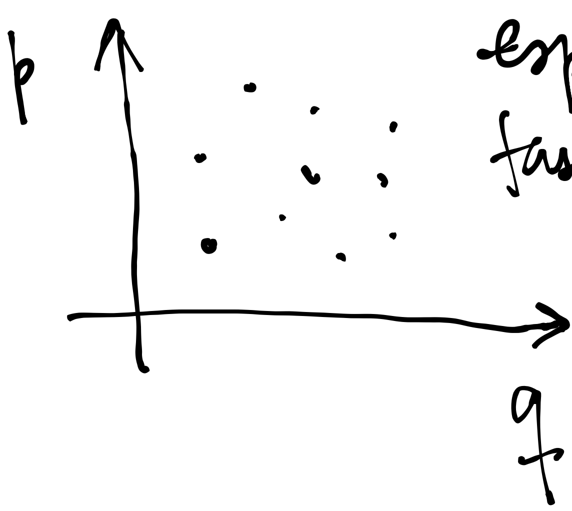
Mec. Estd. **Clase 6** mié 30 sept. 2020.

▷ Ensemble microcanónico

(Repaso) Sistema N partículas → Consideraciones generales.

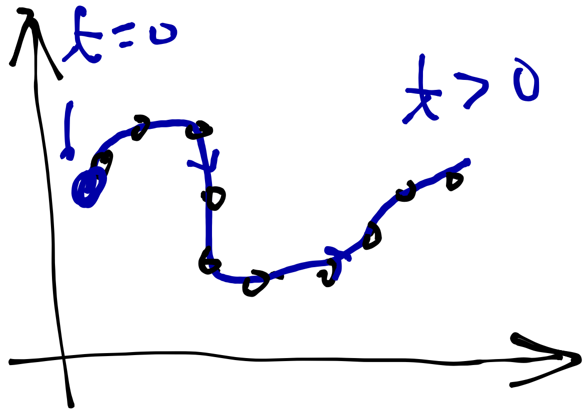
$$\left.\begin{array}{l}\vec{q} = (\vec{r}_1, \dots \vec{r}_N) \\ \vec{p} = (\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N)\end{array}\right\} \begin{array}{l} 3-D \\ \Rightarrow 6N \text{ coordenadas.}\end{array}$$



espacio de fases Γ : c/punto representa un (micro) estado del sistema

Mec. Estad: nos interesan (micro) estados de un sistema sometido a un (macro) estado, cuyas variables termodinámicas podrían ser: $E, N, V, T, P, \mu \dots$

