

## CONJUNTO CANÓNICO

Consideremos un sistema pequeño S acoplado a un sistema grande R (reservoir). Solo intercambian energía (contacto térmico) y R puede recibir o dar grandes cantidades de energía sin que cambie su temperatura  $T_0$ .

El sistema R+S es un sistema cerrado de energía total  $E=E_S+E_R$

Tendremos

número de estados:

$$\Omega(E, N, E_S) = \Omega_S(E_S, N_S) \Omega_R(E - E_S, N_R); \quad (4.1)$$

número de estados accesibles al conjunto (R + S) :

$$\Omega(E, N) = \sum_{E_S} \Omega_S(E_S, N_S) \Omega_R(E - E_S, N_R). \quad (4.2)$$

y de acuerdo con la definición de entropía del reservoir, el número de estados del reservoir

$\beta_0 = \frac{1}{k_B T_0}$ , y en el límite termodinámico

$$\Omega_R(E - E_S, N_R) = \exp\left\{\frac{S_R(E, N_R)}{k_B}\right\} e^{-\beta_0 E_S} \quad (4.6)$$

y la probabilidad que el sistema S tenga una energía  $E_S$  es:

$$\mathcal{P}(E_S) = \frac{\Omega_S(E_S, N_S) e^{-\beta_0 E_S}}{\sum_{E_S} \Omega_{E_S}(E_S, N_S) e^{-\beta_0 E_S}}, \quad (4.7)$$

que se escribe en corto como:

$$\mathcal{P}(E_S) = \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta_0 E_S}}{\sum_{E_S} \Omega_{E_S} e^{-\beta_0 E_S}} \quad (4.8)$$

**Ésta es la fórmula fundamental de la mecánica estadística de un sistema cerrado en contacto con un termostato.**

La función de partición se escribe como:

$$Z = \sum_{E_S} \Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}$$

y la ley de probabilidad canónica se escribe entonces:

$$P(E_S) = \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}}{Z}$$

La energía interna:

$$U = \sum_{E_S} E_S P(E_S) \quad (4.11)$$

$$= \sum_{E_S} E_S \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}}{Z} \quad (4.12)$$

$$= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (4.13)$$

O también:

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \left( \frac{\partial \text{Log } Z}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

O también:

$$\langle E \rangle = kT^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \text{Log } Z \right)_{V,N}$$

Y la varianza:

$$(\Delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

Dado que

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

que :

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \text{Log } Z + \langle E \rangle^2$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \text{Log } Z = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta}$$

Y entonces;

$$(\Delta E)^2 = kT^2 \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 C_V$$

Finalmente, las fluctuaciones relativas de la energía alrededor de  $\langle E \rangle$  son:

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{kT}{\langle E \rangle} \sqrt{\frac{C_V}{k}}$$

Por ejemplo, para un gas ideal  $\langle E \rangle = 3NkT/2$  y  $C_V = 3Nk/2$ ,

Y en este caso:

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}}$$

## Otras expresiones termodinámicas

Si T y N son constantes y el volumen cambia de manera cuasiestática de V a V + dV, implica un cambio en los niveles de energía, si un sistema se encuentra en el micro-estado  $E_r$ , la presión es:

$$P_r = - \left( \frac{\partial E_r}{\partial V} \right)_{\beta, N}$$

La presión medida a escala macroscópica es el valor promedio tomado sobre el ensemble canónico:

$$\langle P \rangle = \sum_r P_r \mathcal{P}_r(E_r) = \frac{1}{Z} \sum_r \sum_{\{j\}} \left( -\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) e^{-\beta E_r}$$

que :

$$\frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\beta e^{-\beta E_r} \frac{\partial E_r}{\partial V}$$

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_r \sum_{\{j\}} e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial V}$$

$$\boxed{\langle P \rangle = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \text{Log } Z}{\partial V} \right)_{\beta, N} = kT \left( \frac{\partial \text{Log } Z}{\partial V} \right)_{T, N}}$$

