

INTRODUCCIÓN

• Todo nuestro problema es hallar Ω , el n° de complejiones, para un sistema:

• Ec. fundamental: $S = k_B \ln \Omega$

• Ec. de estado: $\frac{\partial S}{\partial X_i} = F_i(X_i)$

• Y Ω se puede hallar calculando el volumen en el espacio de los fases y dividido por el volumen de un microestado.

Ejemplo: para un sistema en una caja, $E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$

o sea: $b=c$, $E = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{1}{V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

Sumando todos los E :

$$\sum n_i^2 = \frac{8m}{h^2} V^{2/3} E = R^2$$

Así, el sistema (los microestados) está a un punto de una hipersuperficie de

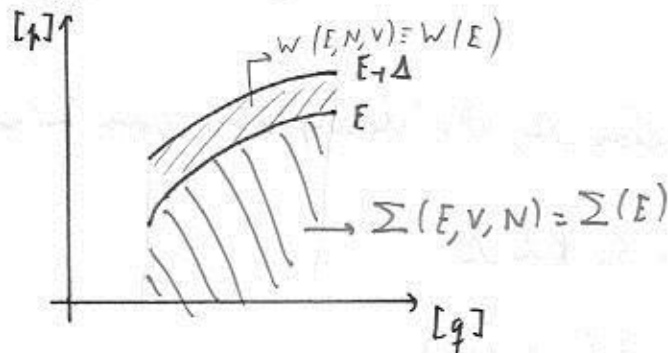
radio $\sqrt{\frac{8m}{h^2} V^{2/3} E}$

Ahora, para pequeños cambios en E , los cambios a las superficies son grandes. Así, la función del n° de microestados es irregular.

Así, trabajamos en el hipervolumen entre E y $E + \Delta \Leftrightarrow E - \frac{\Delta}{2}$ y $E + \frac{\Delta}{2}$, con $\Delta \ll E$

(aceptamos que los dos cálculos son equivalentes, ya que no importa que Δ sea; y que incluso se puede hallar el valor de TODA la hipersuperficie)

• Nos interesa el cálculo de un volumen:



$$\Omega(E) = \frac{\Sigma(E)}{\text{vol. unidades}}$$

$$S = k \ln \Omega, \text{ o bien, } S = k \ln \Omega'$$

$$\Omega'(E) = \frac{W(E)}{\text{vol. unidades}}$$

como la energía del sistema es etc., ambas fórmulas definen a una constante, y como lo que tiene solo finis son las diferencias de entropía, usamos ambas de forma indistinta

• Volumen atómico:

$$W(E) = \int_{E \leq H \leq E+\Delta} \dots \int d\hat{q} d\hat{p} = \int_{E \leq H \leq E+\Delta} d\hat{q} d\hat{p}$$

$$\Sigma(E) = \int_{H \leq E} \dots \int d\hat{q} d\hat{p} = \int_{H \leq E} d\hat{q} d\hat{p}$$

Zimatek

• Definición de densidad $w(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} \Rightarrow W(E) = w(E) \cdot \Delta$ (por Δ pequeño)

$$S = k \ln w(E)$$

• Resumen:

$$S = k \ln \Omega(E) \equiv k \ln w(E) \equiv k \ln \Sigma(E) \equiv k \ln W(E)$$

CONJUNTO MICROCANÓNICO



Como ya vimos:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + [H, \rho]$$

en estado de equilibrio, $[H, \rho] = 0$. Hay dos posibilidades $\left\{ \begin{array}{l} \rho = \text{cte.} \\ \rho = \rho(H) \end{array} \right.$

Así, definimos el conjunto microcanónico como aquel que cumple:

$$\rho(\hat{q}, \hat{p}) = \begin{cases} \text{cte.} & \forall E \leq H \leq E + \Delta \\ 0 & \text{caso contrario} \end{cases}$$

donde la cte. se fija por normalización de probabilidades, ^{divida cte. $\int \rho d\hat{q}d\hat{p}$ a lo ancho y alto} por lo que equivale a $\rho = \text{cte.}$, ^{hipótesis ergódica} podemos tomar por comodidad la cte. = 1. ^{siempre a medida media, muestras separadas a el largo de tiempo del experimento}

En el laboratorio, medimos el valor más probable! Su diferencia con el valor real (que es lo que calculamos) es una medida mejor de la desviación cuadrática media:

$$\frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A \rangle^2} \sim \frac{1}{N} \text{ o } \frac{1}{\sqrt{N}}$$

