

2. Mecánica Estadística Clásica



Contenido: Tema 02

2. Mecánica Estadística Clásica

2.1 Número de microestados Ω y entropía S

2.2 Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

2.3 Ensamble canónico

2.4 Ensamble macrocanónico



Contenido: Tema 02

2. Mecánica Estadística Clásica

2.1 Número de microestados Ω y entropía S

2.2 Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

2.3 Ensamble canónico

2.4 Ensamble macrocanónico



Número de microestados Ω y entropía S

Relación Termodinámica – Física Estadística

Consideramos un sistema físico:

- Compuesto de un **número** N de partículas idénticas, con $N \rightarrow \infty$,
- Confinadas en un **volumen** V , con $V \rightarrow \infty$,
- Tal que la **densidad de partículas** N/V se mantenga **fija**.

Ahora, considerando la **energía** E del sistema, se tiene:

- E y N son variables macroscópicas que definen a un **macroestado**,

$$E = \sum_i \epsilon_i n_i, \quad \& \quad N = \sum_i n_i,$$

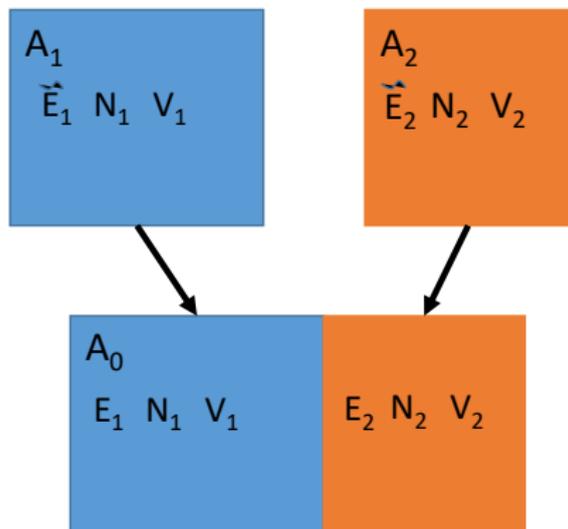
- El **nivel de energía** ϵ_i y el **núm. de partículas** n_i en determinado nivel son var. microscópicas que definen a un **microestado**.

Siendo que para cada **macroestado** existe una cantidad gigantesca de **microestados** compatibles, donde a ese número de microestados se le denota como $\Omega(E, V, N)$.

Número de microestados Ω y entropía S

Significado del número de microestados $\Omega(E, N, V)$

Considerando dos sistemas físicos, A_1 y A_2 , los cuales se encuentran en equilibrio, inicialmente **separados**, y que se les permite **entrar en contacto** e intercambiar energía:



en donde,

\tilde{E}_i = energía inicial,

E_i = energía final,

por tanto, el número de microestados posibles del sistema **compuerto** A_0 será:

$$\Omega_0 = \Omega_1(E_1, N_1, V_1)\Omega_2(E_2, N_2, V_2),$$

$$\forall E_0 = E_1 + E_2 = \text{cte.},$$

Número de microestados Ω y entropía S

Estado de equilibrio, relación con Ω

Condición de Equilibrio

El macroestado de **equilibrio** es aquel que, respetando las restricciones impuestas al sist., **maximiza** el número de microestados compatibles.

Por tanto, se tiene que el estado de equilibrio se caracteriza por:

$$\begin{aligned}d\Omega_0 = 0 &= \Omega_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} dE_2 + \Omega_2 \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} dE_1, \\ &= \Omega_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} dE_2 - \Omega_2 \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} dE_2,^1\end{aligned}$$

entonces,

$$\begin{aligned}\Omega_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} &= \Omega_2 \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} \Rightarrow \frac{1}{\Omega_2} \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} = \frac{1}{\Omega_1} \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} \\ \therefore \left. \frac{\partial}{\partial E_2} (\ln \Omega_2) \right|_{V_2, N_2} &= \left. \frac{\partial}{\partial E_1} (\ln \Omega_1) \right|_{V_1, N_1},\end{aligned}$$

¹siendo $E_1 + E_2 = \text{cte.}$

Número de microestados Ω y entropía S

Estado de equilibrio, relación con Ω

de las expresiones deducidas anteriormente, se procede como sigue:

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, V, N) \right|_{V, N} = \beta,$$

obteniendo para la **condición de equilibrio**,

$$\beta_1 = \beta_2,$$

pero de resultados de la Termodinámica, se tiene que en el **equilibrio** se debe cumplir:

$$T_1 = T_2,$$

siendo que,

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{V}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N},$$

Número de microestados Ω y entropía S

Estado de equilibrio, relación con Ω

del resultado anterior,

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} \Rightarrow \frac{1}{T} = \left. \frac{\Delta S}{\Delta E} \right|_{V,N} \Rightarrow \Delta E = T \Delta S|_{V,N},$$

pero,

$$\beta = \left. \frac{\partial}{\partial E} (\ln \Omega) \right|_{V,N} \Rightarrow \beta = \left. \frac{\Delta(\ln \Omega)}{\Delta E} \right|_{V,N} \Rightarrow \Delta E = \left. \frac{\Delta(\ln \Omega)}{\beta} \right|_{V,N},$$

debido a que es el mismo sistema $\Rightarrow \Delta E$ es igual en ambos casos:

$$T \Delta S = \frac{\Delta(\ln \Omega)}{\beta} \Rightarrow \frac{\Delta S}{\Delta(\ln \Omega)} = \frac{1}{\beta T} = \text{cte},$$

por tanto,

$$S = S_0 + k_B \ln \Omega, \quad \text{resultado de Boltzmann,}$$

$$S = k_B \ln \Omega, \quad \text{resultado de Planck, (la cte. } S_0 \text{ sobra.)}$$

en donde $k_B = 1/\beta T$ representa a la **constante de Boltzmann**.

Número de microestados Ω y entropía S

Relación entre Ω y propiedades termodinámicas

De la expresión anterior se pueden obtener propiedades **termodinámicas** con sólo el conocimiento del número total de **microestados** posibles $\Omega(E, V, N)$ para un **macroestado** determinado (E, V, N) ,

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) \quad \Leftarrow \quad \text{relación } \mathbf{fundamental},$$

donde las propiedades **intensivas** son dadas por las ecs. de estado de S :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{p}{T}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = -\frac{\mu}{T},$$

o también, en términos de la energía interna E :

$$p = \left[\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} \right] \left[\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V} \right] = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N},$$

$$\mu = - \left[\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} \right] \left[\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V} \right] = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,N},$$

$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N}.$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Consideremos un gas de N partículas de masa M , **no-interactuantes**, confinadas en una caja de vol. $V = L^3$ a una temperatura T , donde la función de onda de una partícula es,

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \text{Sen} \left(\frac{l\pi x}{L} \right) \text{Sen} \left(\frac{m\pi y}{L} \right) \text{Sen} \left(\frac{n\pi z}{L} \right) \quad \forall l, m, n \in \mathbb{Z}^+,$$

a la cual, aplicando la ecuación de Schrödinger, nos arroja el **espectro de energía**, para una partícula:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi &= E\psi, \\ \Rightarrow E &= \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\pi^2}{L^2} (l^2 + m^2 + n^2), \\ E &= \frac{h^2}{8MV^{2/3}} (l^2 + m^2 + n^2) = E_0 \epsilon^*, \end{aligned}$$

en donde $E_0 = h^2/(8MV^{2/3})$ y $\epsilon^* = l^2 + m^2 + n^2$.

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Calculando ahora la energía **total** del sistema de N partículas,

$$\sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8MV^{2/3}} (l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = E,$$
$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N (l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = \frac{8MV^{2/3}E}{h^2},$$

\therefore tenemos que el número de **distintas** eigenfunciones (o microestados) para cada una de las N partículas será igual al número de soluciones **diferentes** de la ecuación, lo cual denotamos como $\Omega(E, V, N)$.

Ahora, observando la forma funcional de la ecuación anterior, se puede definir:

$$\Omega(E, V, N) \rightarrow \Omega(EV^{2/3}, N),$$
$$\therefore S(E, V, N) = k_B \ln \Omega \rightarrow S(EV^{2/3}, N).$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

De la relación anterior, $S = S(EV^{2/3}, N)$, se observa que para un proceso **adiabático**, $S = \text{cte.}$, y considerando que $N = \text{cte.}$ entonces $EV^{2/3} = \text{cte.}$ también, lo cual, relacionando con las ecs. de estado:

$$p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V},$$
$$\therefore pV^{5/3} = \text{cte.},$$

resultado que indica como varía p en función de V para un proceso **adiabático**.

Retomando el resultado de los microestados,

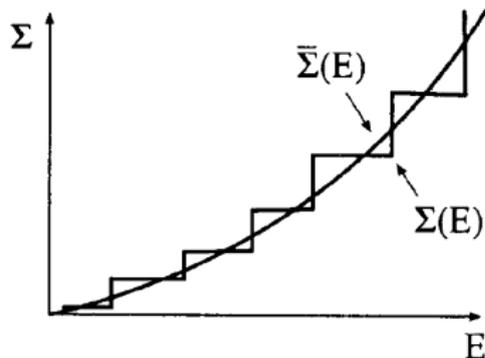
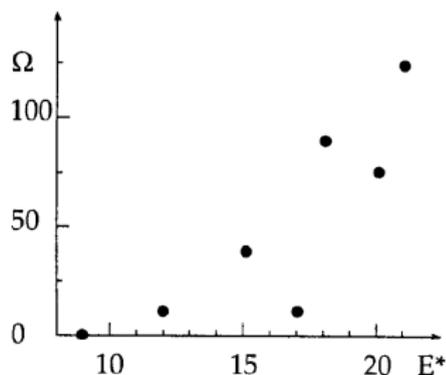
$$\sum_{i=1}^N (l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = \frac{8MV^{2/3}E}{h^2} = \epsilon^*,$$

se tiene que Ω representa el número de sets de **enteros positivos** que permanecen en la **superficie** de una esfera $3N$ -dimensional de radio $\sqrt{\epsilon^*}$.

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Sin embargo, estadísticamente hablando, es más estable y sencillo calcular el **volumen** de la hipersfera que la superficie,



por tanto, se propone lo siguiente:

$$\Sigma(\epsilon^*) = \sum_{\epsilon \leq \epsilon^*} \Omega(\epsilon),$$

de donde es posible obtener la **densidad de estados** del sistema,

$$g(\epsilon^*) = \frac{\partial}{\partial \epsilon^*} \Sigma(\epsilon^*).$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Considerando sólo un *octante* de la hipersfera de $3N$ -dimensiones, donde los tres enteros son **positivos**, se tiene que el vol. será,

$$\Sigma(\epsilon^*) = \left(\frac{1}{2}\right)^{3N} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)} (\epsilon^*)^{3N/2} \quad \forall \quad \epsilon^* = \frac{8MEV^{2/3}}{h^2},$$

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

lo cual representa el número de **microestados** con una energía **igual** o **menor** a E .

