Clase 6 - Mecánica Estadística

Duración: 1:10 hrs.
Publicada el 23 de septiembre de 2016

Prof. Álvaro Núñez

1. Conceptos Básicos

- Ensemble microcanónico: equiprobabilidad.
- Temperatura, entropía y energía.
- Presión, energía y Maxwell.

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:

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

- 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,

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

- 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 ambiguedad 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:

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

  donde $\delta\epsilon$ corresponde al intercambio neto de energía.
- Asumiendo que el acople es débil, podemos considerar una expansión de Taylor:

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

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

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

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

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

- 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:

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

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

- 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 frio. 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 frio.

4. Presión y derivadas parciales

Haciendo el mismo análisis para dos sistemas que pueden intercambiar volumen llegamos rápidamente a:

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_E = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_E \equiv \frac{p}{T}$$

esta última relación constituye la definición de presión. Este resultado indica que uno de los dos sistemas se expandirá y el otro se comprimirá hasta que las presiones se igualen alcanzando el equilibrio termodinámico. Ahora veremos que esta definición de presión es consistente con la noción intuitiva que tenemos. Usaremos la siguiente identidad que demostraremos en el apéndice:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_S \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = -1$$

Usando la definición de presión y la definición de temperatura llegamos a:

$$\frac{p}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_S T = -1$$

de donde obtemos:

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

que es consistente con la noción intuitiva (fuerza por unidad de área). Notemos que:

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \quad \text{y} \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V$$

Desde aquí podemos escribir la relación:

$$dE = TdS - pdV$$

que es fundamental en termodinámica. Tomando derivadas cruzadas:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)$$

obtenemos la relación de Maxwell:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S .$$

5. Problemas

Sethna 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 3.10, 3.11

A. Identidad

La identidad recién usada es:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{9}$$

La demostraremos a continuación. Sea x, y y z tres variables relacionadas por:

$$f(x, y, z) = 0, \tag{10}$$

asumiremos que esta relación se puede invertir para escribir cada componente en términos de las otras dos:

$$x = X(y,z) \tag{11}$$
$$y = Y(x,z) \tag{12}$$
$$z = Z(x,y) \tag{13}$$

La relación entre (x,y,z) se puede escribir como:

$$f(X(y,z),y,z) = 0 \tag{14}$$

si derivamos esta relación con respecto a y, obtenemos:

$$\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial X}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \tag{15}$$

de donde obtenemos:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = -\frac{\partial_y f}{\partial_x f}, \tag{16}$$

analogamente podemos describir:

$$\frac{\partial Y}{\partial z} = -\frac{\partial_z f}{\partial_y f}, \tag{17}$$
$$\frac{\partial Z}{\partial x} = -\frac{\partial_x f}{\partial_z f}, \tag{18}$$

multiplicando las últimas relaciones obtenemos:

$$\frac{\partial X}{\partial y}\frac{\partial Y}{\partial z}\frac{\partial Z}{\partial x} = -1 \tag{19}$$

Ahora usamos la notación más explícita

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z, \tag{20}$$
$$\frac{\partial Y}{\partial z} = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x, \tag{21}$$
$$\frac{\partial Z}{\partial x} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y, \tag{22}$$

y concluimos la relación buscada.