Física Estadística

Tercer curso del Grado en Física

J. Largo & J.R. Solana

largoju at unican.es   solanajr at unican.es

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Cantabria

Indice I

En Física Estadística clásica trataremos con:

- partículas discernibles
- niveles de energía no degenerados que seguirán la estadística de Maxwell-Boltzmann (*boltzones*).

Vamos a estudiar diferentes distribuciones.

Distribución microcanónica

Para el estudio de un sistema termodinámico aislado el colectivo apropiado es el microcanónico (ya que que U, V y N permanecen constantes).

- todos los microestados tienen la misma probabilidad

$$\frac{1}{\Omega}$$

- La probabilidad de un macroestado k, dependerá del número de microestados que posea (W_k)

$$\mathcal{P}_k = \frac{W_k}{\Omega}$$

Distribución microcanónica

Ω

La función de partición microcanónica $\Omega = \Omega(U, V, N)$ es el número total de microestados accesibles.

A partir de la función de partición veremos como se pueden obtener las propiedades termodinámicas.

La densidad de estados

representa el número de microestados por unidad de intervalo de energía

$$D(U) = \frac{d\Omega}{dU}$$

este intervalo no es cero porque lo impide el principio de incertidumbre de Heisenberg, pero en la práctica, para sistemas con un gran número de partículas

$$D(U) \rightarrow \Omega\left[\delta\left(U - U_0\right)\right] = \begin{cases} \infty & si \quad U = U_0 \\ 0 & si \quad U \neq U_0 \end{cases}$$

Distribución microcanónica

El n^{o}de estados con energía comprendida entre U' y $U' + dU'$ es decir $D(U')dU'$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} D\left(U'\right) dU' \approx \int_{-\infty}^{\infty} \Omega \left[\delta\left(U' - U\right)\right] dU' = \Omega\left(U\right)$$

donde U_0 es la energía que corresponde al máximo de $D(U)$.

Sólo aquellos microestados con energía U_0 deben ser considerados, ya que son los únicos permitidos, al estar la energía fijada (sistema aislado).

Distribución microcanónica

La expresión continua de la función de partición microcanónica

para un sistema con f grados de libertad es:

$$\Omega = \frac{1}{h^f} \int \overset{2f}{\cdots} \int \delta\left(U - H(\vec{q}, \vec{p})\right) dq_1 \ldots dp_f$$

$H(\vec{q}, \vec{p})$ es el Hamiltoniano del sistema.

$\vec{q} = (q_1, q_2, \ldots, q_f)$

$\vec{p} = (p_1, p_2, \ldots, p_f)$

Inmediatamente queda definida la densidad de probabilidad

La densidad de probabilidad

$$\rho\left(q_1, \ldots, p_f\right) = \frac{1}{h^f} \frac{\delta\left(U - H(\vec{q}, \vec{p})\right)}{\Omega}$$

En el caso de que el sistema esté constituido por partículas indiscernibles, aparece un factor $1/N!$, corrección que es válida siempre que la probabilidad de ocupación de los niveles de energía de las partículas sea muy pequeña, es decir: $N_i/N \ll 1$.

En resumen

El problema objetivo en el colectivo microcanónico es obtener la función de partición Ω, ya que ella nos determina la distribución de probabilidad en dicho colectivo.

Distribución microcanónica

En un sistema constituido por partículas clásicas e independientes, el número de microestados de un macroestado viene dado por la expresión

$$W_k = \frac{N!}{\prod_{i=0}^{\infty} N_i!}$$

donde N_i es el número de partículas en el nivel i del macroestado k.

Distribución microcanónica

El número total de microestados será:

$$\Omega = \sum_k W_k = \sum_k \frac{N!}{\prod_{i=0}^{\infty} N_i!}$$

Las condiciones de contorno que se deben cumplir:

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i N_i = U$$

La evaluación de Ω es extremadamente complicada, porque el número de macroestados es muy grande.