Calculando ahora la densidad de estados y $\Omega(E)$,

$$\Omega(E) = g(E)\Delta E \quad \forall \quad g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E},$$

$$g(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi M)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)},$$

$$\therefore \Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi M)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)} \Delta E = \frac{3N}{2} \frac{\Sigma(E)}{E} \Delta E,$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

aplicando logaritmos a la ec. anterior, para poder obtener una expresión cercana a la **entropía**,

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{3N}{2} \frac{\Sigma(E)}{E} \Delta E, \\ \Rightarrow \ln \Omega &= \ln \frac{3N}{2} + \ln \frac{\Delta E}{E} + \ln \Sigma, \\ &= N \left[\frac{1}{N} \ln \frac{3N}{2} + \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} + \ln \Sigma' \right], \quad \forall N \ln \Sigma' = \ln \Sigma,\end{aligned}$$

analizando el resultado anterior se observa:

$$\begin{aligned}\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln N &\rightarrow 0, \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} &\rightarrow 0, \quad \forall \frac{\Delta E}{E} = O(N^{-1/2}) \ll 1,\end{aligned}$$

por tanto, se obtiene finalmente:

$$\ln \Omega \approx \ln \Sigma = \ln \left[\left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi ME)^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)} \right],$$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Con la expresión anterior es posible calcular la **entropía**,

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \ln \Omega(E, V, N), \\ &= k_B \ln \left[\left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi ME)^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)} \right], \\ &= k_B \ln \left[\left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi ME)^{3N/2}}{(3N/2)!} \right], \quad \forall \quad n\Gamma(n) = n!, \\ &= Nk_B \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi ME)^{3/2} \right] - k_B \ln [(3N/2)!], \\ &= Nk_B \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi ME)^{3/2} \right] - k_B \left[\frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \right],^2 \\ &= Nk_B \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3N}{2} k_B. \end{aligned}$$

² $\ln n! = n \ln n - n \quad \forall \quad n \gg 1.$

Número de microestados Ω y entropía S

El gas ideal

Del resultado anterior se obtiene la expresión para la **energía interna**,

$$S(E, V, N) = Nk_B \ln \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3N}{2} k_B,$$

$$\Rightarrow E(S, V, N) = \frac{3Nh^2}{4\pi MV^{2/3}} \exp \left[\frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right],$$

con la cual es posible obtener las **variables termodinámicas**,

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{3Nh^2}{4\pi MV^{2/3}} \exp \left[\frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right] \left(\frac{2}{3Nk_B} \right), \\ &= \frac{2E}{3Nk_B}, \quad \Rightarrow \quad E = \frac{3}{2} Nk_B T. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} = \frac{2}{3V} \frac{3Nh^2}{4\pi MV^{2/3}} \exp \left[\frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right], \\ &= \frac{2E}{3V}, \quad \Rightarrow \quad pV = Nk_B T. \end{aligned}$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Considerando la exp. para la **entropía** encontrada para el gas ideal,

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[\ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi M E}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right],$$

y observando el efecto de **escalar** el sistema: $N \rightarrow \alpha N$, $V \rightarrow \alpha V$, y $E \rightarrow \alpha E$, entonces se debe obtener $S \rightarrow \alpha S$,

$$\begin{aligned} S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) &= \alpha N k_B \left[\ln \left\{ \frac{\alpha V}{h^3} \left(\frac{4\pi M \alpha E}{3\alpha N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right], \\ &= \alpha N k_B \left[\ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi M E}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} + \ln \alpha \right], \end{aligned}$$

$$\therefore S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) \neq \alpha S(E, V, N),$$

es decir, la **entropía no** es una función **extensiva** del sistema, lo cual es incorrecto!!!

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Debido a la obtención de rel. termodinámicas **correctas** para el gas ideal, no debe haber un problema fundamental en la teoría, por lo que para encontrarlo, se propone el siguiente experimento:

gas 1 T, p N_1, V_1	gas 2 T, p N_2, V_2
-------------------------------	-------------------------------

Se tienen dos gases en **equilibrio**, $T_1 = T_2 = T$, aislados del exterior, los cuales en un tiempo determinado, son capaces de **mezclarse**.

Por tanto, calculando la entropía de los gases **antes** de mezclarse,

$$S_0 = \sum_{i=1}^2 N_i k_B \left[\ln \left\{ \frac{V_i}{h^3} \left(\frac{4\pi M_i E_i}{3N_i} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right],$$
$$\Rightarrow S_0 = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V_i + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

en donde se ha usado la relación $E_i = (3/2)N_i k_B T$.

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Ahora, permitiendo que los gases se **mezclen**, manteniendo $T = \text{cte.}$, se tiene que $V = V_1 + V_2$, por tanto calculando la entropía:

$$S_F = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

y ahora calculando de estos resultados la **entropía de mezclado**,

$$\Delta S = S_F - S_0,$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V - N_i k_B \ln V_i + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] + \dots \right. \\ &\quad \left. - N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\}, \\ &= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_i} \right) \right\} > 0, \end{aligned}$$

lo cual tiene sentido, ya que se trata de un proceso **irreversible**.

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Considerando ahora que ambos gases son **iguales**, y además con la misma **densidad**,

$$M_1 = M_2 = M, \quad N_1/V_1 = N_2/V_2 = N/V, \quad \forall \quad N = N_1 + N_2,$$

por tanto, se tiene ahora para S_0 y S_F ,

$$S_0 = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V_i + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

$$S_F = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V + N_i k_B \left[\ln \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

calculando con los res. anteriores la entropía de mezclado para este sistema,

$$\Delta S = S_F - S_0,$$

$$\therefore \Delta S = \sum_{i=1}^2 \{ N_i k_B \ln V - N_i k_B \ln V_i \} = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_i} \right) \right\},$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

como se tiene que la densidad es la **misma** en ambos sistemas,

$$\frac{N_i}{V_i} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} \Rightarrow \frac{V_1 + V_2}{V_i} = \frac{N_1 + N_2}{N_i},$$

por tanto, sustituyendo en la ec. anterior,

$$\begin{aligned}\Delta S &= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_i} \right) \right\}, \\ \therefore \Delta S &= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left(\frac{N_1 + N_2}{N_i} \right) \right\}, \\ &= k_B \sum_{i=1}^2 \{ N_i \ln (N_1 + N_2) - N_i \ln N_i \}, \\ &= k_B \{ N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \},\end{aligned}$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

de la ecuación anterior se puede considerar,

$$\begin{aligned}\ln n! &\approx n \ln n - n \quad \forall \quad n \gg 1, \\ \therefore \Delta S &= k_B \{N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2\}, \\ &\approx k_B \{N + \ln N! - N_1 - \ln N_1! - N_2 - \ln N_2!\}, \\ \Rightarrow \Delta S &\approx k_B \ln \left(\frac{N!}{N_1! N_2!} \right) > 0 !!!\end{aligned}$$

el resultado anterior es **incorrecto**, ya que se tiene un proceso en el cual $\Delta S = 0$, debido a que el estado inicial y final son **iguales**.

Para corregir tal inconsistencia, Gibbs propuso la inclusión de un factor $1/N!$ en el **núm. de microestados**, debido a que se trata de un conjunto de part. **indistinguibles**, y así eliminar **aprox.** la distinguibilidad,

$$\Omega_G(E, V, N) = \frac{\Omega(E, V, N)}{N!}.$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Incorporando en la exp. de entropía el factor de corrección de Gibbs,

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega_G = k_B \ln \left(\frac{\Omega}{N!} \right), \\ &= k_B \ln \Omega - k_B \ln N! = k_B \ln \Omega - Nk_B \ln N + Nk_B, \\ &= Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2}Nk_B - Nk_B \ln N + Nk_B, \\ &= Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{Nh^3} \left(\frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2}Nk_B, \end{aligned}$$

cantidad que si se comporta de manera **extensiva** al escalar el sistema.

Revisando el comp. de ΔS para el caso de mezclas de gases iguales,

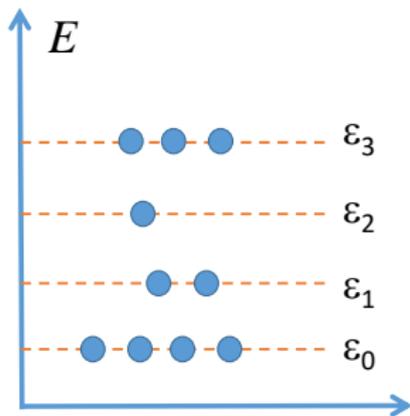
$$\begin{aligned} \Delta S &= S_F - k_B \ln N! - (S_0 - k_B \ln N_1! - k_B \ln N_2!), \\ &= k_B [\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!] - k_B [\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!], \\ &= 0. \end{aligned}$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Analizando el problema de **indistinguibilidad**, se considera un **macroestado** que consiste de n_i part. para el i -ésimo estado de energía ϵ_i ,

$$\therefore N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i \epsilon_i n_i.$$



- El número de configuraciones **diferentes** viene dado como $N!$, si se considera a las partículas **distinguibles**.
- El **ordenamiento** de las partículas no es importante en cada nivel energético,

$$\text{núm. config.} = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots}$$

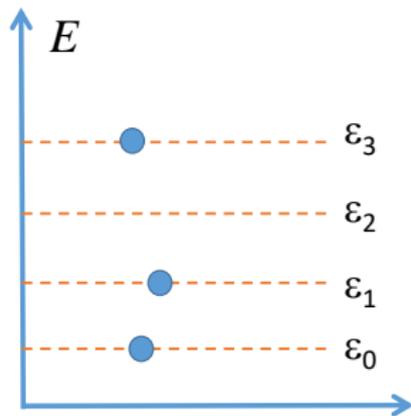
$$\therefore \Omega(\text{indist.}) = \frac{n_0!n_1!n_2!\dots}{N!} \Omega(\text{dist.}).$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Considerando sistemas con **alta** T y **baja** densidad de partículas, entonces la probabilidad de encontrar más de una part. en un estado dado es **casi nula** \Rightarrow **límite clásico**,

$$\therefore n_i = 0, 1, \text{ casi nunca } > 1,$$



por tanto, se asumen valores $n_i = 0, 1$, lo cual conlleva a lo siguiente:

$$\Omega(\text{indist.}) = \frac{1}{N!} \Omega(\text{dist.}).$$

Número de microestados Ω y entropía S

Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Para tener una idea de cuando aplicar el **límite clásico** de la corrección a Ω , se analiza la energía **clásica** de una partícula,

$$E = \frac{3}{2}k_B T = \frac{p^2}{2m}, \quad \Rightarrow \quad p = \sqrt{3mk_B T},$$

ahora de manera **cuántica**,

$$p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda = h/\lambda,$$

comparando, se obtiene la **longitud de onda térmica**,

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2}{3mk_B T} \right)^{1/2}.$$

Por tanto, considerando el vol. disponible por partícula V/N ,³

si $V/N \gg \lambda_T^3 \Rightarrow$ **límite clásico**,

si $V/N \leq \lambda_T^3 \Rightarrow$ **límite cuántico**.

³lo cual representa el inverso de la densidad $\rho = N/V$.

