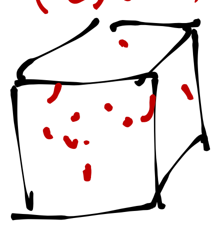
ME, clase 7

Vie. 2 oct. 2020

▷ Gas ideal (cont'd) microcanónico:

N partículas en volumen V ; $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} = E$

(E, V, N)



Necesitamos calcular

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

: # de (micro) estados compatibles con el (macro) estado E, V, N

pues con esto tenemos $\boxed{S = k_B \ln \Omega}$

• Calculamos clase pasada Ω, y llegamos a

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

· Comparemos con Sackur-Tetrode de Termodinámica

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

• Hay diferencias, la ppal es el $\frac{1}{N}$ que no está en (*)

• N.B que de (*) se reobtienen 2 ec. de estado:

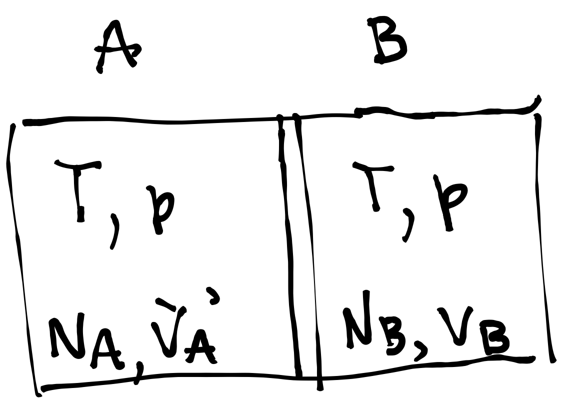
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E} \Rightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \ldots \Rightarrow pV = N k_B T$$

La entropía (*) tiene un problema: no es extensiva.
Esto lo observó Gibbs y le dió solución:

▷ Paradoja de Gibbs: escribamos la entropía (*) en términos T

$$S(T,V,N) = N k_B \left\{ \frac{3}{2} + \ln\left[V (2 m k_B T)^{3/2} \right] \right\}$$



: Consideremos 2 subsistemas en contacto térmico: en equilibrio ambos tienen T y p

(0) Antes de remover pared:

$$S^{(0)}_{Tot} = S^{(0)}_A (T, V_A, N_A) + S^{(0)}_B (T, V_B, N_B)$$

(1) Remuevo pared: se mezclan ambos gases, pero T y p permanecen igual: $E = \frac{3}{2} N k_B T$

$$S^{(1)}_{Tot} = S^{(1)}_A (T, V_A + V_B, N_A) + S^{(1)}_B (T, V_A + V_B, N_B)$$

- La diferencia de entropía $\Delta S = S^{(1)} - S^{(0)}$

es

$$\Delta S = N_A k_B \ln\left[\frac{V_A+V_B}{V_A}\right] + N_B k_B \ln\left[\frac{V_A+V_B}{V_B}\right]$$

- vemos que $\Delta S > 0$; esto es correcto pues el proceso es irreversible.

- Supongamos ahora exactamente lo mismo, pero con gases A y B idénticos, i.e., indistinguibles:

$$S^{(1)}_{tot} = S(T, V_A+V_B, N_A+N_B)$$: el mismo gas ocupa volumen $V = V_A + V_B$ y tiene #partic. $N = N_A + N_B$

- aquí también ¡$\Delta S > 0$! ¡incorrecto! pues si las partículas son indistinguibles, la situación con o sin tabique es exactamente igual, desde el pto de vista macroscópico, y microscópico (pues son indistinguibles) : o sea $\Delta S = 0$

Luego, del número $\Omega \rightarrow \frac{\Omega}{N!}$: así queda bien.

- En general, esto se "repara" en el elemento de volumen del espacio de fases:

$$\boxed{\frac{dq^{3N}\, dp^{3N}}{h^{3N}\, N!}}$$

constante Plack, justificación MQ (h^{3N})

para partículas indistinguibles: factor de Gibbs ($N!$).

• Así

$$\Omega(E) = \int_{q,p} \delta(E - \mathcal{H}(q,p)) \frac{dq^{3N}\, dp^{3N}}{h^{3N}\, N!} \rightarrow \equiv \Lambda_N$$

• Procediendo con esto, y repitiendo el cálculo de Ω:

$\Phi(E) \to \frac{\partial \Phi}{\partial E}$, luego Stirling, se llega a

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

usando Stirling y despejando $\ln N$, queda

$$\boxed{S = k_B N \left\{ \frac{5}{2} + \ln\left[\frac{V}{N} \frac{1}{h^3} \left(\frac{4\pi m}{3}\right)^{3/2} \left(\frac{E}{N}\right)^{3/2} \right] \right\}}$$

ó

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

Ec. Sackur-Tetrode:

Ejercic: recuperar las 3 ec. de estado y todas las prop. del gas ideal: E, $\frac{\partial E}{\partial S} = T$; $\frac{\partial E}{\partial V} = -p$; $\frac{\partial E}{\partial N} = \mu$

$F = E - TS$; $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B$; $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{pV} = \frac{5}{2} N k_B$

$$\alpha = \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{T} \; ; \; K = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p} = \frac{1}{p}$$