- (micro) Estados compatibles con (macro) estado son



$$\dot{q} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p}$$

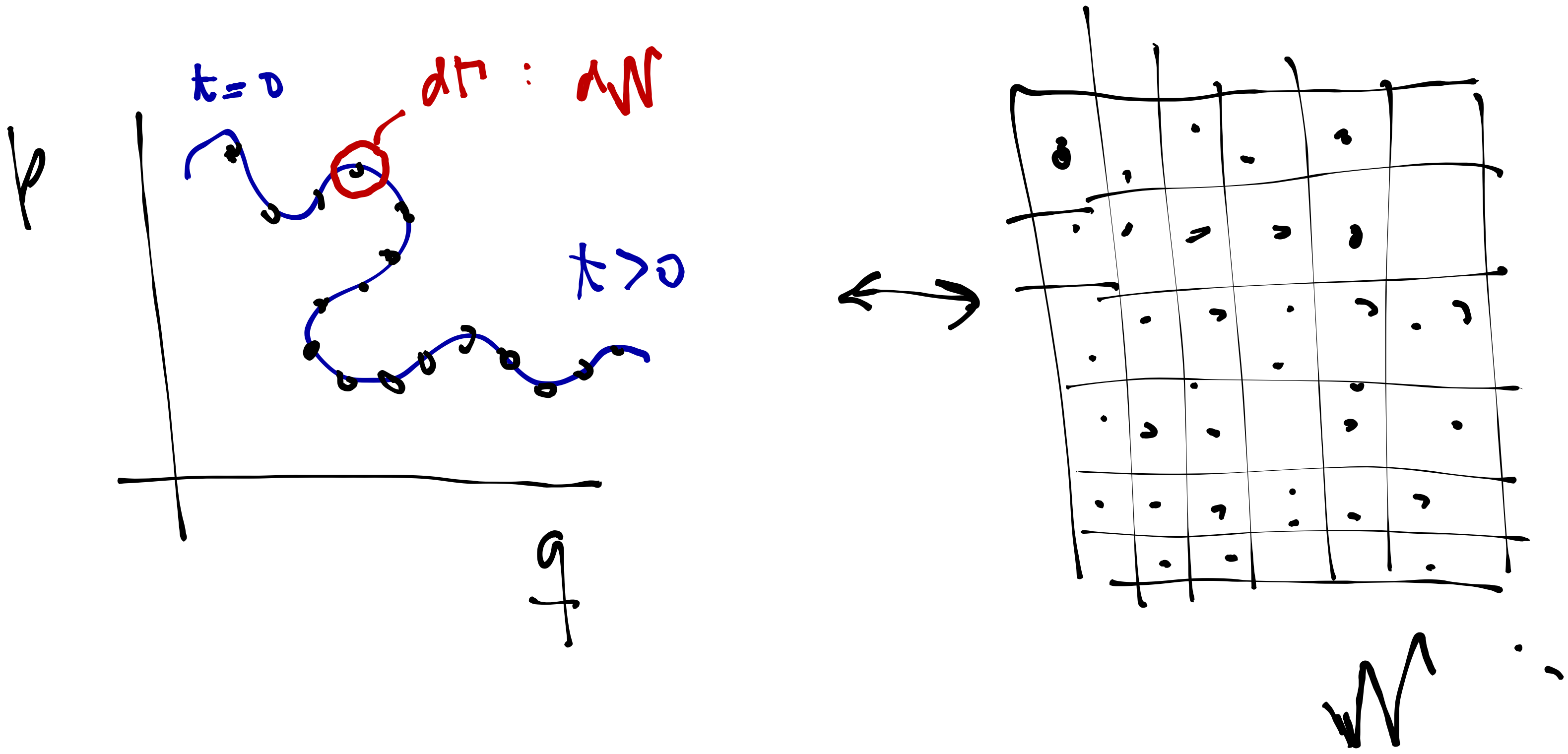
$$\dot{p} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q}$$

(q,p) de la línea azul son compatibles con (macro)estado

- ¿Cómo medimos un observable A?

$$\langle A \rangle_T = \frac{1}{T}\int_0^T A(t)\, dt$$

<u>Idea de ensemble de Gibbs</u>: reemplazar promedios en el tiempo por promedios en ensemble



$$\begin{pmatrix} \text{promedios en} \\ \text{el tiempo} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{promedios sobre} \\ \text{ensemble} \end{pmatrix}$$

hipótesis ergódica

debemos tener una distribución de probabilidad

$$\langle A \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T dt\, A(t) = \int dx\, A(x)\, \rho(x) = \langle A \rangle_{ens}$$

$$x \equiv (q, p)$$

- Si consideramos un elemento de volumen $d\Gamma = dq^{3N} dp^{3N} \equiv d\vec{q}\, d\vec{p}$ en el espacio de fases Γ

el # de estados compatibles es

$d\mathcal{N}$ en ese elemento volumen $d\Gamma$

- El número total de estados compatibles es $\mathcal{N}$
- Luego

$$\frac{d\mathcal{N}}{\mathcal{N}} :$$ prob. de encontrar estados con $\vec{q}$ entre $\vec{q}$ y $\vec{q} + d\vec{q}$, p entre $\vec{p}$ y $\vec{p} + d\vec{p}$

$$\frac{d\mathcal{N}}{\mathcal{N}} \equiv \rho(q,p)\, d^{3N}q \, d^{3N}p$$ } prob. de encontrar esta (q,p) en $d\Gamma$

