

## Clase 14 Sistemas en contacto con un baño térmico: Ensemble Canónico

Podemos pensar a nuestro sistema y el baño térmico a temperatura  $T$  como los subsistemas de un sistema aislado separados por una pared diatérmica, rígida e impermeable.

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_S(E_S)\Omega_B(E_B)$$

Donde los subíndices B y S indican que las magnitudes corresponden al baño térmico y al sistema, y hemos simplificado la notación considerando que los volúmenes y números de partículas no se modifican. Considerando que el sistema más el baño constituyen un sistema aislado:

$$\Omega(E) = \Omega_S(E_S)\Omega_B(E - E_S)$$

Nos interesa la probabilidad  $P_i$  de encontrar al sistema en un microestado  $i$  con  $E_i$ , que es proporcional a  $\Omega_S(E_i)$ . Pero esta probabilidad también se puede asociar con la probabilidad del sistema total donde mi sistema está en  $i$  y el baño en alguno de los otros microestados compatibles  $E$ .

$$P_i(E) \propto \Omega_S(E_i)\Omega_B(E - E_i)$$

Si consideramos al sistema en un dado microestado con energía  $E_i$ ,  $\Omega_S(E_i) = 1$

$$P_i(E) \propto \Omega_B(E - E_i)$$

Como el baño térmico es un sistema muy grande,  $E_i \ll E_B \approx E$ , y podemos desarrollar su entropía en serie a primer orden con respecto a  $E_i$  próxima a cero:

$$S_B(E - E_i) = k_B \ln \Omega_B(E) + \frac{\partial(k_B \ln \Omega_B(E))}{\partial E} \frac{\partial(E - E_i)}{\partial E_i} E_i + \dots = k_B \ln \Omega_B(E) - \frac{\partial(k_B \ln \Omega_B(E))}{\partial E} E_i + \dots$$

$$S_B(E - E_i) = k_B \ln \Omega_B(E - E_i) = k_B \ln \Omega_B(E) - \frac{1}{T} E_i + \dots$$

$$e^{\ln \Omega_B(E - E_i)} = e^{\ln \Omega_B(E) - \frac{1}{k_B T} E_i}$$

$$\Omega_B(E - E_i) = \Omega_B(E) e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad \Rightarrow \quad P_i(E) \propto e^{-E_i/k_B T}$$

La exponencial es el factor de Boltzmann, y nos dice que todos los estados con energía  $E_i$  tienen la misma probabilidad, es decir, que si fijamos  $E$  todos los estados yacen en una hipersuperficie de energía  $E$ . Sin embargo, al fijar  $T$  pueden estar en cualquier superficie porque  $E_i$  no está fija, pero la probabilidad decrece con  $E_i$ . Como se debe cumplir:  $\sum_i P_i(E_i) = 1$

$$P_i(E) \propto e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad P_i(E) = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \quad (1)$$

La sumatoria  $Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$  es la función de partición canónica. A partir de esta expresión podemos extender al continuo y definir la densidad de probabilidades canónica:

$$\rho_c(q_v, p_v) = \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}}}{\frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3N}p d^{3N}q}$$

**Otra forma de verlo:** En el ensemble canónico, los sistemas que lo componen tienen energías que no están fijas a un valor, y así ellos pueden ocupar todo el espacio de fase. De esta forma, cada uno de los M

sistemas del ensamble a un dado tiempo puede estar en alguna de las celdas en la que dividimos el espacio cumpliendo que los números de ocupación de estas satisfagan:

$$M = \sum_i n_i \quad (2)$$

La probabilidad que un microestado aparezca en el ensamble de los M sistemas es  $P_i = \frac{n_i}{M}$ .

