Ensambles

Lectura: M. Kardar Cap. 4; R. K. Pathria & D. Beale Caps. 3.

» Extensiones del canónico

En un caso más general donde la U cambia por el flujo de calor y el trabajo.

$$dU = TdS - dW = TdS + \boldsymbol{J}\cdot d\boldsymbol{x} \qquad \Rightarrow \qquad dS = \frac{dU}{T} - \frac{\boldsymbol{J}}{T}\cdot d\boldsymbol{x}$$

podemos pensar en reservorios de esas cantidades intensivas.

$$S_{\mathcal{R}}(E_t - E_{\mathcal{S}}, x_t - x_{\mathcal{S}}) \simeq S_{\mathcal{R}}(E_t) - E_{\mathcal{S}}\frac{\partial S_R}{\partial E_{\mathcal{R}}}\bigg|_x - x_{\mathcal{S}}\frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial x}\bigg|_{E_{\mathcal{R}}} = S_{\mathcal{R}}(E_t) - \frac{E_{\mathcal{S}}}{T} + x_{\mathcal{S}}\frac{J}{T}$$

$$P(\mu_{\mathcal{S}}, x) = \frac{1}{\tilde{Z}}e^{-\beta E_s}e^{\beta \boldsymbol{J}\cdot\boldsymbol{x}}$$

Ejemplo: Ensamble Isobárico-Isotérmico: $J = -p$ y $x = V$

$$Z_{II} = \sum_{s,V} e^{-\beta E_s}\, e^{-\beta pV} \qquad U = -\frac{\partial \ln Z_{II}}{\partial \beta}\bigg|_{\beta p} \qquad \langle V\rangle = \frac{\partial \ln Z_{II}}{\partial \beta p}\bigg|_{\beta}$$

$$G(T, p, N) = -k_B T \ln Z_{II}$$

» Entropia Estadística & Información

Como medimos la cantidad de información que nos falta al solo conocer una ley de probabilidad $\{p_i\}$. Esa falta de información es una función

$S(p_1, ...p_M) = -k\sum_{m=1}^{M} p_m \ln(p_m)$ que si es equiprobable vale $k \ln M$

- Es máxima cuando es equiprobable.
- Es mínima cuando un estado tiene certeza, $S(1, 0, 0, ..) = 0$.
- Crecimiento monótono: si es equiprobable M, la entropía aumenta con M, cuanto más aumenta más información me falta.
- Imposibilidad, si $p_m = 0$ simplemente no suma.
- Cumple aditividad y concavidad.

R. Balian Cap 3. Notas históricas en 3.4

» Entropía máxima

De todas las distribuciones $\{p_i\}$ compatibles con los datos, el sistema macroscópico está representado por aquella que tiene la mayor entropía estadística $S(\{p_i\}) = -k \sum p_i \ln p_i$. [E. T. Jaynes 1957]

Multiplicadores de Lagrange

Sea $f(\boldsymbol{x})$ una función definida en un conjunto abierto n-dimensional $\{x \in R^n\}$. Se definen s restricciones $g_k(\boldsymbol{x}) = 0, k = 1, ..., s,$.

$$h(\boldsymbol{x}, \{\lambda_k\}) = f(\boldsymbol{x}) - \lambda_k g_k(\boldsymbol{x})$$

tiene un extremo donde $f(\boldsymbol{x})$ y cumple las restricciones.

» Ejemplo microcanónico

Supongamos que describimos un sistema cerrado con N, E constantes. Los microestados $i = 1 \dots M$ tienen probabilidad p_i en el ensamble, la entropía estadística

$$S(\{p_i\}) = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

Imponiendo la normalización de p_i con un multiplicador λ_1 tengo que extremar $\tilde{S} = S - \lambda_1 (\sum_i p_i - 1)$

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial p_j} = -k(\ln p_j + \frac{p_j}{p_j}) - \lambda_1 \qquad \rightarrow p_j = e^{-(\lambda_1/k+1)}$$ (no depende de j, Es Equiprobable)

Como p_i es constante, y está normalizada, $p_i = 1/M$. Además

$$\frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial p_j^2} = -\frac{1}{p_j} = -M < 0,$$

o sea, es un máximo.

» y el canónico?

Sea $S(\{p_{\mathcal{S}}\}) = -k \sum\limits_{\mu_{\mathcal{S}}} p_\mu \ln p_\mu$, extremizo con los vínculos $\sum p_\mu = 1$ y $\sum p_\mu E_{\mu_{\mathcal{S}}} = \langle E \rangle$

$$\frac{\partial}{\partial p_{\mu'}} \left[S - \lambda_1 \left(\sum p_\mu - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum p_\mu E_\mu - \langle E \rangle \right) \right] = 0$$

$$-k \ln p_{\mu'} - k - \lambda_1 - \lambda_2 E_{\mu'} = 0$$

$$p_{\mu'} \propto e^{-\lambda_2 E_{\mu'}/k}$$