Energía libre:

$$U = F + TS \quad (4.15)$$

$$= F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.16)$$

$$= F + \beta \left( \frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_{V, N} \quad (4.17)$$

$$= \left( \frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right)_{V, N} \quad (4.18)$$

de donde

$$F = -k_B T \ln Z$$

y la expresión para la entropía en el conjunto canónico:

$$S(T, V, N) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.20)$$

$$= k_B \ln Z + k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} \quad (4.21)$$

$$= k_B \ln Z + \frac{1}{T} \sum_{E_S} E_S \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}}{Z} \quad (4.22)$$

$$= -k_B \sum_{E_S} \frac{\Omega_{E_S} e^{-\beta E_S}}{Z} \ln \left( \frac{e^{-\beta E_S}}{Z} \right) \quad (4.23)$$

$$= -k_B \sum_S p_S \ln(p_S) \quad (4.24)$$

donde  $p_s$  es la probabilidad de un micro-estado de energía  $E_S$  y la suma es sobre los micro-estados. Notemos que en el conjunto microcanónico  $p_S = \Omega_{E_S}^{-1}$ , con  $\Omega_{E_S}$  el número de estados accesibles al sistema aislado. La ecuación (4.24) da entonces la formulación microcanónica de la entropía de Boltzmann.

Notemos que de (4.21) la entropía también se puede escribir como:

$$S = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

### Potencial químico

Si  $N$  varía,  $Z = Z(T, V, N)$  y diferenciando:

$$dF = -d(kT \text{Log } \mathcal{Z})$$

membre :

$$\begin{aligned} -d(kT \text{Log } \mathcal{Z}) &= -k \left( \frac{\partial}{\partial T} T \text{Log } \mathcal{Z} \right)_{V,N} dT \\ &\quad - kT \left( \frac{\partial}{\partial V} \text{Log } \mathcal{Z} \right)_{T,N} dV \\ &\quad - kT \left( \frac{\partial}{\partial N} \text{Log } \mathcal{Z} \right)_{T,V} dN \end{aligned}$$

:

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

De las dos {ultimas expresiones, obtenemos:

$$\boxed{\mu = -kT \left( \frac{\partial \text{Log } \mathcal{Z}}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \text{Log } \mathcal{Z}}{\partial N} \right)_{\beta,V}}$$

Ejemplos.

### En resumen,

Está caracterizado por  $\{V, T, N\}$ , La función de partición es:

$$Q(V, \beta, N) = \sum_{\alpha} \exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha)) \quad (1.3)$$

where  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$  is the Boltzmann constant). The sum runs over all configurations of the system. If this number is continuous, the sum is replaced with an integral.  $\alpha$  denotes the index of these configurations. The free energy  $F(V, \beta, N)$  of the system is equal to

$$\beta F(V, \beta, N) = -\ln(Q(V, \beta, N)). \quad (1.4)$$

One defines the probability of having a configuration  $\alpha$  as

$$p(V, \beta, N; \alpha) = \frac{\exp(-\beta \mathcal{H}(\alpha))}{Q(V, \beta, N)}. \quad (1.5)$$

where  $\mathcal{H}(\alpha)$  denotes the energy of the configuration  $\alpha$ . One easily checks that the basic properties of a probability are satisfied, i.e.  $\sum_{\alpha} p(V, \beta, N; \alpha) = 1$  and  $p(V, \beta, N; \alpha) > 0$ .

The derivatives of the free energy are related to the moments of this probability distribution, which gives a microscopic interpretation of the macroscopic thermodynamic quantities. The mean energy and the specific heat are then given by

- Mean energy

$$U(V, \beta, N) = \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle = \frac{\partial(\beta F(V, \beta, N))}{\partial \beta}$$

$$U = \sum_{\alpha} \mathcal{H}(\alpha) p(V, \beta, N; \alpha) \quad (1.6)$$

- Specific heat

$$C_v(V, \beta, N) = -k_B \beta^2 \frac{\partial U(V, \beta, N)}{\partial \beta} = k_B \beta^2 (\langle \mathcal{H}(\alpha)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(\alpha) \rangle^2)$$

$$C_v = k_B \beta^2 \left( \sum_{\alpha} \mathcal{H}^2(\alpha) p(V, \beta, N; \alpha) - \left( \sum_{\alpha} \mathcal{H}(\alpha) p(V, \beta, N; \alpha) \right)^2 \right) \quad (1.7)$$