

Ensembles

Lectura: M. Kardar Cap. 4; R. K. Pathria & D. Beale Caps. 1-2.

» Mecánica Estadística: Postulado de equiprobabilidad

En Liouville vimos que una manera de construir un equilibrio es

$$\rho_{\text{eq}} = f(H(\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i)).$$

Esto me define el **Ensamble**

microcanónico para un sistema aislado,

i.e., con E y todos los parámetros extensivos fijos. Dado el número de μ -estados en función E , $\Omega(E)$.

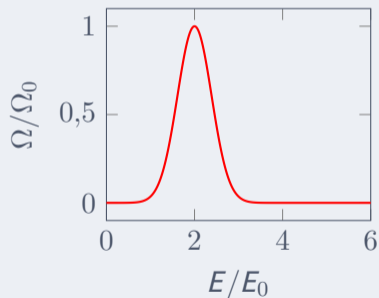
$$P_E(\mu) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{si } E = E_{\text{sistema}} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Conocido $\Omega(E)$ **definimos** $S(E) = k_B \ln \Omega(E)$ que es nuestra ecuación fundamental para definir la termodinámica.

» Conexión con la termodinámica

Dos sistemas en contacto térmico con $H = H_1 + H_2$, entonces $\mu = \mu_1 \otimes \mu_2$

$$\Omega(E) = \sum_{E_1} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \quad \text{¿Es aditiva } S?$$



Sea \bar{E}_1 y \bar{E}_2 donde alcanza el máximo los sumandos $\Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2)$ con $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$.

$$\Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2) \leq \Omega(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Omega_1(\bar{E}_1)\Omega_2(\bar{E}_2)$$

$$k_B \ln \Omega_1 \Omega_2 \leq S \leq k_B \ln \Omega_1 \Omega_2 + k_B \ln \frac{E}{\Delta}$$

Si $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ con $\ln \Omega_i \propto N_i$ & $E \propto N_1 + N_2$, entonces $S = S_1 + S_2 + O(\ln N)$

Aditiva!

¿Pero donde estaba el máximo de $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)$?

$$0 = \frac{\partial}{\partial E_1} [\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)] = \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \Omega_2 + \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} (-1) = 0$$
$$\Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} = \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial E_2}$$

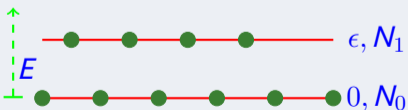
$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

» Ejemplo: sistema de dos niveles

Supongamos N átomos, cada uno de los cuales pueden estar en 2 estados, con energía 0 y ϵ (y no hay interacción). Los microestados μ_s los podemos describir dando cuales de los átomos están en el fundamental (en total N_0), y cuales en el excitado, en total $N_1 = N - N_0$

$$E = E[N_0, N_1] = 0 \cdot N_0 + \epsilon N_1 = \epsilon N_1$$

$$N = N_0 + N_1$$



$$P(\{n_i\}) = \frac{1}{\Omega(E, N)} \delta_{N\epsilon, E}$$

$$\Omega(E, N) = \binom{N}{N_1}$$

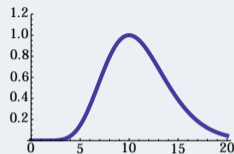
$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(E, N) = k_B \ln \left[\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \right]$$

$$= k_B \ln \left[\frac{N!}{(E/\epsilon)!(N - E/\epsilon)!} \right]$$

$$= k_B \{ \ln[N!] - \ln[(E/\epsilon)!] - \ln[(N - E/\epsilon)!] \}$$

» La aproximación de Stirling

$$N! = \Gamma(N + 1) = \int_0^{\infty} dx x^N e^{-x} = \int_0^{\infty} e^{N \overbrace{\left[\ln x - \frac{x}{N} \right]}^{\phi(x)}} dx$$
$$\phi(x) \simeq \phi(x_{\text{máx}}) + \frac{\phi''(x_{\text{máx}})}{2} (x - x_{\text{máx}})^2$$



$$N! \simeq \int_0^{\infty} e^{N \left[\ln N - 1 - \frac{1}{2N^2} (x-N)^2 \right]} dx = \int_{0 \rightarrow -\infty}^{\infty} dx e^{N \ln N - N} e^{-\frac{(x-N)^2}{2N}}$$
$$= e^{N \log N - N} \sqrt{2\pi N}$$

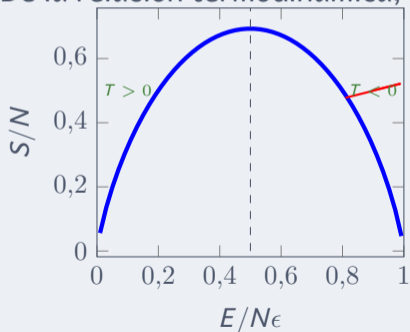
$$\ln N! \simeq N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right)$$

» Dos niveles (cont.)

