Clase 11 - Mecánica Estadística

Duración: 1:10 hrs.
Publicada el 12 de octubre de 2016

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

- Evaluando el cambio en la energía libre:

$$d\mathcal{F} = dE - d(TS) = -pdV + TdS - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

concluímos:

$$p = -\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}\right)_T \; ; \; S = -\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_V$$

Igualando las derivadas cruzadas obtenemos.

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

que es la segunda relación de Maxwell. (La primera fue estudiada en una clase anterior sobre el ensemble microcanónico.)

4. Ensemble canónico: derivación alternativa

- En esta clase consideraremos una derivación alternativa del ensemble canónico.
- En el ensemble canónico el sistema no esta aislado ya que puede intercambiar energía con el reservorio.
- Esto es una ventaja conceptual, pues en física no existen los sistemas aislados. La versión que presentaremos para derivan el ensemble canónico es facilmente generalizable a situaciones donde el sistema intercambie otras magnitudes (como volumen, partículas, etc) además de energía.
- Sean s las etiquetas para estados con energía ϵ_s, debemos considerar la distribución que maximiza la entropía:

$$\mathcal{S} = -\sum_s \mathrm{p}_s \log \mathrm{p}_s \tag{17}$$

entre todas la distribuciones que entregan energía promedio igual a $\langle E \rangle$.

- Este máximo se encuentra facilmente mediante la técnica de multiplicadores de Lagrange:

$$\hat{\mathcal{S}} = -\sum_s \mathrm{p}_s \log \mathrm{p}_s - \beta \left(\sum_s \mathrm{p}_s \epsilon_s - \langle E \rangle\right) - \gamma \left(\sum_s \mathrm{p}_s - 1\right) \tag{18}$$

Derivado con respecto a p_s obtenemos:

$$\frac{\partial \hat{\mathcal{S}}}{\partial \mathrm{p}_s} = -\log \mathrm{p}_s - 1 - \beta \epsilon_s - \gamma = 0, \tag{19}$$

de donde obtenemos:

$$\mathrm{p}_s = \mathrm{e}^{-(\gamma+1)} \mathrm{e}^{-\beta \epsilon_s}. \tag{20}$$

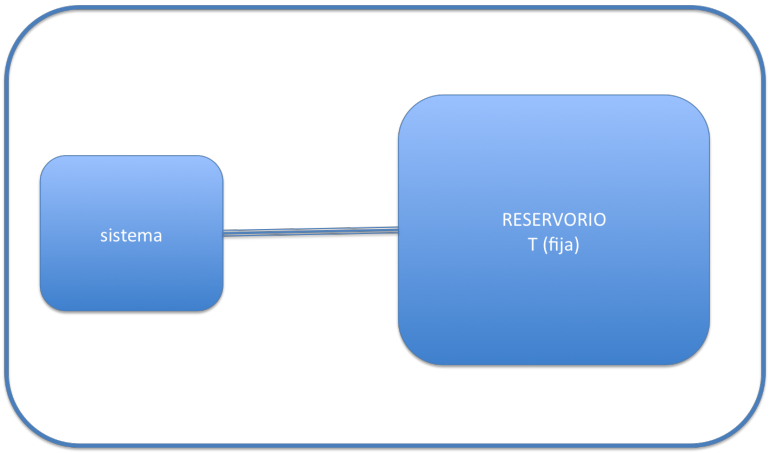

Figura 1: En el ensemble canónico el sistema puede intercambiar energía con el reservorio a temperatura constante.

- La normalización se obtiene fijando:

$$e^{(\gamma+1)} = \sum_s e^{-\beta\epsilon_s} = \mathcal{Z}, \tag{21}$$

y el promedio de la energía es:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log \mathcal{Z}. \tag{22}$$

Donde reconocemos que $\beta = 1/T$ y $\mathcal{Z}$ es la función partición. Alternativamente podemos interpretar β (al igual que cualquier multiplicador de Lagrange) como el cambio en la entropía máxima al variar un poco la restricción:

$$\beta \sim \frac{\Delta S}{\Delta E}. \tag{23}$$

- Hemos concluido que es posible interpretar la distribución canónica como aquella que máximiza la entropía entre las distribuciones con energía promedio dada.

