

力



An intellect which at a certain moment would know all forces that set nature in motion, and all positions of all items of which nature is composed, if this intellect were also vast enough to submit these data to analysis, it would embrace in a single formula the movements of the greatest bodies of the universe and those of the tiniest atom; for such an intellect nothing would be uncertain and the future just like the past would be present before its eyes.
Pierre Simon Laplace, A Philosophical Essay on Probabilities



Ensemble Microcanónico



Ludwig Boltzmann, 1844-1906, whose H theorem opened the door to an understanding of the macroscopic world on the basis of molecular dynamics.

侍



El Teorema de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] = 0$$

1 punto en el ensemble es un estado, el numero de estados se conserva \Rightarrow continuidad, sea ϖ un volumen con superficie S en Γ :

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{\varpi} d\varpi \rho = \int_S dS \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \rho$$

con \vec{n} normal exterior y $\vec{v} = (\dots, \dot{p}_i, \dots, \dot{q}_i, \dots)$

$$\int_{\varpi} d\varpi \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{v} \rho \right] = 0$$

pero ϖ es un volumen arbitrario ...

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot \vec{v} \rho$$

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] + \rho \sum \left[\frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i \right]$$

Pero el ultimo termino es 0 en virtud de las ec. de Hamilton

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

es la derivada siguiendo las lineas de flujo \Rightarrow fluido incompresible !!!!!!!

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i = \frac{\partial}{\partial p_i} \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \right]$$

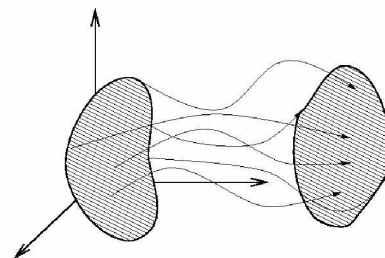
$$\frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i = \frac{\partial}{\partial q_i} \left[\frac{\partial H}{\partial p_i} \right]$$

Sumando

$$\frac{\partial}{\partial p_i} \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \right] + \frac{\partial}{\partial q_i} \left[\frac{\partial H}{\partial p_i} \right] = 0$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i$$

Evolucion de volúmenes en el espacio \mathcal{d}



Ergodico

Sea un sistema con un Hamiltoniano $H(\vec{p}^N, \vec{q}^N) \Rightarrow$ las ecuaciones de mov son

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

o

$$dt = \dots = \frac{dq_i}{\frac{\partial H}{\partial p_i}} = \dots = \frac{dp_i}{-\frac{\partial H}{\partial q_i}}$$

Sea el sistema con la energia total E y sea su evolucion en Γ limitada a la hipersuperficie $6N - 1$ dimensional S_E .

El flujo sera ergodico si la trayectoria individual de casi cualesquier punto, cruza ∞ veces un dominio finito arbitrario con $t \rightarrow \infty$.

Birkhoff probo que:

Sea $b(X)$ una funcion dinamica integrable sobre el espacio de fases.

$$\int_{\Gamma} d\mu |b(X)| < \infty$$

la siguiente integral tiene un valor finito:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t dt b(X_t) = \overline{b(X)}$$

Ademas, **bajo ciertas condiciones** (espacio metricamente transitivo),

a) $\overline{b(X)}$ es cte. casi en todas partes (indep. X)

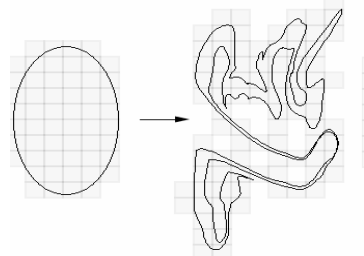
b) $\overline{b(X)} = \langle b(X) \rangle = \int_{\Gamma} d\mu b(X)$

Sinai \Rightarrow hard spheres in a hard box ; $N \geq 2$ es ergodico

Atención

Ergodicidad "solo" sirve para poder equiparar MD a MC

Va al equilibrio si es al menos mixing



Microcanonico

Condiciones

$$N \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \infty$$

$$\frac{V}{N} = v$$

El sistema esta aislado $\rightarrow E$

Trabajamos en Γ

$\rho(p, q, t) d^{3N} q d^{3N} p =$ numero de puntos ...

