

Ensamble microcanónico (Reichl - Huang)

→ sistemas termodinámicos en equilibrio

↔ principio de máxima entropía $S = -k \text{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$

Sistemas cerrados y aislados :

energía E fija → muchos microestados compatibles con $E = U$ (constante)

(y N también)

↔ **ensamble microcanónico**

▷ maximización de S con único vínculo $\text{Tr} (\hat{\rho}) = 1$ $\left(P_j = e^{\frac{\alpha}{k}-1} = \frac{1}{M} \checkmark \right)$

$$\delta \left\{ -k \text{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) + \alpha \text{Tr} (\hat{\rho}) \right\} = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{Tr} \left\{ \delta \hat{\rho} \left[-k \ln \hat{\rho} + (\alpha - k) \hat{I} \right] \right\} = 0$$

$\delta \hat{\rho}$ arbitrarias → $\hat{\rho} = e^{\frac{\alpha}{k}-1} \hat{I}$ diagonal, ρ_i idénticos

$$W(E) : \text{n}^\circ \text{ de estados con } E \quad \rightarrow \quad \rho_i = \frac{1}{W(E)}$$

“postulado de igual probabilidad a priori”

Ensamble microcanónico

$$S = -k \operatorname{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k \sum \rho_i \ln \rho_i$$

$\hookrightarrow$

$$S = k \ln W(E)$$

entropía de Boltzmann

relación fundamental si aceptamos correspondencia con la entropía termodinámica

$$\hookrightarrow \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{X,N}$$

$\rightarrow$ calor específico , funciones respuesta ...

enfoque clásico : densidad de probabilidad $\rho(\mathbf{X}^N)$

$$S = -k \int_{E < H(\mathbf{X}^N) < E + \Delta E} d\mathbf{X}^N \rho(\mathbf{X}^N) \ln [C^N \rho(\mathbf{X}^N)]$$

C^N (provee las unidades correctas) : volumen en Γ de un estado del sistema

argumentos cuánticos - principio de incertidumbre de Heisenberg $\rightarrow C^N = h^{3N}$

(válido para partículas *distinguibles*)

Ensamble microcanónico

enfoque clásico : maximización de la entropía →

(ejercicio)

$$\rho(\mathbf{X}^N) = \frac{1}{\omega(E, V, N)} \quad , \quad \omega(E, V, N) = \int_{E < H(\mathbf{X}^N) < E + \Delta E} d\mathbf{X}^N$$

$$\Sigma(E, V, N) \text{ área de hipersuperficie con } E \quad \rightarrow \quad \omega(E, V, N) = \Sigma(E, V, N) \Delta E$$

reemplazando

$$\left(S = -k \int_{E < H(\mathbf{X}^N) < E + \Delta E} d\mathbf{X}^N \rho(\mathbf{X}^N) \ln [C^N \rho(\mathbf{X}^N)] \right)$$

$$S(E, V, N) = k \ln \frac{\omega(E, V, N)}{C^N}$$

$$S = k \ln W(E)$$

relación fundamental ...

Ensamble microcanónico

S resulta *extensiva*

$$S(E, V, N) = k \ln \frac{\omega(E, V, N)}{C^N}$$

→ N partículas (distinguibles) repartidas en dos subsistemas no interactuantes

α partículas en uno y $\beta = N - \alpha$ en el otro

$$\dots \quad \omega(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta E} \left[\omega^{(\alpha)}(E_i) \cdot \omega^{(\beta)}(E - E_i) \right]$$

$$[] \text{ máximo para } E_i = \bar{E}_\alpha \quad \leftrightarrow \quad \bar{E}_\beta = E - \bar{E}_\alpha$$

$$\rightarrow \quad \omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha) \cdot \omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta) \leq \omega(E) \leq \frac{E}{\Delta E} \omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha) \cdot \omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)$$

(1 solo término)

(todos)

$$k \ln \left[\frac{\omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha)}{C^\alpha} \cdot \frac{\omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)}{C^\beta} \right] \leq S(E, V, N) \leq k \ln \left[\frac{\omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha)}{C^\alpha} \cdot \frac{\omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)}{C^\beta} \right] + k \ln \frac{E}{\Delta E}$$

$$\text{cualquier } \omega^{(\alpha)} \propto (\cdot)^{6\alpha}, \quad \text{cualquier } \omega^{(\beta)} \propto (\cdot)^{6\beta} \quad E \propto N \quad (\text{extensiva})$$

Ensamble microcanónico

$$k \ln \left[\frac{\omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha)}{C^\alpha} \cdot \frac{\omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)}{C^\beta} \right] \leq S(E, V, N) \leq \underbrace{k \ln \left[\frac{\omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha)}{C^\alpha} \cdot \frac{\omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)}{C^\beta} \right]}_{\propto (\alpha+\beta)=N} + \underbrace{k \ln \frac{E}{\Delta E}}_{\propto \ln N}$$

límite termodinámico $\leftrightarrow N \rightarrow \infty$ (también $\alpha \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow \infty$)

$\ln N \ll N \rightarrow$ coinciden la cota inferior con la superior ...

$$S^{(N)} = S^{(\alpha)} + S^{(\beta)} \quad \checkmark \quad S \text{ aditiva (extensiva)}$$

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{i=0}^{E/\Delta E} \omega(E_i) \quad \text{volumen total dentro de la hipersuperficie } \Sigma(E, V, N)$$

