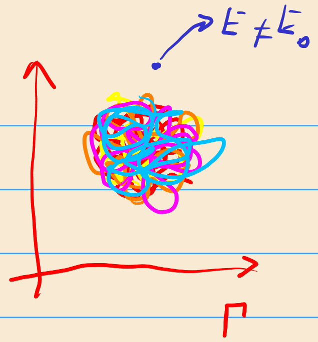
Mecánica Estadística (cont.). Teoría de Ensembles



Retomamos la clase anterior...

Teorema de Liuville

$$\boxed{\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H] = 0} \qquad (10)$$

con $[\rho, H] \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$ Corchete de Poisson

* La densidad local de puntos representativos; desde la mirada de un observador que se mueve "parado" en un punto representativo es constante en el tiempo

* → Reminiscente de un líquido incompresible

⇒ La condición que satisface simultáneamente

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \qquad \text{(Ensemble estacionario)}$$

y el Teorema de Liuville (10) es:

$$\boxed{[\rho, H] = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0} \qquad (11)$$

- Una posible forma de cumplir (11) es asumir que ρ, además de ser independiente de t, tambien lo sea de las coordenadas q_i, p_i:

$$\Rightarrow \boxed{\rho(q, p) \equiv \text{cte.}} \qquad (12)$$

* Elección para el ensemble Microcanónico!

- sobre la región relevante del espacio de fases y 0 en todo otro lugar

⊛ Físicamente: esta elección corresponde a un ensemble de sistemas que a todo tiempo están uniformemente distribuidos sobre todos los posibles microestados

* El promedio sobre el ensemble queda:

$$\langle f \rangle = \frac{\int \rho f \, d\omega}{\int \rho \, d\omega} = \frac{\rho}{\rho \omega} \int f \, d\omega \Rightarrow \langle f \rangle = \frac{1}{\omega} \int f \, d\omega$$

$\omega \equiv$ volumen total de la región relevante del Γ-space (es decir: región donde ρ no es $\emptyset$)

* Cada miembro del ensemble tiene igual probabilidad de estar en cualquiera de los muchísimos microestados posibles.

* Cualquier punto representativo del "enjambre" de sistemas tiene igual probabilidad de estar en la vecindad de cualquier otro integrante "del enjambre"

$\Downarrow$

Postulado de <u>equiprobabilidad a priori</u> de los microestados (o para los elementos de volumen en la región permitida del espacio de fases).

$$\boxed{\rho = cte \Rightarrow \text{Ensemble Microcanónico}}$$

* La dependencia de ρ con q, se puede poner como en función de la energía

$$\rho(q,p) = \rho\left(H(q,p)\right) = \rho(E) \quad \text{Energía.}$$

Características del Ensemble Microcanónico

* El Macroestado del sistema está definido por el volumen (V), el número de moléculas N, la energía interna E.

$S = S(N,V,E)$

Los puntos en el espacio de Fases están en algún lado de la "hipercáscara" que cumple

$$\left(E - \frac{1}{2}\Delta\right) \leq H(q,p) \leq E + \frac{1}{2}\Delta \qquad \Delta \to 0$$

Volumen que cubre la hiperesfera

sólo sobre el espacio que cumple

$$\omega = \int d\omega \equiv \int dq^{3N} dp^{3N}$$

Densidad

$$\rho = \begin{cases} cte, & \text{si } \left(E - \frac{1}{2}\Delta\right) \leq H(q,p) \leq E + \frac{1}{2}\Delta \\ 0, & \text{en otro lugar} \end{cases}$$

(Haciendo varias cuentas y consideraciones)

Ensemble Microcanónico

Definimos $\Omega \equiv \{ N^{ro}$ de micro estados posibles compatibles con $E = cte \}$

Conexión termodinámica $\boxed{S = k_B \ln \Omega}$!!!

* La tumba de Bolzmann!