Se satisface Liouville $\rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right\} = 0$

si ρ no depende explicitamente del tiempo
(estamos estudiando el equilibrio!)

si $\rho(p, q) = \rho(H(p, q))$

Entonces $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \rightarrow \rho$ no varia con el tiempo

Equiprobabilidad a priori.

$\rho = cte$ es solucion

entonces

$$\rho = \begin{cases} cte & \text{si } E \in (E, E + \Delta E) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Sea $f(p, q)$

$$\langle f(p, q) \rangle = \frac{\int f(p, q) \rho(p, q) d^{3N} q d^{3N} p}{\int \rho(p, q) d^{3N} q d^{3N} p}$$

$f_{mp}(p, q) \rightarrow$ corresponde al maximo volumen

Mas probable

$$f_{mp}(p, q) \approx \langle f(p, q) \rangle \text{ si } \frac{\langle f(p, q)^2 \rangle - \langle f(p, q) \rangle^2}{\langle f(p, q) \rangle^2} \ll 1 \quad (\text{para dist angosta!})$$

Ensemble microcanonico

Sea

$$\Gamma(E) = \int \rho(p, q) d^{3N} q d^{3N} p$$

$$\Sigma(E) = \int_{H \leq E} d^{3N} q d^{3N} p$$

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E)$$

$$\Gamma(E) = \omega(E) \Delta = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta$$

$$\left. \begin{aligned} V &\propto R^d \\ A &\propto R^{d-1} \\ R &\propto (A)^{\frac{1}{d-1}} \Rightarrow \\ V &\propto A^{\frac{d}{d-1}} \xrightarrow{d \rightarrow \infty} A \end{aligned} \right\} \text{ Como } d \sim 10^{23}$$

$$\Gamma(E) \leftrightarrow \Sigma(E)$$

Seguindo a Boltzmann
 Sea S la entropia

$$S(E, V) = k \log \Gamma(E)$$

$$S(E, V) = k \log \Gamma(E) = k \log \Omega(E)$$

En los sistemas que estamos tratando ($H = H_1 + H_2$) ...

a) S es extensiva
 b) S satisface la segunda ley.

a)

Sean dos sistemas aislados ...

$$S_1(E_1, V_1) = k \log \Gamma_1(E_1)$$

$$S_2(E_2, V_2) = k \log \Gamma_2(E_2)$$

Luego los ponemos en contacto, el sistema resultante

tendra

$$E = E_1 + E_2$$

Dado que $H \dots$

Los volúmenes satisfacen

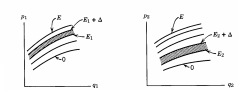
$$\Gamma_1 \Gamma_2 \quad (*)$$

sin embargo hay muchas formas de construir esto

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1[i \cdot \Delta] \cdot \Gamma_2[E - (i \cdot \Delta)]$$

con $N = N_1 + N_2$ y $V = V_1 + V_2$

Entonces



(*) como los sistemas estaban en equilibrio para cada estado de un dado sistema le corresponden todos los del otro

$$S = k \log \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1)$$

Sea el termino mas grande de la suma $\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$

$$\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$$

luego

$$k \log[\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S \leq k \log \left[\frac{E}{\Delta} \right] + k \log \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$$

pero

$\log \Gamma \propto N$; pues Γ va como el $[v_p v_q]^N$

$\log E \propto \log N$; pues V va como $N \gamma$ con γ el numero medio de vecinos

Entonces

$$S(E, V) = S(\bar{E}_1, V) + S(\bar{E}_2, V) + O(\log N)$$

Como \bar{E}_1, \bar{E}_2 , son los valores que maximizan \rightarrow

$$\delta[\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] = 0 \quad (\text{dejamos la } \bar{})$$

con

$$\delta[E_1 + E_2] = 0$$

$$\frac{\partial \Gamma(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 \Gamma(E_2) + \frac{\partial \Gamma(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2 \Gamma(E_1) = 0$$

