

Clase 7

Manuel Garcia.

February 29, 2024

1 Cumplimiento de la Segunda Ley de la Termodinámica

Para dos sistemas

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2) \\ d\Omega(E) &= d[\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)] = 0\end{aligned}$$

Sujeta a la condicion

$$\begin{aligned}dE &= dE_1 + dE_2 = 0 \\ dE_1 &= -dE_2\end{aligned}$$

Obtenemos

$$\frac{\partial \ln [\Omega_1(E_1)]}{\partial E_1} dE_1 = - \frac{\partial \ln [\Omega_2(E_2)]}{\partial E_2} dE_2$$

Teniendo en cuenta que $dE_1 = -dE_2$

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial \ln [\Omega_1(E_1)]}{\partial E_1} \right]_{E_1=U_1} &= \left[\frac{\partial \ln [\Omega_2(E_2)]}{\partial E_2} \right]_{E_2=U_2} \\ \left[\frac{\partial S_1(U_1)}{\partial U_1} \right]_{U_1} &= \left[\frac{\partial S_2(U_2)}{\partial U_2} \right]_{U_2}\end{aligned}$$

La ultima igualdad sugiere que se puede definir la temperatura de algún sistema de la siguiente manera

$$\frac{\partial S(U)}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

Por lo tanto

$$T_1 = T_2$$

2 Derivacion de la Termodinamica Estadística

Hasta el momento se ha definido estadisticamente dos variables termodinámicas, la entropia S_1 y la energia interna E_1 .

El cambio de la entropia en una transformacion infinitesimal casuaestática

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

Como $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$ y la presión P está definida por

$$P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E; \quad P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

Sustituyendo obtenemos

$$dS = \frac{1}{T}(dE + PdV) = dE = TdS - PdV$$

Que corresponde a la primera ley de la termodinamica.

La energia libre de Helmholtz

$$dA = dE - TdS \quad A = E - TS$$

Y la energia libre de Gibbs

$$dG = dA + PdV = dE - TdS + PdV \quad G = A + PV = E - TS + PV$$

El calor especifico

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

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(E + PV)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(H)}{\partial T}\right)$$

Donde $H = E + PV$.

3 Ensamble Micronanónico Clásico

Dado que la hipersuperficie $\omega(E)$ envuelve un volumen $\Lambda(E)$ en el espacio de fase del sistema y recordando que

$$d\Lambda = d\vec{q}d\vec{p} = dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N}$$

Entonces

$$\Lambda(E) = \int_{H(p_1, \dots, p_{3N}; q_1, \dots, q_{3N}) \leq E} dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N}$$

Un ensamble estadístico uniforme queda definido como la función densidad de probabilidad $\rho(\vec{p}, \vec{q})$. Este ensamble uniforme tiene la forma

$$\rho(\vec{p}, \vec{q}) = \gamma^{-1} \theta(E - H(\vec{p}, \vec{q}))$$

Siendo $\theta(z)$ una función paso y $\gamma(E)$ es una constante determinada por la condición de normalización.

$$\gamma(E) = \int_{\Lambda} \theta(E - H(\vec{p}, \vec{q})) d\vec{q}d\vec{p}$$

Para el gas ideal

$$\Lambda(E, V, N) = \gamma(E) = V^N \frac{(2\pi m E)^{3n/2}}{(3N/2)!}$$