$\hookrightarrow$

$$S(E, V, N) = k \ln \frac{\Omega(E, V, N)}{C^N}$$

(ejercicio)

matemáticamente más conveniente

Ensamble microcanónico

→ energía E_α toma un valor bien definido (límite termodinámico)

$\sum_i$ puede reemplazarse por un único sumando : término que maximiza $\left(\omega^{(\alpha)} \cdot \omega^{(\beta)}\right)$
restricción : $E_\alpha + E_\beta = E$ (cte)

logaritmo monótonamente creciente :

$$\delta \left[\ln \left(\omega^{(\alpha)} \cdot \omega^{(\beta)} \right) \right] = 0 \quad \text{con} \quad \delta E_\alpha + \delta E_\beta = 0$$

(subsistemas independientes)

$$\left[\frac{\partial \ln \omega^{(\alpha)}}{\partial E_\alpha} - \frac{\partial \ln \omega^{(\beta)}}{\partial E_\beta} \right] \delta E_\alpha = 0$$

δE_α arbitrario →

$$\left. \frac{\partial S_\alpha}{\partial E_\alpha} \right|_{\bar{E}_\alpha} = \left. \frac{\partial S_\beta}{\partial E_\beta} \right|_{\bar{E}_\beta} \quad \left(\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \right)$$

... equilibrio termodinámico

Ensamble microcanónico

$$\left. \frac{\partial S_\alpha}{\partial E_\alpha} \right|_{\bar{E}_\alpha} = \left. \frac{\partial S_\beta}{\partial E_\beta} \right|_{\bar{E}_\beta} \Leftrightarrow T_\alpha = T_\beta$$

$$S = -k \operatorname{Tr} (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \quad \text{entropía termodinámica}$$

$$S = k \ln W(E) \qquad S(E, V, N) = k \ln \frac{\omega(E, V, N)}{C^N} \qquad S(E, V, N) = k \ln \frac{\Omega(E, V, N)}{C^N}$$

$$k = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad \text{constante de Boltzmann} \quad \rightarrow \quad T \text{ temperatura absoluta}$$
$$\text{constante de gases} \quad R = N_A k$$

$$\text{además, } S(E, V, N) = k \ln \frac{\Omega(E, V, N)}{C^N} \text{ crece con } U :$$

al aumentar la energía , el volumen Ω abarca cada vez más estados

Ensamble microcanónico

entropía estadística satisface los requisitos de la teoría termodinámica :

- ▷ máximo valor compatible con U , V (variable extensiva X) y N
- ▷ monótonamente creciente con U
- ▷ aditiva

Gas ideal clásico

N moléculas libres no interactuantes en un recipiente de volumen V
(sin grados de libertad internos)

enfoque clásico - partículas distinguibles de masa m

$$H(\mathbf{X}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2$$

necesitamos

$$\Omega(E, V, N) = \int_{H(\mathbf{X}^N) < E} d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N$$

Ensamble microcanónico : gas ideal clásico

$$\Omega(E, V, N) = \int_{H(\mathbf{X}^N) < E} d^3\mathbf{p}_1 \dots d^3\mathbf{p}_N d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N$$

hamiltoniano independiente de $\mathbf{r} \rightarrow$

$$\Omega(E, V, N) = V^N \Omega_{3N}(R)$$

$\Omega_n(R)$: volumen de esfera n -dimensional de radio $R = \sqrt{2mE}$

debe cumplirse $\Omega_n(R) = b_n R^n \rightarrow$ ¿ b_n ?

$S_n(R) = \frac{d\Omega_n(R)}{dR} = n b_n R^{n-1}$: área superficial de la esfera n -dimensional de radio R

evaluemos
$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} = \int_0^{\infty} dR S_n(R) e^{-R^2}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \quad \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \right]^n = n b_n \int_0^{\infty} dR R^{n-1} e^{-R^2}$$

Ensamble microcanónico : gas ideal clásico

$$\left[\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \right]^n = n b_n \int_0^{\infty} dR R^{n-1} e^{-R^2}$$

sustituyendo $x = R^2 \rightarrow$ definición de función $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} dx x^{z-1} e^{-x}$

$$\pi^{n/2} = \frac{n b_n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) \Rightarrow b_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} \quad \checkmark$$

aprox. Stirling para Γ :

$$\ln \Gamma(z) \approx z \ln z - z \quad \ln(b_{3N}) \simeq \frac{3N}{2} \ln \pi - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \quad (N \rightarrow \infty)$$

$$\hookrightarrow S(E, V, N) = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3 h^2 N} \right)^{3/2} \right] \quad \text{(ejercicio)}$$

... obtenemos

$$T = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk} \quad P = \frac{NkT}{V} \quad c_v = \frac{3}{2} k$$

Gas ideal clásico : paradoja de Gibbs

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

(ejercicio) $s_o = \frac{3}{2} k \left(1 + \ln \frac{4\pi m}{3 h^2} \right)$ y $u = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} kT$

(muy similar a la que habíamos obtenido en Termo 1)

→ recipiente con dos gases diferentes a temperatura T separados por una pared diatérmica
 N_1 (N_2) moléculas en compartimiento de volumen V_1 (V_2)
($V_1 + V_2 = V$, $N_1 + N_2 = N$)

removemos la pared divisoria : U no cambia $\leftrightarrow$ T tampoco varía

$$\hookrightarrow \frac{\Delta S}{k} = N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} > 0 \quad \text{(ejercicio)}$$

gases diferentes : 😊

gases idénticos , sistema inicialmente homogéneo ($V_1/N_1 = V_2/N_2 = V/N$)

↪ ¡¡¡aumento en la entropía!!! 😞😞😞