

Clase 13

La paradoja de Gibbs Supongamos que nuestros subsistemas están divididos por una pared diatérmica y móvil pero impermeable de modo que ambos se encuentren en equilibrio a la misma P y T. Si removemos la pared de modo de mezclar los gases, la entropía del proceso aumentará.

$$S^0 = S_1(T, V_1, N_1) + S_2(T, V_2, N_2) = N_1 k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V_1}{\sigma_0'} (2\pi m_1 k_B T)^{\frac{3}{2}} \right) \right) + N_2 k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V_2}{\sigma_0'} (2\pi m_2 k_B T)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

$$S^f = S_1(T, V, N_1) + S_2(T, V, N_2) \\ = N_1 k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V}{\sigma_0'} (2\pi m_1 k_B T)^{\frac{3}{2}} \right) \right) + N_2 k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V}{\sigma_0'} (2\pi m_2 k_B T)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

Y dado que T se mantiene constante, la entropía de mezcla: $\Delta S^m = N_1 k_B \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left(\frac{V}{V_2} \right) > 0$

Pero si ambos subsistemas contienen el mismo gas, la entropía final:

$$S^f = N k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V}{\sigma_0'} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right) \right) \Rightarrow \Delta S^m = N_1 k_B \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left(\frac{V}{V_2} \right) > 0,$$

la misma entropía de mezcla que si fueran distintos, aunque no hay un proceso macroscópico observable, es decir, remover la pared no debe producir un proceso irreversible, sino reversible con $\Delta S^m = 0$ (¿por qué? La inconsistencia en el resultado se relaciona con el planteo clásico, que supone que las partículas son distinguibles. Remover la pared implica diferente distribución de partículas y por lo tanto si podemos etiquetarlas serían diferentes microestados, cuyo aumento es la entropía de mezcla. Desde el punto de vista cuántico las partículas que componen el gas son indistinguibles, no las podemos etiquetar, y la remoción de la pared no implica un aumento del número de microestados. Así, los microestados se deben considerar diferentes si no difieren en una simple enumeración debido al intercambio de partículas. Para N partículas hay N! caminos de enumerarlas y los intercambios no deben contarse:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0 N!}$$

El factor N!, es el factor de corrección de Gibbs. Este factor solo lleva a un término aditivo en la entropía.

$$S(E, V, N) = N k_B \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V}{\sigma_0'} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right) - k_B \ln N!$$

Usando en el límite termodinámico y la aproximación de Stirling: $\ln N! = N \ln N - N$

$$S(E, V, N) = N k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N \sigma_0'} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

¿La última expresión es extensiva?

La expresión anterior es homogénea de grado 1, recupera la propiedad de extensividad. Si repetimos las cuentas para la entropía de mezcla, en caso de diferentes gases llegamos a la misma expresión.

$$\Delta S^m = N_1 k_B \ln \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 k_B \ln \left(\frac{V}{V_2} \right) > 0$$

Pero para gases idénticos:

$$\Delta S(T, V, N) = N k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N \sigma_0'} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right) \right) - N_1 k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V_1}{N_1 \sigma_0'} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right) \right) - N_2 k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V_2}{N_2 \sigma_0'} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \right) \right) = 0,$$

dado que $\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{V}{N}$ debido a que p y T se mantienen constantes.

El factor de corrección de Gibbs solo debe considerarse cuando las partículas son indistinguibles, en problemas tales como sólidos no debe considerarse ya que pueden distinguirse a través de sus posiciones.

El límite termodinámico: En general se plantea que $N \rightarrow \infty$ y $V \rightarrow \infty$ de modo que $\frac{N}{V} \rightarrow cte. finita$. Esta condición asegura que la extensividad se cumple solo en este límite.

Tratamiento semiclásico de un gas ideal:

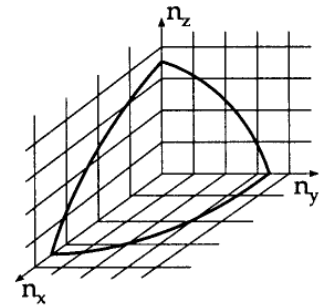
En realidad, las moléculas de gas tienen naturaleza cuántica, y esta naturaleza nos llevó a la paradoja de Gibbs, donde la indistinguibilidad de las partículas jugó un papel importante para su solución.

