

Entropía

$$S = k \text{ Log } \Omega \quad (2)$$

$\Phi(E)$, número de microestados con energía inferior a E.

$$\Delta E \ll \delta E \ll E \quad (3)$$

consideremos que la energía es una variable continua, definimos la densidad de microestados por unidad de energía:

$$\omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE} \quad (4)$$

$\Phi(E)$ representa la superficie comprendida entre $\omega(E)$ y el eje de abscisas:

$$\Phi(E) = \int_0^E \omega(u) du \quad (5)$$

el número de microestados accesibles al sistema con energía E, E+ δE :

$$\Omega(E) = \omega(E) \delta E \quad (6)$$

y

$$S = k \text{ Log } \Omega(E) = k \text{ Log } [\omega(E) \delta E] \quad (7)$$

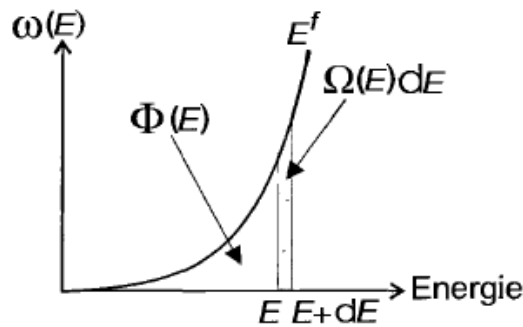


Figure 5.1

si f es el número de grados de libertad, la energía promedio por grado de libertad es:

$$\varepsilon = \frac{E}{f} \quad (8)$$

entonces, de (7) :

$$S = k \left\{ \text{Log } [\omega(E) \varepsilon] + \text{Log } \left(\frac{\delta E}{\varepsilon} \right) \right\} \quad (9)$$

Gas ideal clásico. N partículas contenidas en un volumen V . El espacio de fases es de $6N$ dimensiones, sin interacción entre las partículas.

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (13)$$

suponemos gas monoatómico sin espín. El número de micro-estados accesibles al sistema con energía entre E_0 y $E_0 + \delta E$ es igual al volumen del espacio de fases accesible dividido por el volumen de la celda elemental:

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_V d^{3N}q d^{3N}p \quad (14)$$

la integral es de dimensión $6N$

en coordenadas cartesianas:

$$d^{3N}q d^{3N}p = \prod_{i=1}^N dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} \quad (15)$$

evaluemos primero $\Phi(E_0)$

$$\Phi(E_0) = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int_{V, E < E_0} d^{3N}q d^{3N}p = \frac{1}{h^{3N}} \int_V \dots \int d^{3N}q \int_{E < E_0} \dots \int d^{3N}p \quad (16)$$

la integral de volumen vale:

$$\int_V \dots \int d^{3N}q = \prod_{i=1}^N \iiint_V d^3q_i = V^N \quad (17)$$

explícitamente:

$$\iiint_V d^3q_i = \iiint_V dq_{ix} dq_{iy} dq_{iz} = V \quad (18)$$

la integral de momentos:

$$\int \dots \int_{E < E_0} d^{3N}p \quad (19)$$

con la condición:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \leq E_0 \quad (20)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = E_0 \quad (21)$$

representa una esfera de radio $R = \sqrt{2mE_0}$ en el espacio de $3N$ dimensiones, en el espacio ordinario de 3 dimensiones es $4\pi R^3/3$

definamos el elemento de volumen elemental $d\mathbf{r}$:

$$d\mathbf{r} = \prod_{i=1}^n dx_i \quad (22)$$

ecuación de la esfera:

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = R^2 \quad \text{y su volumen: } V = \int \dots \int_{\sum_{i=1}^n x_i^2 \leq R^2} d\mathbf{r} \quad (23)$$

$$V = C_n R^n \quad (\text{si } n = 3, C_n = \frac{4}{3}\pi) \quad (24)$$

el elemento de volumen dV entre esferas de radio R u $R+dR$:

$$dV = S(R)dR = nC_n R^{n-1} dR \quad (25)$$

$S(R)$ = superficie de la esfera, ahora

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi} \quad (26)$$

la integral de n integrales de este tipo:

$$\prod_{i=1}^n \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x_i^2) dx_i \right) = \int_{x_1=-\infty}^{x_1=+\infty} \dots \int_{x_n=-\infty}^{x_n=+\infty} \exp\left(-\sum_{i=1}^n x_i^2\right) \prod_{i=1}^n dx_i = \pi^{n/2} \quad (27)$$

en coordenadas esféricas:

$$\sum_{i=1}^n x_i^2 = R^2 \quad \text{et} \quad d\mathbf{r} = \prod_{i=1}^n dx_i = dV \quad (28)$$

en tres dimensiones $dV = 4\pi R^2 dR$

en n dimensiones

$$\pi^{n/2} = \int_0^\infty \exp(-R^2) nC_n R^{n-1} dR \quad (29)$$

cambio de variables:

$$y = R^2 \quad \text{soit} \quad dy = 2R dR \quad (30)$$

$$\pi^{n/2} = \frac{n}{2} C_n \int_0^\infty y^{n/2-1} \exp(-y) dy \quad (31)$$

$$\int_0^{\infty} y^{\alpha} \exp(-y) dy = \Gamma(\alpha + 1) = (\alpha)! \quad (32)$$