Greiner Ex. 5.3.

$$y \quad C_p = C_V + TV\frac{\alpha^2}{K}. \; //.$$

- Note que $E = \frac{3}{2} N k_B T$, queda

$$S = \frac{5}{2} k_B N + N k_B \ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\right] = N k_B \left\{\frac{5}{2} + \ln\left[\frac{V}{\lambda^3}\right]\right\}$$

· Se le llama $\lambda_{dB} = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2}$: longitud de onda térmica de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Gamow : Tomkins

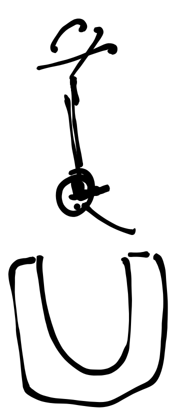
$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \pi k_B T$$

$$\Rightarrow p = \sqrt{2m\pi k_B T} \Rightarrow \lambda_{dB} = \frac{h}{p} \; //.$$

$\boxed{\text{Ejemplo 2}}$: Sistema de 2 niveles, p.ej.

un paramagneto ideal

mag
- ferro: se atraen muy fuerte $\sim 10^{5}$
- paramagnetismo: se atrae muy débil $\simeq 10^{-1}$
- diamagnetismo: repele muy débil $\simeq -10^{-1}$



∘ Caso discreto: N espines: mto. magnéticos

$$\mathcal{H} = -H \sum S_i$$

$$\uparrow \; \uparrow \; \downarrow \; \uparrow \; \uparrow \qquad \Uparrow H$$

$$\cdot \; H s_i \; \begin{cases} \to +\varepsilon & \text{si } \uparrow \Uparrow \\ \to -\varepsilon & \text{si } \downarrow \Uparrow \end{cases}$$

$$\begin{array}{l} \text{—— } \varepsilon \\ \text{—— } -\varepsilon \end{array}$$

• Supongamos que el sistema tiene energía total E:

$$\mathcal{H} = -H \sum_{i=1}^{N} S_i = E \qquad (E, N) \text{ macroestado.}$$

$$\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \cdots \uparrow \; : \quad N_+\varepsilon - N_-\varepsilon = E$$

Nuestra tarea: calcular el número Ω de configuraciones

con energía E : pues luego $\boxed{S = k_B \ln \Omega}$

- Para ello:

$$E = N_+ \varepsilon - N_- \varepsilon = \varepsilon (N_+ - N_-)$$

$$\boxed{E = \varepsilon M}$$

así:

$$\left.\begin{aligned} N_+ + N_- &= N \\ N_+ - N_- &= M \end{aligned}\right\} \Rightarrow \begin{aligned} N_+ &= \tfrac{1}{2}(N+M) \quad : \quad M = \frac{E}{\varepsilon} \\ N_- &= \tfrac{1}{2}(N-M) \end{aligned}$$

Por combinatoria

$$\Omega_E = \frac{N!}{N_+!\, N_-!} = \frac{N!}{N_+!\,(N-N_+)!} = \binom{N}{N_+}$$

$$\Omega_{E \to M} = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+M)\right]!\left[\frac{1}{2}(N-M)\right]!}$$

aplicando stirling : $\ln n! = n \ln n - n$

$$\ln \Omega_M \approx N \ln N - N - \Big\{ \tfrac{1}{2}(N+M) \ln\left[\tfrac{1}{2}(N+M)\right] - \tfrac{1}{2}(N+M)$$

$$+ \tfrac{1}{2}(N-M) \ln\left(\tfrac{1}{2}(N-M)\right) - \tfrac{1}{2}(N-M) \Big\}$$

reagrupando queda $S = k_B \ln \Omega \Rightarrow$

$$\boxed{S = -\frac{N k_B}{2}\left\{\left(1-\frac{M}{N}\right)\ln\left(1-\frac{M}{N}\right) + \left(1+\frac{M}{N}\right)\ln\left(1+\frac{M}{N}\right) + \text{cte}\right\}}$$

$$M = \frac{E}{\varepsilon}$$

• En términos de T: $\quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}\ ; \quad \frac{\partial S}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial E} = \frac{1}{T}$

o sea $\quad \frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial S}{\partial M} = T$

procediendo se llega a $\quad \frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\varepsilon}\ln\left(\frac{N-M}{N+M}\right)$

o $\quad \frac{N-M}{N+M} = e^{\frac{2\varepsilon}{k_B T}}$ $\quad$ y de aquí se llega

$$\boxed{E = -N\varepsilon \tanh\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}$$

Calor específico

$$C_V = \frac{dE}{dT} = -N\varepsilon\left(\frac{-\varepsilon/kT}{\cosh^2\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}\right) = \underbrace{N k_B\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2 \operatorname{sech}^2\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)}_{\text{anomalía de Shottky.}}$$

graficar

$\boxed{\text{Grenier p. 223}}$; Prob. Tarea.

- Próxima clase: justificar $S = k_B \ln \Omega$

¿ || ?
GT . .

- otros comentarios.

▷ Canónico: (T, V, N) //.