- Se verifica que $\quad d\vec{q}\,d\vec{p} \equiv d^{3N}q \, d^{3N}p$

$$\int_{\substack{\text{estados}\\ \text{compatibles}}} \frac{d\mathcal{N}}{\mathcal{N}} = \frac{1}{\mathcal{N}} \int_{\substack{\text{est.}\\ \text{comp.}}} d\mathcal{N} = 1 = \int_{\substack{(q,p)\text{ comp}\\ \text{compatibl. con}\\ \text{condic macroscópicas}}} \rho(q,p)\, d\tilde{\Gamma} = 1$$

- El promedio, o valor esperado de cualquier observable $A = A(q,p)$ es

$$\langle A \rangle_{en} = \int_{\substack{q,p\\ \text{compatibles}}} d^{3N}q \, d^{3N}p \; A(q,p)\, \rho(q,p)$$

Teorema de Liouville:

¿como se comporta $\rho(q,p,t)$ para un sistema Hamiltoniano?

Resp.: Teorema Liouville, que dice que

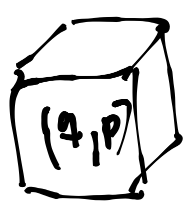
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{\mathcal{H}, \rho\} \begin{cases} \nearrow \rho = \rho(q,p;\cancel{t}) \text{ equilibrio} \\ \searrow \rho = \rho(q,p;t) : \text{fuera del equi. no-equilibrio} \end{cases}$$

- si ρ no depende de t : caso de equilibrio, Mec. Est. de equ.

y $\quad 0 = \{\mathcal{H}, \rho\} \Rightarrow \rho = \rho(\mathcal{H})$

▷ $\boxed{\text{Plan de trabajo:}}$ obtener ρ para diferentes condiciones macroscópicas externas a las cuales está sometido el sistema:

(E,V,N); (p,T,N).. etc



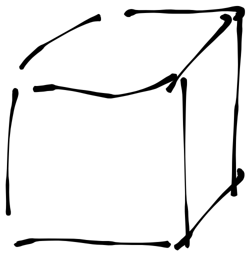
Ensemble

- $(E,V,N) \leftrightarrow$ microcanónico $\leftrightarrow \rho_m(q,p) \leftrightarrow S = S(E,V,N)$
- $(T,V,N) \leftrightarrow$ canónico $\leftrightarrow \rho_c(q,p) \leftrightarrow F = F(T,V,N)$
- $(T,V,\mu) \leftrightarrow$ gran canónico $\leftrightarrow \rho_{gc}(q,p) \leftrightarrow \mathcal{Z}(T,V,\mu)$
- $(T,p,N) \leftrightarrow$ Isotermico-isobárico $\leftrightarrow \rho_{T,p}(q,p) \leftrightarrow G(T,p,N)$

▷ $\boxed{\text{Ensemble microcanónico}}$

Consideramos sistema con (E, N, V) fijo

(E, V, N)



y gobernado por $\mathcal{H} = \mathcal{H}(q,p)$

- ~~E~~Encontrar $\rho = \rho(q,p)$

$$\rho(q,p)\, d\Gamma = \frac{d\mathcal{N}}{\mathcal{N}}$$

$\leftarrow$ # total de (micro) estados compatibles con (macro) estado

- El $\mathcal{N}$ en el ensemble microcanónico se denota Ω:

$$\Omega = \Omega(E,V,N)$$

: # total de micro estados compatibles con (E,V,N)

Así

$$\mathcal{N} = \Omega = \int_{q,p \text{ tal}} d^{3N}q\, d^{3N}p = \int_{q,p} d^{3N}q\, d^{3N}p\, \delta(\mathcal{H}(q,p)-E)$$

de (q,p) compatible con macro estad.: $\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{H} = E \\ q \in V \\ N \end{array} \right. \Rightarrow \delta(\mathcal{H}(q,p)-E)$

$$1 = \int_{q,p} dq^{3N}\, dp^{3N}\, \frac{\delta(\mathcal{H}(q,p)-E)}{\Omega}$$

$$¡ \quad = \rho(q,p) \;!$$

para ensamble microcanónico

$$\boxed{\rho(q,p) = \frac{\delta(\mathcal{H}(q,p)-E)}{\Omega(E,V,N)}}$$

- <u>Postulado Fundamental de la Mec. Estadística:</u>

- para un sistema con E, V y N constante (microcanónico) todos los estados accesibles tienen igual probabilidad a priori:

$$\boxed{\rho_m(q,p) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega(E)} & \text{para el estado } (q,p) \text{ tal que } \mathcal{H}(q,p)=E \\[2ex] 0 & \text{para otros estados} \end{cases}}$$

