

$$\frac{1}{T} = - \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left(\frac{1-x}{2} \right) \ln \left(\frac{1-x}{2} \right) + \left(\frac{1+x}{2} \right) \ln \left(\frac{1+x}{2} \right) \right\}$$

$$\frac{1}{T} = - \frac{1}{k} \left\{ - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1-x}{2} \right) + \frac{1-x}{2} \left(- \frac{1}{1-x} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{2} \right) + \frac{1+x}{2} \left(\frac{1}{1+x} \right) \right\}$$

$$\frac{1}{T} = - \frac{1}{k} \left\{ \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1-x}{2} \right) \right\} = - \frac{1}{2k} \ln \left(\frac{1-x}{2} \right) \quad \therefore \frac{1}{T} = \frac{1}{2k} \ln \left(\frac{2}{1-x} \right)$$

$$x = \frac{E}{kT}$$

Ensemble canónico

- Introducimos los niveles físicos y probamos de termodinámica estadística
- Aplicaremos a sistemas con N y N ligos y la conexión con el ambiente con un equilibrio térmico.
- Se encontrará la conexión entre los niveles de energía del sistema cuántico a un sistema de N -cuerpos y las funciones termodinámicas.

Estos ideas son concluidas por una función llamada "la función de partición" y la cual es de central importancia en termodinámica estadística

Promedio de ensembles

- La meta es calcular las propiedades termodinámicas en términos de las propiedades moleculares
- Dada la estructura de las moléculas individuales de nuestro sistema y la forma del potencial intermolecular, seremos capaces de calcular las propiedades termodinámicas como la entropía y la energía libre. Esto lo haremos primero con respecto a propiedades moleculares como

la presión, volumen y la energía; las cuales son mecánicamente cuánticas
o cantidades clásicamente mecánicas y se tratan como variables termo-
dinámicas no mecánicas (como la entropía y la energía libre F , en
nuestra discusión por invocando a las ecuaciones de termodinámica
del trabajo de Maxwell, Boltzmann y de Gibbs. La versión moderna
es el cálculo del valor de una propiedad termodinámica mecánica en
como la presión, uno calcula el valor de esa propiedad mecánica en
cada y cada uno de los estados cuánticos, lo cual es consistente con
los pocos parámetros necesarios para especificar el sistema en un
sentido microscópico. El promedio de estas propiedades mecánicas
es entonces tomado, dado cada estado cuántico posible con el mismo
peso. Entonces postulamos que este promedio de la propiedad mecánica
corresponde a una propiedad termodinámica paralela.
Por ejemplo, postulamos que el promedio de la energía corresponde
a la energía termodinámica, y el promedio de la presión corresponde
a la presión termodinámica. Todo esto nos lleva al cálculo de una
propiedad mecánica promediada sobre todos los estados cuánticos est-
sistentes los cuales pueden ser realizados.

Discutiremos el concepto de un ensamble de sistemas, intro-
ducido por Gibbs. Un ensamble es una colección de ~~sistemas~~
en número grande de sistemas, decir A , cada uno construido a
ser una réplica sobre un nivel termodinámico (macroscópico) del
sistema termodinámico particular de interés.

Ejemplo:

El sistema tiene un V , N moléculas de una sola componente y una energía E .
El sistema aislado con N, V y E fijo. Entonces, el ensamble tiene un
volumen AV , contiene AN moléculas, y energía total $E = AE$.

Cada uno de los sistemas en este ensamble es un sistema mecánicamente cuántico de N átomos ^{moleculas} interactuando en un contenedor de volumen V . Los valores de N, V en la ley de conservación de los momentos son suficientes para determinar los eigenvalores de la energía E_i de la ecuación de Schrödinger con sus respectivas degeneraciones $\Omega(E_i)$. Existen $\Omega(E)$ diferentes estados cuánticos consistentes con los datos que subyacen a nuestro sistema mecánico de interés, nombrando los valores de N, V y E .

- Restringiremos nuestro ensamble a obedecer el principio de igual a priori probabilidad.
 - Requerimos que cada y cada uno de los estados cuánticos $\Omega(E)$ sea representado como un número igual de veces en el ensamble.
 - Todos los estados cuánticos $\Omega(E)$ son consistentes con los valores dados N, V y E ; ésta es la sola información conocida.
 - ☛ Claramente el número de sistemas en el ensamble debe ser un múltiplo integral de $\Omega(E)$.
- Una interpretación alternativa del principio de igual a priori probabilidades es de que un sistema aislado (N, V y E fijos) es igualmente a ser como uno de sus estados cuánticos posibles $\Omega(E)$.

