

Ensamblajes estadísticos

Buscamos una descripción estadística (basada en la dinámica microscópica o molecular) de un sistema macroscópico. En particular, del estado de equilibrio del sistema. Dicha descripción debe ser consistente con la termodinámica, y de ser posible permitiremos obtener las func. termodinámicas que lo caracterizan.

Para obtener la func. de densidad de probabilidad, consideremos múltiples copias del sistema (ensamble), cada una en algún estado posible (por el momento, cada estado en equilibrio). → Gibbs (1902)

Esto permite hacer estadística aún si la ocupación de cierto estado es baja.

Para N partículas en el sistema,

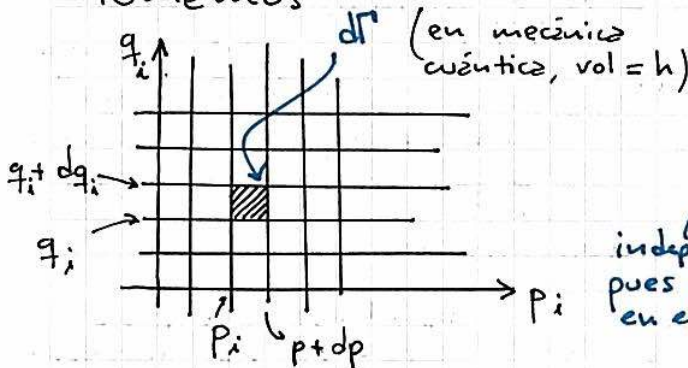
cada partícula satisface:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$$

un estado está completamente definido por

$$p_1, p_2, \dots, p_N, q_1, q_2, \dots, q_N \rightarrow 6N \text{ variables (pde)}$$

Tomemos



Queremos

$$f(p, q) d\Gamma = f(p, q) d^{3N} p d^{3N} q$$

indep. de t
pues estamos en el equilibrio

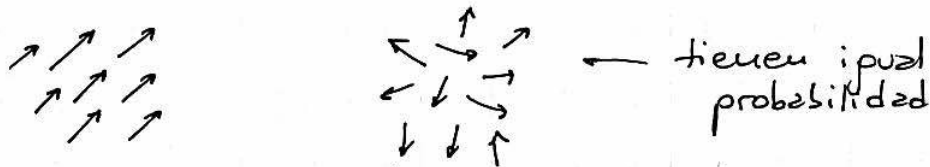
↑
prob. de hallar al sistema con (p, q) o en el entorno con vol. $d\Gamma$

y luego podremos poder calcular magnitudes medias (macroscópicas) a partir de f . Antes, tenemos que imponer los vínculos macroscópicos que tiene el sistema.

Ensamble microcanónico

Consideremos primero un sistema aislado, con N partículas (N fijo), y energía prescrita entre E y $E+dE$. en un volumen V fijo

Asumimos que en el estado de equilibrio, todos los estados microscópicos son equiprobables:



$$\Rightarrow \rho(p, q) = \begin{cases} \alpha & \text{si } H(p, q) \in [E, E+dE] \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

$$= \alpha \delta(H(p, q) - E)$$

↑
equiprobables

¿Cuántos estados cumplen $H(p, q) \in [E, E+dE]$?

Si son discretos, suponemos que son $\Gamma(E, V)$

$$\Rightarrow p_i = \frac{1}{\Gamma} \quad (\text{equiprobables}) \quad \text{tp} \quad \sum_{i=1}^{\Gamma} p_i = 1$$

← multiplicidad de microestado compatible con $H(p, q) \in [E, E+dE]$

Tomando

$$S(E, V) = k \ln \Gamma(E, V) = -k \sum_{i=1}^{\Gamma} p_i \ln p_i$$

↑
cte. de Boltzmann

→ tenemos una noción de entropía compatible con la entropía termodinámica, y que crece con el nro. de estados

En general tendremos un continuo. Tomemos

$$\omega(E, V) = \int_{E \leq H(p, q) \leq E+\Delta} d^{3N} p \, d^{3N} q$$

← vol. del espacio de fases ocupado por los microestados

← para Δ pequeño

$$\gamma \quad \Gamma(E, V) = \frac{\omega(E, V)}{\omega_0}$$

con ω_0 el volumen de "un microestado" (en cuántica proporcional a h^{3N})

$$\Rightarrow S(E, V) = k \ln \Gamma(E, V)$$

Esta relación vincula las prop. microscópicas con las prop. termodinámicas del sistema.

