

Clase 24

El Ensemble Canónico

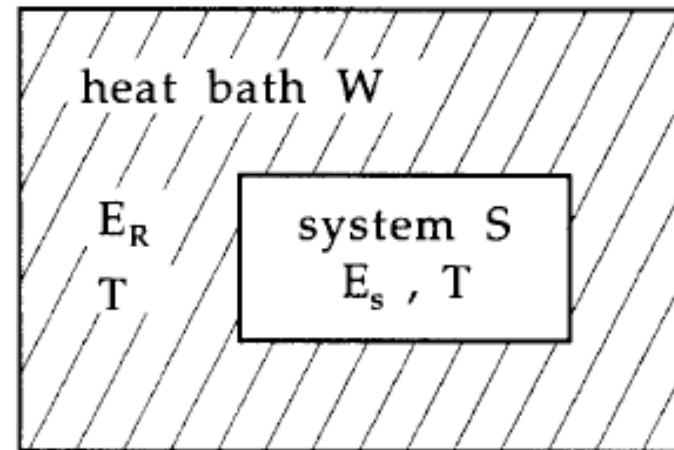
- El ensemble microcanónico tiene dos limitaciones principales. Primero solo puede describir sistemas cerrados y aislados con energía constante, y segundo, para usarlo debemos lidiar con superficies y volúmenes complejos en muchas dimensiones.
- Si queremos describir un sistema que no tiene energía constante debemos usar otro tipo de ensemble, o equivalentemente otra forma funcional para la densidad de espacio de fase.
- Pensemos en un sistema con **N** y **V** constante pero no aislado (**$dE \neq 0$**) que está en contacto con un baño termal que lo mantiene a temperatura **T** constante.
- Temperatura constante significa que la energía cinética promedio de las partículas es constante. Por lo tanto este sistema puede alcanzar microestados con distintas energía **E_i** y probabilidades **p_i** de ser alcanzados. La energía promedio que observamos a nivel macroscópico para el sistema es el promedio de ensambles sobre la energía de todos los microestados posibles, ponderado por la densidad de espacio de fase.

El Ensamble Canónico

- Si un sistema **S** está sumergido en un baño termal **R**, podemos asumir que la energía total del universo completo **S+R** que incluye tanto al sistema como al baño termal es constante (o sea que sistema+universo es un sistema aislado), y para que el baño mantenga al sistema a **T** constante, necesitamos asumir que la energía total del baño **E_R** es mucho mayor que la del sistema **E_S**. Tenemos entonces:

$$E = E_R + E_S = \text{const.}$$

$$\frac{E_S}{E} = \left(1 - \frac{E_R}{E} \right) \ll 1$$



El Ensemble Canónico

- Digamos que $\mathbf{p_i}$ es la probabilidad de encontrar al sistema $\mathbf{S}$ en un cierto microestado $\mathbf{i}$ con energía $\mathbf{E_i}$. Como $\mathbf{S+R}$ puede ser descrito por el ensemble microcanónico, todos sus microestados son equiprobables. Por lo tanto $\mathbf{p_i}$ es proporcional al número de microestados del sistema total $\mathbf{S+R}$ que son consistentes con que $\mathbf{S}$ tenga energía $\mathbf{E_i}$, que a su vez es igual al número de microestados del baño $\mathbf{R}$ que tienen energía $\mathbf{E_R=E-E_i}$.

$$p_i \propto \Omega_R(E_R) = \Omega_R(E - E_i) \quad \text{con } E_i \ll E$$

- Tomando la entropía del baño y expandiendo con respecto a $\mathbf{E_i}$ tenemos:

$$S_R(E - E_i) = k \ln \Omega_R(E - E_i) \approx k \ln \Omega_R(E) - \frac{\partial}{\partial E} (k \ln \Omega_R(E)) E_i + \dots$$

- Donde podemos ignorar los términos de mayor orden porque $\mathbf{E_i \ll E}$, y notando que:

$$\frac{\partial}{\partial E} (k \ln \Omega_R(E)) = \frac{\partial S_R(E)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

El Ensamble Canónico

- Tenemos:

$$\Omega_R(E - E_i) \approx \Omega_R(E) \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)$$