Como

$$\delta E_1 = -\delta E_2$$

$$\frac{\partial \Gamma(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 \Gamma(E_2) - \frac{\partial \Gamma(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2 \Gamma(E_1) = 0$$

$$\frac{\partial \Gamma(E_1)}{\partial E_1} \Gamma(E_2) = \frac{\partial \Gamma(E_2)}{\partial E_2} \Gamma(E_1)$$

$$\frac{\partial \Gamma(E_1)}{\partial E_1} \frac{1}{\Gamma(E_1)} = \frac{\partial \Gamma(E_2)}{\partial E_2} \frac{1}{\Gamma(E_2)} \Rightarrow$$

luego

$$\left\{ \frac{\partial \log[\Gamma_1(E_1)]}{\partial E_1} \right\}_{E_1=\bar{E}_1} = \left\{ \frac{\partial \log[\Gamma_2(E_2)]}{\partial E_2} \right\}_{E_2=\bar{E}_2}$$

luego

$$\left\{ \frac{\partial S(E_1)}{\partial E_1} \right\}_{E_1=\bar{E}_1} = \left\{ \frac{\partial S(E_2)}{\partial E_2} \right\}_{E_2=\bar{E}_2}$$

pero esto es entonces

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{1}{T} \Rightarrow T_1 = T_2$$

Respecto del crecimiento de la entropía

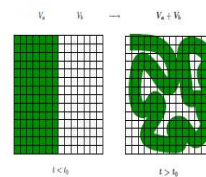
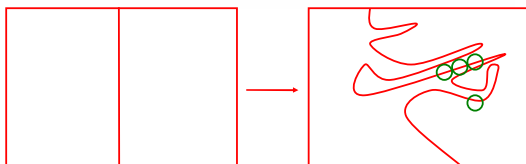
(argumento Huang)

$$S = k \log \Gamma = k \log \Sigma$$

Si el sistema está aislado $\Rightarrow N$ fijo, E fijo, V no puede decrecer (no hay W) \rightarrow solo expansión libre. Como Σ es no decreciente de $V \dots$

(version Gross)

liouville $\rightarrow V_\Gamma$ no varia, pero como se mide? (mixing)



Second Law of Thermodynamics

Problem:

Due to Liouville Hamilton dynamics is area-conserving.

Thus one has to redefine Boltzmann's W .

Main idea:

Calculate $W(E)$ not as Riemann (or better Lebesgue) integral but by "box-counting" which gives the area of the closure of \bar{W} :

Thus $W(t \rightarrow \infty) = W_{a+b}$. Thus any subjectivity is avoided.

La termodinamica

S deriva a partir de las relaciones termodinamicas conocidas

$$dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE$$

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$$

$$A = E - TS$$

Un alto en el camino

$$\sum_i f_i \log f_i$$

$$k \log \Gamma$$

$$-k \sum_i \rho_i \log \rho_i$$

Para equiprobabilidad (microcanonico)

$$\rho_i = \frac{1}{\Gamma} \rightarrow \sum_i \frac{1}{\Gamma} \log \Gamma = \log \Gamma$$

Equiparticion

Sea x_i una p_i o q_i

Sea $\Gamma = \Gamma(E), \omega = \omega(E), \Sigma = \Sigma(E)$

Sea $\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle \Rightarrow \langle q_i \dot{p}_j \rangle$ u otras combinaciones de este tipo

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma} \int_{E < H < E + \Delta} dp dq x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

$$= \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

$$= \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq x_i \frac{\partial(H-E)}{\partial x_j}$$

$$= \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i(H-E)) - \delta_{ij} \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq (H-E)$$

para el termino extra

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i(H-E)) - \delta_{ij} \frac{\Delta}{\Gamma} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq (H-E)$$

El primer termino se lleva a una integral de sup. con $(H-E) = 0$ entonces

$$= \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq (E-H)$$

$$= \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq E - \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq H \Rightarrow$$

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} (E\Sigma(E)) - \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq H$$

derivando...

