Clase 8

07. oct. 2020.

▷ Ensemble microcanónico: Comentarios

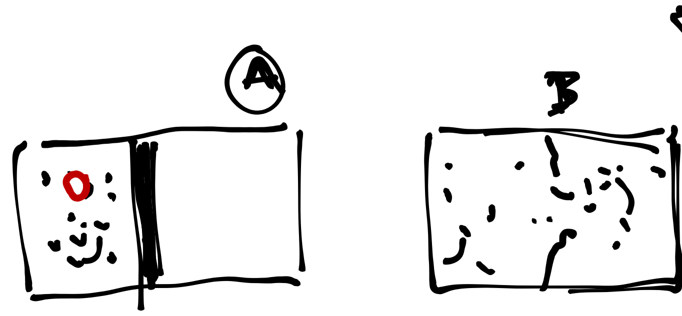
i Justificación de $\boxed{S = k_B \ln \Omega(E,V,N)}$

$$\rho = \begin{cases} \dfrac{1}{\Omega} & \text{para los } (q,p) \text{ tq } \mathcal{H}(q,p) = E \\ 0 \end{cases}$$

ó

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

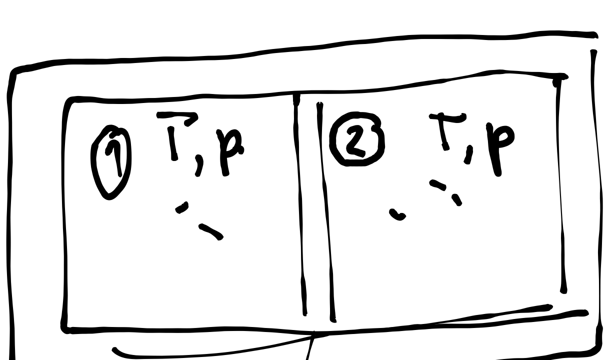
• También: $\Omega = e^{S/k_B}$: si S es max, $\Rightarrow$ Ω es max



S_1 $\qquad$ S_2

: $\left.\begin{array}{l} S_2 > S_1 \\ \Omega_2 > \Omega_1 \end{array}\right\}$ relación entropía con información

○ Supongamos gas



$S = S_1 + S_2$; $E = E_1 + E_2$

En equilibrio: S^{max}_{tot} → $dS_T = 0$

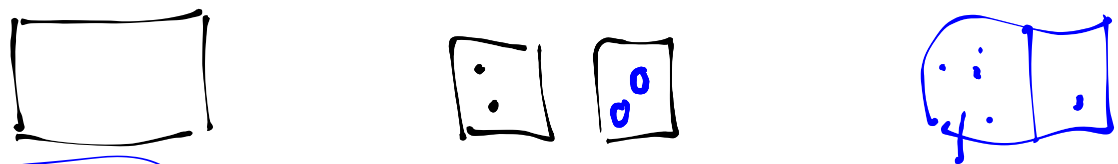
• Los estados compatibles, en equilibrio

diatermo

En equilibrio. $\boxed{T_1 = T_2}$

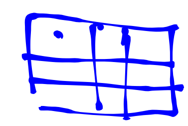
$$\Omega_T \approx \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2) \quad \Big/ \ln\Omega$$

$$\ln\Omega = \ln(\Omega_1\Omega_2) = \ln\Omega_1 + \ln\Omega_2 \quad \Big/ \frac{d}{dE_1}$$



Combinatoria

Ejercicio ¿porque se multiplican? Ω_1 Ω_2



$$\Omega(E) \approx \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(\overbrace{E-E_1}^{E_2}) \quad \Big/ \frac{d}{dE_1}$$

$$0 = \frac{\partial\Omega_1}{\partial E_1}\Omega_2 - \frac{\partial\Omega_2}{\partial E_2}\Omega_1$$

$$\frac{1}{\Omega_1}\frac{\partial\Omega_1}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_2}\frac{\partial\Omega_2}{\partial E_2} \qquad (*)$$

si $\boxed{S = k_B \ln\Omega} \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{k_B}{\Omega}\frac{\partial\Omega}{\partial E} = \frac{1}{T}$

$\therefore$ en este caso $(*)$ implica

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \,//.$$

② Relación entre entropía de Boltzmann -Gibbs y la de Jaynes - Shannon
Gibbs - Shannon.

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

- En el continuo

$$S = -k_B \int \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{\Lambda_N} \rho(p,q) \ln \rho(q,p)$$

¿ equivalente a $S = k_B \ln \Omega(E)$?

