



## Clase 7 - Mecánica Estadística

Duración: 1:10 hrs.

Prof. Álvaro Núñez

Publicada el 27 de octubre de 2011

### 1. Conceptos Básicos

- Ensemble microcanónico: equiprobabilidad.
- Temperatura, entropía y energía.
- Ejemplo: spin 1/2.

### 2. Ensemble microcanónico

- El ejercicio de la clase anterior nos permite argumentar a favor del **ensemble microcanónico**.

**Ensemble microcanónico:** distribución de probabilidad para los microestados en equilibrio esta dada por la equiprobabilidad de todos los microestados con la misma energía.

- Si suponemos un sistema con energía  $E_0$  tiene  $\Omega(E_0)$  microestados. La probabilidad de cada microestado:

$$p(\{\text{microestado}\}) = \begin{cases} 0 & \text{si } E(\{\text{microestado}\}) \neq E_0 \\ \frac{1}{\Omega(E_0)} & \text{si } E(\{\text{microestado}\}) = E_0 \end{cases} \quad (1)$$

- Esta ecuación es fundamental y corresponde al principio elemental de la mecánica estadística.
- Historicamente corresponde a la primera formulación de la mecánica estadística por Boltzman y Maxwell.
- Usando este ansatz podemos encontrar diversas propiedades entre las variables macroscópicas.
- Los valores promedio de distintos observables corresponden al promedio sobre el manto de iso-energía,

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\Omega(E_0)} \int_{\Phi} \left( \prod_{i=1}^N dq_i dp_i \right) F(p_i, q_i) \delta(E_0 - \mathcal{H}(p_i, q_i)) \quad (2)$$

- En rigor, el conteo se debe hacer de manera discreta, para ello tomamos celdas de volumen  $\delta\Phi = \left( \prod_{i=1}^N \delta q_i \delta p_i \right)$  y contamos las que cruzan la superficie. Esto implica una ambigüedad asociada al tamaño de las celdas.

### 3. Temperatura: leyes de la termodinámica

- Consideremos dos sistemas aislados  $\mathcal{S}_1$  y  $\mathcal{S}_2$ , cada uno descrito por el ensemble microcanónico.
- La energía del sistema  $\mathcal{S}_i$  es  $\mathcal{E}_i$  y el número de microestados consistente con ésta energía es  $\Omega_i(\mathcal{E}_i)$ .
- Si conectamos los dos sistemas la energía será  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2$ , pero cada una de las energías variara, digamos en un magnitud  $\delta\epsilon/2$ .
- La primera ley de la termodinámica establece:

En los procesos termodinámicos el principio de conservación de energía es válido.

- El número de microestados consistente con  $\mathcal{E}$  será:

$$\Omega(\mathcal{E}) = \Omega_1\left(\mathcal{E}_1 + \frac{\delta\epsilon}{2}\right) \times \Omega_2\left(\mathcal{E}_2 - \frac{\delta\epsilon}{2}\right) \quad (3)$$

donde  $\delta\epsilon$  corresponde al intercambio neto de energía.

- Asumiendo que el acople es débil, podemos considerar una expansión de Taylor:

$$\Omega(\mathcal{E}) = \Omega_1(\mathcal{E}_1)\Omega_2(\mathcal{E}_2) + \frac{\delta\epsilon}{2} \left( \frac{d\Omega_1(\mathcal{E}_1)}{d\mathcal{E}_1} \Omega_2(\mathcal{E}_2) - \Omega_1(\mathcal{E}_1) \frac{d\Omega_2(\mathcal{E}_2)}{d\mathcal{E}_2} \right) + \mathcal{O}(\delta\epsilon^2) \quad (4)$$

- El número de microestados será máximo cuando la siguiente relación se satisfaga:

$$\frac{1}{\Omega_1(\mathcal{E}_1)} \frac{d\Omega_1(\mathcal{E}_1)}{d\mathcal{E}_1} \equiv \frac{1}{\Omega_2(\mathcal{E}_2)} \frac{d\Omega_2(\mathcal{E}_2)}{d\mathcal{E}_2} \quad (5)$$