Entonces, si $N, N_0, N_1 \gg 1$

$$S(E, N) \simeq -Nk_B \left\{ \frac{N_1}{N} \ln \frac{N_1}{N} + \frac{N - N_1}{N} \ln \left[\frac{N - N_1}{N} \right] \right\} = -Nk_B \left\{ \frac{E}{N\epsilon} \ln \frac{E}{N\epsilon} + \left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\epsilon}\right) \right\}$$

De la relación termodinámica,

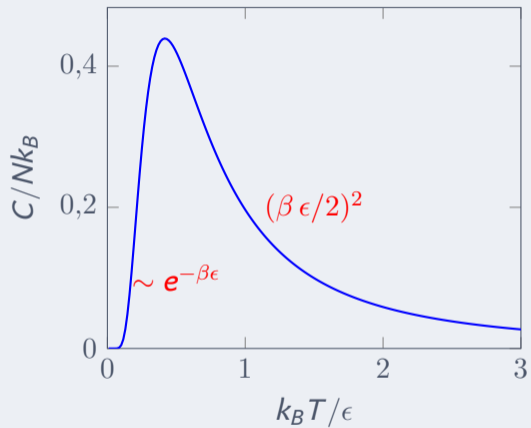
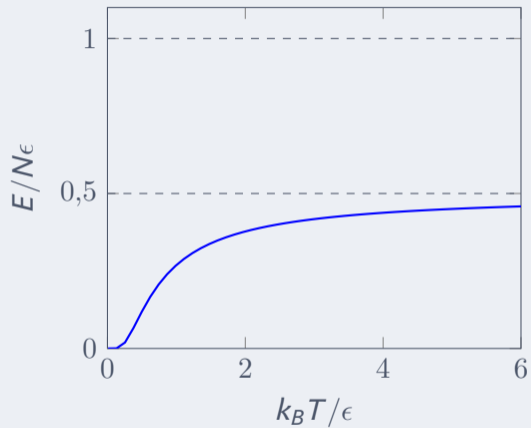


$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_N = -\frac{k_B}{\epsilon} \ln \left(\frac{E}{N\epsilon - E} \right) \Rightarrow E(T) = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta\epsilon}}$$

El calor específico entonces,

$$C = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_N = Nk_B \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 e^{\beta\epsilon} \frac{1}{(1 + e^{\beta\epsilon})^2}$$

» Dos niveles (cont.)



Probabilidad

¿Cuál es la probabilidad que una dada partícula esté en el estado excitado? Contando directamente de los μ_s para una E, N cuantos quedan al fijar una dada partícula en el excitado

$$P(1) = \frac{\Omega(E - \epsilon, N - 1)}{\Omega(E, N)} = \frac{E}{N\epsilon}$$

Mientras que la probabilidad que no haya ninguna es $1 - P(1)$

» Gas Ideal (clásico)

El ensamble microcanónico en mecánica clásica está descrito por los μ -estados $\{\mathbf{p}_i, \mathbf{q}_i\}$ de las N partículas con $E \leq H(\mu) \leq E + \Delta$. Así,

$$\Omega(E, \dots) = \frac{1}{\omega_0} \int_{E \leq H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \leq E + \Delta} d^{3N}p d^{3N}q$$

Un gas de N partículas en 3D, descrito por $\{\mathbf{p}, \mathbf{q}\}$ en una caja de volumen V y

sin interacciones, i.e, $H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U_{\text{caja}}(\mathbf{q}_i) \right]$. ¿Cuánto vale $\Omega(E, V, N)$?

Definamos auxiliariamente, $\Sigma(E)$ como los estados hasta energía E .

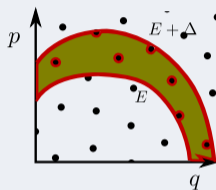
» Gas Ideal (clásico) (cont.)

$$\begin{aligned}\Sigma(E) &= \frac{1}{\omega_0} \int_{H(\{p\},\{q\}) \leq E} d^3 q_1 \cdots d^3 q_N d^3 p_1 \cdots d^3 p_N \\ &= \frac{V^N}{\omega_0} \int_{\sum_i \frac{|p_i|^2}{2m} \leq E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N\end{aligned}$$

$\frac{V^N}{\omega_0}$ × volumen de una (hiper-)esfera de radio $(2mE)^{1/2}$ en $3N$ dimensiones

Conocida la función $\Sigma(E)$ calcularemos el número de estados

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



» Volumen hiperesfera

En n dimensiones el volumen de una hiperesfera es

$$V_n(R) = \int_{(\sum_i x_i^2) < R^2} dx_1 \cdots dx_n = \int d\Omega_n r^{n-1} dr = C_n R^n$$

donde Ω_n es el ángulo sólido en n dimensiones, y necesitamos conocer C_n . Usamos el truco de calcular otra integral, que conoceremos, en las mismas coordenadas y despejar C_n