Saber $\rho(q,p) = \dfrac{1}{\Omega(\mathcal{H}(q,p))}$ $\forall q,p$ tq. $\mathcal{H}(q,p) = E$

$$S = -k_B \int_{\substack{q,p \text{ tq.} \\ \mathcal{H}(q,p)=E}} \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{\Lambda_N} \frac{1}{\Omega(\mathcal{H})} \ln \frac{1}{\Omega(\mathcal{H})}$$

$$= +k_B \frac{1}{\Omega(E)} \ln \Omega(E) \int_{\substack{q,p \text{ tq.} \\ \mathcal{H}(q,p)=E}} \frac{d^{3N}q \, d^{3N}p}{\Lambda_N}$$

$= \Omega(E)$

$$\Rightarrow \boxed{S = k_B \ln \Omega}$$

Jaynes, 1957 | Ppio de MaxEnt $x = (q,p)$

$$S[\rho] = -k_B \int dx\, \rho(x) \ln \rho(x)$$

$$\frac{\delta S}{\delta \rho} = 0$$: ¡da ecuación para ρ!

o sea $$\boxed{S = -k \langle \ln \rho \rangle}$$ ✓✓.

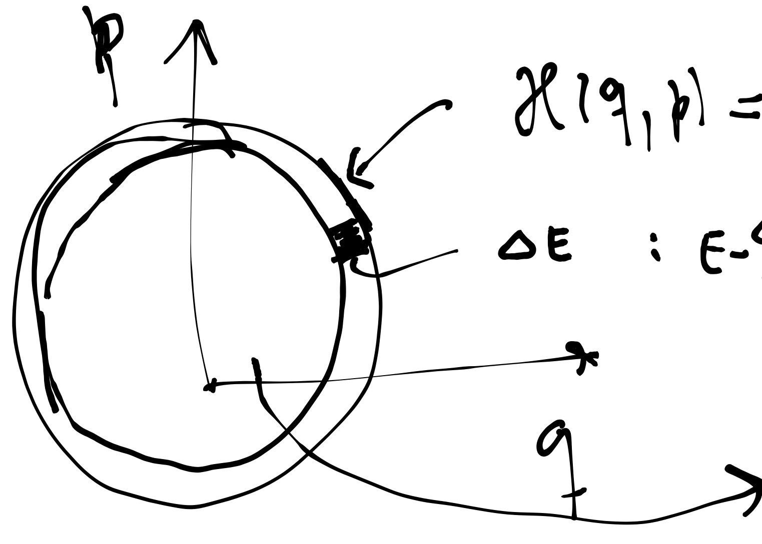
$$I = +\sum p_i \ln p_i$$

A	1					

3 Varias maneras de obtener $\Omega(E,V,N)$:

Hay tres formas del nro. total de estados que en el límite termodinámico son equivalentes:

(q,p):



$\mathcal{H}(q,p) = E$

ΔE : $E - \Delta/2 \leq \mathcal{H}(q,p) \leq E + \Delta/2$

$\mathcal{H}(q,p) \leq E$

- $$\Phi(E) = \int_{q,p} \theta(E - \mathcal{H}(q,p))\, d\Gamma \quad : \quad \begin{array}{c}\text{estados } (q,p) \\ \underline{\underline{\mathcal{H}(q,p) < E}}\end{array}$$

- $$\frac{\partial \Phi(E)}{\partial E} \cdot \Delta E = \Omega(E)\, \Delta E \quad : \quad \begin{array}{c}\text{estados } (q,p) \text{ tq} \\ E - \Delta E/2 \leq \mathcal{H} \leq E + \Delta E/2\end{array}$$

$$\Omega(E) = \int_{q,p} \delta(E - \mathcal{H}(q,p))\, d\Gamma$$

La entropía se escribe se podría escribir

$$\left.\begin{array}{l} S = k_B \ln \Phi \\ S = k_B \ln(\Omega(E)\Delta E) \\ S = k_B \ln \Omega(E,V,N) \end{array}\right\}$$

en límite termodinámico:
$N \to \infty$ con $\frac{N}{V} = \text{cte}$
se puede demostrar que estas tres son equivalentes.

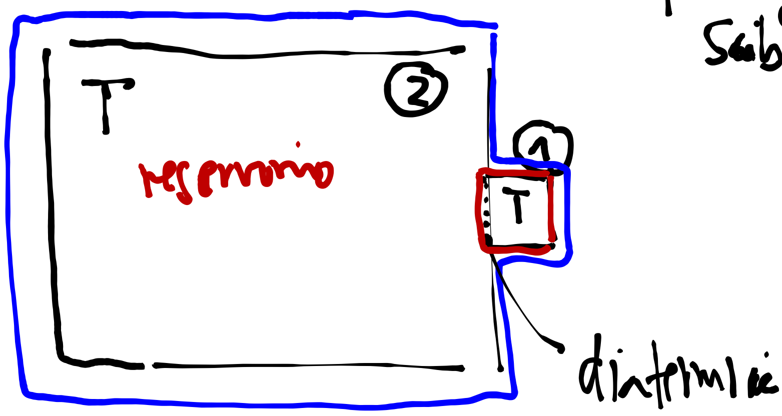
ver Huang p. 134 (2da Edit).