- Y recordando que E es la energía del sistema total (sistema + baño) la que es constante, tenemos que $\Omega_R(\mathbf{E})$ también es constante, por lo que:

$$p_i \propto \Omega_R(E - E_i) \propto \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)$$

- Por lo tanto, a diferencia de en un sistema aislado, todos los distintos microestados con distintas energías pueden eventualmente ser alcanzados con cierta probabilidad. Todos los microestados que tienen la misma energía tienen la misma probabilidad de ser alcanzados, pero estados con distintas energías tienen distintas probabilidades, las cuales disminuyen exponencialmente con la energía.

El Ensamble Canónico

- Como el sistema tiene que estar en algún microestado, la suma de p_i sobre todos los posibles estados i tiene que ser igual a 1 (distribución de probabilidades normalizada), por lo tanto tenemos que:

$$p_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

de modo que:

$$\sum_i p_i = 1$$

- La expresión equivalente en notación continua (densidad de probabilidad en vez de distribución discreta de probabilidad) es el **ensamble canónico**:

$$\rho_c(q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp(-\beta H(q_\nu, p_\nu))}{\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(q_\nu, p_\nu))}$$

con $\beta = 1/(kT)$.

Función de Partición (**Z**)

- Se define la función de partición **Z** (por Zustandsumme o suma sobre todos los estados) como:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta H(q_\nu, p_\nu))$$

- De forma que el ensamble canónico es:

$$\rho_c(q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp(-\beta H(q_\nu, p_\nu))}{Z}$$

Función de Partición (**Z**)

- O equivalentemente, para un sistema que solo puede adoptar microestados **i** discretos:

$$Z = \sum_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)$$

- De forma que el ensamble canónico es:

$$\rho_{c,i} = \frac{\exp \left(-\frac{E_i}{kT} \right)}{Z}$$

Función de Partición (**Z**)

- Vimos que la entropía es el promedio de ensamble de **-k ln(ρ)**, por lo tanto:

$$S = \langle -k \ln \rho_c \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int \rho_c(q_\nu, p_\nu) (-k \ln \rho_c(q_\nu, p_\nu)) d^{3N}q d^{3N}p$$

- Reemplazando el ensamble canónico **ρ_c** tenemos:

$$S = \frac{1}{h^{3N}} \int \rho_c(q_\nu, p_\nu) (k\beta H(q_\nu, p_\nu) + \ln Z) d^{3N}q d^{3N}p$$

- Donde si separamos la integral en los términos de la suma, el primer término corresponde al promedio de ensamble del Hamiltoniano por la constante **kβ** y en el segundo término el logaritmo de **Z** puede salir de la integral ya que la función de partición no es una función de las coordenadas del espacio de fase. Por lo tanto tenemos que:

$$S = k\beta \langle H \rangle + k \ln Z$$

Función de Partición (**Z**)

- Identificando el promedio de ensamble del Hamiltoniano con la energía interna del sistema **U**, y recordando que $\beta = 1/(kT)$ entonces tenemos:

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Z$$

- O equivalentemente:

$$U - TS = -kT \ln Z$$

- Recordando la definición de la **Energía Libre de Helmholtz**:

$$F = U - TS$$

- Por lo tanto:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

Función de Partición (**Z**) y Conexión Micro-Macro

- Al igual que la entropía, la energía libre es una función fundamental (potencial termodinámico) la cual puede ser derivada con respecto a las variables de estado para derivar las ecuaciones de estado que describen el comportamiento macroscópico del sistema.

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N,\dots} \quad -P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N,\dots} \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V,\dots}$$

- Por lo tanto, para un sistema cerrado isothermal hemos conectado nuevamente el comportamiento microscópico del sistema dictado por el Hamiltoniano con el comportamiento macroscópico (las ecuaciones de estado) por medio de la función de partición.
- En vez de conectar la entropía **S** con el número de microestados **Ω** a través de **S=k lnΩ**, como lo hicimos para el ensamble microcanónico (sistema aislado), la conexión para el ensamble canónico (sistema isothermal) es entre la energía libre **F** y la función de partición **Z** a través de **F=-kT lnZ**.