INCISO:

En la hiperficie que estoy considerando:

Un elemento de volumen vale $dS \cdot \Delta \Rightarrow dS \cdot \Delta = \frac{dS \cdot \Delta}{\text{grad } H} \Rightarrow$ Podemos definir una densidad

$\Delta = \text{grad } H \cdot \Delta$



superficial $\sigma = \frac{\Delta}{|\text{grad } H|}$

Utilizo notación útil e cuántica: una definición alternativa para ρ es $\rho = \text{cte.} \cdot \delta(H(\hat{q}, \hat{p}) - E)$

para la cte.: $c \int \delta(H - E) d\hat{q} d\hat{p} = c \int \delta(H - E) \frac{dS dE}{\text{grad } H} = c \omega(E) = 1 \Rightarrow c = \frac{1}{\omega(E)}$

$$\rho = \frac{1}{w(E)} \delta(H(\hat{q}, \hat{p}) - E)$$

• Así, como $\int \rho d\hat{q} d\hat{p} = 1 = \int \frac{\delta(H-E)}{w(E)} d\hat{q} d\hat{p}$
↳ Esto es $\rho(\hat{q}, \hat{p})$!!!

• Por tanto, los valores medios vale:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{w(E)} \int A(\hat{p}, \hat{q}) \delta(H-E) d\hat{q} d\hat{p}$$

• Enés, $w(E) = \int \delta(H-E) d\hat{q} d\hat{p}$. Aunque trabajamos a general con más variables (electrones, quimión...), así que resuamos:

$$w(E, \alpha) = \frac{1}{h^{3N}} \int \delta(H(\hat{q}, \hat{p}, \alpha) - E) d\hat{q} d\hat{p}$$

↓
 Valor de α
 (cte.)

Se usa el sistema
 de unidades donde $h = 1$ y el
 valor de la entropía resulta ser el uno

Zimatek

• Notar que como $\frac{dZ}{dE} = w(E)$, podemos trabajar con la función de Heaviside (recuerda $\frac{\partial \theta}{\partial p_i} = -\frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \delta$).

$$Z(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int \theta(H-E) d\hat{q} d\hat{p}$$

$$Z = \int_{H \leq E} = \int \theta \Rightarrow \frac{dZ}{dE} = \int \delta = w$$

$$Z = \int_{H \leq E} \dots$$

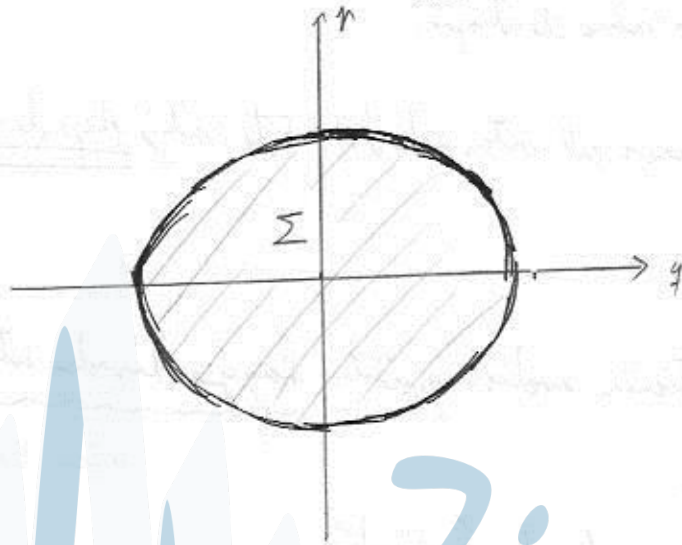
REPRESENTACIÓN ENTROPICA

Analizemos lo visto ayer con un ejemplo: el oscilador armónico clásico.

$$M = \frac{p^2}{2m} + \frac{W^2 m}{2} x^2 \equiv \frac{p^2}{2m} + \frac{W^2 m}{2} q^2, \text{ por tanto la nomenclatura}$$

$$M = \frac{p^2}{2m} + \frac{W^2 m}{2} q^2 = E \Rightarrow \text{Unidades!!}$$

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{\frac{2E}{mW^2}} = 1 \quad \text{seijan } \sqrt{2mE} \text{ y } \sqrt{\frac{2E}{mW^2}}$$



