Derivación del canónico (Revisitado)

clase anterior

* Como cada uno de esos estados es equiprobable $\Rightarrow$ La probabilidad debe cumplir $P_r \propto \Omega'(E_r') = \Omega'(E^{(0)} - E_r)$ (3)

Revisemos por qué $P_r \propto \Omega'(E_r')$

* suponemos 6 estados (simbolizados por el dado)
* Microcanónico $\rightarrow$ cada estado es equiprobable
* Probabilidad de 1 estado $P_1 = \dfrac{1}{(\text{N}^{\text{o}}\ \text{total de estados})}$
* supongamos que dos de esos estados tienen energía E_r'

$\Rightarrow P_r = \dfrac{2}{6} \rightarrow P_r$ es proporcional al número de estados con E_r'

es decir a $\Omega(E_r')$

$A \quad A'$

$E^{(0)} = E_r + E_r'$

En general $\boxed{P_r \propto \Omega(E_r')}$

Ensemble Canónico: Conexión termodinámica

$F = -k_B T \ln(Z_c)$

$F = F(N,V,T)$

Deducción de $\langle E \rangle = \dfrac{\partial \ln(Z_c)}{\partial \beta}$

$P_r \equiv$ distribución de Boltzmann para un sistema a temperatura T

Energía media $\rightarrow \langle E \rangle = \sum_r E_r P_r$

$P_r = \dfrac{1}{Z_c} \sum e^{-\beta E_r}$

$\beta = \dfrac{1}{k_B T}$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\underbrace{\sum_j e^{-\beta E_j}}_{Z_c(N,V,T)}} = \frac{-\partial \ln\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right)}{\partial \beta}$$

Veamos:

$$-\frac{\partial \ln\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right)}{\partial \beta} = -\frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \sum_i e^{-\beta E_i}(-E_i) = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z_c} \equiv \langle E \rangle \quad ///$$

$$\boxed{\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\ln Z_c\right)} \qquad (1)$$

$$\underset{\text{(Mec. Estad.)}}{\langle E \rangle} \equiv \underset{\text{(termo)}}{U}$$

Usamos (1) y mostramos conexión termodinámica:

Termo: $F = F(N,V,T)$

$$dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN$$

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

$$U = F + TS = F - T\overbrace{\frac{\partial F}{\partial T}}^{S} = \underbrace{-T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_{N,V}}_{\text{I}} = \underbrace{\left.\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)}\right|_{N,V}}_{\text{II}}$$

Veamos I

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}(F/T) = -T^2\left(\frac{\partial F}{\partial T}\cdot\frac{1}{T} - \frac{1}{T^2}\cdot F\right) = -T\frac{\partial F}{\partial T} + F$$

Veamos II:

$$\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} = F\cdot\overbrace{\frac{\partial(1/T)}{\partial(1/T)}}^{1} + \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial(1/T)} = F + \frac{1}{T}\overbrace{\frac{\partial F}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial(1/T)}}^{\text{"parametrización con } \partial T\text{"}} =$$

$$= F + \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial T}\frac{\partial\overbrace{\left(\frac{1}{(1/T)}\right)}^{T}}{\partial (1/T)} = F + \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial T}\cdot\frac{-1}{(1/T)^2} =$$

$$= F + \frac{1}{\cancel{T}}\frac{\partial F}{\partial T}(-T^{\cancel{2}}) = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \Rightarrow \boxed{U \equiv \langle E \rangle = \frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)}} \quad (2)$$

Igualando las expresiones para $\langle E \rangle$ de (1) y (2):

multiplicamos y dividimos por $1/k_B$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_c) = \frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial (F/T)}{\frac{1}{k_B}\partial (1/T)} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial (F/T)}{\partial \beta}$$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_c) = \frac{\partial (F/k_B T)}{\partial \beta} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\ln(Z_c) = \frac{F}{k_B T} \Rightarrow \boxed{F = -k_B T \ln(Z_c)}$$

* Conexión con termodinámica del ensemble canónico!