Contenido: Tema 02

2. Mecánica Estadística Clásica

2.1 Número de microestados Ω y entropía S

2.2 Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

2.3 Ensamble canónico

2.4 Ensamble macrocanónico



Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Espacio fase de un sistema clásico

Se considera un sistema de N partículas que se mueven en un espacio $3D$, por lo que:

- Se tienen $3N$ **coordenadas** q_i y $3N$ **momentos** p_i , lo cual genera un espacio de $6N$ dimensiones, conocido como **espacio fase**.
- q_i y p_i son funciones del **tiempo**, cuyo comportamiento será determinado mediante las ecs. canónicas de movimiento,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \forall H = H(q_i, p_i).$$

- Si se trabaja con sistemas **conservativos**, entonces:

$$H(q_i, p_i) = E \quad \forall E = \text{cte.},$$

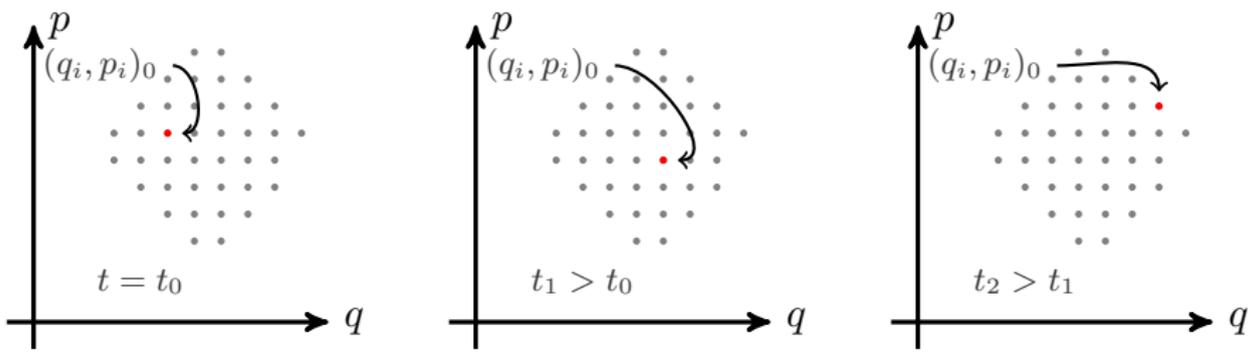
por lo que el movimiento de las partículas estará restringido a la **hiper-superficie** definida por la condición anterior.

- Por el contrario, si se tiene un **rango de energía** ($E - \Delta/2, E + \Delta/2$), entonces la trayectoria se restringe a ese **hiper-cascarón**.

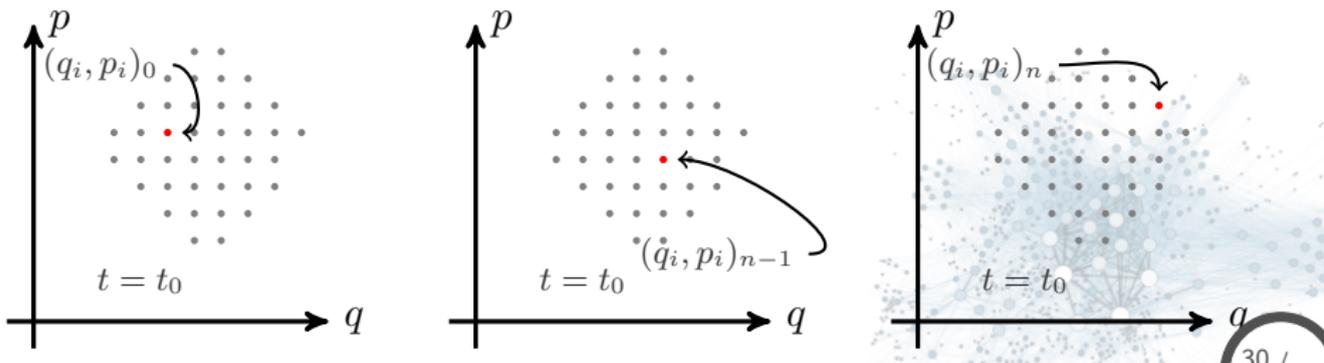
Teoría de ensambles y ensemble microcanónico

Espacio fase de un sistema clásico, concepto de ensemble

Evolución temporal del sistema



Ensamble del sistema



Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Espacio fase de un sistema clásico, concepto de ensamble

Se considera, por tanto, al **ensamble** como la colección de sistemas macroscópicamente **idénticos**, pero microscópicamente **distintos**.

Considerando ahora a ω como una región del espacio fase, por tanto, la fracción de puntos (q_i, p_i) en tal región se puede describir como:

$$\text{puntos sist. en } \omega = \int_{\omega} \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p,$$

en donde $\rho(q, p; t)$ representa una función de **densidad** que simboliza la manera en la cual los miembros del ensamble se **distribuyen** sobre todos los posibles microestados a diferentes tiempos.

Con lo cual, es posible calcular el **promedio sobre ensamble** $\langle f \rangle$ de una cantidad física $f(q, p)$,

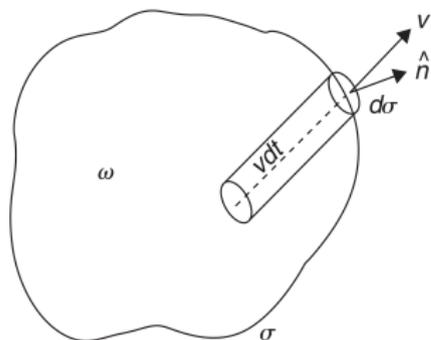
$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p},$$

y donde se establece que el ensamble es **estacionario** si se observa:

$$\rho(q, p; t) = \rho(q, p) \Rightarrow \partial \rho / \partial t = 0.$$

Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Teorema de Liouville



Considerando un volumen ω en la región del espacio fase relevante, y σ la hiper-superficie que lo encierra, en donde:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega = \int_{\omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\omega \quad \forall \quad d\omega = d^{3N} q d^{3N} p,$$

será la razón a la cual el número de puntos en ω **crece** en función del tiempo.

Por otro lado, la razón a la cual los puntos **salen** de ω (a través de σ) viene dada por:

$$\int_{\sigma} \rho \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} d\sigma = \int_{\omega} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} d\omega \quad \forall \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}(q, p),$$

por tanto, relacionando las expresiones, y teniendo en cuenta que el número de partículas se mantiene **constante**,

$$\int_{\omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\omega = - \int_{\omega} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} d\omega \quad \Rightarrow \quad \int_{\omega} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \right] d\omega = 0,$$

Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Teorema de Liouville

Del resultado anterior, debido a que ω es una región arbitraria, se llega a la **ecuación de continuidad**,

$$\int_{\omega} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \right] d\omega = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0,$$

de la cual se tiene que:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} &= \nabla \cdot [\rho(q, p; t) \mathbf{v}], \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} [\rho(q, p; t) \dot{q}_i] + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_i} [\rho(q, p; t) \dot{p}_i], \end{aligned}$$

sustituyendo en la ec. de continuidad y expandiendo,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0,$$

Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Teorema de Liouville

reordenando la ecuación anterior:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0,$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0,$$

pero de las ecs. canónicas de movimiento,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \Rightarrow \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \Rightarrow \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i},$$

por tanto, se tiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = 0,$$
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H(p, q)] = 0 = \frac{d\rho}{dt},$$

lo cual se conoce como el **teorema de Liouville**.

Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Ensamble estacionario

Recordando que si se considera un ensamble **estacionario**, entonces:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

pero del **teorema de Liouville**,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H(p, q)] &= 0, \\ \Rightarrow [\rho, H(q, p)] &= 0,\end{aligned}$$

es decir, la densidad ρ es una cantidad **conservada**, lo cual deja dos opciones:

1. ρ se conserva por si sola, es decir, sea una cte. **independiente**,

$$\rho(q, p) = \text{cte.},$$

2. ρ depende de **otras** cantidades conservadas en el sistema, como el **Hamiltoniano** $H(q, p)$,

$$\rho(q, p) = \rho[H(q, p)].$$

Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Ensamble microcanónico

El ensamble **microcanónico** es aquel en el cual $\rho(q, p) = \text{cte.}$, si la energía del sistema se encuentra en un cierto rango ($E \gg \Delta$),

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \text{cte.} & \text{si: } E - \frac{\Delta}{2} \leq H(q, p) \leq E + \frac{\Delta}{2}, \\ 0 & \text{si: } H(q, p) < E - \frac{\Delta}{2} \text{ ó } H(q, p) > E + \frac{\Delta}{2}, \end{cases}$$

llamando $\omega_{E, \Delta}$ al volumen de la región del espacio fase con $E - \Delta/2 \leq H(q, p) \leq E + \Delta/2$,

$$\omega_{E, \Delta} = \int_{E, \Delta} d\omega = \int_{E, \Delta} d^{3N}q d^{3N}p,$$

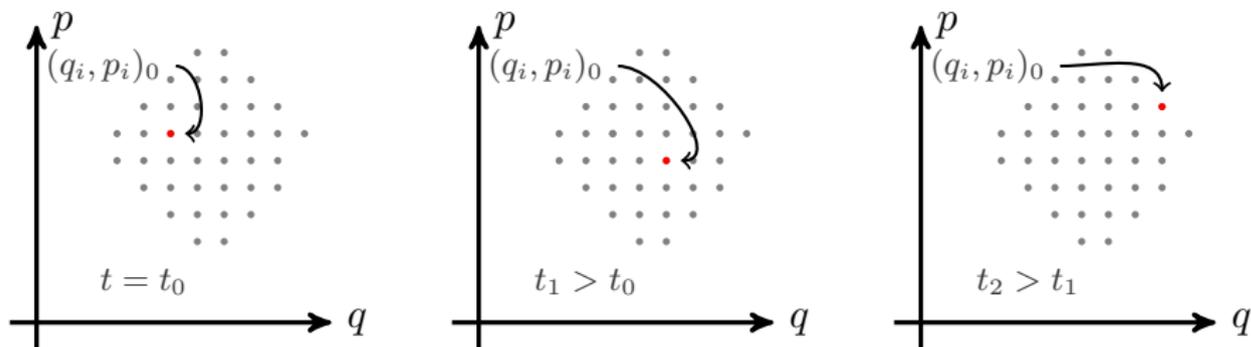
siendo que la cte. es determinada por la condición de **normalización** de $\rho(q, p)$,

$$\Rightarrow \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q, p) = (\text{cte.}) \int_{E, \Delta} d^{3N}q d^{3N}p = 1,$$

$$\therefore \text{cte.} = \frac{1}{\omega_{E, \Delta}}.$$

Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Promedio temporal



Por tanto, calculando el **promedio temporal** de una cantidad dada $A(q, p)$,

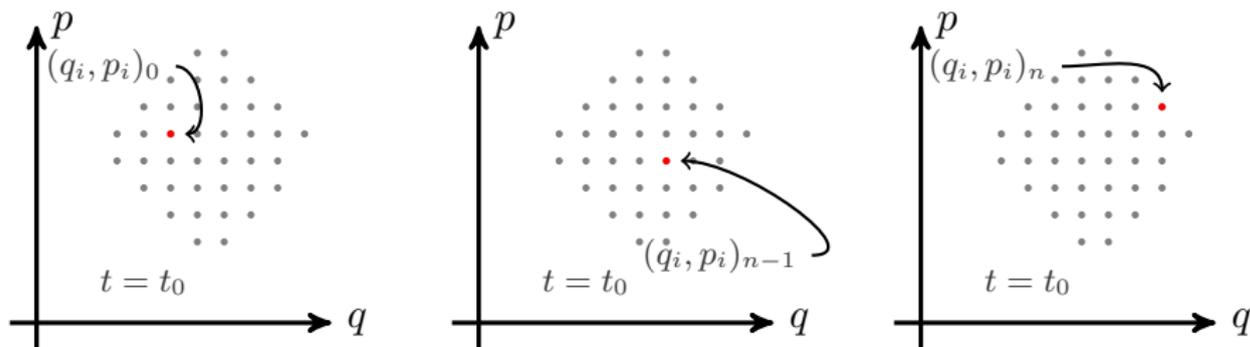
$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(q(t), p(t)),$$

siendo que:

- El punto prueba $(q_i, p_i)_0$ transite el **mismo número** de veces **cada** punto del hiper-cascarón.
- No puede haber regiones **prohibidas**.