• La entropía $S = S(E,V,N)$ del sistema está dada por

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega(E,V,N)}$$

• La explicación de lo anterior $S = k_B \ln \Omega$ prox. clases.

• Ejemplos

① Gas ideal

② Sistema de 2 niveles: espines.

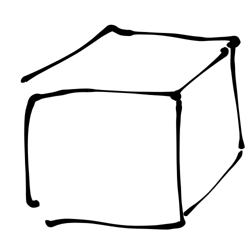
① Gas ideal

(E,V,N)

paredes.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \phi$$

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left(p_{1x}^2 + p_{2x}^2 \cdots + p_{Nz}^2\right) = E$$

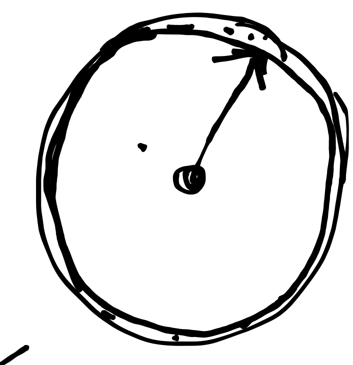


L $: L^3 = V$

• Necesitamos $\Omega = \Omega(E,V,N)$

$$p_{1x}^2 + \dots + p_{Nz}^2 = \underbrace{2mE}$$

$$r_1^2 \dots + r_{3N}^2 = \Big(\underbrace{\sqrt{2mE}}_{R}\Big)^2$$



Ω son los estados que están en la superficie de esta esfera de $3N$ dim y radio $\sqrt{2mE}$

- Es más fácil calcular los ptos. al interior de la esfera y luego obtenemos los de la superficie:

$$\Phi(E) = \int_{\substack{(q,p) \text{ tal que} \\ \mathcal{H}(q,p) \leq E}} d^{3N}q \, d^{3N}p = \int_{q,p} \theta(\mathcal{H}(q,p)-E) \, d^{3N}q \, d^{3N}p$$

$$\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} = \int_{q,p} \delta(\mathcal{H}(q,p)-E) \, d^{3N}q \, d^{3N}p$$

$$¡ = \Omega(E,V,N)!$$

• $\Phi(E)$ corresponde al volumen de esfera en 3N dimensiones, y con radio $R = \sqrt{2mE}$:

· Fórmula de esfera en N dimensiones: wikipedia

$$V_N(R) = \frac{\pi^{N/2}}{\frac{N}{2}\,\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} R^N$$

En nuestro caso. $R \to \sqrt{2mE}$; $N \to 3N$

$$\Phi(E,N,V) = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\frac{3N}{2}\,\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2mE)^{3N/2}$$

y

$$\Omega = \frac{\partial \Phi}{\partial E} \Rightarrow \Omega(E,V,N) = V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2m)^{3N/2} E^{\frac{3N}{2}-1}$$

Luego la entropía $S = k_B \ln \Omega$ queda, con

dos aprox: para $N \to \infty$: $E^{\frac{3N}{2}-1} \longrightarrow E^{3N/2}$

Stirling $\Gamma(N) \approx (N-1)\ln(N-1) \simeq N \ln N - N$

$\Rightarrow$

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

Problema ¡no es extensiva!

→ Paradoja Gibbs

ó en Termodinámica:

$$S = N s_0 + N k_B \underbrace{\ln\left[\left(\frac{E}{E_0}\right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \left(\frac{N_0}{N}\right)^{5/2} \right]}_{\ln\left[V \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} \frac{1}{N} \frac{N_0^{5/2}}{E_0^{3/2} V_0} \right]}$$

//qq.