Ruelle: Statistical Mechanics
Rigorous Results.

▷ Ensemble canónico

Sistema con macroestado definido por (T, V, N)

compuesto 2 subsistemas: $N = N_1 + N_2$



$$V = V_1 + V_2$$

$\bar{E}_1$

en eq. $E_1 \approx \langle E_1 \rangle$

$E_2 = \langle E_2 \rangle$

¡hay fluctuaciones de energía.

$$E \approx E_1 + E_2$$

energías promedio.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1(q_1,p_1) + \mathcal{H}(q_2,p_2)$$

$$\langle A \rangle_1 = \int dq_1\, dp_1\, A(q_1,p_1)\, \rho(q_1,p_1)$$

$\rho(q_1,p_1) \equiv \rho_1$: debemos obtenerlo.

¡No es el que corresponde al microcanónico!

¡corresponde al canónico!

o Los estados compatibles: en equilibrio

$$\Omega(E) \approx \Omega_1(E_1)\, \Omega_2(E_2)$$

$$\Omega(E) \simeq \Omega(E_1)\,\Omega_2(E-E_1)$$

$$\simeq \Omega(\mathcal{H}_1)\,\Omega_2(\mathcal{H}_2) \quad , \quad \mathcal{H}_2 = \mathcal{H} - \mathcal{H}_1$$

- Note que $E_1 \ll E_2 \simeq E$

<u>Desarrollo</u> $\Omega_2 = \Omega(E-E_1)$ entorno a E.

$$\Omega_2 \simeq e^{S_2/k_B} \quad , \left(k_B \ln \Omega_2(E-E_1) = S_2(E-E_1)\right)$$

$$S_2(E-\mathcal{H}_1) \simeq S(E) - \mathcal{H}_1 \frac{\partial S_2}{\partial E_2} + O(\mathcal{H}_1^2) \quad \Big/ \exp$$

$\mathcal{H}_1 \simeq E_1$

$E \simeq E_2$

$$\frac{1}{T_2} \simeq \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Omega_2 = e^{S(E)}\, e^{-\frac{\mathcal{H}_1}{k_B T}}}$$

- Volvemos al valor esp. de un observable en (1)

$$\langle A \rangle = \int dq_1 \, dp_1 \, A(q_1, p_1) \, \rho_1$$

pero como $\Omega \simeq \Omega_1 \Omega_2$

y $\rho \simeq \rho_1 \rho_2 \Rightarrow \rho_1 \simeq \rho \, \Omega_2$

$$\therefore \langle A \rangle = \int dq_1 \, dp_1 \, A(q_1, p_1) \underbrace{\rho \, e^{S/k_B T}}_{=1} e^{-\frac{\mathcal{H}_1(q_1, p_1)}{k_B T}}$$

$$\therefore \langle A \rangle = \int dq_1 \, dq_2 \, A(q_1, q_2) \underbrace{e^{-\frac{\mathcal{H}_1(q_1, p_1)}{k_B T}}}_{\text{juega papel de } \rho_1}$$

luego

$$\rho_1 \underset{\text{dens. de prob.}}{\propto} e^{-\frac{\mathcal{H}_1(q_1, p_1)}{k_B T}} = a \, e^{-\frac{\mathcal{H}_1}{k_B T}}$$

