

Ensembles

Con la definición del ensemble microcanónico hemos, estrictamente dicho, terminado la definición de la mecánica estadística. Sin embargo, el ensemble microcanónico a menudo no es muy conveniente para cálculos. En este curso desarrollaremos dos ensembles más, el canónico y el gran canónico, que en principio aplican a otras situaciones físicas que el microcanónico, pero que de hecho pueden usarse en lugar del microcanónico en el caso de sistemas grandes, con importantes ventajas matemáticas.

- El ensemble microcanónico describe estadísticamente a un sistema aislado.
- El ensemble canónico describe un sistema en contacto térmico con un reservorio de calor.
- El ensemble gran canónico describe un sistema en contacto térmico y difusivo con un reservorio de calor y partículas.

Ensemble canónico (Reif cap. 6)

El ensemble canónico cuántico está definido por

La probabilidad que un sistema A en contacto térmico con un reservorio de calor a temperatura τ esté en un estado estacionario n (o $|n\rangle$) con energía E_n es

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/\tau}$$

donde $Z = \sum_n e^{-E_n/\tau}$ es un factor de normalización (llamado *la función de partición*).

El reservorio de calor R es un sistema que mantiene la misma temperatura, τ , independientemente de su energía (al menos dentro de cierto rango de energías). Puede ser

- un sistema en un estado termodinámico en que coexisten fases,
- cualquier sistema con capacidad calorífica muy grande, tal que su temperatura no cambia sensiblemente al perder energía a A - al menos para las cantidades de energía que A absorbe. Un sistema muy grande, con entropía extensiva, sirve.

El sistema A puede ser pequeño. Puede por ejemplo ser un espín $\frac{1}{2}$, capaz de solo dos estados estacionarios. A también puede ser grande, aunque no tan grande que R deja de servir de reservorio.

P. ej., A podría ser el contenido de una botella inmerso en un lago que oficia de R .

En el caso que A es grande el ensemble canónico generalmente es equivalente al ensemble microcanónico (con la energía total del sistema A siendo fijado por la temperatura τ) pero matemáticamente es algo más prolijo.

Vamos a desarrollar el ensemble canónico de A a partir del ensemble microcanónico para el sistema conjunto $A+R$, que tratamos como un sistema aislado.

Pasamos al desarrollo:

Usaremos el ensemble microcanónico de $A+R$ para demostrar que la probabilidad de que A esté en un estado estacionario n es $P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/\tau}$.

Como siempre hacemos en usar al ensemble microcanónico para analizar el equilibrio entre dos sistemas, asignamos probabilidades iguales a todos los estados estacionarios accesibles del sistema conjunto $A+R$ modelado *sin interacción alguna* entre A y R . Estos estados estacionarios son pares compuestos de un estado estacionario de A y uno de R , y su energía es la suma de las energías de los estados de las partes.

A la vez supongamos que sí hay una interacción débil entre A y R que rompe la conservación por separado de las energías de estos dos sistemas, y justifica el uso del ensemble microcanónico para el sistema conjunto $A+R$. Se supone que la interacción es lo suficientemente débil que, aunque produce lentos flujos de calor entre A y R , no afecta sensiblemente a los valores esperados de observables en el ensemble microcanónico.

En el ensemble microcanónico todos los estados estacionarios de $A+R$ con energía en $(E_{tot} - \Delta E, E_{tot})$ tienen la misma probabilidad. Entonces la probabilidad de que A este en el estado n es igual a la fracción de los estados en los cuales A esta en el estado n :

$$P_n = \frac{\text{Numero de estados estacionarios accesibles de } A+R \text{ con } A \text{ en estado } |n\rangle}{\text{Numero de estados estacionarios accesibles de } A+R}$$

$$= \frac{1 \times \mathcal{N}_R(E_{tot} - E_n)}{\mathcal{N}_{A+R}(E_{tot})}$$

El hecho que R es un reservorio de calor determina la forma de la función $\mathcal{N}_R(E_{tot} - E_n)$. Dado que $\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma_R}{\partial E_R}$ es constante σ_R es una función lineal mas

un constante, y entonces \mathcal{N}_R es un exponencial: $\sigma_R(E_{tot} - E_n) = \sigma(E_{tot}) - \frac{E_n}{\tau}$, y entonces $\mathcal{N}_R(E_{tot} - E_n) = \mathcal{N}_R(E_{tot}) e^{-E_n/\tau}$.

Por lo tanto

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/\tau},$$

con $Z = \frac{\mathcal{N}_{A+R}(E_{tot})}{\mathcal{N}_R(E_{tot})}$ un constante en el sentido de que no depende de n . Dado que las probabilidades para todos los estados de A suman a 1

$$Z = \sum_n e^{-E_n/\tau}.$$

El factor $e^{-E_n/\tau}$ se llama el “factor de Boltzmann”. Con la definición $\beta = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{k_B T}$ el factor de Boltzmann se puede escribir como $e^{-\beta E_n}$.