- En dicho caso los sistemas se dicen “en equilibrio termodinámico”
- Definimos la temperatura de un sistema mediante la relación:

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{1}{\Omega(\mathcal{E})} \frac{d\Omega(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} = \frac{d \log \Omega(\mathcal{E})}{d\Omega(\mathcal{E})} \quad (6)$$

- Naturalmente tiene unidades de energía.
- Hemos demostrado la ley cero de la termodinámica: .

En equilibrio termodinámico todos los subsistemas tienen la misma temperatura.

- Consideremos un sistema fuera de equilibrio termodinámico, i.e. con los dos subsistemas a distintas temperaturas,  $T_1$  y  $T_2$ .
- Un intercambio de energía entre ellos implica un cambio en el número de microestados:

$$\Omega(\mathcal{E}) \approx \Omega_1(\mathcal{E}_1)\Omega_2(\mathcal{E}_2) \left( 1 + \frac{\delta\epsilon}{2} \left( \frac{d\Omega_1(\mathcal{E}_1)}{d\mathcal{E}_1} \frac{1}{\Omega_1(\mathcal{E}_1)} - \frac{1}{\Omega_2(\mathcal{E}_2)} \frac{d\Omega_2(\mathcal{E}_2)}{d\mathcal{E}_2} \right) \right) \quad (7)$$

$$= \Omega_1(\mathcal{E}_1)\Omega_2(\mathcal{E}_2) \left( 1 + \frac{\delta\epsilon}{2} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right) \quad (8)$$

- Si  $T_1 > T_2$  (resp.  $<$ ), el número de configuraciones aumenta (resp. disminuye) cuando  $\delta\epsilon > 0$ . Hay más configuraciones con la energía viajando de un sistema caliente a uno frío. Esta es la base de la segunda ley de la termodinámica.

La evolución más probable es el transporte de energía de un reservorio caliente a uno frío.

#### 4. Ejemplo: Sistema Paramagnético de spin 1/2 (microcanónico)

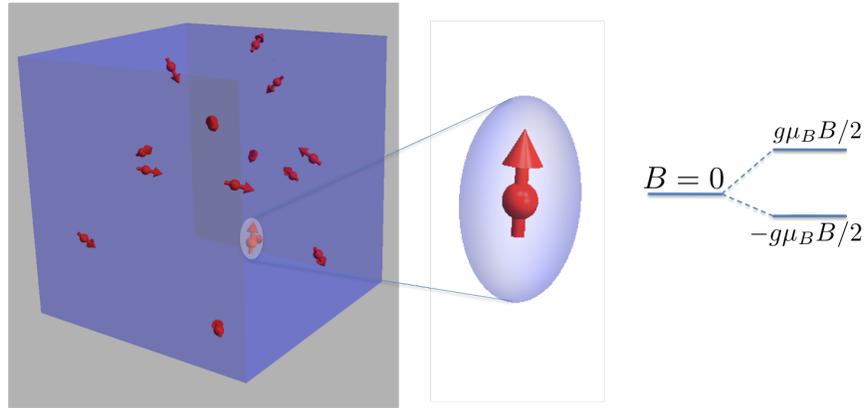


Figura 1: Sistema de momentos magnéticos diluídos.

- Consideramos un sistema con spines aislados entre sí.
- Una aproximación razonable en ciertos sistemas consiste en despreciar las interacciones entre spines: este modelo es apropiado para diversos materiales (particularmente celebres son las sales paramagnéticas como  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ .)
- La construcción de modelos simplificados que capturen la física de sistemas complejos, si bien no es parte del formalismo de la mecánica estadística, es un aspecto consustancial con el éxito de la misma.
- Disponemos de  $N$  momentos magnéticos de spin 1/2.
- Si  $n$  de ellos están up, tenemos una magnetización igual a  $M = \mu \left(n - \frac{N}{2}\right)$  y una energía igual a  $\mathcal{E} = -\mu B \left(n - \frac{N}{2}\right)$ .
- Hay,

$$\Omega(n) = \frac{N!}{(N-n)!n!}, \quad (9)$$

posibles microestados.