Aquí, el volumen interior vale $\Sigma(E) = \frac{\pi ab}{h^2} = \frac{E}{h\nu}$
 $W = 2\pi\nu$

Si el oscilador fuera cuántico, $E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu$ ($n \in \mathbb{N}^*$)

Aquí, el número de microestados con $E \leq E$ vale $\frac{E}{h\nu} - \frac{1}{2} \approx \frac{E}{h\nu}$
 $\frac{E}{h\nu} \gg \frac{1}{2}$

Entonces, $\Omega(E) = \frac{\Sigma(E)}{h}$

Notación: a veces de escriben $S = k_B \ln\left(\frac{W}{h^{3N}}\right)$, entonces $W(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E+\Delta} dq dp$, o bien

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H \leq E} dq dp$$

Aquí hay un error que conduce a la paradoja de Gibbs.

- Al mezcla dos gases, $\Delta S = k N_1 \ln \frac{V}{V_1} + k N_2 \ln \frac{V}{V_2}$
- Este resultado no depende del tipo de gas
- Así, si los dos gases son iguales $\Delta S = k N_1 \ln \frac{N}{N_1} + k N_2 \ln \frac{N}{N_2}$ (dado q la sigla, por similitud, que temperatura y presión son iguales)
- Ahora bien, si quitas el tabique y lo vuelvo a poner, el sistema queda igual \Rightarrow no ha podido haber cambio de entropía.

Así, estamos cometiendo un error al contar estados. Este conteo depende de la distinguibilidad del sistema.

• Cuando trabajamos con partículas indistinguibles hay que dividir entre $N!$ (NO se valen)

ΔS hay cambio en el número de partículas

$$W(E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E+\Delta} d\vec{q} d\vec{p}$$

Regla de cuenta de Boltzmann

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{H \leq E} d\vec{q} d\vec{p}$$

o, con la función de Heaviside

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma} \Theta(H(\vec{q}, \vec{p}, \alpha) - E) d\vec{q} d\vec{p}$$

Al introducir el $\frac{1}{N!}$, vemos que para un gas ideal $S = Nk \ln \left[\frac{V}{Nh^3} \left(\frac{2\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk$

Fórmula de Sackur - Tetrode

Ann Physik 40 (1912) 67
 Kohn A. Poignis

La sistematización es:

• Encuentra $\mathcal{H}(q, \dot{q})$

• De \mathcal{H} , se calcula el volumen fásico

• Con el volumen, se obtiene la ecuación estadística (ecuación fundamental)

• A partir de ella, se pueden obtener las ecuaciones de estado.

• Ejemplo con un ejemplo sencillo: el gas ideal clásico con grados de libertad sólo traslacionales.

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = E, \text{ una hipersuperficie}$$

la región por la cual se puede mover cada partícula es el volumen $\int dq_1 dq_2 dq_3 = V$

• Vamos al volumen:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int dq_1 \dots dq_{3N} \int_{\Gamma} dp_1 \dots dp_{3N} \Theta(\mathcal{H} - E)$$

volumen fásico del sistema

$$= \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} V^N \int_{\mathcal{H} \leq E} dp_1 \dots dp_{3N}$$

• Usamos las propiedades de la función $\Gamma^2(n) \equiv \int_0^\infty e^{-t} t^{n-1} dt$.

• En un espacio de $3N$ dimensiones, el volumen de la hipersuperficie vale $\Gamma_{3N}^2 \propto R^{3N} \Leftrightarrow \Gamma_{3N}^2 = C R^{3N}$

Entonces, $R^2 = \sum p_i^2 = 2mE$

• Si tenemos $\int_{\mathbb{R}^{3N}} e^{-(p_1^2 + \dots + p_{3N}^2)} dp_1 \dots dp_{3N} = \left[\int_{\mathbb{R}} e^{-t^2} dt \right]^{3N} = (\sqrt{\pi})^{3N} = \pi^{3N/2}$

• Como un volumen es una superficie por una distancia, $d\Gamma = dS dR$

• Ahora, $\int e^{-\frac{1}{2m} (p_1^2 + \dots + p_{3N}^2)} dp_1 \dots dp_{3N} = \int e^{-R^2} \cdot 3N C \cdot R^{3N-1} dR = |R^2 = A| = (\dots) = \frac{3N}{2} C \int e^{-t} t^{\frac{3N}{2}-1} dt$

$$\therefore \pi^{3N/2} = \frac{3N}{2} C \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \Rightarrow C = \frac{d\Gamma_{3N}}{\Gamma_{3N}^2} = \frac{3N C R^{3N-1} dR}{\pi^{3N/2}} \quad (\text{para } \Gamma^2 = C R^{3N})$$