La función de partición Z entra en la probabilidad simplemente como un constante de normalización, pero es realmente el objeto matemático central en el formalismo del ensemble canónico. Aunque es constante en el sentido de que no depende de n , sí depende de τ (o β), y de esta dependencia se puede recuperar el espectro de energías de los estados estacionarios de A , y por lo tanto las propiedades físicas de este sistema.

Nota: Un sistema grande con entropía extensiva sirve como reservorio de calor

El reservorio de calor más común es un sistema que es mucho más grande que el sistema A y que tiene entropía extensiva. Si tal sistema es lo suficientemente grande la energía que pierde a A representa un cambio fraccional muy pequeña a la energía que tiene y por lo tanto afecta muy poco a la temperatura que es una propiedad intensiva.

Aquí hay una demostración matemática de esta idea en el límite en que el reservorio se hace infinito:

El reservorio haciéndose infinito quiere decir que algún parámetro extensivo se hace infinito. Puede ser el número de partículas de un fluido, el número de espines de un paramán, o más generalmente el número de elementos idénticos del cual está hecho el sistema. Incluso puede ser el volumen en el caso de radiación electromagnética en una cavidad. Vamos a llamar este parámetro N en todos los casos.

La entropía del reservorio es extensiva. Entonces $\sigma_R(E) = N f(E/N)$ para alguna función f . Por lo tanto la temperatura está dada por

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma_R}{\partial E} = f'(E/N) .$$

Por la definición de la derivada

$$\frac{\sigma_R(E_{tot} - E_n) - \sigma_R(E_{tot})}{E_n} = \frac{f(e_{tot} - E_n/N) - f(e_{tot})}{E_n/N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} -f'(e_{tot}) = -\frac{1}{\tau(e_{tot})} ,$$

donde $e_{tot} = E_{tot}/N$ se mantiene constante en el límite $N \rightarrow \infty$.

Así $\sigma_R(E_{tot} - E_n) = \sigma_R(E_{tot}) - \frac{E_n}{\tau}$ y $\mathcal{N}_R(E_{tot} - E_n) = \mathcal{N}_R(E_{tot}) e^{-E_n/\tau}$ como debe ser para un reservorio de calor.

Energía libre de Helmholtz

La función de partición $Z = \sum_n e^{-E_n/\tau} = \frac{\mathcal{N}_{A+R}(E_{tot})}{\mathcal{N}_R(E_{tot})}$ es reminiscente del número de estados accesibles. ¿Tendría algún significado termodinámico $\ln Z$? Veremos que sí.

Supongamos que A es un sistema de muchísimos grados de libertad, con entropía extensiva y cóncava en la energía.

Desarrollo 1

De la segunda expresión para Z obtenemos

$$\ln Z = \sigma_{A+R}(E_{tot}) - \sigma_R(E_{tot}) = \sigma_A(E_{eq}) + \sigma_R(E_{tot} - E_{eq}) - \sigma(E_{tot}) = \sigma_A(E_{eq}) - E_{eq}/\tau$$

donde E_{eq} es la energía de A en equilibrio térmico. Hemos usado los hechos que, primero, la entropía de $A + R$ es la suma de las entropías de las partes con sus energías de equilibrio, y, segundo, la entropía de un reservorio de calor depende linealmente de su energía.

Desarrollo 2

El mismo resultado se puede obtener de la primera expresión para Z , $Z = \sum_n e^{-E_n/\tau}$. Organizamos a la suma como una suma sobre intervalos de energía, $(E_i - \Delta E, E_i)$:

$$Z = \sum_i \mathcal{N}_A(E_i) e^{-E_i/\tau} = \sum_i e^{\sigma_A(E_i) - E_i/\tau}$$

Dado que σ_A es cóncavo, también lo es $\sigma_A(E) - E/\tau$, con un máximo único en la energía $E = E_{eq}$ tal que $\frac{\partial \sigma_A}{\partial E} - \frac{1}{\tau} = 0$. Es decir, en la energía de equilibrio – la energía tal que la temperatura de A es igual a la del reservorio. La segunda derivada del exponente es

$$\frac{\partial^2 \sigma_A}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{\tau_A} = -\frac{1}{\tau_A^2} \frac{1}{C_V},$$

con $C_V = \frac{\partial E}{\partial \tau_A}$ es la capacidad calorífica con todas coordenadas de trabajo mantenidas constantes (porque A y el reservorio intercambian energía solo por flujo de calor).

Entonces el sumando es aproximadamente

$$e^{\sigma_A(E_{eq}) - E_{eq}/\tau} e^{-\frac{(E - E_{eq})^2}{2\tau^2 C_V}},$$

un Gaussiano con desviación estándar $\Sigma_E = \tau \sqrt{C_V}$ y la suma es aproximadamente

$$1/\Delta E \text{ por el integral: } Z \simeq \frac{\sqrt{2\pi}\Sigma_E}{\Delta E} e^{\sigma_A - E_{eq}/\tau}.$$

Entonces $\ln Z \simeq \sigma_A - E_{eq}/\tau + \ln \sqrt{2\pi} + \ln(\tau/\Delta E) + 1/2 \ln C_V \simeq \sigma_A - E_{eq}/\tau$.