5. Promedios y Fluctuaciones: derivadas de la función partición

Equipados con la distribución del ensemble (gran)canónico podemos enfrentar el problema de determinar los promedios y las fluctuaciones de las variables físicas en torno al valor de equilibrio. Para determinar los promedios haremos uso de un truco: modificaremos el Hamiltoniano un poco, agregandole un termino llamado "fuente"

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} - \mathbf{J}\mathcal{O}/\beta \tag{24}$$

Podemos, en principio, calcular la función partición: $\mathcal{Z}(\mathbf{J})$ para el nuevo Hamiltoniano. Ahora consideraremos a dicha función como una función de $\mathbf{J}$. En el caso límite $\mathbf{j} = 0$ la función es simplemente la función partición del problema físico. La derivada de la función partición respecto a $\mathbf{J}$ evaluada en $\mathbf{J} = 0$ es simplemente $\langle \mathcal{O} \rangle$

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \mathbf{J}} \right) \Big|_{\mathbf{J}=0} \tag{25}$$

Esta expresión permite evaluar una gran número de variables físicas, y adicionalmente es importante en una serie de La fluctuación de $\mathcal{O}$ es:

$$\Delta\mathcal{O}^2 = \left\langle (\mathcal{O} - \langle \mathcal{O} \rangle)^2 \right\rangle \tag{26}$$

claramente esta expresión puede evaluarse usando:

$$\Delta\mathcal{O}^2 = \left(\frac{\partial^2 \log \mathcal{Z}}{\partial \mathbf{J}^2}\right)\Big|_{\mathbf{J}=0} \tag{27}$$

Esta técnica puede ser generalizada a varias variables y usada para determinar correlaciones.

6. Ejemplo: Spin 1/2

Consideremos un sistema con N componentes independientes cada uno con dos estados de energía $\pm\Delta$. Un estado de dicho sistema esta etiquetado por $(\sigma_1, \cdots, \sigma_N)$ donde σ_i puede tomar dos valores $\pm$. Dicho estado tiene energía $E = \Delta \sum \sigma_i$. La función partición es:

$$Z = \sum_{\sigma_1,\cdots,\sigma_N} \mathrm{e}^{-\beta\Delta\sum\sigma_i} = \left(\sum_{\sigma} \mathrm{e}^{-\beta\Delta\sigma}\right)^N = (2\cosh\beta\Delta)^N$$

La energía es entonces:

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z = -N\tanh\beta\Delta,$$

que es consistente con nuestras predicciones hechas con el ensemble microcanónico.

7. Ejemplo: El gas ideal clásico

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

$$E(p) = \frac{p^2}{2m} \tag{28}$$

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

$$\mathcal{Z} = \sum_s \mathrm{e}^{-\beta E_s} = \frac{1}{N!}\int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{h^{3N}} \mathrm{e}^{-\beta E(p's,q's)} \tag{29}$$

- La integral se reduce a:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!}\left(\frac{4\pi V}{h^3}\right)^N \left(\int_0^\infty p^2\, dp\, \mathrm{e}^{-\beta\frac{p^2}{2m}}\right)^N \tag{30}$$

- El problema queda reducido a una integral. Esta integral es una integral Gaussiana que evaluamos en una clase anterior (ver distribución de Maxwell).

- La función partición es:

$$\mathcal{Z} = \frac{V^N}{h^{3N}N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

- De dicha función partición calculamos la energía y la presión obteniendo el resultado esperado.

8. Problema: El gas ideal relativista

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

$$E(p) = \sqrt{p^2 + m^2} \tag{31}$$

Evalue la función partición de dicho sistema. Determine la ecuación de estado.