$$= \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \Sigma(E) + \delta_{ij} \frac{1}{\omega} E \frac{\partial}{\partial E} (\Sigma(E)) - \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H \leq E} dp dq H$$

$$\delta_{ij} \frac{1}{\omega} \Sigma(E) + \delta_{ij} \frac{1}{\omega} E \frac{\partial}{\partial E} (\Sigma(E)) - \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial E} \left[\int_{H \leq E+\Delta E} dp dq H - \int_{H \leq E} dp dq H \right]$$

$$\delta_{ij} \frac{1}{\omega} \Sigma(E) + \delta_{ij} \frac{1}{\omega} E \frac{\partial}{\partial E} (\Sigma(E)) - \delta_{ij} \frac{1}{\omega} E \frac{\Gamma}{\Delta E}$$

$$\delta_{ij} \frac{1}{\omega} \Sigma(E) + \delta_{ij} \frac{1}{\omega} E \omega - \delta_{ij} \frac{1}{\omega} E \omega$$

$\delta_{ij} \frac{1}{\omega} \Sigma(E)$

$\int_{H \leq E+\Delta E} dp dq H - \int_{H \leq E} dp dq H =$
 $\delta_{ij} \int_{H \leq E} dp dq H + \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} dp dq H - \int_{H \leq E} dp dq H =$
 $\delta_{ij} \int_{E \leq H \leq E+\Delta E} dp dq H$

$$= \delta_{ij} \frac{1}{\omega} \Sigma(E)$$

$$= \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}} = \delta_{ij} \frac{1}{\frac{\partial}{\partial E} \log(\Sigma)} = \delta_{ij} \frac{k}{\frac{\partial S}{\partial E}}$$

$$= \delta_{ij} kT$$

O sea ...

$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT$

De donde

$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = kT$

como $\frac{\partial H}{\partial q} = -\dot{p} \Rightarrow$

$\left\langle \sum q_i \dot{p}_i \right\rangle = -3NkT$

Teorema del virial!

Si $H = \sum A_i p_i^2 + \sum B_i q_i^2 \Rightarrow$

$$\left\langle \sum (p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}) \right\rangle = \langle 2H \rangle = f kT$$

y esto es el teorema de equiparticion, con f los grados de libertad \rightarrow c/grado aporta $\frac{1}{2} kT$

virial II

Sea $H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum U_i + \frac{1}{2} \sum \sum v_{ij}$

Sea la Presion

$$P = \sum_{i>0} 2p_x \dot{x} n(\dot{x}) = \sum p_x \dot{x} n(\dot{x}) = \langle n \rangle \langle p_x \dot{x} \rangle \quad n = \frac{N}{V}$$

densidad media

$PV = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{j=1}^{3N} p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle$

$\square \dot{p} q \square = 0$

En el limite $t \rightarrow \infty$

$$\left\langle \sum_{j=1}^{3N} p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle$$

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{j=1}^{3N} p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^{3N} \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = N \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle$$

pero si separamos la parte de potencial de un cuerpo y el de dos

$$3PV + \left\langle \sum_{j=1}^3 q_j \frac{\partial H'}{\partial q_j} \right\rangle = \left\langle \sum_{j=1}^3 p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle$$

Para el termino de interaccion

$$\sum q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} = \sum r_{jk} \frac{\partial \phi}{\partial r_{jk}}$$

Entonces

$$PV = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{j=1}^3 p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle - \frac{1}{3} \sum r_{jk} \frac{\partial \phi}{\partial r_{jk}}$$

Se origina en el potencial de un cuerpo, es decir la caja que contiene al gas

El gas ideal

Sistema mas sencillo

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m}$$

a) calculo de $\Sigma(E)$

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H < E} d^3 p_1 \dots d^3 q_1 \dots$$

i) integrar en q da volumen V^N

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \Omega_{3N}(R)$$

con $R = \sqrt{2mE}$

$$\Omega_n(R) = \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 < R^2} dx_1 \dots dx_n$$

$$\Omega_n(R) = C_n R^n$$

Se puede demostrar (Huang, Pathria, etc.)

