
-----------------------------	-----------------------------

Se tienen dos gases en **equilibrio**, $T_1 = T_2 = T$, aislados del exterior, los cuales en un tiempo determinado, son capaces de **mezclarse**.

Por tanto, calculando la entropía de los gases **antes** de mezclarse,

$$S_0 = \sum_{i=1}^2 N_i k_B \left[\ln \left\{ \frac{V_i}{h^3} \left(\frac{4\pi M_i E_i}{3N_i} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right],$$

$$\Rightarrow S_0 = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V_i + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

en donde se ha usado la relación $E_i = (3/2)N_i k_B T$.

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Ahora, permitiendo que los gases se **mezclen**, manteniendo $T = \text{cte.}$, se tiene que $V = V_1 + V_2$, por tanto calculando la entropía:

$$S_F = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

y ahora calculando de estos resultados la **entropía de mezclado**,

$$\Delta S = S_F - S_0,$$

$$= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V - N_i k_B \ln V_i + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] + \dots \right.$$

$$\left. - N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

$$= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_i} \right) \right\} > 0,$$

lo cual tiene sentido, ya que se trata de un proceso **irreversible**.

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Considerando ahora que ambos gases son **iguales**, y además con la misma **densidad**,

$$M_1 = M_2 = M, \quad N_1/V_1 = N_2/V_2 = N/V, \quad \forall \quad N = N_1 + N_2,$$

por tanto, se tiene ahora para S_0 y S_F ,

$$S_0 = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V_i + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

$$S_F = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

calculando con los res. anteriores la entropía de mezclado para este sistema,

$$\Delta S = S_F - S_0,$$

$$\therefore \Delta S = \sum_{i=1}^2 \{ N_i k_B \ln V - N_i k_B \ln V_i \} = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_i} \right) \right\},$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

como se tiene que la densidad es la **misma** en ambos sistemas,

$$\frac{N_i}{V_i} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_1 + V_2}{V_i} = \frac{N_1 + N_2}{N_i},$$

por tanto, sustituyendo en la ec. anterior,

$$\Delta S = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_i} \right) \right\},$$

$$\therefore \Delta S = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_i} \right) \right\},$$

$$= k_B \sum_{i=1}^2 \{ N_i \ln (N_1 + N_2) - N_i \ln N_i \},$$

$$= k_B \{ N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \},$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

de la ecuación anterior se puede considerar,

$$\begin{aligned}\ln n! &\approx n \ln n - n \quad \forall \quad n \gg 1, \\ \therefore \Delta S &= k_B \{N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2\}, \\ &\approx k_B \{N + \ln N! - N_1 - \ln N_1! - N_2 - \ln N_2!\}, \\ \Rightarrow \Delta S &\approx k_B \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2!} \right) > 0 !!!\end{aligned}$$

el resultado anterior es **incorrecto**, ya que se tiene un proceso en el cual $\Delta S = 0$, debido a que el estado inicial y final son **iguales**.

Para corregir tal inconsistencia, Gibbs propuso la inclusión de un factor $1/N!$ en el **núm. de microestados**, debido a que se trata de un conjunto de part. **indistinguibles**, y así eliminar **aprox.** la distinguibilidad,

$$\Omega_G(E, V, N) = \frac{\Omega(E, V, N)}{N!}.$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Incorporando en la exp. de entropía el factor de corrección de Gibbs,

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega_G = k_B \ln \left(\frac{\Omega}{N!} \right), \\ &= k_B \ln \Omega - k_B \ln N! = k_B \ln \Omega - Nk_B \ln N + Nk_B, \\ &= Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} Nk_B - Nk_B \ln N + Nk_B, \\ &= Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2} Nk_B, \end{aligned}$$

cantidad que si se comporta de manera **extensiva** al escalar el sistema.

Revisando el comp. de ΔS para el caso de mezclas de gases iguales,

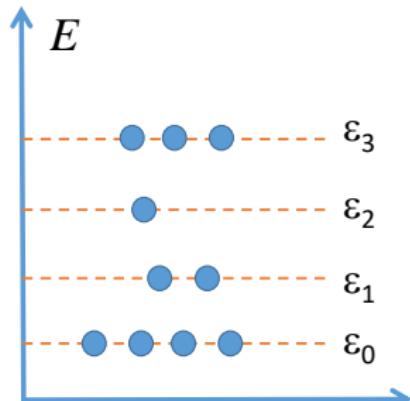
$$\begin{aligned} \Delta S &= S_F - k_B \ln N! - (S_0 - k_B \ln N_1! - k_B \ln N_2!), \\ &= k_B [\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!] - k_B [\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!], \\ &= 0. \end{aligned}$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Analizando el problema de **indistinguibilidad**, se considera un **macroestado** que consiste de n_i part. para el i -ésimo estado de energía ϵ_i ,

$$\therefore N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i \epsilon_i n_i.$$



- El número de configuraciones **diferentes** viene dado como $N!$, si se considera a las partículas **distinguibles**.
- El **ordenamiento** de las partículas no es importante en cada nivel energético,

$$\text{núm. config.} = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots}$$

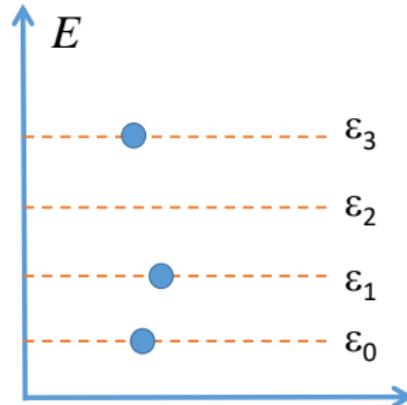
$$\therefore \Omega(\text{indist.}) = \frac{n_0! n_1! n_2! \dots}{N!} \Omega(\text{dist.}).$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Considerando sistemas con **alta** T y **baja** densidad de partículas, entonces la probabilidad de encontrar más de una part. en un estado dado es **casi nula** \Rightarrow **límite clásico**,

$$\therefore n_i = 0, 1, \text{ casi nunca } > 1,$$



por tanto, se asumen valores $n_i = 0, 1$, lo cual conlleva a lo siguiente:

$$\Omega(\text{indist.}) = \frac{1}{N!} \Omega(\text{dist.}).$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Para tener una idea de cuando aplicar el **límite clásico** de la corrección a Ω , se analiza la energía **clásica** de una partícula,

$$E = \frac{3}{2}k_B T = \frac{p^2}{2m}, \quad \Rightarrow \quad p = \sqrt{3mk_B T},$$

ahora de manera **cuántica**,

$$p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda = h/\lambda,$$

comparando, se obtiene la **longitud de onda térmica**,

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2}{3mk_B T} \right)^{1/2}.$$

Por tanto, considerando el vol. disponible por partícula V/N ,³

si $V/N \gg \lambda_T^3 \Rightarrow$ **límite clásico**,

si $V/N \leq \lambda_T^3 \Rightarrow$ **límite cuántico**.

³lo cual representa el inverso de la densidad $\rho = N/V$.