Guía 3, clase 1

Wednesday, 14 April 2021 16:49

FE: prescripción para deducir la rel. fund. a partir de props. microscópicas

De la clase del lunes

Experimento con espacio muestral M. Dadas n funciones $A_1, \ldots, A_n : M \to \mathbb{R}$, la distribución de probabilidad que maximiza la entropía estadística sujeta a los vínculos $\langle A_k \rangle = a_k$ es

$$p_m = \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_{k=1}^{n} \lambda_k A_{km} \right),$$

donde la función de partición Z se obtiene imponiendo normalización,

$$Z = \sum_{m \in M} \exp\left(-\sum_{k=1}^{n} \lambda_k A_{km} \right),$$

y los multiplicadores de Lagrange $\lambda_1, \ldots \lambda_n$ se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones

$$a_k = -\frac{\partial}{\partial \lambda_k} \log Z.$$

La entropía estadística de esta distribución es la transformada de Legendre de $\log Z$,

$$S_{\text{est}} = \log Z + \sum_{k=1}^{n} \lambda_k a_k,$$

y en consonancia con eso cumple

$$\frac{\partial S_{\text{est}}}{\partial a_k} = \lambda_k.$$

Sistema simple en equilibrio (E, V, N) ← Macroestado

Distribución de prob que da la

- Prob. de cada microestado es la q maximiza S_{est} sujeta a los vínculos impuestos por macroestado

$$S_{esl}(p) = -\sum_m p_m \log p_m$$

- $S = k\, S_{est}$

↑ entropía termo

↑ cte de Boltzmann

↑ entropía estadística de la distribución q maximiza la entropía estadística

Aplicando esta receta al gas ideal,

$$pV = NkT$$

Exp.,

$$pV = \frac{N}{N_A} RT$$

$$\longrightarrow k = \frac{R}{N_A} \simeq 1.381 \times 10^{-23}\ J/K$$

Ensamble microcanónico

Sistema aislado $\longrightarrow$ M = estados con E, V, N

$\nexists$ vínculos $\longrightarrow$ $p_m = \dfrac{1}{\Omega}$ $\longrightarrow$ $S_{est} = \log \Omega$

Ω ↑ # microestados accesibles

$\longrightarrow$ $\boxed{S = k \log \Omega}$

Ensamble canónico

Sistema en contacto con reservorio térmico $\longrightarrow$ M = microestados con V, N

Vínculo: $\langle \varepsilon \rangle = E$ $\longrightarrow$ $p_m = \dfrac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_m}$

$$Z = \sum_m e^{-\beta \varepsilon_m}$$ f. de partición canónica

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

$$S = k S_{est} = k \log Z + k\beta E$$

Paréntesis: termo

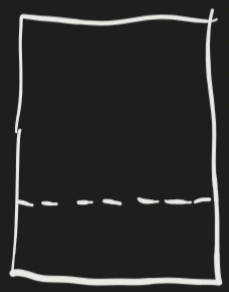
$$dE = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$$

$$\rightarrow \quad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial S_{est}}{\partial E} = k\beta \quad \Rightarrow \quad \boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$

$$\Rightarrow F = E - TS = \cancel{E} - T\left(k \log Z + \frac{1}{T}\cancel{E}\right)$$

$$= \boxed{-kT \log Z = F}$$



Ensamble granca nónico

Sistema en contacto con reservorio térmico y de partículas $\longrightarrow$ M = microestados con V

Vínculos: $\langle \varepsilon \rangle = E$, $\langle N \rangle = N$

$$\Rightarrow P_m = \frac{1}{Z} e^{-\beta \varepsilon_m - \gamma N_m}$$

$$Z = \sum_m e^{-\beta \varepsilon_m - \gamma N_m}$$

f. de partición granca nónica

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \qquad N = -\frac{\partial}{\partial \gamma} \log Z$$

$$S = k S_{est} = k \log Z + k\beta E + k\gamma N$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k \frac{\partial S_{est}}{\partial E} = k\beta \longrightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} = k \frac{\partial S_{est}}{\partial N} = k\gamma \longrightarrow \boxed{\gamma = -\frac{\mu}{kT}}$$

Pot. gran canónico

$$\square = E - TS - \mu N = E - T\left(k \log Z + \frac{E}{T} - \frac{\mu}{T} N\right) - \mu N$$

$$= \boxed{-kT \log Z = \square}$$

Ensamble isobárico

Sistema en contacto con reservorio térmico y de presión

$\longrightarrow$ Ω = estados con N

$\rightsquigarrow$ Igual q gran canónico con $V \sim N$

uds

$-p \sim \mu$

Límite termodinámico: $N \to \infty$, variables intensivas fijas

$\downarrow$

Las extensivas van como N

FACTORIZACIÓN

N partículas distinguibles, no interactuantes e independientes

$$Z = \sum_{m} e^{-\beta E_m} = \sum_{m_1, \dots, m_N} e^{-\beta E_{(m_1, \dots, m_N)}} = \sum_{m_1, \dots, m_N} e^{-\beta (\epsilon_{m_1} + \dots + \epsilon_{m_N})}$$

$m = (m_1, m_2, \dots, m_N)$

energía del sist. entero en el estado $(m_1, \dots, m_N)$

$$= \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_N} e^{-\beta \epsilon_{m_1}} \cdot \dots \cdot e^{-\beta \epsilon_{m_N}} = \sum_{m_1} e^{-\beta \epsilon_{m_1}} \sum_{m_2} e^{-\beta \epsilon_{m_2}} \cdots \sum_{m_N \in M_N(m_1, \dots, m_{N-1})} e^{-\beta \epsilon_{m_N}}$$

$$= \left(\sum_{m_1} e^{-\beta \epsilon_{m_1}} \right) \left(\sum_{m_2} e^{-\beta \epsilon_{m_2}} \right) \cdots \left(\sum_{m_N} e^{-\beta \epsilon_{m_N}} \right)$$