$$C_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} \leftarrow \Gamma(n) = (n-1)!$$

entonces para n grande

$$\log C_n = \frac{n}{2} \log \pi - \frac{n}{2} \log \frac{n}{2} + \frac{n}{2}$$

entonces

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left[\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]^N$$

de donde se obtiene la entropia

$$S = k \log \Sigma$$

$$S(E, V) = k \left[\log C_{3N} + N \log \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \log(2mE) \right]$$

o tambien usando la expresion para C_n

$$S(E, V) = Nk \left[\log V \left[\frac{4\pi}{3} \frac{mE}{h^2 N} \right]^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2} N \right]$$

$$= Nk \log [Vu^{3/2}] + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \log \frac{4\pi m}{3h^2} \right]$$

con u la energia por particula

de donde

$$E(S, V) = U(S, V) = \left[\frac{3h^2}{4\pi m} \right] \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left[\frac{2}{3} \frac{S}{Nk} - 1 \right]$$

de donde

$$T = \left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk} \Rightarrow u = \frac{3}{2} kT$$

$$P = - \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S = \frac{2U}{3V} = \frac{NkT}{V}$$

Paradoja de Gibbs

Sean dos gases ideales con N_1 y N_2 en V_1 y V_2 , a la misma temperatura y densidad

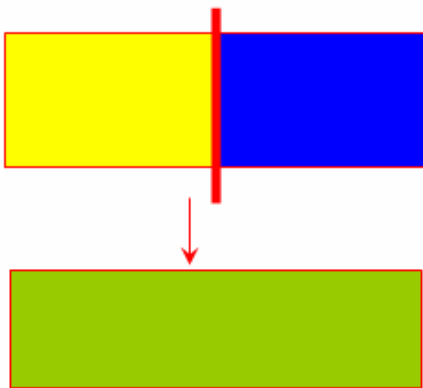
Supongamos que remuevo la separación

entonces

$$\Delta S/k = N_1 \log \frac{V}{V_1} + N_2 \log \frac{V}{V_2} > 0$$

Pero, es que algo ha cambiado si los dos gases son idénticos?

Entropía de Mezcla



$$S = Nk \log [Vu^{3/2}] + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \log \frac{4\pi m}{3h^2} \right]$$

$$S = Nk \log [Vu^{3/2}] + Ns_0$$

$$S_1 = N_1 k \log [V_1 u^{3/2}] + Ns_0$$

$$S_2 = N_2 k \log [V_2 u^{3/2}] + Ns_0$$

Luego de la "expansión" de cada gas

$$S_1 = N_1 k \log [(V_1 + V_2) u^{3/2}] + Ns_0$$

$$S_2 = N_2 k \log [(V_1 + V_2) u^{3/2}] + Ns_0$$

Finalmente ΔS

Paradoja de Gibbs

Sean dos gases ideales con N_1 y N_2 en V_1 y V_2 , a la misma temperatura y densidad

Supongamos que remuevo la separacion

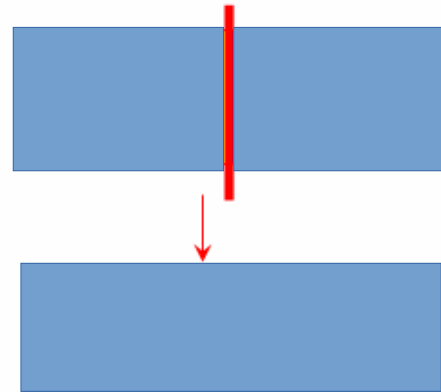
entonces

$$\Delta S/k = N_1 \log \frac{V}{V_1} + N_2 \log \frac{V}{V_2} > 0$$

Pero, es que algo ha cambiado si los dos gases son identicos?

Entropia de Mezcla

Un único gas



Lo mismo pero con gases ideales idénticos:

Son los estados diferentes?

Solucion de Gibbs → contamos mal. hay $N!$ terminos de mas (distinguibilidad) hay que dividir $\Sigma(E)$ por $N!$

⇒ hay que dividir por $N!$ o restar $\log N! \approx N \log N - N$ y se obtiene:

$$S = Nk \log \left[\frac{V}{N} u^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{3}{5} + \log \frac{4\pi m}{3h^2} \right]$$

-no hay fundamento clasico

$$S = Nk \log [Vu^{3/2}] + Ns_0$$

Numero de Estados y Entropia.