En el caso cuántico, el operador hamiltoniano: $\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{x}_i)$

Para una partícula libre confinada en una caja de L, la función de onda y la energía:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \text{ y } E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \text{ donde } k_v = n_v\pi/L \text{ son las componentes del vector de onda.}$$

En el caso clásico, el estado de movimiento se obtiene a partir de las coordenadas \vec{q} y momentos \vec{p} , mientras que en cuántica se obtiene fijando los números cuánticos n_v y en el espacio determinado por estos números la partícula ocupa estados en la superficie de un octante de una esfera de radio $L(8mE_k)^{1/2}/h$. Para N partículas, el estado del sistema será determinado especificando los 3N números cuánticos de los estados ocupados que cumplen:



$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} \sum_{i=1}^{3N} n_i^2$$

Como en el tratamiento clásico el número de estados accesibles a la partícula con energía E, $\Omega(E)$, puede obtenerse determinado el número de estados para $H < E$ que es el volumen del octante de la esfera y h^3 se corresponde con el volumen de una celda.

$$w = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \frac{8L^3(2mE)^{3/2}}{h^3} = \frac{4}{3} \pi \frac{L^3(2mE)^{3/2}}{h^3}$$

Recordando que $\Omega(E, V, N) = \left. \frac{\partial w}{\partial E} \right|_{VN} \Rightarrow \Omega(E, V, N) = \frac{2\pi L^3(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}$

En el caso de N partículas tengo que pensar en una hipersfera de 3N dimensiones y como vimos en la

clase anterior el volumen de dicha esfera es $V_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2})} R^{3N}$:

$$w = \frac{1}{8^N} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2})} R^{3N} = \frac{1}{8^N} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2})} \left(\frac{2L}{h}\right)^{3N} (2mE)^{3N/2}$$

Derivando respecto de E: $\Omega(E, V, N) = \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} E^{3N/2-1}$

Si tomamos el límite termodinámico, $N \gg 1$ y $\frac{3N}{2} \gg 1$

$$\Omega(E, V, N) = \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} E^{3N/2}$$

Si bien la energía la hemos deducido desde un planteo cuántico, es un tratamiento semiclásico dado que al contar estados no tuvimos en cuenta, entre otras cosas, que las partículas cuánticas son indistinguibles. Podemos dar una solución aproximada considerando el factor Gibbs:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{(2m\pi)^{\frac{3}{2}N}}{N! \Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)} \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} E^{\frac{3N}{2}}$$

$$S(E, V, N) = k_B \ln \left(\frac{(2m\pi)^{\frac{3}{2}N}}{N! \Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)} \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} E^{\frac{3N}{2}} \right)$$

Usando el límite termodinámico y la aproximación de Stirling para la función Γ y para $N!$, obtenemos:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \left((2m\pi)^{\frac{3}{2}N} \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} E^{\frac{3N}{2}} \right) - \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{3}{2}N\right) - \frac{3}{2}N - N \ln N - N$$

$$S(E, V, N) = N k_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N h^3} \left(\frac{4\pi m E}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

Comparando con el tratamiento clásico podemos identificar $\sigma_0 = h^3$.

Observación, el límite clásico establece las condiciones en que las partículas pueden ser tratadas como clásicas. Se obtiene cuando la longitud de onda de De Broglie λ_{DB} es mucho menor a la distancia entre partículas, es decir la aproximación clásica será válida si $\lambda_{DB} = \frac{h}{p} \ll \Delta x$.

Si la densidad de partículas cumple $n \sim \Delta x^3$: $n^{-\frac{1}{3}} \gg \frac{h}{p}$

Asociando la energía cinética con la energía térmica $\frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2} k_B T$, $p = \left(\frac{3}{2} k_B T 2m\right)^{\frac{1}{2}}$ podemos escribir:

$$n \left(\frac{\hbar^2}{\left(\frac{3}{2} k_B T 2m\right)} \right)^{\frac{3}{2}} = n \lambda_T^3 \ll 1, \quad \text{con } \lambda_T = \frac{h}{\left(\frac{3}{2} k_B T 2m\right)^{\frac{1}{2}}}$$

La condición establece que el límite clásico corresponde a altas temperaturas o bajas densidades.

Ensamble Microcanónico y formulación de Gibbs

El postulado de igualdad de probabilidades a priori, hipótesis de Boltzmann, establece que un sistema aislado debe estar en uno de los estados microscópicos accesibles, y todos estos serán igualmente probables.

En este sentido, la probabilidad de obtener un dado macroestado es proporcional al número de microestados compatibles con este, y así la probabilidad de que nuestro sistema este en uno de estos microestados será:

$$P_r(E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & \text{si } E < E_r < E + \delta E \\ 0 & \text{en otros casos} \end{cases} \quad \text{Además, } S(E) = k_B \ln(\Omega(E))$$

Un ensamble o conjunto estadístico es un número muy grande de copias de mi sistema, cada una en su propio microestado. En el caso de un sistema aislado se denomina microcanónico.

