

Ensamble microcanónico (Reichl - Huang)

sistemas termodinámicos en equilibrio :

ensamble microcanónico

(sistemas cerrados y aislados)

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

(descripción cuántica)

↪

$$S = k \ln W(E, X, N)$$

entropía de Boltzmann

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

(descripción clásica)

$$C^N = h^{3N}$$

(partículas *distinguibles*)

↪

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

relación fundamental si aceptamos correspondencia con la entropía termodinámica

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 de masa m no interactuantes en un recipiente de volumen V

(sin grados de libertad internos)

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

necesitamos

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

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

Ensamble microcanónico : gas ideal clásico

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

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} \quad E \leftrightarrow U$$

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

$$S(E, V, N) = N s_o + Nk \ln \left(V u^{3/2} \right)$$

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

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

Gas ideal clásico : paradoja de Gibbs

$$S(E, V, N) = N s_o + Nk \ln \left(V u^{3/2} \right)$$

$$u = \frac{U}{N} = \frac{3}{2}kT$$

→ 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!!! ☹☹☹

solución propuesta por Gibbs : modificar C^N para partículas indistinguibles :

$$C^N = N! h^{3N}$$

Gas ideal clásico : paradoja de Gibbs

partículas indistinguibles : $C^N = N! h^{3N}$... aprox. Stirling → (ejercicio)

ecuación de Sackur-Tetrode

$$S = \frac{3}{2} Nk \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right) + Nk \ln \left(\frac{V}{N} u^{3/2} \right)$$

completamente coincidente con la de *Termodinámica* → **extensiva**

ejemplo anterior : $\Delta S > 0$ para gases diferentes

pero **no** para el sistema conjunto originalmente en equilibrio termodinámico 😊

¿ por qué dividir por $N!$? → $N!$ permutaciones proveen el mismo estado
chamusho (clásica : todas las partículas son distinguibles)

respuesta adecuada provista por la cuántica : “**segunda cuantización**”

→ N partículas idénticas : Ψ conjuntas **simétricas** o **antisimétricas** ante permutaciones

condiciones para enfoque clásico ... $N!$

Microcanónico : ejemplos de sistemas cuánticos

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

- ▷ N espines $1/2$ no interactuantes bajo un campo externo B

energías posibles para cada espín : $\pm\mu B/2$

→ energías totales $-N\mu B/2, (-N/2 + 1)\mu B, \dots, +N\mu B/2$

$$E_M = \left(-\frac{N}{2} + M \right) \mu B \quad (0 \leq M \leq N)$$

↔ $W(M)$ maneras de combinar M espines alineados y $N - M$ antiparalelos

(ejercicio)

“sistema de dos niveles”

temperaturas extremas : se anula el calor específico

bajas temperaturas

$\Delta U = Nc \Delta T \rightarrow$ cuántica prohíbe ΔU infinitesimales

umbral discreto entre el nivel fundamental y el primer nivel excitado

temperaturas altas

una vez que el sistema absorbió el máximo de energía posible

no importa el baño térmico ...

Microcanónico : ejemplos de sistemas cuánticos

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

▷ modelo de Einstein para el “sólido cristalino”

(oscilaciones colectivas de los núcleos)

interacciones armónicas entre N núcleos :

$3N$ osciladores acoplados $\rightarrow 3N$ modos normales

\rightarrow todos los osciladores con la misma frecuencia ω_0

$$j\text{-ésimo oscilador : } E_j = (n_j + 1/2) \hbar\omega_0 \quad n_j = 0, 1, \dots$$

energía total

$$E_M = \left(M + \frac{3N}{2} \right) \hbar\omega_0 \quad M = \sum_{j=1}^{3N} n_j$$

(microcanónico) \rightarrow ¿ de cuántas maneras $W(M)$ se logra la energía E_M ?

\leftrightarrow ¿ sumar $3N$ enteros ≥ 0 para obtener M (fijo) ? (ejercicio)

calor específico $\rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$ como predice la cuántica

altas temperaturas : calor específico se vuelve constante

“teorema de equipartición de la energía”

Ensamble canónico (Reichl)

Sistemas cerrados : pueden intercambiar calor con un baño térmico pero no partículas

microestados con *cualquier* valor para E , aunque $\langle E \rangle = U$ (muy precisa)

↪ **ensamble canónico**

→ *Descripción clásica*

maximizamos

$$S = -k \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N \rho(\mathbf{X}^N) \ln[C^N \rho(\mathbf{X}^N)]$$

con los vínculos

$$\int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N \rho(\mathbf{X}^N) = 1 \qquad \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N H(\mathbf{X}^N) \rho(\mathbf{X}^N) = U$$

multipl. Lagrange

α_o

α_E

$$\delta \left\{ \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N \left[\alpha_o \rho(\mathbf{X}^N) + \alpha_E H(\mathbf{X}^N) \rho(\mathbf{X}^N) - k \rho(\mathbf{X}^N) \ln [C^N \rho(\mathbf{X}^N)] \right] \right\} = 0$$

Ensamble canónico

$$\delta \left\{ \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N \left[\alpha_o \rho(\mathbf{X}^N) + \alpha_E H(\mathbf{X}^N) \rho(\mathbf{X}^N) - k \rho(\mathbf{X}^N) \ln [C^N \rho(\mathbf{X}^N)] \right] \right\} = 0$$

$$\delta \rho(\mathbf{X}^N) \text{ arbitrarias} \quad \rightarrow \quad \alpha_o + \alpha_E H(\mathbf{X}^N) - k \ln [C^N \rho(\mathbf{X}^N)] - k = 0 \quad \star$$

(ejercicio)

$$\hookrightarrow \rho(\mathbf{X}^N) = \frac{1}{C^N} e^{\left(\frac{\alpha_o}{k} - 1\right) + \frac{\alpha_E}{k} H(\mathbf{X}^N)}$$

$$\text{¿ } \alpha_o, \alpha_E ? \quad \rightarrow \quad \text{vínculos}$$

normalización :

$$Z_N(\alpha_E, V) \equiv e^{1 - \frac{\alpha_o}{k}} = \frac{1}{C^N} \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N e^{\frac{\alpha_E}{k} H(\mathbf{X}^N)} \quad \text{función partición}$$

$\star \times \rho(\mathbf{X}^N)$ e integramos en Γ :

$$(\alpha_o - k) + \alpha_E U + S = -k \ln Z_N + \alpha_E U + S = 0$$

Ensamble canónico

$$(\alpha_o - k) + \alpha_E U + S = -k \ln Z_N + \alpha_E U + S = 0$$

relación entre U y S ... potencial de Helmholtz $F - U + TS = 0$

identificamos

$$\alpha_E = -\frac{1}{T} \quad \rightarrow \quad F(T, V, N) = -kT \ln Z_N(T, V)$$

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} \quad \rightarrow$$

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{C^N} \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N e^{-\beta H(\mathbf{X}^N)}$$

\hookrightarrow

$$\rho(\mathbf{X}^N) = \frac{1}{C^N Z_N(T, X)} e^{-\beta H(\mathbf{X}^N)}$$

$$F(T, X, N) = -kT \ln Z_N(T, X) \quad : \quad \text{relación fundamental}$$