¿Como es que se puede usar la aproximación Gaussiana en la suma y se puede despreciar todos salvo los primeros dos términos en el logaritmo?

La explicación está en como las expresiones dependen del tamaño del sistema A :

Supongamos que N es una magnitud extensiva del sistema A , puede ser el número de partículas, y imaginamos tomar el límite en que $N \rightarrow \infty$, mientras magnitudes intensivas se mantienen constantes. El sumando es la potencia N de una función de magnitudes intensivas

$$e^{\sigma_A(E)-E/\tau} = \left[e^{s_A(e)-e/\tau} \right]^N,$$

con $e=E/N$ y $s_A=\sigma_A/N$. En un intervalo de e entorno al máximo en e_{eq} el exponente $s_A(e)-e/\tau$ esta bien aproximado por su serie de Taylor de segundo orden entorno a e_{eq} , $s_A(e_{eq})-e_{eq}/\tau - \frac{(e-e_{eq})^2}{2\tau^2 c_V}$ (con $c_V=C_V/N$), y el sumando por el correspondiente Gaussiano.

Por pequeño que sea este intervalo, para N suficientemente grande casi todo el integral del sumando proviene de su interior, y entonces el integral bien aproximado por el Gaussiano.

Aplicando la misma separación en magnitudes intensivas y N en la expresión para $\ln Z$ obtenemos

$$\ln Z \simeq N[s_A - e_{eq}/\tau] + \ln \sqrt{2\pi} + \ln(\tau/\Delta E) + 1/2 \ln N + 1/2 \ln c_V$$

y entonces $\frac{1}{N} \ln Z \rightarrow s_A - e_{eq}/\tau$ cuando $N \rightarrow \infty$

Todo esto ha sido una repetición del argumento que mostraba que la entropía de un sistema conjunto compuesto de dos partes en contacto térmico es la suma de las entropías de las partes evaluados en sus energías de equilibrio – resultado que invocamos en el primer desarrollo del resultado $\ln Z = \sigma_A - E_{eq}/\tau$.

¿Que significa $\ln Z = \sigma_A - E_{eq}/\tau$?

$-k_B T \ln Z = -\tau \ln Z = E - \tau \sigma = E - TS$ es la energía libre de Helmholtz, F .

Ademas, Z es una función de τ y parámetros que definen al Hamiltoniano. Estos últimos son coordenadas de trabajo. Así $-k_B T \ln Z$ da la energía de Helmholtz en términos de sus variables naturales, la temperatura y las coordenadas de trabajo. Dado como función de estos variables F es un potencial termodinámico – da toda la información termodinámica sobre el sistema como lo hace la entropía dada en términos de energía y las coordenadas de trabajo.

¿Que pasa si la entropía de A no es cóncava?

Supongamos que la entropía es convexo en un intervalo de energías y cóncavo fuera de el. Entonces hay un tangente a la grafica de σ_A que es tangente a este en dos puntos y encima de σ_A . (vea dibujo)

DIBUJO

Un reservorio a la temperatura definida por la pendiente de este tangente estaría en equilibrio con A para dos energías $E_{eq}(\tau)$ distintas, las dos energías donde el tangente coincide con σ_A .

Pero nota que las energías libres $F(\tau) = E_{eq}(\tau) - \tau \sigma_A(E_{eq}(\tau))$ son iguales, porque

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\sigma_A(E_{eq2}(\tau)) - \sigma_A(E_{eq1}(\tau))}{E_{eq2}(\tau) - E_{eq1}(\tau)} .$$

Como consecuencia aplica también en este caso que $F = -\tau \ln Z$.

El mismo argumento funciona si σ_A es lineal en un intervalo (y entonces ni estrictamente convexo ni estrictamente cóncavo) como ocurre en la coexistencia de fases.

Ensemble canónico clásico

La densidad de probabilidad en el espacio de fases (de $2M$ dimensiones) es

$$\rho(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \frac{1}{Z} \frac{1}{h^M} e^{-H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})/\tau} \quad \text{con} \quad Z = \int e^{-H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})/\tau} \frac{1}{h^M} d^M q d^M p$$

Los factores h^M se pueden omitir, y por supuesto fueron omitidos antes del desarrollo de la cuántica. Pero así $Z_{\text{clásico}} \simeq Z_{\text{cuántico}} = \sum_n e^{-E_n/\tau}$ en el régimen clásico en que la física cuántica esta bien aproximada por la teoría clásica.

Si el espacio de fases es de partículas indistinguibles la equivalencia $Z_{\text{cuántico}} \simeq Z_{\text{clásico}}$ en el régimen clásico requiere también que se divide por $N!$:

$$Z = \int e^{-H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})/\tau} \frac{1}{N! h^M} d^M q d^M p , \text{ y entonces } \rho(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \frac{1}{Z} \frac{1}{N! h^M} e^{-H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})/\tau} .$$