$\frac{3N}{2} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)$ por las propiedades de Γ

- Por tanto, el valor vale:

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}$$

$\hookrightarrow \frac{3N!}{2}$ y $\ln x! = x \ln x - x$ (Stirling)

$$\text{Así, } S = k_B \Sigma(E) = N k_B \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3 h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} k_B N = S$$

De esta manera, $E(N, V, S) = \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{3 h^2}{4\pi m} e^{\frac{2}{3} \frac{S}{N k_B} - \frac{5}{2}}$ (o V , que se le llama T)

Ver en las ecuaciones de estado:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \frac{3 h^2}{4\pi m} e^{\frac{2}{3} \frac{S}{N k_B} - \frac{5}{2}} \cdot \frac{2}{3} \frac{1}{N k_B}$$

\Downarrow
 $V = \frac{3}{2} N k_B T$ (el tamaño de equilibrio se deduce de forma sencilla)

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = (\dots) = \frac{2U}{3V} = \frac{N k_B T}{V}$$

$P \cdot V = N k_B T$

Estudiar la equivalencia de volúmenes fásicos para el gas ideal.

$$W(E) = \Sigma(E) - \Sigma(E-\Delta) = \underbrace{\frac{1}{N!} \frac{V}{h^3} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}}_{\text{"A"}} \left[E^{3N/2} - (E-\Delta)^{3N/2} \right] :$$

$$: A E^{3N/2} \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta}{E}\right)^{3N/2} \right]$$

$$\text{Así, } \frac{W(E)}{\Sigma(E)} = 1 - \left(1 - \frac{\Delta}{E}\right)^{3N/2} \approx 1 - e^{-\frac{3N}{2} \frac{\Delta}{E}}$$

$\frac{\Delta}{E}$ es pequeño (el resultado

se puede hacer ya, pero se

ve mejor desarrollado en)

La descomposición de e^{Nx} y $(1+x)^N$ cuando

para x pequeño

Para $N = 10^{20}$; $\Delta = 10^{-3} E$; $\frac{W}{\Sigma} \sim 1 - e^{-10^{17}}$, que es 1.

Este resultado es general si N es grande.

TEOREMAS DE EQUIPARTICIÓN Y DEL VIRIAL

Estudiamos bajo qué condiciones se reparte la energía como $\frac{1}{2} kT$ por grado de libertad.

Supongamos que, tras todas las transformaciones canónicas posibles, podemos escribir:

$$H = \underbrace{\sum a_i p_i^2}_{\text{Terms del cinético}} + \underbrace{\sum b_i q_i^2}_{\text{Terms del potencial}} \quad (\text{para sistemas en la celda con interacción débil o condiciones ideales)$$

(es decir, como forma cuadrática) para sistemas en interacción débil, aparecen términos cuadráticos

Como H es una función homogénea de 2º orden, se puede aplicar el teorema de Euler:

$$2H = \sum p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + \sum q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

nos interesa $\langle H \rangle$. Así, nos interesa $\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle$. Para obtener todo para p y q .

$$\text{Calculamos } \langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \rangle = \frac{1}{\omega(E)} \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \delta(H-E) d\vec{q} d\vec{p}$$

$$= \frac{1}{\omega(E)} \int x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \Theta(H-E) d\vec{q} d\vec{p} = \frac{1}{\omega(E)} \left[x_i \Theta(H-E) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty \Theta(H-E) d\vec{q} d\vec{p} \right] =$$

Integral por parte 0 $\Sigma(E)$

$$\therefore \frac{\Sigma(E)}{\omega(E)} = \frac{\Sigma(E)}{\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}} = \frac{1}{\frac{1}{k} \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial E} \right)} = \frac{1}{kT} = kT$$

$\Sigma(E) = kT \Sigma(E)$

Así, por cada 2 grados de libertad, se tiene que la energía vale $\frac{1}{2} kT$ por cada

grado de libertad para sistemas con Hamiltonianos cuadráticos. $E = \frac{3}{2} NkT$