$=$ independientes

$\left(\sum_{m_1} e^{-\beta \epsilon_{m_1}} \right) = Z_1$ $\quad \left(\sum_{m_2} e^{-\beta \epsilon_{m_2}} \right) = Z_2$ $\quad \left(\sum_{m_N} e^{-\beta \epsilon_{m_N}} \right) = Z_N$

$$= \boxed{Z_1 \cdot \ldots \cdot Z_N = Z}$$

Si además las parts. son idénticas $\longrightarrow$ $Z = Z_1^N$

4. Sea un sistema de partículas distinguibles y no interactuantes cada una de las cuales puede tener **dos** valores de energía, $-\epsilon$ y $+\epsilon$.

   (a) Suponiendo que dicho sistema está aislado y consiste de N_0 partículas con una energía total E_0, calcule su entropía suponiendo $N_0 \pm E_0/\epsilon \gg 1$.

   (b) Suponga ahora que el sistema de N_0 partículas es cerrado y su energía *media* vale E_0.

      i. Calcule su temperatura y el rango de E_0 en la que es positiva.

      ii. Calcule la entropía y compare con la calculada en (a).

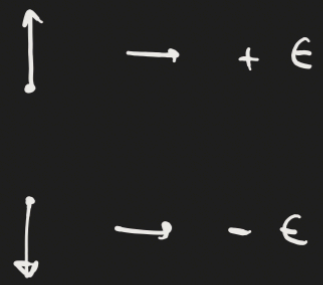
   (c) Finalmente suponga que el sistema es abierto con un número medio de partículas N_0 y una energía media E_0.

      i. Calcule U como función de la temperatura y del número medio de partículas. Compare con los resultados anteriores.

      ii. Generalice el resultado anterior demostrando que para un sistema formado por elementos independientes y distinguibles, existe la siguiente relación entre los ensambles canónico y gran canónico:

$$\frac{\langle U \rangle_{\mathrm{GC}}}{\langle N \rangle_{\mathrm{GC}}} = \langle U_1 \rangle_{\mathrm{C}} ,$$

      donde U_1 es la energía por elemento.

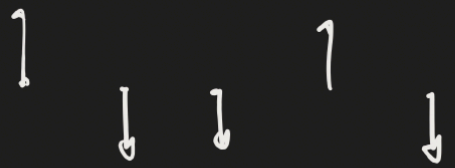


(a) Microcanónico

$$N = N_\uparrow + N_\downarrow$$

$$E = \epsilon\left(N_\uparrow - N_\downarrow\right)$$

$$\longrightarrow \quad \boxed{N_\uparrow = \frac{N + E/\epsilon}{2} \qquad N_\downarrow = \frac{N - E/\epsilon}{2}}$$



$$\Omega = \binom{N}{N_\downarrow} = \frac{N!}{N_\uparrow!\, N_\downarrow!}$$

$$S = k \log \Omega = k \left[\log N! - \log N_\uparrow! - \log N_\downarrow! \right]$$

$$\overset{=}{\uparrow} k \left[N \log N - \cancel{N} - N_\uparrow \log N_\uparrow + \cancel{N_\uparrow} - N_\downarrow \log N_\downarrow + \cancel{N_\downarrow} \right]$$

Stirling:

$$\log n! \overset{\simeq}{\uparrow} n \log n - n$$

$n \gg 1$

$$= \boxed{k \left[N \log N - N_\uparrow \log N_\uparrow - N_\downarrow \log N_\downarrow \right] = S}$$

+ $N_\uparrow = \frac{N + E/\epsilon}{2}$ es la ref.

$N_\downarrow = \frac{N - E/\epsilon}{2}$ fund.

(b) Canónico: $Z = Z_1^N$

$$Z_1 = \sum_m e^{-\beta \epsilon_m} \overset{\uparrow}{=} e^{-\beta\epsilon} + e^{+\beta\epsilon} = 2\cosh(\beta\epsilon) = Z_1$$

$m = \uparrow, \downarrow$

$$\Rightarrow \boxed{Z = \left[2\cosh(\beta\epsilon) \right]^N}$$

Otra forma:

$$Z = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_E \Omega(E)\, e^{-\beta E}$$

$$= \sum_{N_\uparrow = 0}^{N} \underbrace{\Omega(N_\uparrow)}_{\binom{N}{N_\uparrow}} e^{-\beta\epsilon(N_\uparrow - N_\downarrow)}$$

$$= \underbrace{\sum_{N_\uparrow = 0}^{N} \binom{N}{N_\uparrow} \left(e^{-\beta\epsilon}\right)^{N_\uparrow} \left(e^{\beta\epsilon}\right)^{N - N_\uparrow}}_{\text{fórmula binomio}}$$

$$(a+b)^n = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} a^k b^{n-k}$$

$$= \left(e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon} \right)^N$$

1

(c) $$\mathcal{Z}_{GC} = \sum_m e^{-\beta(E_m - \mu N_m)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m|N} e^{-\beta(E_m - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{e^{\beta\mu N}}_{= z \text{ fugacidad}} \underbrace{\sum_{m|N} e^{-\beta E_m}}_{= \mathcal{Z}_c(N)}$$

$$\Rightarrow \mathcal{Z}_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \mathcal{Z}_c(N)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} (z\mathcal{Z}_1)^N = \boxed{\frac{1}{1 - z\mathcal{Z}_1} = \mathcal{Z}_{GG}}$$

$\uparrow$

1

$$Z_c(N) = Z_1^N$$

$$Z_1 = 2\cosh(\beta\epsilon)$$