$$\int dq_1 \, dp_1 \, \rho_1 \overset{?}{=} 1$$

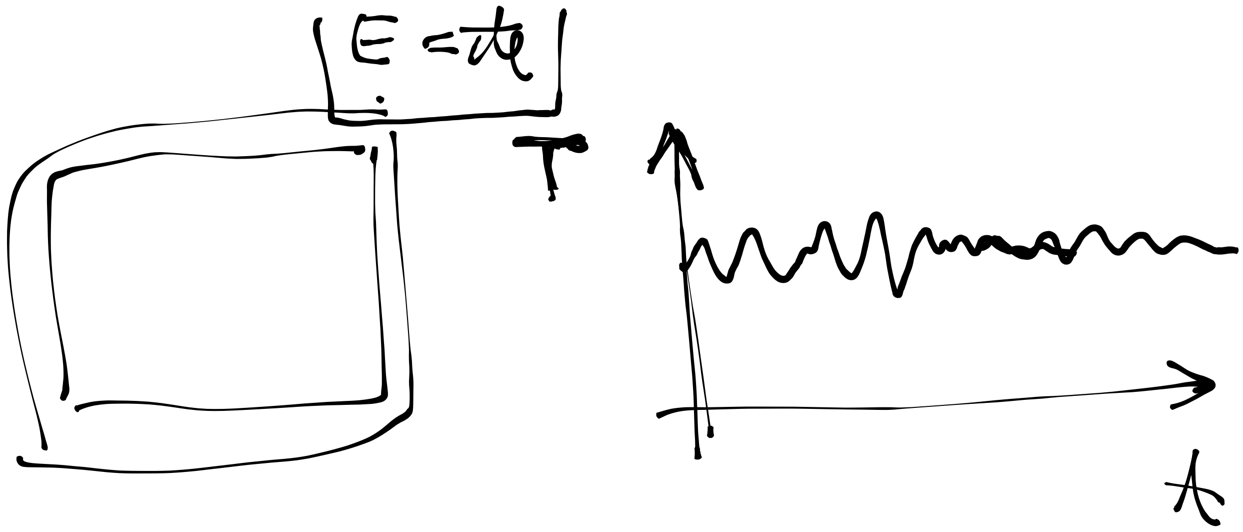
$$\int dq_1 \, dp_1 \, a \, e^{-\frac{\mathcal{H}_1}{k_B T}} = 1 \Rightarrow a = \int dq_1 \, dp_1 \, e^{-\frac{\mathcal{H}_1}{k_B T}}$$

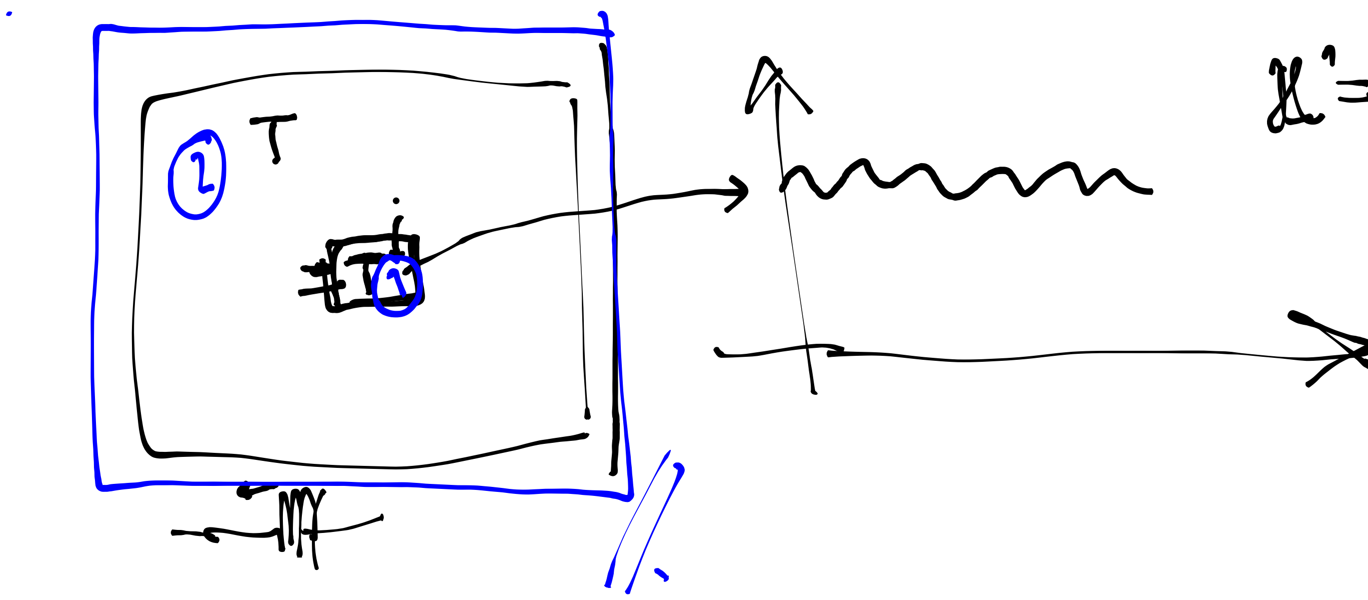
$$\therefore \; \rho_1(q_1,p_1) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_1(q_1,p_1)}}{\int dq_1\, dp_1\, e^{-\beta \mathcal{H}_1}} \quad ; \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T}$$

En general, para cualquier sistema en reservorio de temperatura, o sea en <u>ensemble canónico</u> la dens. de prob.,

$$\boxed{\rho(q,p) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(q,p)}}{Z} \quad ; \quad \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \qquad \text{con } Z(\beta) = \int dq\, dp\, e^{-\beta \mathcal{H}(q,p)}}$$

Z se llama función de partición.





$$\mathcal{H}^1 = E_K^1 + V^1$$

$$\downarrow$$

$$\approx T$$