Teoría de ensambles y ensemble microcanónico

Promedio de ensemble



Realizando ahora un **promedio en el ensemble**, para $A(q, p)$,

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{E, \Delta} d\omega \rho(q, p) A(q, p)}{\int_{E, \Delta} d\omega \rho(q, p)} \quad \forall \quad d\omega = d^{3N} q d^{3N} p,$$

en donde se tiene que $\rho(q, p)$ es **estacionaria**, es decir, no varía con el tiempo, por lo que es una cantidad **conservada**.

Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Sistema ergódico

Sistema ergódico

Es el cual se cumple que el **promedio temporal** \bar{A} y el **promedio en el ensamble** $\langle A \rangle$ son **idénticos** para un sistema cerrado a cierta energía, siempre y cuando en la evolución temporal la trayectoria del espacio fase pase por **todos** y cada uno de los puntos del hiper-cascarón de energía un mismo número de veces.

por tanto,

$$\bar{A} = \langle A \rangle,$$

donde,

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt A(q(t), p(t)),$$
$$\langle A \rangle = \frac{\int_{E, \Delta} d\omega \rho(q, p) A(q, p)}{\int_{E, \Delta} d\omega \rho(q, p)} \quad \forall \quad d\omega = d^{3N} q d^{3N} p.$$

Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

Sistema ergódico

Finalmente, de la deducción de ω se observa que ésta representa precisamente el número de **microestados** $\Omega(E)$ del sistema:

$$\omega_{E,\Delta} = \int_{E,\Delta} d^{3N}q d^{3N}p \quad \forall \quad E - \Delta/2 \leq H(q,p) \leq E + \Delta/2,$$
$$\Rightarrow \quad \Omega(E) = \frac{\omega}{\omega_0} \quad \forall \quad \omega_0 = h^{3N},$$

donde la inclusión de ω_0 se requiere para poder dimensionalizar ω . Ahora, recordando que el número de microestados para una **hipersuperficie** en $E - \Delta/2 \leq H(q,p) \leq E + \Delta/2$ se puede relacionar con el volumen de la **hiper-esfera** hasta esa energía E como:

$$\Sigma(E) = \sum_{E' \leq E} \Omega(E') \quad \Rightarrow \quad \Omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta \quad \forall \quad E \gg \Delta,$$

$$\text{por tanto, } S = k_B \ln \Omega \approx k_B \ln \Sigma,$$

en el entendido de que al aplicar $\ln \Omega$, se toma en cuenta que $\Delta \ll E$, y por tanto ese término en la función \ln se desprecia.

Contenido: Tema 02

2. Mecánica Estadística Clásica

2.1 Número de microestados Ω y entropía S

2.2 Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

2.3 Ensamble canónico

2.4 Ensamble macrocanónico



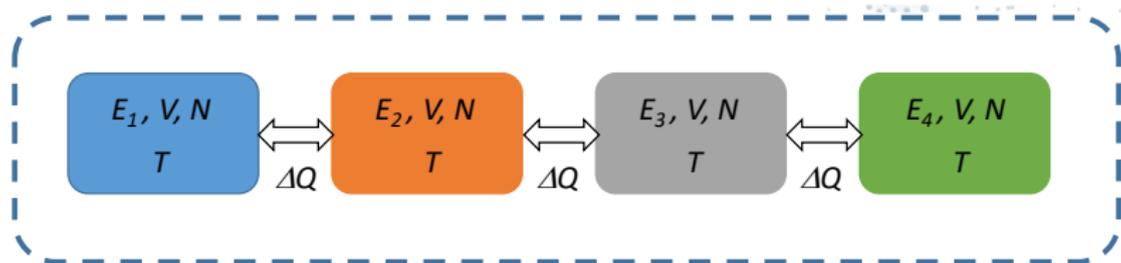
Ensamble canónico

Introducción

En el ensamble **microcanónico** se tienen las sig. consideraciones,

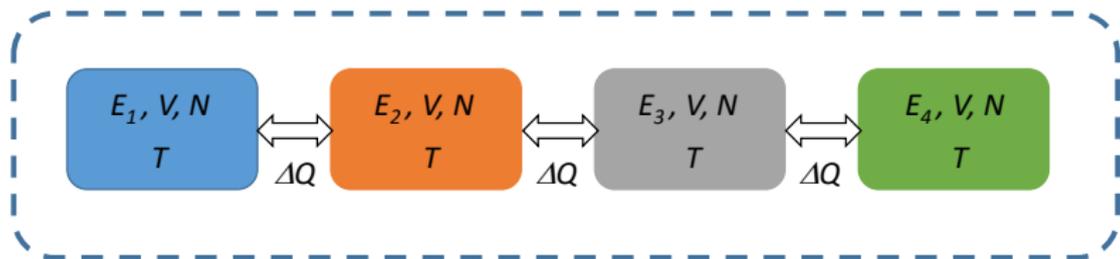
- El número de **microestados** se define a través del número de partículas N , volumen V , y energía E ($E - \Delta/2, E + \Delta/2$).
- Sin embargo, las integrales para obtener el número de microestados, ya sea con $\Omega(E, V, N)$ o $\Sigma(E, V, N; \Delta)$ son muy **complejas**.
- Además, considerar a la **energía** como una variable termodinámica no es práctico, ya que no es controlable **experimentalmente**.

Es por ello que se opta por la **temperatura** T como una alternativa para E como variable termodinámica, proponiendo el siguiente ensamble **canónico**,



Ensamble canónico

Descripción del ensamble canónico



El ensamble **caónico** consiste en lo siguiente:

- El macroestado está caracterizado por V , N y T , todos ellos **constantes**.
- La energía de cada elemento es **variable**, pero la energía total del sistema se **conserva**,

$$E_1 + E_2 + \dots + E_r + \dots = \mathbb{E} = \text{cte.}$$

- El ensamble, como un todo, se puede considerar como un elemento de un ensamble **microcanónico**, ya que se trata de un sistema cerrado, con energía estacionaria.

Ensamble canónico

Descripción estadística

Consideremos un ensamble,

- Con un total de \mathbb{N} sistemas idénticos (elementos del ensamble).
- Compartiendo una energía total \mathbb{E} .
- Siendo E_r ($r = 1, 2, 3, \dots$) la energía de cada sistema.
- n_r representa el número de sistemas, los cuales a un t determinado, tienen la misma energía E_r .

Por tanto, de acuerdo con lo anterior, se debe cumplir:

$$\sum_r n_r = \mathbb{N}, \quad \sum_r n_r E_r = \mathbb{E}.$$

Se tienen **diferentes** configuraciones $\{n_r\}$ que cumplen con las condiciones anteriores, además de que en cada elemento se pueden tener **diferentes** ordenamientos en el mismo que den la energía determinada, por lo que calculando ese número de **microestados**,

$$\Omega(\{n_r\}) = \frac{\mathbb{N}!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

Ensamble canónico

Descripción estadística

Se desea encontrar la distribución $\{n_r\}$ que **maximize** el número de configuraciones, lo cual se significa **maximizar** la **entropía** del sistema,⁴

$$\text{Si } S = S_{max} \Rightarrow dS = 0 \text{ \& } \delta\Omega = 0,$$

por tanto, analizando:

$$\begin{aligned}\Omega(\{n_r\}) &= \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots}, \\ &= \frac{N^N}{n_1^{n_1}n_2^{n_2}n_3^{n_3}\dots},\end{aligned}$$

en donde se ha usado el hecho de que:

$$\begin{aligned}\ln n! &\approx n \ln n - n \quad \forall \quad n \gg 1, \\ \therefore n! &\approx (n/e)^n.\end{aligned}$$

⁴ya que es la condición para llegar al equilibrio cuando la energía \mathbb{E} es cte.

Ensamble canónico

Descripción estadística

Ahora, calculando la variación de $\Omega(\{n_r\})$ debido a $n_r \rightarrow n_r + \delta n_r$,

$$\begin{aligned}\delta\Omega &= \delta \left[\mathbb{N}^{\mathbb{N}} n_1^{-n_1} n_2^{-n_2} n_3^{-n_3} \dots \right], \\ &= \left[\mathbb{N}^{\mathbb{N}} \delta(n_1^{-n_1}) n_2^{-n_2} n_3^{-n_3} \dots \right] + \left[\mathbb{N}^{\mathbb{N}} n_1^{-n_1} \delta(n_2^{-n_2}) n_3^{-n_3} \dots \right] + \dots \\ &\dots + \left[\mathbb{N}^{\mathbb{N}} n_1^{-n_1} n_2^{-n_2} \delta(n_3^{-n_3}) \dots \right] + \dots, \\ &= \left[\mathbb{N}^{\mathbb{N}} n_1^{-n_1} n_2^{-n_2} n_3^{-n_3} \dots \right] \left[\frac{\delta(n_1^{-n_1})}{n_1^{-n_1}} + \frac{\delta(n_2^{-n_2})}{n_2^{-n_2}} + \frac{\delta(n_3^{-n_3})}{n_3^{-n_3}} + \dots \right], \\ &= \Omega(\{n_r\}) \sum_r \delta(\ln n_r^{-n_r}), \\ &= \Omega(\{n_r\}) \sum_r \delta(-n_r \ln n_r), \\ &= -\Omega(\{n_r\}) \sum_r (\ln n_r + 1) \delta n_r.\end{aligned}$$



Ensamble canónico

Descripción estadística

Aplicando la la condición de extremal a la expresión obtenida:

$$\delta\Omega = 0 \Rightarrow \sum_r (\ln n_r + 1) \delta n_r = 0,$$

si los δn_r fueran **independientes**, se tendría,

$$\delta n_r \neq 0 \Rightarrow \ln n_r + 1 = 0 \Rightarrow n_r = 1/e,$$

sin embargo, esto no es así, ya que existen **ligaduras** entre los diferentes n_r , las cuales se pueden considerar mediante el método de **multiplicadores de Lagrange**,

$$\sum_r n_r = \mathbb{N} \Rightarrow \alpha \sum_r \delta n_r = 0,$$

$$\sum_r E_r n_r = \mathbb{E} \Rightarrow \beta \sum_r E_r \delta n_r = 0,$$

por tanto, tomando en cuenta las **constricciones** anteriores,

$$\sum_r [\ln n_r + 1 + \alpha + \beta E_r] \delta n_r = 0,$$

Ensamble canónico

Descripción estadística

con la expresión obtenida, tomando en cuenta las constricciones, ahora si es posible considerar los δn_r **independientes**,

$$\sum_r [\ln n_r + 1 + \alpha + \beta E_r] \delta n_r = 0,$$
$$\Rightarrow \ln n_r + 1 + \alpha + \beta E_r = 0,$$

por tanto, se tiene para n_r ,

$$n_r = e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_r},$$
$$n_r = C e^{-\beta E_r} \quad \forall \quad C = e^{-(1+\alpha)},$$

con lo cual se puede describir la **probabilidad** de encontrar un elemento del ensamble canónico en el estado r ,