El valor medio de una magnitud física observable asociado a un macroestado será dado por:

$$\langle M \rangle = \sum_r P_r M_r, \quad \text{en particular para la energía: } \langle E \rangle = \sum_r P_r E_r.$$

Cómo en el microcanónico todas las copias tienen asociado el mismo macroestado con energía E :

$$\langle E \rangle = \sum_r \frac{1}{\Omega(E)} E_r = \Omega(E) \frac{1}{\Omega(E)} E_r = E_r = E$$

¿Cuál es la justificación para que el promedio en el ensamble sea magnitud termodinámica?

La respuesta nos la da la **hipótesis ergódica de Boltzmann**: El promedio temporal de un observable sobre un tiempo "suficientemente largo" es igual al promedio en el ensamble.

Si el sistema no está aislado, algunos estados con cierta energía serán más probables que otros y en ese caso debemos considerar que se debe cumplir también, pero no en forma trivial con el caso anterior:

$$\sum_r P_r = 1 \quad \text{o} \quad \text{en el continuo: } \frac{1}{h^{3N}} \int \rho(q_v, p_v) d^{3N}p d^{3N}q = 1,$$

donde ρ es la densidad de probabilidades.

Volviendo al microcanónico:

$$\frac{1}{h^{3N}} \int \rho_{mc} d^{3N}p d^{3N}q = \frac{\rho_{mc}}{h^{3N}} \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^{3N}p d^{3N}q = 1,$$

con $\rho_{mc} = \frac{1}{\Omega(E)}$ una constante, y h^{3N} es el elemento de volumen del espacio de las fases.

Así el promedio de un observable o promedio de ensamble está dado por:

$$\langle M \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int \rho(q_v, p_v) M(q_v, p_v) d^{3N}p d^{3N}q$$

En principio el valor promedio también puede calcularse como un promedio sobre las trayectorias en el espacio de fase, si el sistema está en equilibrio los resultados sobre esas trayectorias deberán ser independientes del tiempo.

$$\langle M \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int f(q_v(t), p_v(t)) dt$$

Si bien este cálculo no es sencillo dado que implica la solución completa de las ecuaciones del movimiento, la hipótesis propuesta por Boltzmann en el postulado de igualdad de probabilidades a priori y que establece que un sistema con una dada energía pasará a través de cada punto de la superficie de energía en el espacio de las fases igual número de veces, permite hacer corresponder el promedio temporal con un promedio sobre todos los puntos de la superficie con igual peso, y por lo tanto con el promedio de ensamble.

Entropía como un promedio de ensamble

Hemos establecido conexiones entre las variables macroscópicas y las microscópicas, así:

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\langle S \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E < H < E + \Delta E} S(E) \rho(E) d^{3N}p d^{3N}q,$$

usando el postulado de igualdad de probabilidades a priori: $\rho(E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)} & E < H < E + \Delta E \\ 0 & \text{otros} \end{cases}$

$$\langle S \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E < H < E + \Delta E} k_B \ln(\Omega) \frac{1}{\Omega} d^{3N}p d^{3N}q$$

$$\langle S \rangle = k_B \ln(\Omega) \frac{1}{\Omega} \frac{1}{h^{3N}} \int_{E < H < E + \Delta E} d^{3N}p d^{3N}q$$

La última integral es también el número de estados en el espacio de las fases, lo que nos lleva a verificar que ambas formulaciones son lo mismo:

$$\langle S \rangle = k_B \ln(\Omega) = -k_B \ln(\rho)$$

Tanto las ecuaciones de estado como los potenciales termodinámicos se pueden obtener siguiendo los procedimientos ya aprendidos, por ejemplo.

$$F = U - TS = \frac{3}{2}Nk_B T - TNk_B \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{Nh^3} (2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

$$F = Nk_B T \left(\ln \left(\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mk_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \right) - 1 \right) \text{ ¿es extensiva?}$$

Condiciones de equilibrio: interacción térmica:

Consideremos un sistema aislado dividido en dos subsistemas por una pared rígida, impermeable y diatérmica. El número de estados accesibles a cada subsistema será:

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$$

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) = k_B \ln (\Omega_1(E_1, V_1, N_1)) + k_B \ln (\Omega_2(E_2, V_2, N_2))$$

Cumpliendo la aditividad de la S y dadas las condiciones de cierre:

$$dE = dE_1 + dE_2 = 0,$$

$$N = N_1 + N_2 \text{ y } dN = dN_1 = dN_2 = 0$$

$$V = V_1 + V_2 \text{ y } dV = dV_1 = dV_2 = 0$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left. \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} dE_1 + \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} dE_2 \Rightarrow T_1 = T_2$$

¿Qué ocurre si nuestro sistema está en contacto con una fuente de calor o baño térmico?