En el equilibrio se debe establecer un valor medio de la energía que llamaremos U:

$$U = \langle E \rangle = \sum_i P_i E_i = \sum_i \frac{n_i}{M} E_i \quad \text{o} \quad MU = \sum_i n_i E_i \quad (3)$$

Pero la distribución  $\{n_i\}$  puede alcanzarse de diferentes formas. Si  $\omega_i$  es la probabilidad de encontrar un microestado en la celda i del espacio de fases, la probabilidad de obtener una dada distribución será:

$$W(\{n_i\}) = M! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!} \quad (4) \quad \text{¿cómo la interpreto?}$$

Para encontrar la distribución más probable de números de ocupación  $\{n_i\}^*$ , consideramos que el máximo de  $W(\{n_i\})$  da la misma distribución que el máximo de  $\ln W(\{n_i\})$ . Reescribiendo la expresión (4):

$$\ln W(\{n_i\}) = M \ln M - M - \sum_i n_i \ln n_i - n_i - n_i \ln \omega_i$$

La condición de extremo establece que  $\ln(W(\{n_i^*\})) = 0$ , lo que nos lleva a:

$$d \ln W(\{n_i^*\}) = - \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i) dn_i = 0,$$

pero los  $dn_i$  no son independientes, y es un problema de extremos condicionados que resolveremos con multiplicadores de Lagrange. Para esto diferenciamos las condiciones que relacionan los  $n_i$  (2 y 3) y las multiplicamos por un factor arbitrario:

$$\lambda \sum_i dn_i = 0, \quad -\beta \sum_i E_i dn_i = 0 \quad \text{y restando} \quad \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda + \beta E_i) = 0$$

Con esta propuesta podemos considerar los  $dn_i$  independientes de modo que  $(\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda + \beta E_i) = 0$ . Desde donde obtenemos que la distribución buscada es:

$$n_i^* = \omega_i e^{\lambda - \beta E_i}$$

Si todas las celdas tienen el mismo tamaño, entonces las  $\omega_i$  son iguales y podemos escribir:

$$P_i = \frac{n_i}{M} \propto e^{-\beta E_i} \quad \text{que cumple} \quad \sum_i P_i(E_i) = 1 \quad \text{y asociamos} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Pasando a la formulación continua:

$$Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \Rightarrow Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3N} q d^{3N} p$$

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z} \Rightarrow \rho_c(q_v, p_v) = \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}}}{Z}$$

### Relaciones con las variables termodinámicas:

La entropía como un promedio en el ensamble está dada por:

$$S(T, V, N) = -k_B \langle \ln P_i \rangle \quad \text{o en el continuo} \Rightarrow S(T, V, N) = -k_B \langle \ln \rho_c(q_v, p_v) \rangle$$

Si centramos la atención en el caso continuo, el promedio sería dado por:

$$S(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int \rho_c(q_v, p_v) (-k_B \ln(\rho_c(q_v, p_v))) d^{3N} q d^{3N} p$$

Reemplazando la densidad de estados y operando:

$$S(T, V, N) = \frac{k_B}{h^{3N}} \int \rho_c(q_v, p_v) \left( \frac{H(q_v, p_v)}{k_B T} + \ln Z \right) d^{3N} q d^{3N} p = \frac{\langle H \rangle}{T} + k_B \ln Z$$

$$S(T, V, N) = \frac{U}{T} + k_B \ln Z$$

Desde donde obtenemos una relación entre la función de partición canónica y la energía libre de Helmholtz:

$$F = U - TS = -k_B T \ln(Z(T, V, N))$$

Si hacemos la siguiente derivada:  $\frac{\partial(k_B \ln Z)}{\partial \beta} = \frac{k_B}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{k_B}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -k_B U$  obtenemos que:

$$U = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta} \quad (3)$$

Para el caso de partículas indistinguibles, tenemos el factor de corrección de Gibbs para evaluar el número de estados y esto implica incorporarlo en la función de partición y la densidad de estados:

$$Z_{ind}(T, V, N) = \frac{Z_d}{N!} \quad y \quad \rho_{c_{ind}} = N! \rho_{c_d}$$

donde "ind" indica no distinguible y "d" distinguible. El último caso se puede aplicar cuando el hamiltoniano es invariante al intercambio de partículas, como en el caso de partículas no interactuantes.