Factor de Corrección de Gibbs en el Ensemble Canónico

- Hasta ahora hemos ignorado el factor de corrección de Gibbs en nuestra derivación del ensemble canónico, o sea, hemos asumido que las partículas son distinguibles.
- Para el ensemble microcanónico derivamos que:

$$\Omega_d(E, V, N) = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}}$$

$$\Omega_{nd}(E, V, N) = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}}$$

donde Ω_d es el número de microestados en el caso de partículas “distinguibles” y Ω_{nd} en el caso de partículas “no distinguibles”.

- Podemos generalizar esta corrección para un ensemble arbitrario incorporando el factor **N!** al diferencial de volumen del espacio de fase.

Factor de Corrección de Gibbs en el Ensamble Canónico

- De esta forma, en el caso del ensamble canónico tenemos para la función de partición **Z** en el caso de partículas distinguibles y no distinguibles:

$$Z_d(T, V, N) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{h^{3N}} \exp(-\beta H(q_\nu, p_\nu))$$

$$Z_n(T, V, N) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} \exp(-\beta H(q_\nu, p_\nu))$$

- Esto hace sentido si recordamos que la función de partición es una suma (o integral) sobre todos los posibles microestados que puede alcanzar el sistema. En el caso de partículas no distinguibles debemos reducir el número de microestados posibles por el número de posibles permutaciones de partículas (**N!**).

Gas Ideal bajo el Ensamble Canónico

- Demostremos la utilidad del ensamble canónico derivando las ecuaciones de estado de un gas ideal. Para esto supongamos que estamos en presencia de un gas ideal en un sistema isotermal a temperatura T .
- Para esto, dado el Hamiltoniano del sistema usaremos las siguientes ecuaciones:

$$Z_n d(T, V, N) = \int \frac{d^{3N}q d^{3N}p}{N! h^{3N}} \exp(-\beta H(q_\nu, p_\nu))$$

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N)$$

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N, \dots} \quad -P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N, \dots} \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V, \dots}$$

Gas Ideal bajo el Ensamble Canónico

- El Hamiltoniano de un gas ideal es:

$$H(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^N \frac{\vec{p}_\nu^2}{2m} = \sum_{\nu=1}^{3N} \frac{p_\nu^2}{2m}$$

- Considerando que H no depende de la posición de las partículas, y dada la propiedad de la función exponencial tenemos que la función de partición es:

$$Z_n d(T, V, N) = \int \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N! h^{3N}} \exp(-\beta H(q_\nu, p_\nu))$$

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \prod_{\nu=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\nu \exp\left(-\beta \frac{p_\nu^2}{2m}\right)$$

Gas Ideal bajo el Ensamble Canónico

- Haciendo el siguiente cambio de variables: $x = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} p_\nu$

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \prod_{\nu=1}^{3N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$$

- La integral es:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

- Por lo tanto:

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

Gas Ideal bajo el Ensamble Canónico

- Definiendo la constante: $\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)$ tenemos:

$$Z(T, V, N) = \frac{V^N}{N! \lambda^{\frac{3N}{2}}}$$

- Por lo tanto la energía libre **F** es, usando la aproximación de Striling:

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -NkT \left(1 + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right)$$

Gas Ideal bajo el Ensamble Canónico

- Y derivando la función fundamental **F** tenemos:

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow PV = NkT$$

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} = Nk \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right) \right)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} = -kT \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right)$$

Gas Ideal bajo el Ensamble Canónico

- Podemos usar la definición de F para reemplazar T por la energía interna:

$$U = F + TS = \frac{3}{2}NkT$$

- Con lo que tenemos:

$$S(U, V, N) = Nk \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi mU}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right) \right)$$

- Por lo tanto hemos obtenido un resultado idéntico al que obtuvimos usando el ensamble microcanónico para un gas ideal aislado con energía constante. Esto se debe a que tanto **S** como **F** son funciones fundamentales y conservan toda la información necesaria para derivar las ecuaciones de estado del sistema. Usando el ensamble canónico el cálculo de F suele ser mucho más simple que el cálculo de S usando el ensamble microcanónico.