

Ensamble microcanónico (Reichl - Huang)

sistemas cerrados y aislados (equilibrio termodinámico) : **ensemble microcanónico**

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

(descripción cuántica)

$\hookrightarrow$

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

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)

$\hookrightarrow$

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

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

$$\text{partículas idénticas} \rightarrow C^N = N! h^{3N}$$

entropía termodinámica : relación fundamental

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

entropía extensiva ✓

- $N!$: “segunda cuantización” : Ψ **simétricas** o **antisimétricas** ante permutaciones

N **espines 1/2 no interactuantes** bajo un campo externo B (“sistema de dos niveles”)

temperaturas extremas : se anula el calor específico

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

temperaturas altas una vez que el sistema absorbió el máximo de energía posible ...

modelo de Einstein para el “sólido cristalino” ...

(oscilaciones colectivas de los núcleos)

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)

$\hookrightarrow$ **ensamble canónico**

$\rightarrow$ 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 :

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

$\star \times \rho(\mathbf{X}^N)$ 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

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

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

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

$\hookrightarrow$

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

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

Ensamble canónico

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

▷ $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$): $\rho \rightarrow 0$ para cq. estado **excepto el fundamental**

(ejercicio)

▷ $T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$): $\rho \rightarrow \text{constante}$

todos los estados microscópicos **igualmente probables**

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} \quad Z_N(T, V) = \frac{1}{C^N} \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N e^{-\beta H(\mathbf{X}^N)} = \frac{1}{C^N} \int_{-\infty}^{\infty} dE g(E) e^{-\beta E}$$

$g(E)$: densidad de estados en Γ con energía E (“degeneración”)

$g(E) dE$: probabilidad de ... energía entre E y $E + dE$

$$\hookrightarrow \quad \rho(E) = \frac{1}{C^N Z_N(T, X)} g(E) e^{-\beta E}$$

Ensamble canónico clásico

Equipartición de la energía

hamiltonianos cuadráticos en c / variable de Γ

$x_1, \dots, x_n$: componentes de $(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)$ que intervienen (pueden ser solo algunas)

$$H(\mathbf{X}^N) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} \alpha_j x_j^2 \quad \alpha_j \neq 0$$

teorema de equipartición de la energía :

*Cada grado de libertad x_j contribuye a la energía interna con $\frac{1}{2} kT$,
sin importar cuánto vale α_j*

$\hookrightarrow U = nkT/2$: energía $\propto T$, igualmente distribuida en c / grado de libertad

Equipartición de la energía

$$Z_N = \frac{1}{C^N} \int_{\Gamma} d\mathbf{X}^N e^{-\frac{\beta}{2} \sum \alpha_j x_j^2} = B(N, X) \prod_{j=1}^n \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \alpha_j}}$$

$B(N, X)$ surge de integrar q y p que no intervienen en H

$\rightarrow$ **no** depende de T

como en general $U = -\frac{\partial(\ln Z_N)}{\partial \beta}$ (ejercicio)

$$\hookrightarrow U = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{j=1}^n \ln \sqrt{\beta} \right) = \frac{n}{2} kT \quad \checkmark \quad \text{(ejercicio)}$$

calores específicos :

$$N c_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{X, N} = \frac{nk}{2}$$

Equipartición de la energía

calores específicos :

$$N c_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{X,N} = \frac{nk}{2}$$

gas ideal : H involucra $3N$ impulsos lineales

$$Z_N(T, V) = \frac{V^N}{C^N} (2\pi m k T)^{3N/2} \quad \text{(ejercicio)}$$

$$U = -\frac{\partial(\ln Z_N)}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k T \quad \checkmark \quad \rightarrow \quad c_V = \frac{3}{2} k \quad \checkmark$$

se cumple el teorema de equipartición de la energía

moléculas diatómicas clásicas : grados de libertad traslacionales + rotaciones

(presentes a T ambiente)

$$H \text{ (clásico) suma 2 términos cuadráticos por molécula} \rightarrow U = 5NkT/2$$

modos vibracionales : 2 términos cuadráticos más (¿por qué?) $\rightarrow U = 7NkT/2$

Ensamble canónico

Descripción cuántica

→ maximizar $S = -k \operatorname{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho})$ con los vínculos $\operatorname{Tr} \hat{\rho} = 1$ y $\operatorname{Tr}(\hat{H}_N \hat{\rho}) = U$

... condición de máximo ...

$$\operatorname{Tr} \left\{ \delta \hat{\rho} \left[(\alpha_o - k) \hat{I} + \alpha_E \hat{H}_N - k \ln \hat{\rho} \right] \right\} = 0 \quad (\text{ejercicio})$$

$\delta \hat{\rho}$ arbitraria :

$$Z_N(T, X) = \operatorname{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}_N} \right) \qquad F(T, X, N) = -kT \ln Z_N(T, X)$$

$$\hookrightarrow \quad \hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_N}}{\operatorname{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}_N} \right)} \quad \rightarrow \quad \rho_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_N} \quad \left([\hat{H}_N, \hat{\rho}] = 0 \right)$$

probabilidad de ocupar estado r