En realidad, más que Ω nos interesa $\ln \Omega$, y podemos realizar la aproximación:

$$\ln \Omega \approx \ln W_{\text{máx}}$$

donde $W_{\text{máx}}$ es la probabilidad termodinámica del macroestado más probable. Para determinar la distribución de probabilidad nos bastará imponer la condición de máximo a la probabilidad termodinámica W_k de un macroestado.

Método de multiplicadores de Lagrange

para la maximización de una función con unas condiciones de contorno.

$$F(N_i) = -\ln W + \alpha \sum_{i=0}^{\infty} N_i + \beta \sum_{i=0}^{\infty} N_i \varepsilon_i =$$

$$= -\ln N! + \sum_{i=0}^{\infty} \ln N_i! + \alpha \sum_{i=0}^{\infty} N_i + \beta \sum_{i=0}^{\infty} N_i \varepsilon_i \approx$$

$$\approx -\ln N! + \sum_{i=0}^{\infty} N_i \ln N_i - \sum_{i=0}^{\infty} N_i + \alpha \sum_{i=0}^{\infty} N_i + \beta \sum_{i=0}^{\infty} N_i \varepsilon_i$$

α y β son multiplicadores indeterminados de Lagrange.

Distribución de Maxwell-Boltzmann

Imponemos la condición de máximo:

$$dF\left(N_i\right) = \frac{dF\left(N_i\right)}{dN_i} dN_i = 0$$

$$\sum_{i=0}^{\infty} (\ln N_i + \alpha + \beta\varepsilon_i) dN_i = 0$$

$$N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum\limits_{i=0}^{\infty} e^{-\alpha} e^{-\beta\varepsilon_i}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum\limits_{i=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

que es la distribución de Maxwell-Boltzmann que nos da la probabilidad de que una partícula se encuentre en el nivel de energía ε_i.

Distribución de Maxwell-Boltzmann

- Al término $e^{-\beta\epsilon}$ se le denomina factor de Boltzmann.
- El exponente $-\beta\epsilon$ ha de ser adimensional, demostraremos que $\beta = 1/kT$.

La función de partición de partículas individuales

$$Z = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i}$$

es una función única del estado del sistema. Depende de T a través de β, y depende de V a través de ε_i. Nos indica como se distribuyen las partículas en los diferentes niveles de energía.

La obtención de la distribución continua

1. Sustituyendo los valores discretos ε_i de energía de una partícula por el hamiltoniano $H(q,p)$ de la misma.
2. Multiplicando por el elemento de volumen del espacio fásico correspondiente a una partícula con s grados de libertad

$$\frac{dV_p\, dV_q}{h^s}$$

3. Sustituyendo el sumatorio por una integral.

La función de partición en el espacio fásico ordinario (espacio μ no en el espacio Γ)

$$d^{2s}N = \frac{1}{h^s}\frac{N}{Z}e^{-\beta H} dq_1 \ldots dp_s$$

$$\rho\left(q_1, \ldots, p_s\right) = \frac{1}{h^s}\frac{1}{Z}e^{-\beta H(q,p)}$$

$$Z = \frac{1}{h^s}\int_{-\infty}^{\infty} \overset{2s}{\cdots} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta H(q,p)} dq_1 \ldots dp_s$$

Principio general de equipartición

El promedio de una función $F(q_1, \ldots, p_s)$

$$\langle F \rangle = \int \overset{2s}{\cdots} \int F\left(q_1, \ldots p_s\right) \rho\left(q_1, \ldots, p_s\right) dq_1 \ldots dp_s =$$

$$= \frac{1}{h^s} \frac{1}{Z} \int \overset{2s}{\cdots} \int F\left(q_1, \ldots p_s\right) e^{-H/kT} dq_1 \ldots dp_s =$$

$$= \frac{\int \overset{2s}{\cdots} \int F\left(q_1, \ldots, p_s\right) e^{-H/kT} dq_1 \ldots dp_s}{\int \overset{2s}{\cdots} \int e^{-H/kT} dq_1 \ldots dp_s}$$

Por ejemplo, si la función F es el hamiltoniano H de una partícula, nos proporcionará la energía media por partícula.