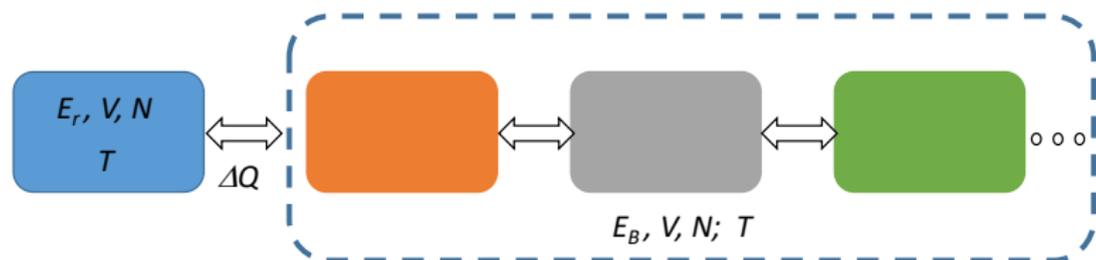
$$P_r = \frac{n_r}{\mathbb{N}} = \frac{n_r}{\sum_r n_r},$$
$$= \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}.$$



Ensamble canónico

Significado físico

Considerando al estado r como un elemento de un **microestado** dado, y a los demás elementos del ensamble como un baño térmico, con una temperatura de **equilibrio** T entre ellos,



en donde $E_B = E - E_r$, y se desea calcular la **probabilidad** P de que el baño térmico se encuentre en un sistema con E_B ,

$$P_B \propto \Omega_B(E_B),$$
$$\Rightarrow P_r = A \Omega_B(E_B) \quad \forall E_B = E - E_r, \quad \& E \gg E_r.$$

Ensamble canónico

Significado físico

Expandiendo en Taylor ⁵ la expresión anterior:

$$\begin{aligned}P_r &= A\Omega_B(E_B) \quad \forall \quad E_B = E - E_r, \\&= A \left[\Omega_B(E) + (E_B - E) \left. \frac{\partial \Omega_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_E + \dots \right], \\&= A\Omega_B(E) \left[1 - \frac{E_r}{\Omega_B(E_B)} \left. \frac{\partial \Omega_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_E + \dots \right], \\&= A\Omega_B(E) \left[1 - E_r \left. \frac{\partial}{\partial E_B} \ln \Omega_B(E_B) \right|_E + \dots \right], \\&= A\Omega_B(E) \left[1 - \frac{E_r}{k_B} \left. \frac{\partial}{\partial E_B} S_B(E_B) \right|_E + \dots \right] \quad \forall \quad S = k_B \ln \Omega, \\&= A\Omega_B(E) \left[1 - \frac{E_r}{k_B T} + \dots \right] \quad \forall \quad \frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N},\end{aligned}$$

⁵ $f(x) \approx f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0)$, donde $x = E_B$, $x_0 = E$.

Ensamble canónico

Significado físico

por otro lado, recordando que se había identificado a la probabilidad como,

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}, \quad \Rightarrow \quad P_r \propto 1 - \beta E_r + \dots,^6$$

y comparando con el resultado anterior, se tiene:

$$P_r = A\Omega_B(E) \left[1 - \frac{E_r}{k_B T} + \dots \right] \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

por tanto, para un sistema en **equilibrio**, en contacto térmico con un baño a temperatura T , la probabilidad de encontrarse en el estado r con energía E_r es:

$$P_r = \frac{e^{-E_r/k_B T}}{\sum_r e^{-E_r/k_B T}},$$

por lo que, se define a la **función de partición** como:

$$Z(T, V, N) = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad \forall \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

⁶ $e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots$

Ensamble canónico

Propiedades termodinámicas

Para extraer información termodinámica del macroestado, en términos de los resultados estadísticos, se utiliza la **energía libre de Helmholtz**,

$$F(T, V, N) = E - TS \quad \forall \quad T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N},$$

$$\text{donde: } dF = -SdT - pdV + \mu dN,$$

con lo cual se obtienen las **ecuaciones de estado**,

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}, \quad p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}, \quad \mu = - \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V},$$

además de que es posible definir:

$$\begin{aligned} E &= F + TS = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}, \\ &= -T^2 \left[-\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} \right] = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V, N}, \end{aligned}$$

obteniendo así una relación **termodinámica** entre E , T , y F .

Ensamble canónico

Propiedades termodinámicas

Para conectar el resultado anterior con el enfoque estadístico, se calcula el **promedio** de la energía,

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z,$$

comparando resultados para $E = \langle E \rangle$,

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V,N} = E,$$

$$\text{sust.: } -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{V,N} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z,$$

$$\therefore \frac{F}{T} = -k_B \ln Z \Rightarrow F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N),$$

es decir, en el ensamble **canónico**, se especifica la **temperatura** T , y se obtiene la **energía libre de Helmholtz** F .

Ensamble canónico

Propiedades termodinámicas

Para calcular la entropía, se analiza:

$$\begin{aligned}\langle \ln P \rangle &= \sum_r P_r \ln P_r \quad \forall \quad P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}, \\ &= \sum_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z} (-\beta E_r - \ln Z), \\ &= -\beta \sum_r \frac{E_r e^{-\beta E_r}}{Z} - \ln Z = -\beta \langle E \rangle - \ln Z, \\ &= -\beta \langle E \rangle + \beta F \quad \forall \quad F = -k_B T \ln Z, \\ &= -\langle S \rangle / k_B \quad \forall \quad F = E + TS,\end{aligned}$$

por tanto, para la **entropía** se tiene:

$$S = -k_B \langle \ln P \rangle = -k_B \sum_r P_r \ln P_r,$$

es decir, S es única y completamente determinada por las **probabilidades** P_r de que el sist. pueda acceder a dif. configuraciones dinámicas

Ensamble canónico

Propiedades termodinámicas

Analizando varios casos para la **entropía**, considerando un sistema con R diferentes estados, $r = 1, 2, \dots, R$:

Caso I

El sistema se encuentra a $T = 0$ K, por lo que se tiene la **certeza** de que se encuentra en **sólo un estado** dado (ejem. $r = 1$):

$$\Rightarrow P_1 = 1, P_2 = 0, \dots, P_R = 0,$$

$$\therefore S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r = 0.$$

Caso II

El sist. posee **altas temperaturas** \Rightarrow la probabilidad de encontrarlo en alguno de los estados es exactamente la **misma** para cada uno,

$$\Rightarrow P_r = \frac{1}{R} \quad \forall \quad r = 1, 2, \dots, R,$$

$$\therefore S = -k_B \sum_r \frac{1}{R} \ln \frac{1}{R} = k_B \ln R.$$

Ensamble canónico

Propiedades termodinámicas

Caso III

Determinando ahora la probabilidad cuando $S = S_{max}$,

$$S = -k_B \sum_r P_r \ln P_r \Rightarrow \delta S = -k_B \sum_r [\ln P_r + 1] \delta P_r,$$

en donde se debe incluir la **ligadura** de las probabilidades,

$$\sum_r P_r = 1 \rightarrow \gamma \sum_r \delta P_r = 0,$$

$$\therefore \sum_r [\ln P_r + 1 + \gamma] \delta P_r = 0 \rightarrow \ln P_r + 1 + \gamma = 0,$$

$$\Rightarrow \ln P_r = -(1 + \gamma) = \text{cte.}, \rightarrow P_r = \text{cte.},$$

por lo que, regresando a la ligadura para encontrar el valor de la cte.,

$$\sum_{r=1}^R P_r = 1 \Rightarrow \text{cte.} = 1/R,$$

\therefore el **estado de equilibrio** ($S = S_{max}$) ocurre cuando se tiene un **alto** grado de desorden estadístico.

Ensamble canónico

Energías degeneradas, paso al continuo

Si se tiene un sistema en donde los niveles de energía son **degenerados**, tal que un grupo de estados g_i tienen una misma energía E_i , entonces, para la **función de partición**:

$$Z(T, V, N) = \sum_i g_i e^{-\beta E_i},$$

mientras que la **probabilidad** de estar en un estado de energía E_i :

$$P_i = \frac{g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}}.$$

Considerando ahora un número muy grande de **partículas**, y un **volu-men** igual muy grande en donde están confinadas, se puede considerar a los niveles de energía como un **continuo**, entonces:

$P(E)dE = \text{prob. de que un sist. tenga energía en } (E, E + \Delta E),$

$$P(E)dE = \frac{e^{-\beta E} g(E)dE}{\int_0^\infty e^{-\beta E} g(E)dE} \quad \forall \quad Z(T, V, N) = \int_0^\infty e^{-\beta E} g(E)dE.$$

Ensamble canónico

Energías degeneradas, paso al continuo

Con la descripción en términos de la **energía**, y no los **estados**, la expresión para el valor **promedio** es:

$$\text{discreto: } \langle f \rangle = \sum_i P_i f_i = \frac{\sum_i f_i g_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i g_i e^{-\beta E_i}},$$

$$\text{continuo: } \langle f \rangle = \frac{\int_0^\infty f(E) g(E) e^{-\beta E} dE}{\int_0^\infty g(E) e^{-\beta E} dE},$$

de donde se observa que la forma de la función de partición representa una **transformada de Laplace** de la densidad de estados $g(E)$:

$$F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt \Rightarrow Z(T) = \int_0^\infty e^{-\beta E} g(E) dE,$$

$$\mathcal{L}^{-1}\{F(s)\} = f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\text{Re}(s)-i\infty}^{\text{Re}(s)+i\infty} e^{st} F(s) ds,$$

$$\Rightarrow g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta-i\infty}^{\beta+i\infty} e^{\beta E} Z(\beta) d\beta \quad \forall \quad \beta > 0.$$

Ensamble canónico

Sistemas clásicos

Para **sistemas clásicos**, el formalismo desarrollado hasta ahora debe ser expresado en el **espacio fase**,

sumas sobre estados \rightarrow **integrales** sobre el espacio fase.

Recordando que para el promedio de ensambles:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p},$$

siendo para la densidad,

$$\rho(q, p) \propto \exp(-\beta H(q, p)),$$

por tanto,

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) e^{-\beta H} d\omega}{\int e^{-\beta H} d\omega} \quad \forall \quad d\omega = \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}},$$

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H} d\omega.$$

Ensamble canónico

Fluctuaciones y límite termodinámico

Reconsiderando las características de los ensambles analizados hasta ahora,

- **Canónico**: un sistema puede tener cualquier valor de **energía** entre 0 y ∞ .
- **Microcanónico**: el sistema se encuentra en un rango muy **angosto** de energía.

Sin embargo, ambos esquemas arrojan los **mismos** resultados, en cuestión de las propiedades termodinámicas.

