

Equilibrio con intercambio de partículas (Kittel cap. 5, Reif cap. ?)

Supongamos que tenemos dos recipientes en comunicación que contienen partículas, posiblemente en distintas condiciones.

Por ejemplo los recipientes pueden estar en distintas alturas en un campo gravitatorio. Incluso pueden ser simplemente dos contiguas capas de aire.

Otro ejemplo: Las dos “recipientes” pueden ser solido y liquido de una sustancia en contacto entre si.

DIBUJO

¿Cuál es la distribución de numero de partículas entre los recipientes en equilibrio?
(Esto se llama *equilibrio difusivo*.)

Hacemos un análisis microcanónico como hicimos para la distribución de energía entre sistemas en contacto térmico.

La distribución de equilibrio es la que tiene el mayor numero de microestados del sistema conjunto de los dos recipientes.

¿Cuál es el numero de microestados, $N(N_1, N_2)$, correspondiente a N_1 partículas en recipiente 1 y N_2 partículas en recipiente 2?

Partículas distinguibles

Si las partículas son distinguibles – como bolas de billares con sus números marcados – entonces hay que sumar sobre todas las maneras de elegir un subconjunto S_1 de N_1 partículas para poner en recipiente 1:

$$N(N_1, N_2) = \sum_{S_1 \subset S, |S_1|=N_1} N_1(S_1) N_2(S \setminus S_1) .$$

Aquí S es el conjunto de todas las partículas, $|S_1|$ es el numero de elementos de S_1 , y $N_i(A)$ es el numero de microestados de recipiente i cuando contiene el conjunto de partícula A (y dado también su energía, volumen y cualquier otra característica necesario para determinar el numero de microestados pero que no he indicado explícitamente).

Esta expresión se simplifica si las partículas, aunque distintas, son dinámicamente equivalentes – el Hamiltoniano es invariante bajo intercambio de las partículas (es decir, bajo intercambio de los conjuntos de variables asociados a las distintas partículas).

En este caso $N_i(A)$ depende solo del numero $N_i=|A|$ de partículas en recipiente i , y no de *cuales* N_i partículas son. (Por supuesto todavía depende de la energía, el volumen, etc) Entonces

$$N(N_1, N_2) = \binom{N}{N_1} N_1(N_1) N_2(N_2) \quad - \text{(Tantas Ns – ecuación digno de los pitufos.)}$$

Aquí N es el numero total de partículas, y por supuesto $N - N_1 = N_2$ es el numero de partículas en recipiente 2.

Pero $\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1! N_2!}$, así $\frac{N}{N!} = \frac{N_1}{N_1!} \frac{N_2}{N_2!}$

Nota: La palabra “distinguible” sugiere que las partículas se pueden distinguir, es decir, que en presencia de un aparato apropiado las partículas *no* son dinámicamente equivalentes. Creo que esto no es la esencia del asunto. Lo central es que el sistema es modelado por una colección de partículas distintas, cada uno con sus grados de libertad. Dicho de otra manera, el sistema es el conjunto de unos subsistemas de una partícula cada uno. En cambio, un sistema de partículas indistinguibles tiene sus estados etiquetados por enteros que se interpretan como los “números de partículas” en, o *ocupación* de, cada uno de una colección de modos o orbitales. El ejemplo paradigmático es el oscilador armónico. La justificación para el nombre “partícula” para las excitaciones en estos sistemas viene del hecho que en teorías de campos cuánticos los modos tienen características de partículas (energía y momento lineal ...). Un estado del campo en que un modo tiene ocupación 1 es parecido a un estado con una partícula con características del modo.

Partículas indistinguibles

En el caso de partículas indistinguibles dar el número de partículas en cada recipiente ya es dar una descripción completa de la distribución de partículas entre los dos recipientes – no hay estados distintos que difieren por cuáles son las partículas en cada recipiente. Entonces

$$N(N_1, N_2) = N_1(N_1) N_2(N_2)$$

en este caso.

¿Cual es la relación entre $N_{indistinguible}$ y $N_{distinguible}$?

En teoría clásica N_{dist} es el volumen en el espacio de fases correspondiente a cierto rango de energías. Recuerde que los puntos del espacio de fase son estados clásicos, $[(\mathbf{q}, \mathbf{p})_1, (\mathbf{q}, \mathbf{p})_2, \dots, (\mathbf{q}, \mathbf{p})_N]$, que especifican la posición y el momento de todas las partículas, etiquetadas por $1, 2, \dots, N$.

N_{indist} es el volumen de la misma región del espacio de fase pero contando estados que difieren por permutaciones de las partículas como equivalentes.

Si las partículas distinguibles son dinámicamente equivalentes entonces permutando las partículas no cambia la energía del estado. Además los estados que son invariantes bajo permutaciones de partículas, es decir los que tienen $(\mathbf{q}, \mathbf{p})_s = (\mathbf{q}, \mathbf{p})_r$ por al menos un par de partículas s, r , forman un conjunto de volumen cero. Entonces

$$N_{indist} = N_{dist} / N! .$$

El mismo resultado vale en la teoría cuántica mientras en los estados en el rango de energías ningún modo tiene mas que una partícula, y aproximadamente si en los estados del rango muy pocos modos tienen mas que una partícula.

