

Derivación del canónico (Revisado)

Clase 5, 2025

* Como cada uno de esos estados es equiprobable \Rightarrow La probabilidad debe cumplir $P_r \propto \Omega'(E_r) \equiv \Omega'(E^0 - E_r)$ (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 $P_r = \frac{1}{N^{\text{total de estados}}}$

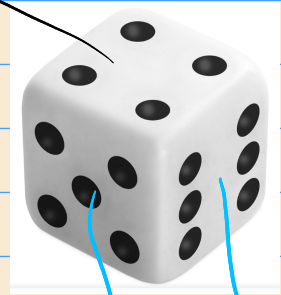
* Supongamos que dos de esos estados tienen energía E_r

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

es decir $\propto \Omega(E_r)$

En general $P_r \propto \Omega(E_r)$

$$E^0 = E_r + E_r'$$



Ensemble Canónico: Conexión termodinámica

$$\begin{cases} F = -k_B T \ln(Z_c) \\ F = F(N, V, T) \end{cases}$$

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

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

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

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

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -\frac{\partial \ln(\sum_i e^{-\beta E_i})}{\partial \beta}$$

$\underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{Z_c(N, V, T)}$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow Z_c &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\ &= \sum_{E_r} g(E_r) e^{-\beta E_r} \end{aligned}$$

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

Vemos:

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right) = -\frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \sum_i e^{-\beta E_i} (-E_i) = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z_0} \equiv \langle E \rangle //$$

$$\boxed{\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_0)} \quad (1)$$

$$\langle E \rangle \equiv U \quad \begin{matrix} \text{(Mec. Estad.)} & \text{(termo)} \end{matrix}$$

Conexión termodinámica del canónico a la representación F

* Usamos (1)

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

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

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

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

Vemos \textcircled{I}

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

Vemos \textcircled{II} :

$$\frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} = F \cdot \frac{\partial (1/T)}{\partial (1/T)} + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial (1/T)} = F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial (1/T)}$$

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

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

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

multiplicamos y dividimos por $1/k_B$

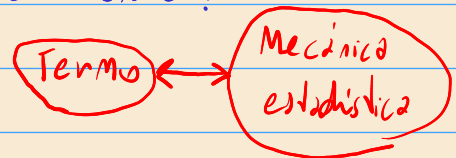
$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_c) = \frac{\partial (F/T)}{\partial (1/T)} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial (F/T)}{\frac{1}{k_B} \partial (1/T)} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial (F/T)}{\partial \beta}$$

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

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

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

* Conexión con termodinámica del ensemble Canónico!



Resumen Ensemble Canónico

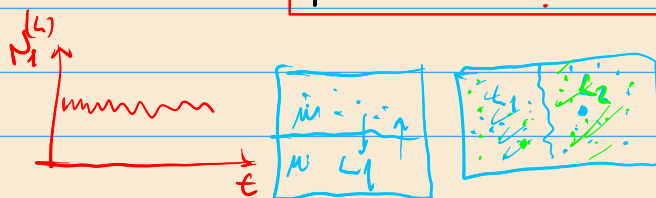
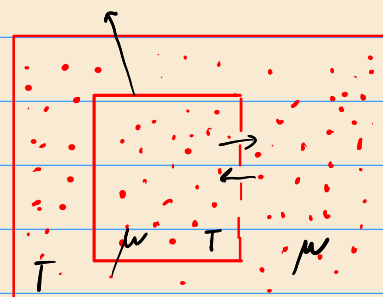
Representación F: $F = F(N, V, T)$; $dF = -SdT - pdV + \mu dN$
 Conexión termodinámica $F = -k_B T \ln(Z_c)$

$S = k_B \ln(Z_c) + k_B T \left. \frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial T} \right _{N, V}$	$Z_c = \sum_i e^{-\beta E_i}$ <p style="text-align: center;">* densidad de estados</p>
$p = k_B T \left. \frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial V} \right _{N, T}$	$Z_c = \sum_{E_i} \underbrace{\Omega(E_i)} e^{-\beta E_i}$
$\mu = -k_B T \left. \frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial N} \right _{V, T}$	$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln(Z_c)}{\partial \beta}$

Resumen Ensemble Gran canónico

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

Sistema Abierto



grán potencial

Termodinámica

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

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

$$S = k_B \ln(Z_{GC}) + k_B T \left. \frac{\partial \ln(pV)}{\partial T} \right|_{V, \mu}$$

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

$$p = k_B T \left. \frac{\partial \ln(pV)}{\partial V} \right|_{T, \mu} = k_B T \frac{\ln(Z_{GC})}{V}$$

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

Conexión termodinámica:

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

$Z^N \equiv$ fugacidad

$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} Z_c(N, V, T) e^{\beta \mu N}$$

Z_c

$$Z_{GC} = \sum_{\text{microestados}} e^{\beta \mu N} e^{-\beta E}$$

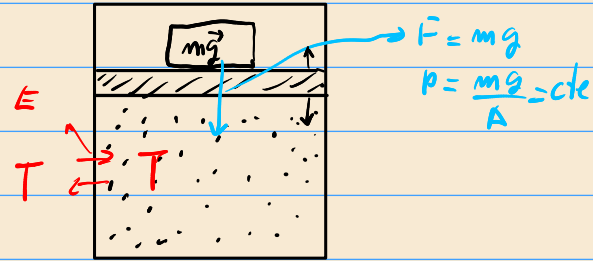
* fluctúa N

$\mu = \text{cte}$

$T = \text{cte}$

Resumen ensemble Isotérmico-Isobárico

- * presión y temperatura constantes
- * 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: $G = -k_B T \ln(Z_{II})$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

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

(Se llega realizando las transformadas de Legendre correspondientes)

Fluctuaciones

Bib: Mc Quarrrie,
Statistical Mechanics

* Los promedios son primeros momentos de una función de distribución:

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

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

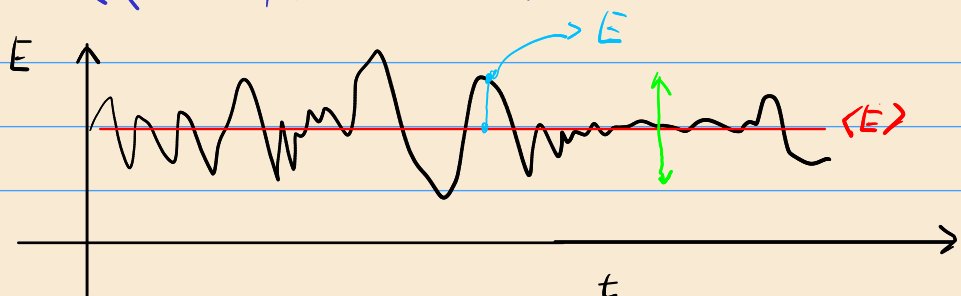
⊗ Para un sistema termodinámico la probabilidad de observar un valor que no sea el valor medio es muy baja (¿Por qué?)

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)

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \boxed{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}} \quad \downarrow \quad \frac{1}{\frac{\partial \beta}{\partial T}} = \frac{1}{-1/k_B T^2} = -k_B T^2$$

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

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

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

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

Orden de magnitud de las fluctuaciones

C_V es extensivo $\Rightarrow C_V \sim V \sim N \sim \sigma_E^2 \Rightarrow \sigma_E \sim \sqrt{N}$

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

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

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

Simulación $N \ll N_{\text{termo}}$

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

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