Principio general de equipartición

Si el hamiltoniano de la partícula se puede expresar como una suma de dos términos, uno de los cuales depende de una única variable, por ejemplo p_1.

$$H\left(q_1,\ldots,p_s\right)=\varepsilon\left(p_1\right)+\varepsilon\left(q_1,\ldots,q_s,p_2\ldots,p_s\right)$$

$$\langle\varepsilon\left(p_1\right)\rangle=\frac{\int\varepsilon\left(p_1\right)e^{-\varepsilon\left(p_1\right)/kT}dp_1}{\int e^{-\varepsilon\left(p_1\right)/kT}dp_1}$$

Si además, $\varepsilon(p_1)$ depende cuadráticamente de p_1

$$\varepsilon\left(p_1\right)=bp_1^2$$

Sustituyendo

$$\langle\varepsilon\left(p_1\right)\rangle=\frac{1}{2}kT$$

Principio de equipartición de la energía

la energía media asociada con cada variable que contribuya con un término cuadrático a la energía total de la partícula, tiene el mismo valor $\frac{1}{2}kT$.

Este resultado constituye un caso particular del principio general de equipartición.

Principio general de equipartición

Aplicaciones del principio de equipartición de la energía

- calor específico del gas ideal monoatómico

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) \rightarrow U = \frac{3}{2}kT$$

$$C_V = \frac{3}{2}N_A k = \frac{3}{2}R$$

- Oscilador armónico unidimensional

$$H = \frac{1}{2m}p_x^2 + \frac{1}{2}Kx^2 \rightarrow U = kT$$

- Calor específico de sólidos (oscilaciones en 3D)

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+\frac{1}{2}\alpha(x^2+y^2+z^2) \rightarrow U = 3kT$$

$$C_V = 3N_A k = 3R \quad \textit{ley de Dulong y Petit}$$

Principio general de equipartición

Deducción del principio de equipartición

Partimos de la densidad de probabilidad de la distribución de Maxwell-Boltzmann

$$\int \overset{2s}{\cdots} \int \rho\left(q_1, \ldots, p_s\right) dq_1 \ldots dp_s = 1$$

$$\frac{1}{h^s} \frac{1}{Z} \int \overset{2s}{\cdots} \int e^{-\beta H(q,p)} dq_1 \ldots dp_s = 1$$

Realizando una integración parcial con respecto a cualquiera de las coordenadas o momentos,

$$\frac{1}{h^s}\frac{1}{Z}\int \overset{2s-1}{\cdots} \int \left[e^{-H/kT} q_1\right]_{q_1=a}^{q_1=b} dq_2 \ldots dp_s +$$

$$+\frac{1}{h^s}\frac{1}{Z}\int \overset{2s}{\cdots} \int e^{-H/kT}\frac{q_1}{kT}\left(\frac{\partial H}{\partial q_1}\right) dq_1 \ldots dp_s = 1$$

donde a y b son, los límites inferior y superior de q_1.

Principio general de equipartición

Pueden darse dos situaciones:

1. El hamiltoniano H de una partícula es independiente de la variable q_1, en cuyo caso $\partial H/\partial q_1 = 0$ y tenemos el resultado sin interés:

$$\frac{1}{h^s}\frac{1}{Z}\int \overset{2s-1}{\cdots} \int \left[e^{-H/kT} q_1\right]_{q_1=a}^{q_1=b} dq_2 \ldots dp_s = 1$$

2. El primer término de la ecuación se anula,

$$\frac{1}{h^s}\frac{1}{Z}\int \overset{2s}{\cdots} \int q_1 \left(\frac{\partial H}{\partial q_1}\right) e^{-H/kT} dq_1 \ldots dp_s = kT$$

Principio general de equipartición

El principio general de equipartición

$$\left\langle q_i \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right\rangle = \left\langle p_j \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \right) \right\rangle = kT$$

que se aplica a los valores medios indicados para cada coordenada q_i o momento p_j que se comporten en los límites de su rango de valores en la forma especificada anteriormente.

