Clase 11 - Mecánica Estadística

Duración: 1:10 hrs.
Publicada el 14 de noviembre de 2011

Prof. Álvaro Núñez

1. Conceptos Básicos

- Ensemble canónico: derivación a partir del ensemble microcanónico.
- Función partición: energía, entropía y energía libre.
- Ejemplo: El gas ideal relativista.

2. Ensemble canónico

- Consideremos un sistema físico compuesto de un sistema pequeño S y un sistema grande (llamado reservorio) R. El sistema R esta a temperatura fija T. Los dos sistema se ponen en contacto a través de un acople pequeño.
- La energía total es $E = E_S + E_R$. El número de estados del sistema conjunto que tienen dicha energía es $\Omega(E)$.
- Ahora nos preguntamos cuál es la probabilidad de que el subsistema S tenga energía E_S.
- Si el subsistema S tiene energía E_S el reservorio debe tener energía $E - E_S$. Existen $\Omega_S(E_S)$ del sistema que tienen energía E_S y $\Omega_R(E-E_S)$ microestados del reservorio que tienen energía $E - E_S$.
- El número total de microestados del sistema completo que cumplen la condición de que el subsistema S tenga energía E_S es naturalmente: $\Omega_S(E_S) \times \Omega_R(E - E_S)$, de modo que la probabilidad de que S tenga energía E_S es:

$$\mathrm{p}(E_S) = \frac{\Omega_S(E_S) \times \Omega_R(E - E_S)}{\Omega(E)} \tag{1}$$

- Notemos que $\Omega_R(E - E_S) \equiv \mathrm{e}^{\mathcal{S}_R(E-E_S)}$. Considerando que E_S es una fracción pequeña de la energía total obtenemos:

$$\mathcal{S}_R(E - E_S) = \mathcal{S}_R(E) - E_S\left(\frac{\partial \mathcal{S}_R}{\partial E}\right) + \frac{1}{2}E_S^2\left(\frac{\partial^2 \mathcal{S}_R}{\partial E^2}\right) + \cdots \tag{2}$$

- Considerando que el reservorio es un sistema muy grande, que en este caso se refiere a que su temperatura no cambia apreciablemente al cambiar su energía (i.e. un gran calor específico) entonces obtenemos:

$$\mathrm{p}(E_S) \propto \Omega_S(E_S)\mathrm{e}^{-E_S/T} \tag{3}$$

- La probabilidad de ocupar un estado de energía E_s es entonces:

$$\boxed{\mathrm{p}(E_s) \propto \mathrm{e}^{-E_s/T}}$$

conocida como distribución de Boltzmann.

3. Función partición

Un rol fundamental en mecánica estadística es jugado por la función partición.

- La probabilidad sumada sobre todos los estados debe ser normalizada a uno, de modo que

$$\mathrm{p}(E_s) = \frac{1}{\mathcal{Z}}\mathrm{e}^{-\beta E_s}, \tag{4}$$

donde:

$$\mathcal{Z}(\beta) = \sum_s \mathrm{e}^{-\beta E_s} \tag{5}$$

esta última expresión define la función partición $\mathcal{Z}$.

- La función partición es de gran utilidad para hacer cálculos y para establecer relaciones generales entre valores promedio. Ahora daremos un par de ejemplos:

- Energía promedio:

$$\langle E\rangle = \sum_s E_s\ \mathrm{p}(E_s) \tag{6}$$

usando nuestra expresión para p obtenemos:

$$\langle E\rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}}\sum_s E_s\ \mathrm{e}^{-\beta E_s}, \tag{7}$$

La suma se puede relacionar con la derivada de la función partición, obteniendo:

$$\langle E\rangle = -\frac{1}{\mathcal{Z}}\left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right), \tag{8}$$

ó,

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}\log \mathcal{Z} \tag{9}$$

De este modo, conocimiento de la función partición nos permite conocer la energía promedio.

- Calor específico:

$$C_V = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = -\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta}\langle E\rangle = \beta^2\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\log\mathcal{Z} \tag{10}$$

Esta expresión es interesante, pues desarrollandola un poco obtenemos

$$C_V = \beta^2\left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial^2\mathcal{Z}}{\partial\beta^2} - \left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial\beta^2}\right)\left(\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial\mathcal{Z}}{\partial\beta^2}\right)\right) \tag{11}$$

que naturalmente corresponde a:

$$C_V = \beta^2\left(\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2\right) \tag{12}$$

Notamos que el lado derecho es la fluctuación cuadrática de energía. Dos cosas a notar: (1) en el ensemble canónico la energía no está fija, solo la energía promedio lo está (y tb la magnitud promedio de las fluctuaciones) y (2) la respuesta de la energía a un cambio de temperatura esta relacionada con la fluctuaciones espontáneas a temperatura fija.

- Entropía: La entropía es:

$$\mathcal{S} = -\sum_s \mathrm{p}(E_s) \log \mathrm{p}(E_s) \tag{13}$$

que usando la distribución Boltzmann:

$$\mathcal{S} = \sum_s \mathrm{p}(E_s) \left(\beta E_s + \log \mathcal{Z}\right) \tag{14}$$

Obtenemos:

$$\mathcal{S} = \beta\langle E\rangle + \log \mathcal{Z} \tag{15}$$

de donde identificamos:

$$\mathcal{Z} = \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{F}}, \tag{16}$$

con $\mathcal{F} = \beta\langle E\rangle - T\mathcal{S}$ es la energía libre del sistema. Esta relación entrega el vínculo entre la mecánica estadística y la termodinámica.

4. Ejemplo: El gas ideal clásico

Consideremos la función partición de un sistema de partículas no interactuantes cada una con energía dada por:

$$E(p) = \frac{p^2}{2m} \tag{17}$$

- El primer paso es identificar los estados físicos del sistema en términos de las etiquetas de momentum p,

$$\mathcal{Z} = \sum_s \mathrm{e}^{-\beta E_s} = \frac{1}{N!}\int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}} \mathrm{e}^{-\beta E(p's,q's)} \tag{18}$$

- La integral se reduce a:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{4\pi V}{h^3}\right)^N \underbrace{\left(\int_0^\infty p^2\, dp\, \mathrm{e}^{-\beta\frac{p^2}{2m}}\right)^N}_{\sqrt{\frac{\pi}{2}}\sqrt{\frac{1}{\beta^3 m^3}}} \tag{19}$$

- El problema queda reducido a una integral.

5. Ejemplo: El gas ideal relativista

Consideremos la función partición de un sistema de partículas no interactuantes cada una con energía dada por:

$$E(p) = \sqrt{p^2 + m^2} \tag{20}$$

- El primer paso es identificar los estados físicos del sistema en términos de las etiquetas de momentum p,

$$\mathcal{Z} = \sum_s \mathrm{e}^{-\beta E_s} = \frac{1}{N!}\int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}} \mathrm{e}^{-\beta E(p's,q's)} \tag{21}$$

- La integral se reduce a:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{4\pi V}{h^3}\right)^N \left(\int_0^\infty p^2\, dp\, \mathrm{e}^{-\beta\sqrt{p^2+m^2}}\right)^N \tag{22}$$

- El problema queda reducido a una integral.