Para entender tal situación, se debe analizar, mediante **fluctuaciones**, el rango de energías sobre el cual los estados del ensamble canónico tienen mayor probabilidad de ocurrir:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \\ \Rightarrow \delta E &= E - \langle E \rangle, \\ \therefore \langle \delta E \rangle &= \langle E - \langle E \rangle \rangle = 0 !!\end{aligned}$$

Ensamble canónico

Fluctuaciones y límite termodinámico

Considerando fluctuaciones a **segundo orden**,

$$\begin{aligned}(\delta E)^2 &= (E - \langle E \rangle)^2 = E^2 - 2E \langle E \rangle + \langle E \rangle^2, \\ \Rightarrow \langle (\delta E)^2 \rangle &= \langle E^2 - 2E \langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2, \\ &= \frac{1}{Z} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} - \left[\frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \right]^2.\end{aligned}$$

Ahora, por otro lado, calculando:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \right], \\ &= \frac{1}{Z} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} - \left[\frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \right]^2,\end{aligned}$$

comparando ambos resultados, se tiene:

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z.$$

Ensamble canónico

Fluctuaciones y límite termodinámico

Analizando la expresión del promedio de las fluctuaciones,

$$\begin{aligned}\langle (\delta E)^2 \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = -\frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle, \\ &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle \quad \leftarrow \text{estadística}, \\ &= k_B T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} U \right|_{V,N} = k_B T^2 C_V \quad \leftarrow \text{termodinámica},\end{aligned}$$

utilizando el resultado anterior para definir el **error relativo** (rms) en la energía E : $\delta E/E$,

$$\frac{\sqrt{\langle (\delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{U},$$

debido a que U y C_V son cantidades **extensivas**, entonces de la expresión anterior se tiene:

$$\frac{\sqrt{\langle (\delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Ensamble canónico

Fluctuaciones y límite termodinámico

Del resultado anterior,

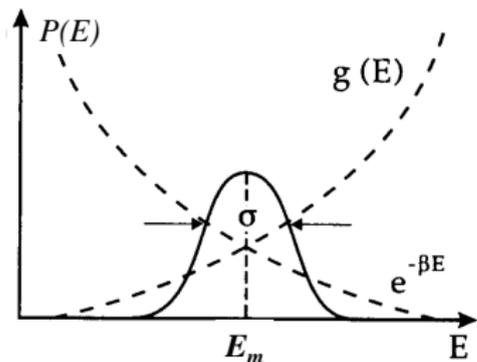
$$\frac{\sqrt{\langle(\delta E)^2\rangle}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}},$$

se observa que para N **grandes**, las **fluctuaciones** de E son muy **pequeñas**, por lo que un sistema en el ensamble canónico tendrá una energía muy similar al valor de **energía promedio** ($U = \langle E \rangle$), lo cual se asemeja al ensamble microcanónico.

Considerando ahora la forma en que la energía se distribuye a lo largo de los muchos microestados del ensamble,

$$P(E)dE \propto e^{-\beta E} g(E)dE$$

donde $P(E)$ tendrá un **máximo** en una energía $E = E_m$.



Ensamble canónico

Fluctuaciones y límite termodinámico

Para obtener tal máximo, se analiza la **probabilidad**,

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial E} \left[e^{-\beta E} g(E) \right]_{E=E_m} &= \left[-\beta e^{-\beta E} g(E) + e^{-\beta E} \frac{\partial}{\partial E} g(E) \right]_{E=E_m} = 0, \\ e^{-\beta E_m} g(E_m) \left[-\beta + \frac{1}{g(E)} \frac{\partial}{\partial E} g(E) \right]_{E=E_m} &= 0, \\ \therefore \left[-\beta + \frac{\partial}{\partial E} \ln g(E) \right]_{E=E_m} &= 0, \\ \Rightarrow \left. \frac{\partial}{\partial E} \ln g(E) \right|_{E=E_m} &= \beta,\end{aligned}$$

pero de la descrip. termodinámica desde el conteo de microestados,

$$\begin{aligned}S &= k_B \ln g \quad \forall \quad \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=U} = \frac{1}{T}, \\ \therefore \left. \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{E=U} &= \beta,\end{aligned}$$

comparando expresiones, se observa que $E_m = U$.

Ensamble canónico

Fluctuaciones y límite termodinámico

Para conocer el comportamiento de la probabilidad a diferentes valores de E , se expande la función $\ln P(E)$ alrededor de $E_m = U$,

$$\begin{aligned}\ln \left[e^{-\beta E} g(E) \right] &= \ln \left[e^{-\beta U} g(U) \right] + (E - U) \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \ln \left[e^{-\beta E} g(E) \right] \right\}_{E=U} + \dots \\ &\dots + \frac{1}{2} (E - U)^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \left\{ \ln \left[e^{-\beta E} g(E) \right] \right\}_{E=U} + \dots \\ &= [-\beta U + \ln g(U)] + (E - U) \left[-\beta + \frac{\partial}{\partial E} \ln g(E) \right]_{E=U} + \dots \\ &\dots + \frac{1}{2} (E - U)^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} [-\beta E + \ln g(E)]_{E=U} + \dots \\ &\approx [-\beta U + \ln g(U)] + \frac{1}{2} (E - U)^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} [-\beta E + \ln g(E)]_{E=U}\end{aligned}$$

analizando el comportamiento de la derivada del segundo término:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial E^2} [-\beta E + \ln g(E)]_{E=U} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial E} \left[-\beta + \frac{\partial}{\partial E} \ln g(E) \right]_{E=U},$$

Ensamble canónico

Fluctuaciones y límite termodinámico

de la relación anterior, se puede sustituir lo siguiente:

$$\ln g(E) = S/k_B,$$

por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial E^2} [-\beta E + \ln g(E)]_{E=U} &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial E} \left[-\beta + \frac{\partial}{\partial E} \ln g(E) \right]_{E=U}, \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial E} \left[-\beta + \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} \right]_{E=U}, \\ &= \frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Bigg|_{E=U}, \end{aligned}$$

analizando la derivada, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial U} \Bigg|_{V,N} = \frac{1}{T} &\Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Bigg|_{E=U} = \frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{1}{T} \right]_{V,N}, \\ \therefore \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \Bigg|_{E=U} &= -\frac{1}{T^2} \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_{V,N}^{-1} = -\frac{1}{T^2 C_V}. \end{aligned}$$

Ensamble canónico

Fluctuaciones y límite termodinámico

Con los res. obtenidos, se pueden sustituir en la expresión original:

$$\begin{aligned}\ln \left[e^{-\beta E} g(E) \right] &= [-\beta U + \ln g(U)] + \frac{1}{2} (E - U)^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} [-\beta E + \ln g(E)]_{E=U} \\ &= [-\beta U + \ln g(U)] - \frac{(E - U)^2}{2k_B T^2 C_V}, \\ &= -\beta [U - TS] - \frac{(E - U)^2}{2k_B T^2 C_V},\end{aligned}$$

por tanto, para la probabilidad se tendría:

$$\begin{aligned}P(E) \propto e^{-\beta E} g(E) &\Rightarrow P(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} g(E), \\ P(E) &= \frac{1}{Z} e^{-\beta(U-TS)} \exp \left[-\frac{(E - U)^2}{2k_B T^2 C_V} \right],\end{aligned}$$

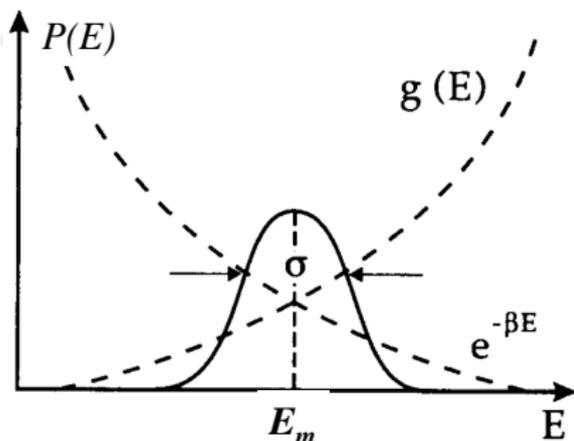
la ecuación anterior representa a una **gaussiana**, con un valor medio U y dispersión de $\sqrt{2k_B T^2 C_V}$.

Ensamble canónico

Fluctuaciones y límite termodinámico

De la ecuación de la distribución de probabilidad,

$$P(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(U-TS)} \exp \left[-\frac{(E-U)^2}{2k_B T^2 C_V} \right],$$



se tiene que el ancho de la gaussiana viene dado como,

$$\frac{1}{\sqrt{2k_B T^2 C_V}} \propto 1/\sqrt{N},$$

por lo tanto, la dispersión **decrece** con $1/\sqrt{N}$.

Es por ello que las fluctuaciones de la energía en el ensamble **canónico** se hacen menores cuando N crece, tendiendo al ensamble **micro-canónico**.

Ensamble canónico

Teorema de equipartición y teorema del virial

Para analizar el valor medio de la energía $\langle E \rangle = U$ de un sistema a una temperatura dada, se calcula primero el valor promedio de:

$$x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \quad \forall \quad H = H(q, p) = H(x) \quad (\text{Hamiltoniano}),$$

en donde x_i es alguna de las $6N$ coordenadas generalizadas (q, p) ,

$$\Rightarrow \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\int d\omega e^{-\beta H}} \int d\omega x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} \quad \forall \quad d\omega = \frac{dq^{3N} dp^{3N}}{h^{3N}},$$

integrando por partes el numerador de la expresión anterior,

$$\begin{aligned} \int d\omega x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} &= \int d\omega' \int dx_j x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H}, \\ &= \int d\omega' \left\{ \left[-\frac{x_i}{\beta} e^{-\beta H} \right]_{x_j^-}^{x_j^+} + \frac{1}{\beta} \int dx_j \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta H} \right\}, \end{aligned}$$

donde x_j^\pm representan los valores frontera de la variable, y $d\omega'$ el diferencial del hiper-volumen, sin dx_j .

Ensamble canónico

Teorema de equipartición y teorema del virial

Analizando los valores **frontera** de x_j ,

$$\text{si } x_j^\pm = q_j \Rightarrow V(q_j) \rightarrow \infty,$$

$$\text{si } x_j^\pm = p_j \Rightarrow K(p_j) \rightarrow \infty,$$

por tanto, en cualquier caso, $H \rightarrow \infty$, lo cual indica que $e^{-\beta H} \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \int d\omega x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta E} &= \int d\omega' \left\{ \left[-\frac{x_i}{\beta} e^{-\beta H} \right]_{x_j^-}^{x_j^+} + \frac{1}{\beta} \int dx_j \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta H} \right\}, \\ &= \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int d\omega e^{-\beta H} = \frac{1}{\beta} Z \delta_{ij}, \end{aligned}$$

sustituyendo en la expresión original lo anterior,

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{1}{\int d\omega e^{-\beta E}} \int d\omega x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta E}, \\ &= k_B T \delta_{ij}. \end{aligned}$$

Ensamble canónico

Teorema de equipartición y teorema del virial

Considerando algunos casos especiales:

$$x_i = x_j = p_i \Rightarrow \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle = k_B T,$$

$$x_i = x_j = q_i \Rightarrow \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = -\langle q_i \dot{p}_i \rangle = k_B T,$$

sumando en todas las coordenadas generalizadas,

$$\Rightarrow \left\langle \sum_{i=1}^{3N} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i \right\rangle = 3N k_B T,$$

$$\Rightarrow \left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = -\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i \right\rangle = 3N k_B T.$$

Ensamble canónico

Teorema de equipartición y teorema del virial

De manera general, cuando se tiene un Hamiltoniano con funciones **cuadráticas**, de sus coordenadas generalizadas:

$$H = \sum_j \alpha_j p_j^2 + \sum_j \gamma_j q_j^2,$$
$$\therefore 2H = \sum_{j=1}^{3N} \left[p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} + q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right],$$

y calculando el **valor promedio** de H ,

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \left[\sum_{j=1}^{3N} \left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle + \sum_{j=1}^{3N} \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle \right] = \frac{1}{2} f k_B T,$$

en donde f es el número de coeficientes **diferentes** de cero en el Hamiltoniano.