Teorema del Virial

De acuerdo con las ecuaciones canónicas de movimiento, $\partial H / \partial q_i = -\dot{p}_i$,

$$\langle q_i \, \dot{p}_i \rangle = -kT$$

o bien, para un sistema con f grados de libertad:

$$\left\langle \sum_{i=1}^{f} q_i \, \dot{p}_i \right\rangle = -fkT$$

que se conoce como teorema del virial.

El colectivo canónico (N,V,T)

apropiado para el estudio de un sistema cerrado en equilibrio con un foco a temperatura T.

- La energía no está fijada, la densidad de estados $D(U)$ tendrá más dispersión que en el caso del colectivo microcanónico.

Distribución canónica

- Los sistemas del colectivo estarán distribuidos, entre los diferentes niveles de energía de sistema y por ser macroscópicos, serán discernibles.

La probabilidad termodinámica $\mathcal{W}$ de un macroestado del conjunto canónico vendrá dada por la expresión correspondiente a la estadística de Maxwell-Boltzmann con degeneración, pero referida a sistemas, no a partículas:

$$\mathcal{W} = \mathcal{N}! \prod_{j=0}^{\infty} \frac{G_j^{\mathcal{N}_j}}{\mathcal{N}_j!}$$

En el nivel de energía U_j habrá $\mathcal{N}_j$ sistemas.

- La degeneración G_j del nivel j de energía del sistema es precisamente la probabilidad termodinámica $\Omega_j = \Omega(U_j)$ de un sistema con energía U_j,

$$G_j = \Omega_j$$

- El problema de maximizar $\mathcal{W}$, es análogo al de obtener $W_{\text{máx}}$ ya visto con

$$\sum_{j=0}^{\infty} \mathcal{N}_j = \mathcal{N} \qquad \sum_{j=0}^{\infty} \mathcal{N}_j U_j = \mathcal{U}$$

donde $\mathcal{U}$ es la energía total del colectivo.

La distribución canónica

nos da la probabilidad de tener un sistema con energía U_j.

$$\frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} = \frac{G_j e^{-\beta U_j}}{\sum_j G_j e^{-\beta U_j}}$$

$$Q = \sum_{j=0}^{\infty} G_j e^{-\beta U_j}$$

Q es la función de partición canónica y es una función de estado del sistema y permite obtener las propiedades termodinámicas del sistema.

Distribución canónica

La expresión continua de la función de partición canónica

$$Q = \frac{1}{h^f} \int \overset{2f}{\cdots} \int e^{-\beta H(p,q)} dq_1 \ldots dp_f$$

La densidad de probabilidad de la distribución canónica

$$\rho\left(q_1, \ldots, p_f\right) = \frac{1}{h^f} \frac{1}{Q} e^{-\beta H(q,p)}$$

En el caso de que el sistema esté constituido por partículas indiscernibles, las expresiones deben corregirse con un factor $1/N!$, corrección válida siempre que la probabilidad de ocupación de los niveles de energía de las partículas sea muy pequeña.

Distribución macrocanónica

El colectivo macrocanónico (μ,T,V)

es el colectivo apropiado para el estudio de un sistema abierto de volumen V en equilibrio con un foco a temperatura T.

- No están fijadas ni la energía ni el número de partículas. Por tanto, la densidad de estados ni siquiera es única, sino que en realidad tendríamos una densidad de estados para cada número de partículas.