- La entropía es:

$$\mathcal{S} = \log \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (10)$$

que, usando la aproximación de Stirling, se transforma en:

$$\mathcal{S} = N \log N - (N-n) \log(N-n) - n \log n. \quad (11)$$

y en términos de la energía obtenemos:

$$\mathcal{S}(\mathcal{E}) = N \log N - \left(\frac{\mathcal{E}}{\mu B} + \frac{N}{2}\right) \log \left(\frac{\mathcal{E}}{\mu B} + \frac{N}{2}\right) - \left(-\frac{\mathcal{E}}{\mu B} + \frac{N}{2}\right) \log \left(-\frac{\mathcal{E}}{\mu B} + \frac{N}{2}\right). \quad (12)$$

- La temperatura está definida por:

$$\frac{1}{T} = \frac{d\mathcal{S}}{d\mathcal{E}} = \frac{1}{\mu B} \log \left( \frac{-\frac{\mathcal{E}}{\mu B} + \frac{N}{2}}{\frac{\mathcal{E}}{\mu B} + \frac{N}{2}} \right) \quad (13)$$

- Obtenemos una energía promedio de:

$$\mathcal{E} = -N\mu_B B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (14)$$

- El calor específico se define como  $\partial\mathcal{E}/\partial T$ . Tiene un máximo pronunciado pero de ancho finito que se conoce como la anomalía de Schottky. Es característico de sistemas con niveles discretos. Esta relacionada con la activación de las poblaciones de dichos niveles.

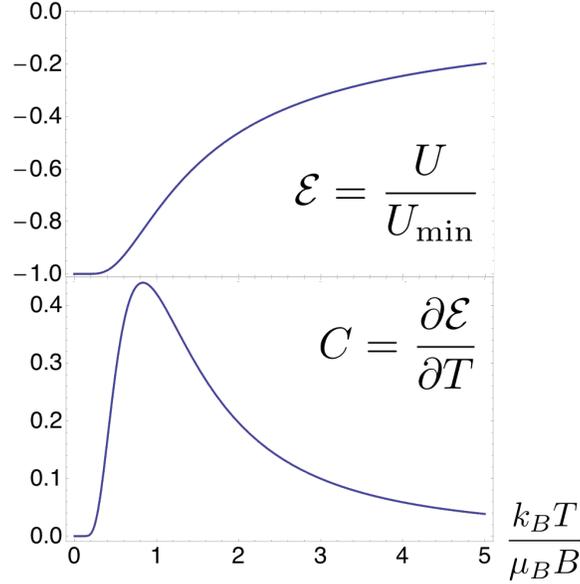


Figura 2: Energía promedio por spin en función de  $\frac{k_B T}{\mu_B B}$  y calor específico.

## A. Problema: osciladores armónicos cuánticos

Consideremos un sistema consistente en varios osciladores (distinguidos) armónicos con energía:

$$\mathcal{E}_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (15)$$

El espacio de estados es  $(n^{(1)}, \dots, n^{(N)})$  indicando el estado de número de los cada oscilador. La energía total es:

$$E(n^{(1)}, \dots, n^{(N)}) = \hbar\omega \left(\sum_{\alpha} n^{(\alpha)} + \frac{N}{2}\right) \quad (16)$$

El número de estados que satisfacen  $E_0 = E(n^{(1)}, \dots, n^{(N)})$  corresponden al número de maneras de escribir  $E_0/\hbar\omega - N/2$  como la suma de N enteros no negativos. Determine la energía en función de la temperatura.