

CONJUNTOS (ENSEMBLES) EN FÍSICA ESTADÍSTICA

Si tenemos un sistema aislado, la única restricción es la conservación de la energía y la trayectoria en el espacio de fases de dimensión $6N$ evoluciona en una “superficie” (dimensión $6N-1$) de iso-energía, $E = H(\{q_i, p_i\})$

Después de un tiempo T “muy largo” la trayectoria explora uniformemente la superficie. La medida es uniforme en el espacio de fases accesible:

$$\rho^*(\{q_i, p_i\}) = \frac{1}{\Sigma(E)} \delta[E - H(\{q_i, p_i\})]$$

donde

$$\Sigma(E) = \int \prod_i dq_i dp_i \delta[E - H(\{q_i, p_i\})]$$

Es el “área” de la superficie iso-energética. $\rho^*(\{q_i, p_i\})$ es la distribución microcanónica.

Ejemplo: oscilador armónico.

Todos los microestados accesibles de un sistema aislado y al equilibrio (macroscópico) son equiprobables.

$$\Omega(E) = \rho(E) \delta E$$

La probabilidad de que el sistema esté en el microestado(l) de energía E_l es:

$$P_l^* = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)}, & \text{si } E \leq E_l \leq E + \delta E \\ 0, & \text{de otra manera} \end{cases}$$

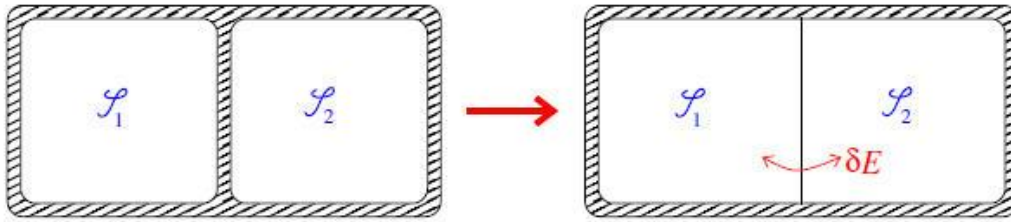
Entropía microcanónica

Teníamos en general $S = -k_B \sum P_l \ln P_l$ entonces tendremos

$$S = -k_B \Omega \left[\frac{1}{\Omega} \right] \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega$$

Ejemplo. Entropía del gas perfecto monoatómico, fórmula de Sackur-Tetrode

Contacto térmico entre dos sistemas



$$S_1(E_1) = k_B \ln \Omega_1(E_1), S_2(E_2) = k_B \ln \Omega_2(E_2),$$

El equilibrio macroscópico se alcanza con $E^{\max}$

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}(E_1^{\max}) = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E - E_1^{\max})$$

Definición de la temperatura microcanónica.

En correspondencia con la termodinámica $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N}$ nos conduce a

$$\frac{1}{T(E)} = \frac{\partial S(E)}{\partial E}$$

Ejemplo. Temperatura del gas perfecto monoatómico: $T(E,V,N) = 2E/3Nk_B$

Condición de equilibrio térmico: $T_1(E_1) = T_2(E - E_1)$

Cuya solución es el valor más probable $E_1 = E_1^{\max}$

En física estadística, la **función de partición** Z es un funcional de un sistema en equilibrio. Su principal interés radica en que, una vez conocida la expresión para Z del sistema, de ella se pueden derivar las funciones de estado, como la energía libre, energía interna, presión, temperatura, entropía, polarización, etcétera. Dependiendo del ensamble estadístico considerado (por ejemplo, la colectividad canónica o la macrocanónica, entre otras) la función de partición toma una forma u otra.

1.1 Microcanonical ensemble

The system is characterized by the set of macroscopic variables: volume V , total energy E and the number of particles N . This ensemble is not appropriate for experimental studies, where one generally has

- a fixed number of particles, but a fixed pressure P and temperature T . This corresponds to a set of variables (N, P, T) and is the isothermal-isobaric ensemble,
- a fixed chemical potential μ , volume V and temperature T , ensemble (μ, V, T) or grand canonical ensemble,
- a fixed number of particles, a given volume V and temperature T , ensemble (N, V, T) or canonical ensemble.

The partition function $Z(E, V, N)$ is

$$Z(E, V, N) = \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) \quad (1.1)$$

where δ is a Kronecker symbol (equal to 1 when $(E - E_{\alpha}) = 0$ and 0 when $(E - E_{\alpha}) \neq 0$). Note that all microstates have the same weight for computing the partition function. The associated thermodynamic potential is the entropy given by

$$S(E, V, N) = k_B \ln(Z(E, V, N)) \quad (1.2)$$

where k_B is the Boltzmann constant.

The variables conjugated to the global quantities defining the ensemble fluctuate in time. For the micro-canonical ensemble, this corresponds to the pressure P conjugate to the volume V , to the temperature T conjugate to the energy E and to the chemical potential μ conjugate to the total number of particles N .