Termo $\longleftrightarrow$ Mecánica estadística

Resumen Ensemble Canónico

Representación F: $F = F(N, V, T)$; $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

Conexión termodinámica $F = -k_B T \ln(Z_c)$

$$S = k_B \ln(Z_c) + k_B T \left.\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial T}\right|_{N,V}$$

$$p = k_B T \left.\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial V}\right|_{N,T}$$

$$\mu = -k_B T \left.\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial N}\right|_{V,T}$$

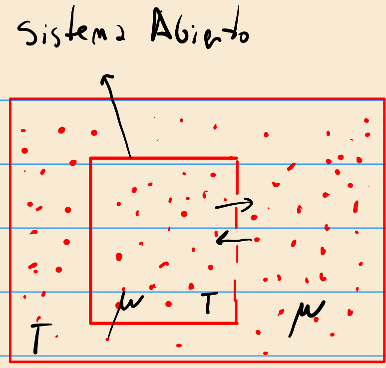
$$Z_c = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

* densidad de estados

$$Z_c = \sum_{E_i} \Omega(E_i)\, e^{-\beta E_i}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial \beta}$$

Resumen Ensemble Gran canónico



* Varía el número de partículas ($\mu = cte$, fluctúa N)
* Varía la energía ($T = cte$)

gran potencial ← Termodinámica

$$-pV = \Omega(V, T, \mu)$$

$$d\Omega = SdT + Nd\mu + pdV$$

$$\begin{cases} S = k_B \ln(Z_{GC}) + k_B T \left.\dfrac{\partial \ln(pV)}{\partial T}\right|_{V,\mu} \\ N = k_B T \left.\dfrac{\partial \ln(Z_{GC})}{\partial \mu}\right|_{V,T} \\ p = kT \left.\dfrac{\partial \ln(pV)}{\partial V}\right|_{\mu,T} = k_B T \dfrac{\ln(Z_{GC})}{V} \end{cases}$$

Función de partición: $Z_{GC} = Z_{GC}(V, T, \mu)$

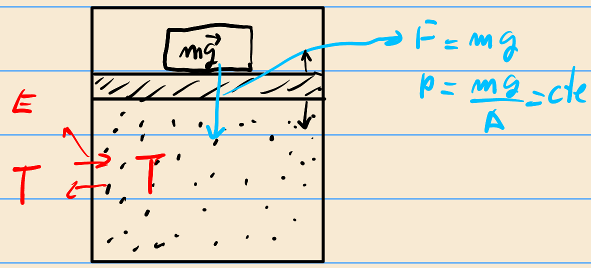
Conexión termodinámica:

$$-pV = \Omega = -k_B T \ln Z_{GC}$$

$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_C(N, V, T)\, \overbrace{e^{\beta\mu N}}^{z \,\equiv\, \text{fugacidad}}$$

$$Z_{GC} = \sum_{\text{microestados}} \underbrace{e^{\beta\mu N}}_{\mu = cte}\, \underbrace{e^{-\beta E}}_{T = cte}$$

Resumen ensemble Isotérmico-Isobárico



* presión y temperatura constante
* N fijo, fluctúa V

Representación G (Energía libre de Gibbs): $G = G(N, T, p)$

$$Z_{II}(N, T, p) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E)\, e^{-\beta E} e^{-\beta p V}$$

Conexión termodinámica: $\boxed{G = -k_B T \ln(Z_{II})}$

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dN$$

(se llegó realizando las transformadas de Legendre que corresponden)

$$\begin{cases} S = k_B \ln(Z_{II}) + k_B T \left.\dfrac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial T}\right|_{N,p} \\ V = -k_B T \left.\dfrac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial p}\right|_{N,T} \\ \mu = -k_B T \left.\dfrac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial N}\right|_{T,p} \end{cases}$$

Fluctuaciones

Bib: Mc Quarrie, Statistical Mechanics

Los promedios son primeros momentos de una función distribución:

$$\langle X \rangle = \sum_i x_i P_i$$

→ hay otros momentos: Por ejemplo, el segundo momento de una distribución es la varianza:

* varianza: $\text{var}(x) \equiv \overline{(x - \bar{x})^2} = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$

→ desviación cuadrática media de una variable respecto de su valor medio

* dispersión o desviación standard: $\sigma \equiv \sqrt{\text{var}(x)}$

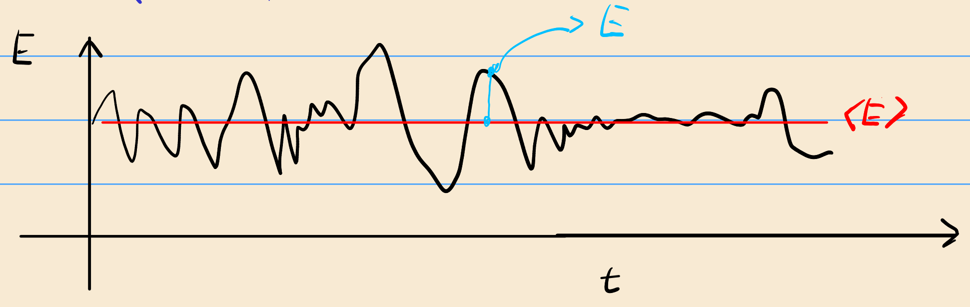
* fluctuación: desviación de una variable mecánica (o física en general) respecto de su valor medio

(*) Para un sistema termodinámico la probabilidad de observar un valor que no sea el valor medio es muy baja (¿Por qué?)

Ej: ensemble canónico: Se fija N, V, T
→ podemos ver expresiones para las fluctuaciones de presión o energía.

Fluctuaciones de energía

$$\text{var}(E) = \sigma_E^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$



(Ensemble canónico)

$$\langle E^2 \rangle = \sum_j E_j^2 \, p_j \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle E^2 \rangle = \frac{\sum_j E_j^2 e^{-\beta E_j}}{Z_c(N,V,T)} = -\frac{1}{Z_c}\frac{\partial}{\partial \beta} \overbrace{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}^{\langle E \rangle Z_c}$$

$$= -\frac{1}{Z_c}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\langle E\rangle Z_c\right) = \frac{-1}{\cancel{Z_c}}\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial \beta}\cancel{Z_c} - \underbrace{\frac{1}{Z_c}\langle E\rangle \frac{\partial Z_c}{\partial \beta}}_{-\langle E \rangle \to \text{visto antes!}}$$

$$= -\frac{\partial \langle E\rangle}{\partial \beta} - \langle E\rangle \frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z_c) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \langle E^2\rangle = -\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T}\underbrace{\frac{\partial T}{\partial \beta}}_{} + \langle E\rangle^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E\rangle}{\partial T} + \langle E\rangle^2 \longrightarrow$$

$$\frac{1}{\frac{\partial\beta}{\partial T}} = \frac{1}{-1/k_B T^2} = -k_B T^2$$

Ahora: $C_V \equiv \frac{\partial \langle E\rangle}{\partial T}$ (Termodinámico)

$$\Rightarrow k_B T^2 \frac{\partial \langle E\rangle}{\partial T} = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = \mathrm{var}(E) = \sigma_E^2$$

$$\Rightarrow \boxed{\sigma_E^2 = k_B T^2 C_V}$$

* La varianza de $E \sim C_V$!
* Las fluctuaciones tienen significado físico!

Orden de magnitud de las fluctuaciones

C_V es extensivo $\Rightarrow C_V \sim V \sim N$; $\sigma_E \sim \sqrt{N}$

$$\frac{\sigma_E}{E} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \qquad \boxed{\frac{\sigma_E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}}$$

Simulación $N <<< N_{termo}$

$\frac{\sigma_E}{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \neq 0$

$err(E) = \sigma_E / \sqrt{N}$

Relación señal-ruido $\sim \frac{1}{\sqrt{N}} \sim 0 \to$ Termodinámico