Distribución macrocanónica

Si un macroestado del colectivo contiene $\mathcal{N}_{jk}$ sistemas con N_j partículas y energía U_k, la probabilidad termodinámica $\mathcal{W}$ de dicho macroestado será:

$$\mathcal{W} = \prod_j \prod_k \frac{G_{jk}^{\mathcal{N}_{jk}}}{\mathcal{N}_{jk}!}$$

La degeneración G_{jk} es la probabilidad termodinámica de un sistema con N_j partículas y energía U_k, es decir:

$$G_{jk} = \Omega_{jk} = \Omega(N_j, U_k)$$

Maximizando la probabilidad termodinámica con las condiciones de contorno

$$\sum_j \sum_k \mathcal{N}_{jk} N_j = N_t$$

$$\sum_j \sum_k \mathcal{N}_{jk} U_k = \mathcal{U}$$

$$\sum_j \sum_k \mathcal{N}_{jk} = \mathcal{N}$$

donde N_t es el número total de partículas, $\mathcal{U}$ la energía total del sistema y $\mathcal{N}$ el número total de sistemas del colectivo.

la solución es la distribución macrocanónica

$$\frac{\mathcal{N}_{jk}}{\mathcal{N}} = \frac{G_{jk} e^{(-\alpha N_j - \beta U_k)}}{\sum_j \sum_k G_{jk} e^{(-\alpha N_j - \beta U_k)}}$$

que nos da la probabilidad de tener un sistema del colectivo con N_j partículas y energía U_k.

$$\alpha = -\mu / kT$$

donde μ es el potencial químico.

Distribución macrocanónica

La función de partición macrocanónica

$$\Xi = \sum_j \sum_k G_{jk} e^{(\mu N_j - U_k)/kT}$$

es función de estado del sistema

En forma continua

$$\Xi = \int_0^\infty e^{\beta\mu N} dN \int \overset{2f}{\cdots} \int \frac{1}{h^f} e^{-\beta H(p,q)} dq_1 \ldots dp_f$$

El número de sistemas del colectivo con coordenadas comprendidas en el elemento de volumen $(2f+1)$-dimensional $dq_1 \cdots dp_f dN$ será:

$$d^{2f+1}\mathcal{N} = \frac{\mathcal{N}}{h^f}\frac{1}{\Xi}e^{\beta\mu N}e^{-\beta H}dq_1 \ldots dp_f dN$$

la densidad de probabilidad

$$\rho\left(q_1, \ldots p_f, N\right) = \frac{1}{h^f}\frac{1}{\Xi}e^{\beta\mu N}e^{-\beta H(q,p)}$$

Si el sistema esta constituido por partículas indiscernibles, las expresiones deben corregirse con un factor $1/N!$, siempre y cuando se cumpla que $N_i/N \ll 1$.

Colectivo isotérmico-isobárico (N,p,T)

Si el sistema termodinámico es cerrado y se encuentra en equilibrio térmico y mecánico

- En el colectivo isotérmico-isobárico variarán la energía interna y el volumen, de un sistema a otro del colectivo.

Si un macroestado del colectivo contiene $\mathcal{N}_{jk}$ sistemas con volumen V_j y energía U_k, la probabilidad termodinámica $\mathcal{W}$ de dicho macroestado será:

$$\mathcal{W} = \prod_j \prod_k \frac{G_{jk}^{\mathcal{N}_{jk}}}{\mathcal{N}_{jk}!}$$

La degeneración G_{jk} es una vez más la probabilidad termodinámica $\Omega_{jk} = \Omega(V_j, U_k)$ de un sistema con volumen V_j y energía U_k, es decir:

$$G_{jk} = \Omega_{jk}$$

Distribución isotérmica-isobárica

Maximizando la probabilidad termodinámica con las condiciones de contorno

$$\sum_j \sum_k \mathcal{N}_{jk} V_j = V_t$$

$$\sum_j \sum_k \mathcal{N}_{jk} U_k = \mathcal{U}$$

$$\sum_j \sum_k \mathcal{N}_{jk} = \mathcal{N}$$

donde V_t es el volumen total de los sistemas, $\mathcal{U}$ la energía total y $\mathcal{N}$ el número total de sistemas del colectivo.