Esto es consistente con la expresión para el numero de estados correspondiente a una distribución dada de números de partículas entre dos recipientes

$$N_{indist}(N_1, N_2) = N_{indist1}(N_1) N_{indist2}(N_2) \Leftrightarrow \frac{N_{dist}(N_1, N_2)}{N!} = \frac{N_{dist1}(N_1)}{N_1!} \frac{N_{dist2}(N_2)}{N_2!}$$

Maximizando $N_{indist}(N_1, N - N_1)$ o $N_{dist}(N_1, N - N_1)$ da la misma distribución de equilibrio, y la misma probabilidad para cada distribución. Cuando no hay mas que una partícula por modo no hace diferencia si las partículas son indistinguibles o distinguibles pero dinámicamente equivalentes.

Diferencias solo aparecen cuando la densidad es lo suficientemente grande que haya mas que una partícula por modo.

El caso extremo ocurre cuando hay un solo modo en cada recipiente

$$\text{Entonces } N_{indist}(N_1, N - N_1) = 1 \text{ y } N_{dist}(N_1, N - N_1) = \binom{N}{N_1} .$$

Si el numero de partículas es grande entonces las partículas distinguibles están casi seguramente distribuidos con la mitad de las partículas en cada recipiente, mientras para las partículas indistinguibles toda distribución tienen la misma probabilidad.

Veremos pronto, cuando tratamos bosones y fermiones, que este efecto “estadístico” de la indistinguibilidad tiene consecuencias físicas importantes.

Entropía

Hemos visto que para encontrar a los números de partículas, N_1 y N_2 , en los recipientes hay que maximizar la probabilidad, o equivalentemente el logaritmo de la probabilidad, que es, a menos de un constante

$$\sigma_{1,2}(N_1, N_2) = \sigma_1(N_1) + \sigma_2(N_2)$$

donde $\sigma = \ln N_{indist}$ para partículas indistinguibles, y

$$\sigma = \ln(N_{dist} / N!) \text{ para distinguibles pero dinámicamente equivalentes.}$$

Se puede entonces tomar σ como la entropía termodinámica. En cambio $\sigma = \ln(N_{dist})$, sin el $N!$, no se puede usar como entropía termodinámica para partículas distinguibles cuando hay intercambio de partículas entre las recipientes porque daría una distribución de partículas en equilibrio distinto del que hemos encontrado aplicando el ensemble microcanónico al sistema conjunto de recipientes.

Un ejemplo de equilibrio difusivo de partículas distinguibles esta presentado en Kittel y Kroemer p. 127-129:

Pequeñas limaduras ferromagnéticas están suspendidos en un coloide pintado sobre una parte de avión de acero. Cuando se aplica un campo magnético al acero (que es ferromagnético) se produce un campo intenso en cualquier fisura.

Las limaduras migran ahí y hacen visibles las fisuras. El factor de $N!$ es esencial para calcular la concentración de limaduras correctamente.

El problema de maximizar de la entropía total con respecto a la distribución de numero de partículas es enteramente análogo al de determinar la distribución de energía entre sistemas en contacto térmico. El equilibrio es determinado por la condición

$$0 = \frac{\partial \sigma(N_1, N - N_1)}{\partial N_1} = \frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} + \frac{\partial(N - N_1)}{\partial N_1} \frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2} = \frac{\partial \sigma_1}{\partial N_1} - \frac{\partial \sigma_2}{\partial N_2}$$

En estas derivadas parciales se mantiene constantes las energías y volúmenes de las cajas, y cualquier otro variable, como campos externos.

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{E, V, \dots}$ juega el rol que tiene la temperatura inversa en equilibrio térmico.

Potencial químico

Definición: El potencial químico es $\mu = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N}\right)_{E, V, \dots} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E, V, \dots}$

En equilibrio difusivo entre recipientes 1 y 2 $\left(\frac{\mu}{T}\right)_1 = \left(\frac{\mu}{T}\right)_2$.

Si las recipientes están también en equilibrio térmico entonces $T_1 = T_2$ y $\mu_1 = \mu_2$.

Si $\left(\frac{\mu}{T}\right)_1 > \left(\frac{\mu}{T}\right)_2$

$$\frac{\partial S(N_1, N - N_1)}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = -\left(\frac{\mu}{T}\right)_1 + \left(\frac{\mu}{T}\right)_2 < 0$$

El sistema evoluciona hacia mayor entropía, entonces partículas fluyen hacia recipiente 2. Entonces partículas fluyen hacia menor $\frac{\mu}{T}$ - menor μ si la temperatura es uniforme.

Equivalentes definiciones de potencial química

Según la definición de μ dada $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$. Entonces $dE = TdS - PdV + \mu dN$

$$\text{Así } \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V, \dots} .$$

También, la energía libre de Helmholtz, $F = E - TS$ satisface

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

Así $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V, \dots}$. Esta última forma es útil porque procesos de difusión de partículas a temperatura constante son comunes.