

# Ensembles

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 de una fuerza generalizada  $J$  y un desplazamiento  $x$ .

$$dU = TdS - dW = TdS + J \cdot dx \quad \Rightarrow \quad dS = \frac{dU}{T} - \frac{J}{T} \cdot dx$$

podemos pensar en reservorios  $T$  y  $J$ .

$$S_{\mathcal{R}}(E_t - E_S, x_t - x_S) \simeq S_{\mathcal{R}}(E_t) - E_S \left. \frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial E_{\mathcal{R}}} \right|_x - x_S \left. \frac{\partial S_{\mathcal{R}}}{\partial x} \right|_{E_{\mathcal{R}}} = S_{\mathcal{R}}(E_t) - \frac{E_S}{T} + x_S \frac{J}{T}$$

$$P(\mu_S, x) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_S} e^{\beta J \cdot x}$$

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

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

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

## » 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  $S(\{p_i\}) = -k_B \sum p_i \ln p_i$ . [E. T. Jaynes 1957]

La expresión cumple con lo que uno espera de una entropía,

- Crecimiento monótono: si es equiprobable  $M$ , la entropía aumenta con  $M$ , cuanto más aumenta más información me falta.
- Cumple aditividad y concavidad.

### Multiplicadores de Lagrange

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

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

tiene un extremo donde  $f(\mathbf{x})$  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

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

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

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

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?

En el canónico  $N$  está fijo, pero la única información que sabemos de la energía es su valor medio  $\langle E \rangle = U$ , y los microestados  $i$  que considero pueden tener distintas energías. Así, sea  $S(\{p_i\}) = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ , extremizo con los vínculos

$$\sum_i p_i = 1 \text{ y } \sum_i p_i E_i = U$$

$$\frac{\partial}{\partial p_j} \left[ S - \lambda_1 \left( \sum_i p_i - 1 \right) - \lambda_2 \left( \sum_i p_i E_i - U \right) \right] = 0$$

$$-k_B \ln p_j - k_B - \lambda_1 - \lambda_2 E_j = 0$$

$$p_j \propto e^{-\lambda_2 E_j / k_B}$$

## » Variacionalmente para las energías libres

También podemos deducir las probabilidades de un ensamble a partir de un principio variacional sobre las energías libres correspondientes

### Sistema en equilibrio a $T$ – Ensamble canónico

La energía libre de Helmholtz  $F = U - TS$  se puede expresar en términos de las probabilidades  $p_i$  como

$$F = U - TS = \sum_i p_i E_i - T \left( -k_B \sum_i p_i \ln p_i \right) = \sum_i (p_i E_i + k_B T p_i \ln p_i)$$

Minimizo pidiendo que  $\sum_i p_i = 1$ , i.e, minimizo  $\tilde{F} = F - \lambda (\sum_i p_i - 1)$

$$\frac{\partial \tilde{F}}{\partial p_j} = 0 = E_j + k_B T \ln p_j + k_B T \frac{p_j}{p_j} - \lambda \Rightarrow p_j = e^{\beta \lambda - 1} e^{-\beta E_j}$$

### Sistema en equilibrio a $T$ y $\mu$ – Ensemble Gran Canónico

Ahora minimizamos el gran potencial  $\Omega(T, \mu, V)$  que expresamos en términos de  $\{p_i\}$  como

$$\Omega = U - TS - \mu N = \sum_i (p_i E_i + k_B T p_i \ln p_i - \mu p_i N_i) \Rightarrow p_i = e^{\beta\lambda - 1} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}$$

### Sistema en equilibrio a $T$ y $p$ – Ensemble Isobárico-Isotérmico

Minimizando la energía libre de Gibbs  $G(T, p, N)$  obtenemos

$$G = U - TS + pV = \sum_i (p_i E_i + k_B T p_i \ln p_i + p p_i V_i) \Rightarrow p_i = e^{\beta\lambda - 1} e^{-\beta(E_i + pV_i)}$$