La distribución isotérmica-isobárica

$$\frac{\mathcal{N}_{jk}}{\mathcal{N}} = \frac{G_{jk} e^{(-\gamma V_j - \beta U_k)}}{\sum_j \sum_k G_{jk} e^{(-\gamma V_j - \beta U_k)}}$$

que nos da la probabilidad de tener un sistema del colectivo con volumen V_j y energía U_k. Podemos anticipar que:

$$\gamma = p/kT$$

La función de partición isotérmica-isobárica

$$Q_p = \sum_j \sum_k G_{jk} e^{(-\gamma V_j - \beta U_k)}$$

se trata de una función de estado del sistema que nos permitirá obtener sus propiedades termodinámicas.

Distribución isotérmica-isobárica

En forma continua,

$$Q_p = \int_0^\infty e^{-\beta p V} dV \int \overset{2f}{\cdots} \int \frac{1}{h^f} e^{-\beta H(q,p)} dq_1 \dots dp_f$$

la densidad de probabilidad

$$\rho\left(q_1, \dots p_f, V\right) = \frac{1}{h^f} \frac{1}{Q_p} e^{-\beta p V} e^{-\beta H(q,p)}$$

Si el sistema está constituido por partículas indiscernibles, las expresiones deben corregirse con un factor $1/N!$, corrección válida con la condición de que $N_i/N \ll 1$.

Relación entre los colectivos microcanónico y canónico

La relación entre las funciones de partición de los colectivos microcanónico y canónico

$$Q = \sum_{j=0}^{\infty} \Omega\left(U_j\right) e^{-\beta U_j}$$

$$Q = \int_0^{\infty} D\left(U\right) e^{-\beta U} dU$$

donde $D(U) = d\Omega(U)/dU$ es la densidad de estados.

Si las fluctuaciones de energía son pequeñas, puede sustituirse el sumatorio por el sumando máximo:

$$Q = \Omega\left(U\right) e^{-\beta U}$$

y las distribuciones canónica y microcanónica serán equivalentes. De hecho, el resultado es exacto si la energía interna U del sistema está fijada.

Relación entre los colectivos microcanónico y canónico

Si el sistema está constituido por partículas discernibles, independientes y con niveles de energía no degenerados:

$$G_j = \Omega_j \equiv W_j = \frac{N_j!}{\prod_i N_{ij}!}$$

y:

$$U_j = \sum_i N_{ij}\varepsilon_i$$

N_j es el número de partículas de un sistema con energía U_j, N_{ij} es el número de partículas en el nivel i.

$$Q = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{N_j!}{\prod_i N_{ij}!} e^{-\beta \sum_i N_{ij}\varepsilon_i} = \sum_{j=0}^{\infty} q_j$$

Relación entre los colectivos microcanónico y canónico

$$q_j = \frac{N_j!}{\prod_i N_{ij}!} e^{-\beta \sum_i N_{ij} \varepsilon_i}$$

Con esto, la distribución canónica

$$\frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} = \frac{G_j e^{-\beta U_j}}{\sum_j G_j e^{-\beta U_j}} = \frac{q_j}{Q}$$

Si las fluctuaciones son pequeñas, dado que esta distribución es muy estrecha y puntiaguda

$$\ln Q \approx \ln (q_j)_{\text{máx}} = \ln q$$

donde q es el mayor de los q_j.