generalización de la noción de factorial al caso de una variable α no entera

con (31) y (32) la ecuación (27) se escribe:

$$\pi^{n/2} = \frac{n}{2} C_n \left(\frac{n}{2} - 1 \right)! \quad (33)$$

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2} \right)!} \quad (34)$$

$$V = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2} \right)!} R^n \quad S = \frac{2\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2} - 1 \right)!} R^{n-1} \quad (35)$$

verifiquemos el resultado en 3 dimensiones:

$$\left(\frac{3}{2} \right)! = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \right)! = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \text{ et } \left(\frac{1}{2} \right)! = \left(\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \right)! = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \text{ et } S = 4\pi R^2.$$

Obtenemos pues, finalmente:

$$\Phi(E_0) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} R^{3N} \quad (36)$$

ó

$$\Phi(E_0) = \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2} \right)!} \frac{V^N}{h^{3N}} E_0^{3N/2} \quad (37)$$

$$\Phi(E_0) = \frac{1}{N!} \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \frac{V^N}{h^{3N}} E_0^{3N/2} \quad (38)$$

el factor $1/N!$ y el término $1/h^{3N}$ no pueden obtenerse clásicamente, provienen de efectos cuánticos

si utilizamos el espacio entre niveles cuánticos, tendremos:

$$\varepsilon_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}} \Rightarrow \Phi(E_0) = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{3N/2} \quad (39)$$

la densidad de micro-estados con energía E_0 vale:

$$\begin{aligned} \omega(E_0) &= \left(\frac{d\Phi(E)}{dE} \right)_{E=E_0} = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}-1} \frac{1}{\varepsilon_0} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{E_0} \end{aligned} \quad (40)$$

de donde:

$$\Omega = \omega(E_0) \delta E = \frac{1}{N!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{3N}{2}} \frac{\delta E}{E_0} \quad (41)$$

y entonces:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= - \left(\text{Log } N! - \text{Log} \left(\left(\frac{3N}{2} - 1\right)! \right) \right) + \frac{3N}{2} \text{Log} \frac{\pi}{4} \\ &+ \frac{3N}{2} \text{Log} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0} \right) + \text{Log} \left(\frac{\delta E}{\varepsilon_0} \right) \end{aligned} \quad (42)$$

como N es muy grande $3N/2 - 1 \rightarrow 3N/2$

además $\delta E \ll E_0$

$$S = k \text{Log } \Omega \simeq k \text{Log } \omega(E_0) \simeq k \text{Log } \Phi(E_0) \quad (43)$$

con la aproximación de Stirling:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} = & -N \operatorname{Log} N + N + \frac{3N}{2} \operatorname{Log} \left(\frac{\pi}{4} \right) - \frac{3N}{2} \operatorname{Log} \frac{3N}{2} \\ & + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \operatorname{Log} \left(\frac{E_0}{\varepsilon_0} \right) \end{aligned} \quad (44)$$

$$S = Nk \operatorname{Log} \left[V \left(\frac{4\pi m E_0}{3h^2} \frac{1}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2}Nk + k(-N \operatorname{Log} N + N) \quad (45)$$

encontramos el resultado de la Termodinámica de que S es una función de E, V y N, $S = S(E, V, N)$

pongamos:

$$\alpha = k(-N \operatorname{Log} N + N) \quad (46)$$

entonces:

$$S = Nk \operatorname{Log} \left(\frac{E_0}{N\varepsilon_0} \right)^{3/2} + Ns_0 + \alpha \quad (47)$$

donde:

$$s_0 = \frac{3k}{2} \left(1 + \operatorname{Log} \frac{\pi}{4} \right) \quad (48)$$

podemos entonces calcular explícitamente la energía interna (quitamos el índice 0, cualquier energía)

$$E = E(S, V, N) = \frac{3h^2}{4\pi m} \frac{N}{V^{2/3}} \exp\left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk} - 1 - \frac{2\alpha}{3Nk}\right) = \frac{3h^2}{4\pi m} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \exp\left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk} - \frac{5}{3}\right) \quad (49)$$

la temperatura del sistema está definida por:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad \text{ou} \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \quad (50)$$

lo que da:

$$T = \frac{2E}{3Nk} \quad (51)$$

y la energía interna:

$$\boxed{E = \frac{3}{2}NkT} \quad (52)$$

para N fijo E solo depende de la temperatura (Ley de Joule).

para un mol de gas:

$$E = \frac{3}{2}RT \quad (53)$$

la capacidad calorífica a volumen constante:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2}Nk \quad (54)$$

para un mol de gas:

$$C_V = \frac{3}{2}R \quad (55)$$

podemos calcular la presión:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{NkT}{V} \quad (56)$$

y obtenemos la ecuación de estado del gas ideal:

$$\boxed{PV = NkT} \quad (57)$$

para un mol:

$$PV = RT \quad (58)$$

la energía por partícula, ϵ , es:

$$\epsilon = \frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT \quad (59)$$

y entonces:

$$S = Nk \text{Log } V \epsilon^{3/2} + Ns_0 + \alpha \quad (60)$$