Termodinámica: Representación Entropía

Ludwig Boltzmann

$$S = S(E,V,N)$$

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

$$\begin{cases} \beta = \dfrac{1}{k_B T} = \dfrac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E}\Big|_{N,V} \\ \dfrac{p}{k_B T} = \dfrac{\partial \ln(\Omega)}{\partial V}\Big|_{N,E} \\ \dfrac{\mu}{kT} = -\dfrac{\partial \ln(\Omega)}{\partial N}\Big|_{V,E} \end{cases}$$

Ecuaciones de estado

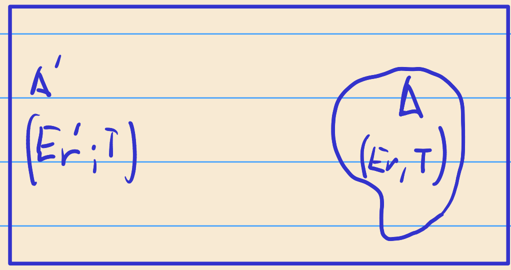
con Ω tenemos toda la termodinámica $\Omega = \Omega(E,V,N)$

Ensemble Canónico

Macroestado $\rightarrow (N, V, T)$

* Fluctúa la energía E. T es constante

* Buscamos la probabilidad de que a cualquier tiempo t el sistema esté con $E = E_r \longrightarrow \underset{\sim}{P_r}$



Pensamos: sistema "chico" (A) y su reservorio (A') (sistema mucho más grande)

- sistema A inmerso en un sistema muy grande
- Sistema y reservorio tienen la misma T ($\rightarrow$ equilibrio termodinámico).
- La energía de A es variable entre 0 y $E^{(0)}$

$E^{(0)}$ = energía del sistema compuesto $A^{(0)} \equiv A + A'$

- Si a un dado tiempo, A está en un estado con $E = E_r \Rightarrow$ el reservorio tiene E_r' tal que $E_r + E_r' = E^{(0)} = cte$ (* $A^{(0)}$ está aislado; * Microcanónico para $A^{(0)}$)

- Como $A' \ggg A \Rightarrow$ cualquier valor de E_r es una fracción muy pequeña de $E^{(0)}$ ($E_r \sim N$ y $N \lll N + N'$)

$$E_r = E^{(0)} - E_r' \Rightarrow \frac{E_r}{E^{(0)}} = \left(1 - \frac{E_r'}{E^{(0)}}\right) \ll 1 \qquad (2)$$

* Con el estado de A definido, A' igual puede estar en un grandísimo número de microestados $\longrightarrow$ los contamos como $\Omega'(E_r')$

* Cuanto mayor sea $\Omega'(E_r')$, mayor es la probabilidad de que el reservorio tenga energía E_r' y, por lo tanto, de que el sistema A tenga un valor de energía E_r ($\longrightarrow E_r = \underbrace{E^{(0)}}_{cte} - E_r'$)

* Como cada uno de esos estados es equiprobable $\Rightarrow$ La probabilidad debe cumplir $\underline{P_r \propto \Omega'(E_r')} = \Omega'(E^{(0)} - E_r)$ $\qquad (3)$

$(\text{ó } E_r = 0)$

Usando (2), podemos expandir (3) alrededor de $E'_r = E^{(0)}$

Es equivalente expandir $\log(\ )$ en lugar de Ω — Termo: E_c de estado

$$\boxed{\log(\Omega'(E'_r))} = \ln\{\Omega'(E^{(0)})\} + \underbrace{\frac{\partial \ln(\Omega')}{\partial E'}}_{\frac{1}{k_BT'} = \beta' = \beta}(E'_r - E^{(0)}) + \dots$$

$$\frac{1}{k_BT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

$$\simeq \boxed{cte - \beta' E_r}$$

$$* \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \beta = \frac{1}{k_BT}$$

* Equilibrio $\beta' = \beta = \frac{1}{k_BT}$. De (3) y (4):

$$P_r \propto \Omega'(E'_r) \Rightarrow \ln(P_r) \propto \ln(\Omega'(E'_r)) \propto cte - \beta E_r$$

$$\Rightarrow P_r \propto C e^{-\beta E_r} \Rightarrow \boxed{P_r \propto e^{-\beta E_r}} \quad (6)$$

Normalizando (6):

$$\boxed{P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}} \quad \text{con} \quad \boxed{Z_c = \sum_r e^{-\beta E_r}}, \quad \beta = \frac{1}{k_BT}$$

* $\sum_r$ → suma sobre todos los estados accesibles al sistema A (todos los microestados accesibles)

* $Z_c = Z_c(N, V, T)$ → <u>Función de partición canónica</u>

Conexión termo: $F = -k_BT \ln(Z_c)$ $\quad Z_c = Z_c(N,V,T)$

Rep. Energía Libre de Helmholtz $F = U - TS$