Relación entre los colectivos microcanónico y canónico

Para obtener un conjunto de valores de los N_{ij} que hacen máximo a q_j. La función a maximizar es el logaritmo neperiano de

$$q_j = \frac{N_j!}{\prod_i N_{ij}!} e^{-\beta \sum_i N_{ij}\varepsilon_i}$$

con la condición de contorno:

$$\sum_i N_{ij} = N_j = N$$

$$\ln Q = \ln q = N_j \ln \left[\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \right] = N \ln Z$$

$$Q = Z^N$$

Relación entre los colectivos microcanónico y canónico

- Para el caso especial de partículas independientes se obtiene la misma función de partición tanto a partir del conjunto microcanónico como del conjunto canónico.
- En el caso de partículas indiscernibles, y siempre que el número de partículas sea mucho menor que el número de niveles, la corrección de indiscernibilidad es un factor $1/N!$, con lo que transforma en:

$$Q = \frac{Z^N}{N!}$$

La función de partición macrocanónica

$$\Xi = \sum_j \sum_k G_{jk} e^{(\mu N_j - U_k)/kT}$$

definiendo la fugacidad:

$$z = e^{\beta\mu}$$

$$\Xi = \sum_j z^{N_j} \sum_k G_{jk} e^{-U_k/kT} = \sum_j z^{N_j} Q_j$$

Relación entre los colectivos macrocanónico y canónico

En la formulación continua

$$\Xi = \int_0^\infty e^{\beta\mu N} Q\left(N\right) dN$$

Si las fluctuaciones del número de partículas son pequeñas, puede reemplazarse la suma por el sumando máximo:

$$\Xi = z^N Q$$

y las distribuciones macrocanónica y canónica serían equivalentes.

La función de partición del colectivo isotérmico-isobárico

$$Q_p = \sum_j \sum_k G_{jk} e^{\left(-\gamma V_j - \beta U_k\right)}$$

$$Q_p = \sum_j e^{-\beta p V_j} \sum_k G_{jk} e^{-\beta U_k}$$

y utilizando la función de partición canónica:

$$Q_p = \sum_j e^{-\beta p V_j} Q_j$$

Relación entre los colectivos isotérmico-isobárico y canónico

En la representación continua:

$$Q_p = \int_0^\infty e^{-\beta p V} Q\left(V\right) dV$$

Si las fluctuaciones del volumen son pequeñas, puede reemplazarse la suma por el sumando máximo:

$$Q_p = e^{-\beta p V} Q$$

y las distribuciones isotérmica-isobárica y canónica sería equivalentes.

Fluctuaciones

- En cada colectivo habrá unas propiedades que estarán fijadas y otras que fluctuarán.
- Las fluctuaciones serán entorno a los valores medios, correspondientes al estado de equilibrio termodinámico.
- Interesa estimar la magnitud de tales fluctuaciones en los diferentes colectivos.

Fluctuaciones

- Todos los colectivos son equivalentes siempre y cuando las fluctuaciones sean pequeñas.
- Las fluctuaciones dejan de ser pequeñas cerca de transiciones de fase de segundo orden.

Fluctuaciones de energía en el conjunto canónico

la fluctuación relativa

es la razón entre la desviación estándar de la energía y el valor medio de dicha energía

$$\sigma_U^2 = \left\langle (U - \langle U \rangle)^2 \right\rangle = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$$

$$\langle U \rangle = \int \overset{2f}{\cdots} \int H(q_1, \ldots p_f)\, \rho(q_1, \ldots p_f)\, dq_1 \ldots dp_f =$$

$$= \frac{\int \overset{2f}{\cdots} \int H(q_1, \ldots, p_f)\, e^{-H(p,q)/kT} dq_1 \ldots dp_f}{\int \overset{2f}{\cdots} \int e^{-H(p,q)/kT} dq_1 \ldots dp_f}$$

Fluctuaciones de energía en el conjunto canónico

Teniendo en cuenta que $C_V = (\partial U / \partial T)_V$, derivando:

$$C_V = \frac{1}{kT^2}\left(\langle U^2\rangle - \langle U\rangle^2\right)$$

$$\sigma_U^2 = kT^2 C_V$$

$$\frac{\sigma_U}{< U >} = \frac{T\sqrt{kC_V}}{< U >}$$

Fluctuaciones de energía en el conjunto canónico

Estimación

Si, consideramos que el sistema cumple el principio de equipartición de la energía

$$\langle U \rangle = \frac{l}{2} N k T$$

$$\frac{\sigma_U}{\langle U \rangle} = \frac{\sqrt{2/l}}{\sqrt{N}}$$

excepto en el caso de sistemas con un número muy pequeño de partículas, las fluctuaciones de energía serán despreciables.