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots dx_n e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2)} = \overbrace{\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \right)^n}^{\pi^{n/2}} = \int_0^{\infty} d\Omega_n r^{n-1} e^{-r^2} dr$$
$$\pi^{n/2} = n C_n \int_0^{\infty} dr r^{n-1} e^{-r^2} = \frac{n}{2} C_n \int_0^{\infty} w^{\frac{n}{2}-1} e^{-w} dw = \frac{n}{2} C_n \Gamma(n/2)$$
$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)}$$

Función $\Gamma(z)$

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (n \in \mathbb{N}_0)$$

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$$

$$\Gamma(1) = 1$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$$

» Gas ideal

Así,

$$\Sigma(E) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \frac{1}{\omega_0} \left[V(2mE)^{3/2} \right]^N$$

Si considero $\Delta \ll E$ pensando que E es extensiva puedo desarrollar y el número de estados es

$$\Omega(E, V, N) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \simeq \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta \quad \text{y} \quad S = k_B \ln \Omega$$

» Gas ideal (cont.)

La derivada es

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Sigma}{\partial E} &= \frac{1}{\omega_0} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} N \left[V(2mE)^{3/2} \right]^{N-1} \frac{3}{2} V(2mE)^{1/2} 2m = \frac{1}{\omega_0} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \frac{3N}{2} \left[V(2mE)^{3/2} \right]^N \frac{1}{E} \\ &= \frac{\pi^{3N/2}}{\omega_0 \Gamma(3N/2)} \left[V(2mE)^{3/2} \right]^N \frac{1}{E} = \Sigma(E) \frac{1}{E}\end{aligned}$$

$$\text{Así, } S = k_B \ln \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta \right) = k_B \ln \Sigma(E) - k_B \ln (E/\Delta) = k_B \ln \Sigma(E) + O(\ln N)$$

Esto muestra que puedo calcular la entropía de un gas termodinámico como $S = k_B \ln \Sigma(E)$ en lugar de $S = k_B \ln \Omega(E)$.

» Gas ideal (cont.)

Tomando $\omega_0 = h^{3N}$ y uso además Stirling para $\Gamma(3N/2)$ en el limite termodinámico

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

Con esto puedo encontrar las ecuaciones de estado para la temperatura y la presión, recordando que a N fijo, $TdS = dU + pdV$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E}$$

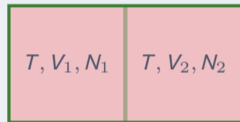
$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{N,E} = \frac{P}{T} = \frac{Nk_B}{V}$$

O sea las ecuaciones del gas ideal monoatómico.

» Entropía de mezcla y paradoja de Gibbs

Como vemos de la expresión de $S(E, V, N)$, la misma no es extensiva, ie. $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) \neq \lambda S(E, V, N)$. Esto se ve de manera catastrófica en la paradoja de Gibbs.

Si tomo dos gases ideales de partículas idénticas en equilibrio c/u con la misma densidad $n = N/V$ y temperatura T pero en volúmenes distintos, separados por un tabique. Se compara con la situación de quitar el tabique.



Como ambos lados tienen n y T iguales el poner o sacar la separación no debería cambiar el estado de equilibrio termodinámico. Pero si calculo la entropía en los dos casos usando la expresión de arriba vemos que hay una diferencia (llamada entropía de mezcla)

» Entropía de mezcla y paradoja de Gibbs (cont.)

$$S_i = S_1 + S_2 = N_1 k_B (\ln V_1 + \sigma_1) + N_2 k_B (\ln V_2 + \sigma_2), \quad \sigma_i = \ln \left(\frac{4\pi e m E_i}{3h^2 N_i} \right)^{3/2}$$

$$S_f = N_1 k_B \ln(V_1 + V_2) + N_2 k_B \ln(V_1 + V_2) + k_B (N_1 \sigma_1 + N_2 \sigma_2)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_f - S_i = -Nk_B \left[\frac{N_1}{N_1 + N_2} \ln \frac{V_1}{V_1 + V_2} + \frac{N_2}{N_1 + N_2} \ln \frac{V_2}{V_1 + V_2} \right] > 0$$

La manera de resolver esta paradoja es darse cuenta de que para gases de partículas idénticas, sobrecontamos los estados posibles. No está permitido cuánticamente contar como dos estados aquellos que surgen del intercambio de 2 partículas. Cuando estudiemos gases cuánticos veremos exactamente como resolverlo, pero en el límite clásico alcanza con dividir por las

» Entropía de mezcla y paradoja de Gibbs (cont.)

permutaciones de las N partículas, ie introducir $1/N!$ en la integral, denominado factor de buen conteo de Boltzmann.

Con esto el gas ideal en el limite termodinámico tiene una entropía

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

manifiestamente extensiva.

Así, para un gas (clásico) de partículas idénticas en general deberemos hacer

$$\Sigma(E) = \int_{H(\{p\}, \{q\}) \leq E} d\Gamma_N \quad \text{con} \quad d\Gamma_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 q_i$$