Sea un sistema de N spines en un campo magnetico (no importa)
Sea la energia del sistema

$$\left\{ \begin{array}{l} E = N_+ \frac{\epsilon_0}{2} + N_- \frac{-\epsilon_0}{2} \\ \text{Sea el numero total de spines } N \\ E = M \frac{\epsilon_0}{2} + (N - M) \frac{-\epsilon_0}{2} \\ M = \frac{E}{\epsilon_0} + \frac{N}{2} \end{array} \right.$$

Cuantos estados de energia E tenemos?

(los suponemos "pegados a una red" luego distinguibles en la red pero no entre ellos.

$$C_N^M = \frac{N!}{M!(N-M)!}$$

O sea que podemos escribir

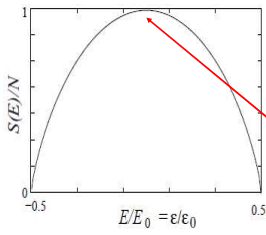
$$\Gamma = C_N^M = C_N^{\frac{E}{\epsilon_0} + \frac{N}{2}}$$

$$S(E) = k_B \ln \Gamma(E),$$

$$k_B = 1.3807 \times 10^{-16} \text{ erg/K} = 8.617343(15) \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

$$S(E) = k_B \ln C_N^{\frac{E}{\epsilon_0} + \frac{N}{2}}$$

$$\ln(n!) = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) + O(1/n)$$

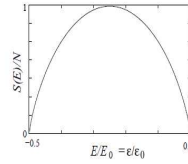


$$k_B \ln(2) = 0.69314718056 k_B$$

$$k_B^{-1} S(E) = \ln C_N^M$$

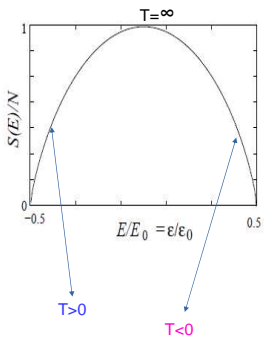
$$\approx N \ln N - M \ln M - (N - M) \ln(N - M)$$

$$= -M \ln\left(\frac{M}{N}\right) - (N - M) \ln\left(\frac{N - M}{N}\right)$$



$$E = M \frac{\epsilon_0}{2} - (N - M) \frac{\epsilon_0}{2}$$

$$k_B^{-1} S(E) = N \left[-\left(\frac{1}{2} + \frac{E}{E_0}\right) \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{E}{E_0}\right) - \left(\frac{1}{2} - \frac{E}{E_0}\right) \ln\left(\frac{1}{2} - \frac{E}{E_0}\right) \right]$$



$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

canonico

Microcanonico $\Rightarrow (N, V, E)$

$$S = k \log \Gamma(E)$$

Supongamos que lo "separamos pero en contacto" en dos subsistemas caracterizados por

$$\longrightarrow H_1(p_1, q_1), H_2(p_2, q_2)$$

$$\longrightarrow N_1, N_2$$

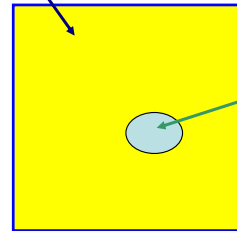
$$\longrightarrow V_1, V_2$$

con

$$N_1 \ll N_2$$

49

2 N_2 y V_2 fijos



1

$$\begin{aligned} E &\leq (E_1 + E_2) \leq E + 2\Delta \\ N_1 + N_2 &= N \\ V_1 + V_2 &= V \end{aligned}$$

Pero, que es esto?