Fluctuaciones del número de partículas en el conjunto macrocanónico

En el colectivo macrocanónico fluctúan el número de partículas y la energía.

La fluctuación en el número de partículas

$$\langle N \rangle = \frac{\int_0^\infty N e^{\mu N/kT} Q(N)\, dN}{\int_0^\infty e^{\mu N/kT} Q(N)\, dN}$$

de donde,

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

Fluctuaciones del número de partículas en el conjunto macrocanónico

La fluctuación relativa del número de partículas

$$\frac{\sigma_N}{\langle N\rangle} = \frac{\left(\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2\right)^{1/2}}{\langle N\rangle} = \frac{1}{\langle N\rangle}\left[kT\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}\right]^{1/2}$$

Se puede deducir

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\right)^2\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\langle N\rangle}$$

Fluctuaciones del número de partículas en el conjunto macrocanónico

$$\frac{\sigma_N}{\langle N\rangle} = \frac{1}{V}\left[-kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\langle N\rangle}\right]^{1/2} = \left[\frac{kT\kappa_T}{V}\right]^{1/2}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,\langle N\rangle}$$

Estimación

Si consideramos un gas ideal, cuya ecuación de estado es $V = \langle N\rangle kT/p$,

$$\frac{\sigma_N}{\langle N\rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N\rangle}}$$

Las fluctuaciones de energía en el conjunto macrocanónico

Las fluctuaciones de energía en el conjunto macrocanónico serán una suma de dos términos:

1. la fluctuación de la energía del conjunto canónico con un número fijo de partículas
2. la fluctuación de energía asociada con la fluctuación del número de partículas.

Fluctuaciones del volumen en el colectivo isotérmico-isobárico.

En el colectivo isotérmico-isobárico fluctúan tanto el volumen como la energía.

Para determinar la fluctuación relativa del volumen

$$\langle V \rangle = \frac{\int_0^\infty V e^{-\beta p V} dV \int \overset{2f}{\cdots} \int \frac{1}{h^f} e^{-\beta H(q,p)} dq_1 \ldots dp_f}{\int_0^\infty e^{-\beta p V} dV \int \overset{2f}{\cdots} \int \frac{1}{h^f} e^{-\beta H(q,p)} dq_1 \ldots dp_f} =$$

$$= \frac{\int_0^\infty V e^{-pV/kT} Q(V)\, dV}{\int_0^\infty e^{-pV/kT} Q(V)\, dV}$$

Fluctuaciones del volumen en el colectivo isotérmico-isobárico.

Derivandos

$$\left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{kT}\left(\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2\right)$$

de donde:

$$\frac{\sigma_V}{\langle V \rangle} = \left[\frac{kT\kappa_T}{\langle V \rangle}\right]^{1/2}$$

como en el caso anterior.

Fluctuaciones del volumen en el colectivo isotérmico-isobárico.

Estimación

Para un gas ideal, obtenemos, de forma similar al caso anterior, que la fluctuación relativa del volumen es inversamente proporcional al número de partículas:

$$\frac{\sigma_V}{\langle V \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Fluctuaciones de la energía en el colectivo isotérmico-isobárico.

La fluctuación de la energía en este colectivo, consta de dos contribuciones:

1. la fluctuación de energía del colectivo canónico con un volumen fijado
2. la fluctuación de energía asociada a la fluctuación de volumen.