## » Gases moleculares ideales- Grados de libertad internos

Supongamos un gas compuesto por moléculas, que no interactúan entre si, pero que tienen grados de libertad internos. Es decir, escribamos el  $H$  como

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + h_{int}(i)$$

donde  $h_{int}(i)$  representa el  $H$  de los grados de libertad internos de la molécula  $i$ . Como ejemplo concreto podemos tener en mente una molécula diatómica. El término  $p^2/2m$  representa la energía del centro de masa, y  $h_{int}$  la energía de la masa reducida. En general digamos que los grados de libertad internos tienen estados  $n$  con energías  $\epsilon_n$ . Así podemos construir la función de partición



## » Gases moleculares ideales- Grados de libertad internos (cont.)

canónica del gas como  $Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$  y reducir el problema a calcular la de 1 molécula,  $Z_1$

$$Z_1 = \sum_n \int d^3p d^3r e^{-\beta p^2/2m} e^{-\beta \epsilon_n} = \frac{V}{\lambda^3} \overbrace{\sum_n e^{-\beta \epsilon_n}}^{\xi(T)} = \frac{V}{\lambda^3} \xi(T)$$

con los cual, y usando Stirling,

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N\lambda^3} \right] + 1 \right\} - N\varphi(T), \quad \text{con } \varphi(T) = k_B T \ln \xi(T)$$

## » Gases moleculares ideales- Grados de libertad internos (cont.)

Lo primero que notamos, que al  $\xi(T)$  no depender de  $V$ , la presión del gas no depende de si el gas tiene grados de libertad internos,  $p = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{T,N} = Nk_B T/V$ .

Sin embargo, las capacidades caloríficas, al depender de derivadas con  $T$ , sí dependen.

$$C_v = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{v,N} \quad C_p = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{p,N} \quad \text{con } S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N} = Nk_B \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N\lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} + N\varphi'(T)$$

$$\text{Así } C_v = \frac{3}{2}Nk_B + NT\varphi''(T) \text{ y } C_p = \frac{5}{2}Nk_B + NT\varphi''(T)$$

## » Gases moleculares ideales- Grados de libertad internos (cont.)

### ¿Qué podemos decir de los grados internos?

En general  $\xi(T) = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n}$ , con lo cual podemos pensar dos regímenes límites distintos, según la temperatura sea mucho mayor o menor que una escala  $\Theta$  determinada por grado de libertad interno en cuestión.

- Alta  $T$  (bajo  $\beta$ ),  $T \gg \Theta$ , en este caso será posible reemplazar la suma por una integral. Por ejemplo, en el caso del oscilador armónico en 1D con frecuencia  $\omega$ , esto da  $\xi(T) = k_B T / \hbar \omega$ , o sea  $\varphi(T) = k_B T \ln(k_B T / \hbar \omega)$  y la contribución al calor específico es  $T \varphi''(T) = k_B$ , como esperábamos. Clásicamente, para la molécula diatómica, esta vibración corresponde a la oscilación de la distancia entre los átomos constituyentes de la molécula alrededor de su posición de equilibrio.

## » Gases moleculares ideales- Grados de libertad internos (cont.)

- Baja  $T$  (alta  $\beta$ ), en este caso alcanzará con considerar los primeros términos en  $\xi(T) \simeq e^{-\beta\epsilon_0} + g_1 e^{-\beta\epsilon_1}$  con  $g_1$  la degeneración del primer estado excitado de  $h_{int}$ , y suponiendo que el fundamental no está degenerado. Así, la contribución por molécula al  $C_v$  a baja  $T$  es  $k_B(\beta\Delta\epsilon)^2 e^{-\beta\Delta\epsilon}$  con  $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0$ . Es decir, está suprimida para temperaturas por debajo de  $\Delta\epsilon/k_B = \hbar\omega/k_B$  (para el caso del oscilador armónico).

Este mismo razonamiento puede reproducirse para otros grados de libertad (rotación de la molécula, por ejemplo), mientras que a baja temperatura el  $C$  está suprimido, a  $T$  alta habrá que hacer el cálculo explícito.