Por tanto, se tiene que cada **grado de libertad** del sistema (dado por f) a una temperatura T posee una **energía térmica** de $\frac{1}{2}k_B T$, lo cual se conoce como el **teorema de equipartición**.

Ensamble canónico

Teorema de equipartición y teorema del virial

Considerando al Hamiltoniano como $H = K(p) + V(q)$, entonces de los resultados anteriores:

$$\begin{aligned}\langle p_i \dot{q}_i \rangle &= \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle p_i \frac{\partial K}{\partial p_i} \right\rangle, \\ &= \left\langle \frac{p_i^2}{m} \right\rangle \quad \forall \quad K = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}, \\ &= 2 \langle K_i \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle K_i \rangle = \frac{1}{2} k_B T,\end{aligned}$$

para el caso de tres dimensiones, se tiene:

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \langle K_i \rangle = \frac{3}{2} k_B T.$$

Analizando ahora $\langle q_i \dot{p}_i \rangle$ en notación vectorial, para considerar las $3D$,

$$- \langle q_i \dot{p}_i \rangle = k_B T \quad \Rightarrow \quad - \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = 3k_B T.^7$$

⁷donde $\dot{p}_i = F_i$ es la fuerza generalizada.

Ensamble canónico

Teorema de equipartición y teorema del virial

Considerando los res. anteriores para el sist. de N partículas en $3D$,

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T \quad \& \quad - \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = 3Nk_B T,$$

$$\therefore \langle K \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle,$$

lo que se conoce como el **teorema del virial**, y representa una medida del valor medio o esperado de la energía potencial.

Expresando las fuerzas en términos de los potenciales, de la forma $V_i \propto r_i^\alpha$,

$$- \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \nabla V_i \rangle = 3N \left\langle r_i \frac{\partial V_i}{\partial r_i} \right\rangle = 3N\alpha \langle V_i \rangle = \alpha \langle V \rangle$$

por tanto, se obtiene finalmente:

$$\langle K \rangle = \frac{\alpha}{2} \langle V \rangle.$$

2. Mecánica Estadística Clásica

2.1 Número de microestados Ω y entropía S

2.2 Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

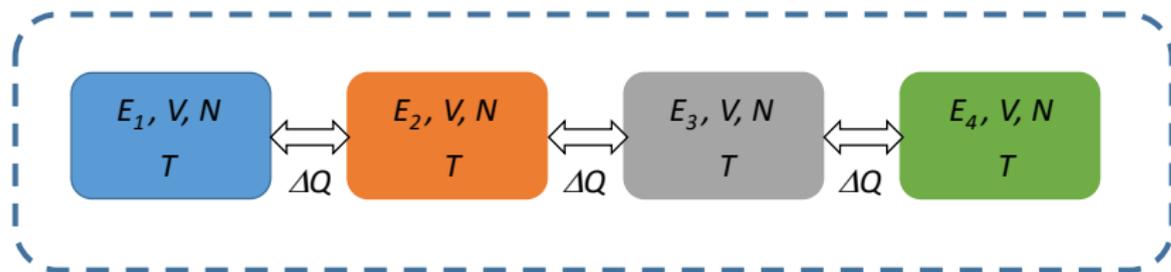
2.3 Ensamble canónico

2.4 Ensamble macrocanónico



Ensamble macrocanónico

Introducción



En el ensamble **canónico** se tenía que,

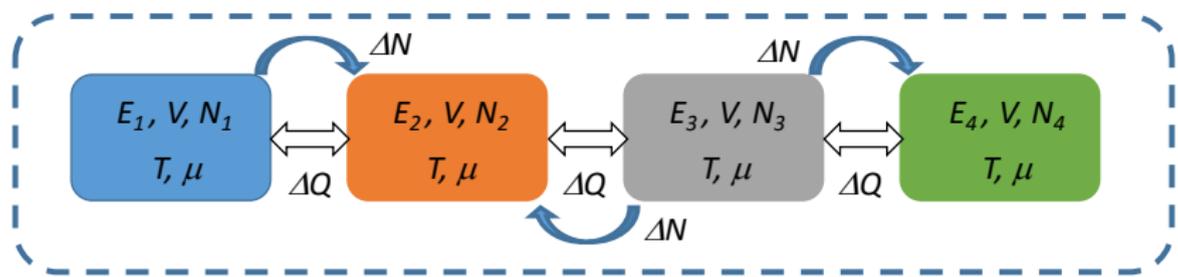
- Sus elementos pueden intercambiar **energía**, manteniendo una temperatura **constante** entre ellos.
- El número de microestados se define a través de las variables de control T , V , y N .
- Sin embargo, el **número de partículas** N no es una variable fácilmente medible.
- Además, restringe la física que se puede estudiar, ya que N se considera **constante**.

Ensamble macrocanónico

Descripción del ensamble macrocanónico

Por tanto, considerando un nuevo ensamble llamado **macrocanónico** el cual:

- Esté caracterizado por T , V , y el **potencial químico** μ .
- Puede haber intercambio de **energía** y de **partículas** entre los diferentes elementos del sistema.
- Se mantiene tanto una energía promedio $\langle E \rangle$ como número de partículas promedio $\langle N \rangle$ **fijas** en el ensamble.



Ensamble macrocanónico

Descripción estadística del ensamble

Considerando para el ensamble **macrocanónico**,

- Posee \mathcal{N} sistemas **idénticos** (elementos del ensamble).
- Todos ellos compartiendo una **energía total** $\mathcal{N} \langle E \rangle = E_t$.
- Compartiendo también un **total de partículas** $\mathcal{N} \langle N \rangle = N_t$.
- Se define $n_{r,s}$ como el número de sistemas, que a un tiempo t determinado, tienen un número de **partículas** N_r y **energía** E_s .

Por tanto, de acuerdo a lo anterior, se deben cumplir las siguientes condiciones:

$$\sum_{r,s} n_{r,s} = \mathcal{N}, \quad \sum_{r,s} n_{r,s} E_s = E_t, \quad \sum_{r,s} n_{r,s} N_r = N_t,$$

en donde cualquier configuración $\{n_{r,s}\}$ que satisfaga las condiciones anteriores, puede representar una de las posibles formas de distribución de **partículas** y **energía** entre los diferentes elementos del ensamble.

Ensamble macrocanónico

Descripción estadística del ensamble

De manera adicional, cada forma o modo de configuración puede tener diferentes maneras de ocurrir, lo cual viene dado por $\Omega(\{n_{r,s}\})$:

$$\Omega(\{n_{r,s}\}) = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_{r,s} (n_{r,s})!},$$

en donde se desea encontrar la **distribución** $\{n_{r,s}\}$ más **probable**, la cual **maximiza** el número de microestados $\Omega(\{n_{r,s}\})$, respetando las restricciones del sistema,

$$\therefore \Omega(\{n_{r,s}\}) = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_{r,s} (n_{r,s})!} = \frac{\mathcal{N}^{\mathcal{N}}}{\prod_{r,s} (n_{r,s}^{n_{r,s}})},^8$$

con lo cual se puede calcular la variación de Ω , y aplicando la condición de extremal:

$$\delta \ln \Omega = 0 \quad \Leftarrow \quad \text{estado estable.}$$

⁸usando $\ln n! \approx n \ln n - n \quad \forall n \gg 1 \Rightarrow n! = (n/e)^n$.

Ensamble macrocanónico

Descripción estadística del ensamble

Por tanto, calculando la variación de $\ln \Omega$ y aplicando la condición de extremal:

$$\begin{aligned}\delta \ln \Omega &= \delta \ln \left[\frac{\mathcal{N}^{\mathcal{N}}}{\prod_{r,s} (n_{r,s})} \right] = \delta \left[\mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \ln \prod_{r,s} n_{r,s}^{n_{r,s}} \right], \\ &= \delta [\mathcal{N} \ln \mathcal{N}] - \delta \sum_{r,s} [n_{r,s} \ln n_{r,s}],\end{aligned}$$

$$\therefore \delta \ln \Omega = - \sum_{r,s} [1 + \ln n_{r,s}] \delta n_{r,s} = 0,$$

donde deben considerarse las ligaduras del sistema,

$$\begin{aligned}\sum_{r,s} n_{r,s} &= \mathcal{N} \Rightarrow \gamma \sum_{r,s} \delta n_{r,s} = 0, \\ \sum_{r,s} n_{r,s} E_s &= E_t \Rightarrow \beta \sum_{r,s} E_s \delta n_{r,s} = 0, \\ \sum_{r,s} n_{r,s} N_r &= N_t \Rightarrow \alpha \sum_{r,s} N_r \delta n_{r,s} = 0.\end{aligned}$$

Ensamble macrocanónico

Descripción estadística del ensamble

Combinando la expresión obtenida anteriormente con las condiciones de ligadura:

$$\sum_{r,s} [1 + \ln n_{r,s} + \gamma + \beta E_s + \alpha N_r] \delta n_{r,s} = 0,$$
$$\Rightarrow 1 + \ln n_{r,s} + \gamma + \beta E_s + \alpha N_r = 0,$$

resolviendo para $n_{r,s}$ en la ecuación anterior,

$$\ln n_{r,s} = -(1 + \gamma) - \beta E_s - \alpha N_r,$$
$$\therefore n_{r,s} = C e^{-\beta E_s - \alpha N_r} \quad \forall C = e^{-(1+\gamma)}.$$

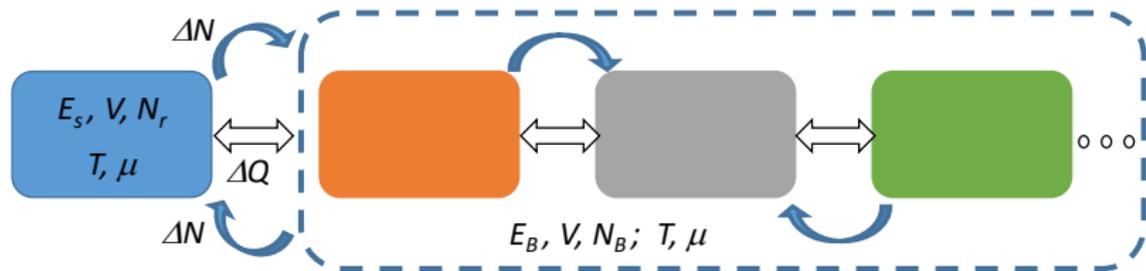
Con este resultado es posible describir la **probabilidad** de hallar n elementos del ensamble en el estado r, s :

$$P_{r,s} = \frac{n_{r,s}}{\mathcal{N}} = \frac{n_{r,s}}{\sum_{r,s} n_{r,s}},$$
$$= \frac{e^{-\beta E_s - \alpha N_r}}{\sum_{r,s} e^{-\beta E_s - \alpha N_r}}.$$

Ensamble macrocanónico

Significado físico

Considerando un sist. A embebido en un reservorio A' , con el cual intercambia **energía** y **partículas**, y que después de cierto t , ambos llegan al **equilibrio**, teniendo las misma temp. T y pot. químico μ ,