Definimos un promedio de ensamble de una propiedad mecánica como el valor promedio de esta propiedad sobre todos los miembros del ensamble, utilizando el principio de igual a priori probabilidad. Postularemos que el promedio de ensamble de una propiedad mecánica puede ser igualado a su correspondiente propiedad termodinámica.

Endocurremos nuestra atención sobre un ensamble de cuyos miembros N , V y E fijos. Esto se llama el "ensamble microcanónico" y es útil para discusiones técnicas.
El más común ensamble usado en termodinámica estadística es el "ensamble canónico", en el cual el sistema individual tiene a N , V y T fijos.

aquí:

Método de la más probable distribución

- Consideremos un sistema con N , V y T como variables termodinámicas independientes.
- Construyamos un ensamble, encerramos cada sistema en un contenedor de volumen V y con paredes calientes e impermeables al gas de los otros.
- El ensamble entero de sistemas \mathcal{A} es colocado en un baño de calor en T , en el cual cada sistema de ensamble está en temperatura uniforme T .
- Ahora todo el ensamble es rodeado por una pared adiabática, así el sistema \mathcal{A} se hace así mismo un sistema aislado con volumen ΔV , número de moléculas ΔN y energía total E . Cada uno de los miembros de \mathcal{A} del ensamble canónico se encuentra en un baño de calor en temperatura T .
- El ensamble canónico de cada uno de los sistemas no está aislado pero cada uno de ellos T fija, y la energía en cada sistema no está fijada en un valor.
- Consideremos el espectro entero de energía de los estados cuánticos ϵ_i del sistema ensamble canónico. Sean los eigenvalores de la energía de los estados cuánticos de un sistema ser $E_1(N, V)$, $E_2(N, V)$, ... ordenados tal que $E_{i+1} > E_i$.
- En alguna E_i se repite con su respectiva degeneración $\Omega(E_i)$.
- Especificamos un estado del ensamble entero por a_1, a_2, a_3, \dots el orden en los estados $1, 2, 3, \dots$ y respectivamente, con energías E_1, E_2, E_3, \dots

Describimos el ensemble como,

Número de estados: $1, 2, 3, \dots, l, \dots$

Energía

$E_1, E_2, E_3, \dots, E_l, \dots$

Número ocupacional:

$a_1, a_2, a_3, \dots, a_l, \dots$

(Número de sistemas del ensemble en un estado particular)

- El conjunto de números ocupacional es llamado distribución, $\{a_j\}$ por \vec{a} .

- El número ocupacional satisface las dos condiciones:

$$\sum_j a_j = A \quad (1) \quad (\text{cuenta todos los miembros del ensemble})$$

$$\sum_j a_j E_j = E \quad (2) \quad (\text{el ensemble canónico entero es un sistema aislado})$$

Podemos aplicar el principio de igual a priori probabilidad

El número de caminos $W(\vec{a}) \equiv W(a_1, a_2, a_3, \dots)$

$$W(\vec{a}) = \frac{A!}{a_1! a_2! a_3! \dots} = \frac{A!}{\prod_k a_k!} \rightarrow (3)$$

- a_j/A es la fracción de sistemas o miembros del ensemble canónico en el j 'ésimo estado de la energía (E_j)

Se promedia a_j/A sobre todas las distribuciones permitidas.

$$P_j = \frac{\bar{a}_j}{A} = \frac{1}{A} \frac{\sum_{\vec{a}} W(\vec{a}) a_j(\vec{a})}{\sum_{\vec{a}} W(\vec{a})} \rightarrow (4)$$

- La probabilidad de un sistema en N, V fijos y T está en el j 'ésimo estado cuántico, calculamos el promedio del ensemble canónico de alguna propiedad mecánica como,

$$\bar{M} = \sum_j M_j P_j \rightarrow (5)$$

M_j valor de M en el j 'ésimo estado cuántico.



- Para calcular el promedio del ensemble de una propiedad mecánica usamos (1)
- Desm., $A \rightarrow \infty$,
- $W(\vec{a})$ es un máximo cuando todas las a_j 's son iguales, en la leyenda (1)
- Tenemos una leyenda adicional, cc. (2) sobre las a_j 's
- En lugar de tener un peso en algún punto donde todas las a_j 's son iguales, lo hacemos en otro conjunto de a_j 's y demostramos otra distribución por $\vec{a}^* = \{a_j^*\}$.

