Entropía y desorden

- Hasta ahora se han visto dos situaciones distintas. Si f_j es la probabilidad que el sistema esté en un estado cuántico j, entonces

1) Microcanónica $$f_j = 1/W(E,N,V)$$

y la entropía resulta $$S = k_B \ln W$$

2) Canónico: $$f_j = e^{-\beta E_j}/Z$$

y la entropía $$S = k_B \ln Z + \frac{U}{T}$$

- Se quiere introducir una magnitud que mide el desorden

Ej: un chico movedizo en una casa

- Esa medida del desorden debe cumplir ciertos requisitos

②

1) Se tiene que definir en función de los f_j — probabilidad que el chico esté en la habitación j —

2) Si $f_k = 1$ entonces todos los demás $f_j = 0$ si $j \neq k$

3) El máximo desorden corresponde al caso en que el chico puede estar en cualquier lado

$$f_j = \frac{1}{W}$$

4) El desorden máximo tiene que ser una función creciente de W

5) El desorden tiene que ser aditivo

Con todos estos requisitos, una posible medida del desorden sería:

$$\text{desorden} = -k \sum_j f_j \ln f_j$$

Shannon introdujo el concepto de "entropía" en un mensaje usando la definición anterior

- Por el requisito 2) la probabilidad en el microcanónico

- ¿Qué pasa si se tiene una situación con energía media constante?

$$\text{I} \qquad M = \sum_j f_j E_j \qquad f_j = ?$$

- Se busca el f_j que maximiza el desorden sujeto a la condición I

$$\text{desorden} = -k\sum f_j \ln f_j$$

$$\delta(\text{desorden}) = -k\sum_j (\ln f_j + 1)\,\delta f_j = 0$$

- Hay condiciones adicionales que hay que cumplir

$$\sum \delta f_j = 0$$

- Y como se pide que la energía media es cte.

$$U = \sum_j f_j \cdot E_j \Rightarrow \sum_j E_j \delta_j = 0$$

- Se introducen multiplicaciones de Lagrange λ_1 y λ_2 para tener en cuenta estos vínculos

$$-\sum_j \left(\ln f_j + 1 + \lambda_1 + \lambda_2 E_j \right) \delta f_j = 0$$

- Ahora los δf_j son independientes

$$\ln f_j + 1 + \lambda_1 + \lambda_2 E_j = 0$$

$$f_j = e^{-(1+\lambda_1)} \cdot e^{-\lambda_2 E_j}$$

- Puesto que $\sum f_j = 1$

$$\left\{ f_j = \frac{e^{-\lambda_2 E_j}}{\sum_k e^{-\lambda E_k}} \right\}$$

- Se ha recuperado la distribución de Boltzmann
- La distribución de B. maximiza el desorden

$$f_j = \frac{e^{-\lambda_2 E_j}}{Z} \quad , \quad Z = \sum_k e^{-\lambda_2 E_k}$$

- Se evalúa el "desorden":

$$\text{"desorden"} = -k\sum f_j \ln f_j$$

$$= \cancel{+\lambda_2} - \sum_j \frac{e^{-\lambda_2 E_j}}{Z} \cdot \ln \frac{e^{-\lambda_2 E_j}}{Z}$$

$$= k\lambda_2 \sum_j f_j E_j + k \ln Z$$

$$\text{"desorden"} = k\lambda_2 U + k \ln Z$$

$$S = k_B \ln Z + \frac{U}{T}$$

- Si se toma $\lambda_2 = \dfrac{1}{kT}$, entonces ambas expresiones coinciden.

- Observa que también se recupera la entropía del microcanónico

$$\text{"desorden"} = -k\sum_j f_j \ln f_j$$

y en el microcanónico: $f_j = \dfrac{1}{W}$

$$\text{"desorden"} = -k\sum_j \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W}$$

$$= k\sum_{j=1}^{W} \frac{1}{W} \ln W$$

$$\text{"desorden"} = k \ln W$$

- Se puede desarrollar toda la Mecánica Estadística buscando las distribuciones de mayor desorden (Landsberg, Jaynes)