50

Esto es el caso que estudiamos al analizar $S \Rightarrow \exists \bar{E}_1, \bar{E}_2$ que cuyos volúmenes asociados en Γ "dominan"

$$\text{Sea } \bar{E}_1 \ll \bar{E}_2$$

Lo que nos interesa es un dado estado de 1 (o sea en $dp_1 dq_1$ alrededor de p_1, q_1), y por lo tanto **no nos interesa el estado de 2***

la probabilidad de dicho estado es $\propto dp_1 dq_1 \Gamma_2(E - E_1) \Rightarrow$

$$\rho(p_1, q_1) \propto \Gamma_2(E - E_1)$$

pero el E_1 relevante es \bar{E}_1 y los otros posibles valores son irrelevantes

* Es decir, el estado exacto de 2, sino todos los compatibles con la condición macroscópica elegida

51

$E_1 \ll E_2$

$$\begin{aligned} k \log \Gamma_2(E - E_1) &= S_2(E - E_1) \approx S_2(E) - E_1 \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E} + \dots \\ &= S_2(E) - E_1/T \end{aligned}$$

Donde T es la temperatura del sistema 2 (el grande)

Entonces es inmediato que

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx \exp \left[\frac{S_2(E)}{k} \right] \exp \left[-\frac{E_1}{kT} \right]$$

por lo tanto

$$\rho(p, q) = e^{-\beta H(p, q)}$$

Solo de E!

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

El volumen ocupado es

52

$$Q_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)}$$

donde se integra?

Tomemos en cuenta que:

$$U = \frac{\int dpdq H \exp(-\beta H(p, q))}{\int dpdq \exp(-\beta H(p, q))}$$

Entonces podemos escribir:

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\int dpdq e^{-\beta H} \right]$$

Por otro lado:

$$dA = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

$$S = - \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_{N, V}; P = - \left[\frac{\partial A}{\partial V} \right]_{N, T}$$



54

$$dA = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$$

$$S = - \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_{N, V}; P = - \left[\frac{\partial A}{\partial V} \right]_{N, T}$$

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\int dpdq e^{-\beta H} \right]$$

entonces

$$U = A + TS = A - T \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_{N, V} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_{N, V} =$$

$$U = \left[\frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)} \right]_{N, V} = \left[\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta A) \right]_{N, V}$$

con $\beta = 1/kT$

Como vimos

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\int dpdq e^{-\beta H} \right]$$

$$\ln \left[\int dpdq e^{-\beta H} \right] = -A/kT = -\beta A$$

55

$$\beta = 1/kT$$

Entonces :

$$\ln \left[\int dpdq e^{-\beta H} \right] = -A/kT \Rightarrow \left[\int dpdq e^{-\beta H} \right] = e^{-A/kT}$$

Obtenemos

$$Q_N(V, T) = \left[\frac{1}{N! h^{3N}} \int dpdq e^{-\beta H} \right] = e^{-A/kT}$$

56

$$Q_N(V, T) = \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)}$$

Termodinamica

$$Q_N(V, T) = e^{-\beta A}$$

o sea $A = -kT \log Q_N(V, T)$

A es la energia libre de Helmholtz **Que debe cumplir:**

i) es extensiva

ii) $A = U - TS \Rightarrow dA = TdS - PdV - SdT$

Exploremos.....

i) se demuestra a partir de la definicion de Q , si separamos en dos partes a, b ; $H = H_a + H_b + H_{ab}$ con H_{ab} despreciable frente a H_i

57

$\Rightarrow Q_{a+b} = Q_a Q_b$ y luego por el log ...

$$\text{ii) } dA = -PdV - SdT \Rightarrow \langle H \rangle = A + TS = A - T \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_V \quad (\mathbf{A=E-TS})$$

con $\left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_V = -S$

Por definicion de $Q \Rightarrow Q_N e^{\beta A} = 1 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} [Q_N e^{\beta A}] = 0$

Entonces

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dpdq e^{-\beta [H(p, q) - A(V, T)]} = 0$$

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int dpdq e^{-\beta [H(p, q) - A(V, T)]} \left[-[H(p, q) - A(V, T)] + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta} \right]_V = 0$$

De donde $\leftarrow 58 \rightarrow$

$$A(V, T) - \langle H \rangle + \frac{1}{kT} \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right] \frac{\partial T}{\partial \beta} = 0$$

$$\frac{\partial(1/\beta)}{\partial \beta} = -kT^2 \Rightarrow A(V, T) - \langle H \rangle - T \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right] = 0$$

$$A(V, T) = U + T \left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]$$

59