En un tiempo determinado t , el sistema A se encontrará en un estado caracterizado por E_s y N_r , mientras que el reservorio estará en E_B y N_B , tal que:

$$N_r + N_B = N_t = \text{cte.} \Rightarrow \frac{N_r}{N_t} = 1 - \frac{N_B}{N_t} \ll 1,$$
$$E_s + E_B = E_t = \text{cte.} \Rightarrow \frac{E_s}{E_t} = 1 - \frac{E_B}{E_t} \ll 1.$$

Ensamble macrocanónico

Significado físico

Ahora, la probabilidad $P_{r,s}$ de que el sistema A se encuentre en el estado (E_s, N_r) será directamente proporcional al número de microestados $\Omega_B(E_B, N_B)$, por tanto:

$$P_{r,s}(E_s, N_r) \propto \Omega_B(E_B, N_B) = \Omega_B(E_t - E_s, N_t - N_r),$$

$$\therefore \ln P_{r,s}(E_s, N_r) \propto \ln \Omega_B(E_B, N_B) = \ln \Omega_B(E_t - E_s, N_t - N_r),$$

y expandiendo en series la función $\ln \Omega$ alrededor del estado (E_t, N_t) :

$$\begin{aligned} \ln \Omega_B(E_B, N_B) &= \ln \Omega_B(E_t, N_t) + (E_B - E_t) \left. \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_t} + \dots \\ &\dots + (N_B - N_t) \left. \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N_B} \right|_{N_B=N_t} + \dots \\ &\approx \ln \Omega_B(E_t, N_t) - E_s \left. \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_t} + \dots \\ &\dots - N_r \left. \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N_B} \right|_{N_B=N_t}. \end{aligned}$$

Ensamble macrocanónico

Significado físico

Recordando que $S_B = k_B \ln \Omega_B$, se tiene:

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_t} = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_t} = \frac{1}{k_B T},$$
$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N_B} \right|_{N_B=N_t} = \frac{1}{k_B} \left. \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right|_{N_B=N_t} = -\frac{\mu}{k_B T},$$

con lo cual, sustituyendo en la expansión:

$$\ln \Omega_B(E_B, N_B) \approx \ln \Omega_B(E_t, N_t) - E_s \left. \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_t} + \dots$$
$$\dots - N_r \left. \frac{\partial \ln \Omega_B}{\partial N_B} \right|_{N_B=N_t},$$
$$\therefore \ln \Omega_B(E_B, N_B) \approx \ln \Omega_B(E_t, N_t) - \frac{E_s}{k_B T} + \frac{\mu N_r}{k_B T}.$$

Ensamble macrocanónico

Significado físico

Utilizando el resultado anterior, y recordando la relación de la probabilidad del estado (E_s, N_r) :

$$\ln \Omega_B(E_B, N_B) \approx \ln \Omega_B(E_t, N_t) - \frac{E_s}{k_B T} + \frac{\mu N_r}{k_B T},$$

$$P_{r,s} \propto \Omega_B(E_B, N_B),$$

$$\Rightarrow P_{r,s} \propto \exp[-\beta E_s - \alpha N_r] \quad \forall \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{k_B T},$$

de donde, normalizando, se obtiene:

$$P_{r,s} = \frac{\exp[-\beta(E_s - \mu N_r)]}{\sum_{r,s} \exp[-\beta(E_s - \mu N_r)]},$$

definiendo al denominador como la **función de partición macrocanónica**,

$$\Theta(T, V, \mu) = \sum_{r,s} \exp[-\beta(E_s - \mu N_r)].$$

Ensamble macrocanónico

Significado físico

Con la expresión de la probabilidad, es posible calcular el valor esperado del **número de partículas**, bajo el enfoque **macrocanónico**,

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{r,s} N_r e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}}{\sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Theta(T, V, \mu) \Big|_{T,V},$$

así como también para la **energía**,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\sum_{r,s} E_s e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}}{\sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}}, \\ \text{pero, } -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Theta &= \frac{1}{\Theta} \sum_{r,s} (E_s - \mu N_r) e^{-\beta(E_s - \mu N_r)}, \\ &= \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle, \\ \therefore \langle E \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Theta \Big|_{V,\mu} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Theta \Big|_{T,V}. \end{aligned}$$

Ensamble macrocanónico

Propiedades termodinámicas

Analizando el **gran potencial** para poder obtener información termodinámica de los resultados estadísticos:

$$\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N \quad \forall \quad T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V, N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S, V},$$

siendo $d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu$,

de donde se obtienen las **ecuaciones de estado**,

$$S = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu}, \quad p = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu}, \quad N = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V}.$$

De los resultados estadísticos se obtuvo:

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Theta(T, V, \mu),$$

por tanto, buscando un resultado termodinámico que relacione las mismas cantidades,

$$\Phi = E - TS - \mu N \quad \Rightarrow \quad E - \mu N = \Phi + TS,$$

Ensamble macrocanónico

Propiedades termodinámicas

desarrollando,

$$\begin{aligned} E - \mu N &= \Phi + TS = T^2 \left[\frac{\Phi}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial \Phi}{\partial T} \Big|_{V, \mu} \right], \\ &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\Phi}{T} \right]_{V, \mu} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{\Phi}{T} \right]_{V, \mu}, \quad \forall \quad \frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta}, \end{aligned}$$

comparando con el resultado estadístico,

$$\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Theta(T, V, \mu),$$

$$\therefore \Phi(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Theta(T, V, \mu), \quad \Theta(T, V, \mu) = e^{-\beta \Phi(T, V, \mu)}.$$

Pasando las expresiones al **continuo**,

$$P_r(q, p) = \frac{1}{\Theta} e^{-\beta(H_r(q, p) - \mu N_r)},$$

$$\forall \quad \Theta(T, V, \mu) = \sum_r \frac{e^{\beta \mu N_r}}{N_r! h^{3N_r}} \int dq^{3N_r} dp^{3N_r} e^{-\beta H_r(q, p)}.$$

Ensamble macrocanónico

Propiedades termodinámicas

Observando la función de partición **macrocanónica**,

$$\begin{aligned}\Theta(T, V, \mu) &= \sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)} = \sum_r e^{\beta\mu N_r} \sum_s e^{-\beta E_s}, \\ &= \sum_r e^{\beta\mu N_r} Z_{N_r} \quad \forall \quad Z_{N_r} = \sum_s e^{-\beta E_s},\end{aligned}$$

en particular, para sistemas **no-interactuantes**, se tiene:

$$Z_{N_r} = \begin{cases} [Z_1]^{N_r} & \leftarrow \text{part. distinguibles,} \\ \frac{1}{N_r!} [Z_1]^{N_r} & \leftarrow \text{part. indistinguibles,} \end{cases}$$

por tanto,

$$\text{Dist. } \Theta = \sum_r e^{\beta\mu N_r} Z_1^{N_r} = \sum_{r=0}^{\infty} [e^{\beta\mu} Z_1]^{N_r} = \frac{1}{1 - e^{\beta\mu} Z_1},$$

$$\text{Indist. } \Theta = \sum_r e^{\beta\mu N_r} \frac{Z_1^{N_r}}{N_r!} = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{N_r!} [e^{\beta\mu} Z_1]^{N_r} = \exp [e^{\beta\mu} Z_1].$$

Ensamble macrocanónico

Fluctuaciones

Analizando las **fluctuaciones** en el número de **partículas** y la **energía**, ya que en principio, estas variables pueden tomar cualquier valor entre cero e infinito,

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Theta \Big|_{T,V} \quad \forall \quad \Theta(T, V, \mu) = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_s - \mu N_r)},$$

por tanto, se observa:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \Theta \Big|_{T,V} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle \Big|_{T,V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\frac{1}{\Theta} \sum_{r,s} N_r e^{-\beta(E_s - \mu N_r)} \right], \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{r,s} N_r^2 e^{-\beta(E_s - \mu N_r)} - \left[\frac{1}{\Theta} \sum_{r,s} N_r e^{-\beta(E_s - \mu N_r)} \right]^2, \\ &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle (\delta N)^2 \rangle = \sigma_N^2, \end{aligned}$$

en donde σ_N^2 representa las **fluctuaciones** en N .

Ensamble macrocanónico

Fluctuaciones

Def. la fluctuación relativa de la **densidad de partículas** $n = N/V$,

$$\frac{\sigma_n^2}{\langle n \rangle^2} = \frac{\sigma_N^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{k_B T}{\langle N \rangle^2} \left. \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle \right|_{T,V} = -\frac{k_B T}{V} \left. \frac{\partial v}{\partial \mu} \right|_T \quad \forall \quad v = V / \langle N \rangle,$$

pero de la relación de **Gibbs-Duheim**,

$$Nd\mu = Vdp - SdT \Rightarrow d\mu = vdp - sdT \Rightarrow d\mu = vdp \quad \forall \quad T = \text{cte.},$$

por tanto, para las fluctuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_n^2}{\langle n \rangle^2} &= -\frac{k_B T}{Vv} \left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T = -\frac{k_B T}{V^2} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \\ &= \frac{k_B T}{V} \kappa_T = \frac{\sigma_N^2}{\langle N \rangle^2} \quad \forall \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T, \end{aligned}$$

analizando tales variaciones,

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} = \left[\frac{k_B T}{V} \kappa_T \right]^{1/2} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Ensamble macrocanónico

Fluctuaciones

Para el caso de fluctuaciones en la **energía** $\langle E \rangle$ se calcula:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle \Big|_{V, \mu} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{\Theta} \sum_{r,s} E_s e^{-\beta(E_s - \mu N_r)} \right]_{V, \mu}, \\ &= -\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2 + \mu [\langle EN \rangle - \langle E \rangle \langle N \rangle],\end{aligned}$$

definiendo las fluctuaciones como $\sigma_E^2 = \langle (\delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$,

$$\Rightarrow \sigma_E^2 = - \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle \Big|_{V, \mu} + \mu [\langle EN \rangle - \langle E \rangle \langle N \rangle].$$

Ahora, calculado además:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \mu} \langle E \rangle \Big|_{T, V} &= \frac{\partial}{\partial \mu} \left[\frac{1}{\Theta} \sum_{r,s} E_s e^{-\beta(E_s - \mu N_r)} \right]_{T, V}, \\ &= \beta \langle EN \rangle - \beta \langle E \rangle \langle N \rangle,\end{aligned}$$

$$\therefore \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \langle E \rangle \Big|_{T, V} = \langle EN \rangle - \langle E \rangle \langle N \rangle.$$

Ensamble macrocanónico

Fluctuaciones

Sustituyendo las expresiones anteriores en σ_E^2 ,

$$\begin{aligned}\sigma_E^2 &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle \Big|_{V, \mu} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \langle E \rangle \Big|_{T, V}, \\ &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle \Big|_{V, \mu} + \mu k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \langle E \rangle \Big|_{T, V},\end{aligned}$$

con lo cual, usando relaciones termodinámicas se llega a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}\sigma_E^2 &= k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_{V, N} + k_B T \left(\frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{T, V} \right)^2 \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{T, V}, \\ &= k_B T^2 C_V + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{T, V} \right)^2 \sigma_N^2 \\ \therefore \sigma_E^2(\text{MACRO}) &= \sigma_E^2(\text{CAN}) + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \Big|_{T, V} \right)^2 \sigma_N^2(\text{MACRO}).\end{aligned}$$