### Partículas no interactuantes:

El hamiltoniano de un sistema de N partículas no interactuantes se puede escribir como la suma de los hamiltonianos de cada partícula:

$$H(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots) = \sum_{i=1}^N h_i(q_i, p_i)$$

Si consideramos a las partículas distinguibles y calculamos la función de partición canónica:

$$Z_d(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3N} q d^{3N} p = \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int e^{-\frac{h_i(q_v, p_v)}{k_B T}} d^3 q_i d^3 p_i$$

$$Z_d(T, V, N) = Z(T, V, 1)^N$$

O en el caso de partículas indistinguibles agregamos el factor de Gibbs:  $Z_{ind}(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z(T, V, 1)^N$

Además, si escribimos la densidad de estados del sistema:

$$\rho_{c_d}(q_v, p_v) = \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}}}{Z(T, V, N)} = \frac{e^{-\frac{h_1}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)} \frac{e^{-\frac{h_2}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)} \dots \frac{e^{-\frac{h_N}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)}$$

$$\rho_{c_{ind}}(q_v, p_v) = N! \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}}}{Z(T, V, N)} = N! \frac{e^{-\frac{h_1}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)} \frac{e^{-\frac{h_2}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)} \dots \frac{e^{-\frac{h_N}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)}$$

Así,  $\rho_c$  que es la probabilidad de encontrar a las N partículas en un dado punto del espacio de fase del sistema  $(q_v, p_v)$  es igual a producto de las probabilidades de encontrar a la partícula i en el estado  $(q_i, p_i)$  del espacio de fase de una partícula:

$$\rho_{c_i}(q_i, p_i) = \frac{e^{-\frac{h(q_i, p_i)}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)}$$

De esta forma conectamos la densidad en el espacio de una partícula con la del espacio de fase del sistema de N partículas no interactuantes. En un lenguaje de ensambles, como el microestado de cada partícula es independiente del resto, la podemos pensar como un sistema en si misma y al resto como un baño térmico.

### Ejemplo: el gas ideal en el ensamble canónico

$$Z_{ind}(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3N} q_v d^{3N} p_v = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp$$

Usando el cambio de variables:  $u = \sqrt{\beta/2m} p$  y  $dp = \frac{1}{\sqrt{\beta/2m}} du$  reescribimos la integral como  $\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}$  desde donde llegamos a la función de partición

$$Z_{ind}(T, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \prod_{i=1}^{3N} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}$$

Tomando el límite termodinámico y la aproximación de Stirling:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z = -k_B T \left( -N \ln N + N + N \ln \left( V \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

$$F(T, V, N) = -k_B T N \left( 1 + \ln \left( \frac{V}{N} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

A partir de esta expresión y (3) se pueden obtener las ecuaciones de estado que ya conocemos. Estos resultados ya los obtuvimos usando el microcanónico, lo que claramente nos demuestra la equivalencia de los ensambles para determinar las propiedades de los sistemas bajo estudio.

Un camino alternativo es usando  $Z(T, V, 1)$ , dado que el gas ideal es un sistema de partículas no interactuantes y el hamiltoniano de una partícula no depende de las otras:

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{h(q_v, p_v)}{k_B T}} d^3 p d^3 q = \frac{V}{h^3} \prod_{i=1}^3 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p_v^2}{2m}} dp_v = V \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$Z_{ind}(T, V, N) = \frac{Z(T, V, 1)^N}{N!} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

### Equivalencias de los ensambles:

Podemos hacer una conexión entre los ensambles si observamos que si existen  $g(E)$  estados con energía entre  $E$  y  $E + \Delta E$ , todos tendrán el mismo factor de Boltzmann y por lo tanto la misma probabilidad. Este resultado lleva a que podamos escribir a la función de partición en función de la densidad de estados  $g(E)$ :

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3N} q_v d^{3N} p_v = \frac{1}{h^{3N}} \int g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

Y la probabilidad de encontrar un dado sistema en el estado con energía entre  $E$  y  $E + \Delta E$  es:

$$P(E) dE = \frac{g(E)}{Z} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

Por un lado, el factor de Boltzmann relacionado a un dado microestado decae exponencialmente con la energía del estado, ya que la misma crece como  $N$ . Por el otro, la densidad de estados es una medida del tamaño de la superficie energía, la cual a su vez crece exponencialmente con  $N$ . Así, para alguna energía los dos efectos se compensan, dando lugar a una probabilidad finita. Para una dada  $T$ , la energía donde eso ocurre corresponde al mínimo de la energía libre microcanónica  $F = E - TS_{mc}(E)$ .