En la práctica (y especialmente en sist. clásicos, donde tenemos cierta arbitrariedad en ω_0), podemos usar $\Gamma(E, V)$ o cualquier otra medida de la multiplicidad del sistema.

Por ejemplo, podemos usar $\Sigma(E, V)$

con $\Sigma(E, V) = \frac{1}{\omega_0} \int_{H(p, q) \leq E} d^{3N} p \cdot d^{3N} q$

aún necesitamos adimensionalizar \rightarrow

\swarrow volumen de todos los micro-estados encerrados por la superficie $H=E$

y $S(E, V) = k \ln \Sigma(E, V)$ cumple las mismas

prop. que antes (de hecho, las entropías son iguales salvo por ctes., y el ensamble lo suficientemente grande nos asegura los mismos resultados).

Gas ideal clásico:

Apliquemos esto en un gas monoatómico de part. no interactuantes. Tenemos

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \quad (N \text{ partículas})$$

Calculemos

$$\Sigma = \int \frac{1}{\omega_0} d^{3N} p \cdot d^{3N} q = \frac{V^N}{\omega_0} \int_{\sum \frac{p_i^2}{2m} \leq E} d^{3N} p$$

H no depende de q_i

Tomando $x_i = \frac{p_i}{\sqrt{2m}} \Rightarrow \begin{cases} dp_i = \sqrt{2m} dx_i \\ d^{3N} p = (2m)^{3N/2} d^{3N} x \end{cases}$

$$\Rightarrow \Sigma = \frac{V^N}{\omega_0} (2m)^{3N/2} \int_{\sum_i x_i^2 \leq E} d^{3N} x = \frac{V^N}{\omega_0} (2m)^{3N/2} V_{3N}(\sqrt{E})$$

$V_{3N}(\sqrt{E})$ (= la integral) es el volumen de la $3N$ -esfera de radio \sqrt{E}

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^n \quad \text{con } \Gamma(n) = (n-1)! \text{ si } n \text{ entero}$$

$$\Rightarrow \Sigma = \frac{V^N}{\omega_0} \frac{(2m)^{3N/2} \pi^{3N/2} E^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} = \frac{V^N}{\omega_0} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{3N/2}$$

Tomemos como volumen de cada microestado $\omega_0 = h^{3N}$
Calculando S

$$S = k \left[N \ln \left(\frac{V}{h^3} \right) + \frac{3N}{2} \ln(2mE) + \frac{3N}{2} \ln \pi - \ln \left(\frac{3N}{2}! \right) \right]$$

Para N grande puedo usar la fórmula de Stirling

$$\ln n! \approx n \ln n - n \quad (n \gg 1)$$

$$\begin{aligned} \text{Dem: } \ln n! &= \sum_{x=1}^n \ln x \approx \\ &\approx \int_1^n \ln x \, dx = [x \ln x - x]_1^n \\ &= n \ln n - n - 1 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow S = k \left[N \ln \left(\frac{V}{h^3} \right) + \frac{3N}{2} \ln(2mE) + \frac{3N}{2} \ln \pi - \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} \right]$$

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

Despejando E y tomando $U(S, V) = E$

$$\Rightarrow U(S, V) = \left(\frac{3}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} e^{\left(\frac{2S}{3Nk} - 1 \right)}$$

$$y \quad \boxed{T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk}} \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{3}{2} Nk$$

Notar que T la obtenemos a posteriori, fijado E .

$$y \quad U = C_V T$$

y la ec. de estado es

$$P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow \boxed{PV = NkT}$$