Reemplazamos en la ec. (4) por \vec{a}^* , lo cual maximiza $W(\vec{a})$ y eliminamos la sumatoria sobre todas las distribuciones, como es, $\rightarrow (6)$

$$P_j = \frac{1}{A} \frac{\sum_{\vec{a}} W(\vec{a}) a_j(\vec{a})}{\sum_{\vec{a}} W(\vec{a})} = \frac{1}{A} \frac{W(\vec{a}^*) a_j^*}{W(\vec{a}^*)} = \frac{a_j^*}{A} \quad (\text{lim } A_j \rightarrow \infty)$$

donde a_j^* es el valor de a_j en esa distribución que maximiza $W(\vec{a})$, esta es la más probable distribución.

Comparando la ec. (6) con la ec. (4), tenemos

$$P_j = \frac{\bar{a}_j}{A} = \frac{a_j^*}{A} \quad (7)$$

- Para calcular las probabilidades a ser usados en promedio de ensemble, determinamos la distribución \vec{a}^* que maximiza $W(\vec{a})$ en las leyendas (1) y (2).
- Usamos un método de Lagrange con multiplicadores indeterminados.

del espacio, el conjunto a_j 's que maximiza $W(\vec{a})$ en los cas (1) y (2)

a),
$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left\{ \ln W(\vec{a}) - \alpha \sum_k a_k - \beta \sum_k a_k E_k \right\} = 0, \quad j=1, 2, \dots \rightarrow (15)$$

donde α y β son multiplicadores indeterminados.

Usando la ec. (15) con la aproximación de Stirling (lo cual es exacto aquí dado que cada a_j 's puede ser hecho muy largo), uno obtiene

$$-\ln a_j^* - \alpha - 1 - \beta E_j = 0 \quad \text{para } j=1, 2, \dots \rightarrow (19)$$

ó
$$a_j^* = e^{-\alpha - 1 - \beta E_j} \quad \text{para } j=1, 2, \dots \rightarrow (10)$$

donde $d' = d + 1$ (Esta es la más probable distribución en términos de d y β . Encontramos d' y β usando (1) y (2) con argumentos físicos.)

Evaluación de los multiplicadores indeterminados, d y β
Sumamos ambos lados de la ec. (10) sobre j y usamos la ec. (1),

$$e^{-d} = \frac{1}{A} \sum_j e^{-\beta E_j} \rightarrow (11)$$

En la ec. (7) se hace
$$P_j = \frac{a_j^*}{A} = \frac{e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}} \rightarrow (12)$$

Substituyendo esto en la ec. (15), con E_j tomada a ser una propiedad mecánica u_j , da

$$\bar{E} = \bar{E}(N, V, \beta) = \frac{\sum_j E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}} \quad (13)$$

- Según el método de ensemble de Gibbs, este promedio de energía $\bar{E}(N, V, \beta)$ corresponde a la energía termodinámica E .
- La presión es otra cantidad mecánica. En el estado j , $dE_j = -P_j dV$, con N fijo, la presión en el estado j es dada por

$$P_j = - \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N \quad (14)$$

- El promedio del ensemble canónico de P_j es

$$\bar{P} = \sum_j P_j \rho_j = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right) e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \rightarrow (15)$$

\bar{P} corresponde a la presión termodinámica.

- Las sumas en el denominador de las ecs. (13) y (15) ocurren a través de las ecuaciones del ensemble canónico. Denotemos esto por $Q(N, V, \beta)$

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)} \rightarrow (16)$$

- $Q(N, V, \beta)$ es la función central del ensemble canónico. Conexiones termodinámicas:

$$\begin{array}{l} P \leftrightarrow \bar{P} \\ E \leftrightarrow \bar{E} \end{array} \quad (\text{postulados del ensemble de Gibbs})$$

Diferenciamos la ec. (13) con respecto a V con N y β fijos:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N, \beta} = -\bar{p} + \beta \bar{E}_p - \beta \bar{E} \bar{p} \quad (17)$$

En esta ecuación,

$$\bar{E}_p = \frac{\sum_j p_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q} = - \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right) E_j e^{-\beta E_j}}{Q}$$

$$\bar{E} \bar{p} = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q} \cdot \frac{\sum_j p_j e^{-\beta E_j}}{Q}$$

Diferenciamos la ec. (15) y obtenemos

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N, V} = \bar{E} \bar{p} - \bar{E}_p \quad (18)$$

Usando las ecs. (17) y (18) tenemos

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{N, \beta} + \beta \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \beta}\right)_{N, V} = -\bar{p} \quad (19)$$

$\bar{E} = \bar{E}(N, V, \beta)$ y también las E_j 's.

Comparamos la ec. (19) con la ecuación termodinámica

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_{T, N} - T \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial T}\right)_{N, V} = -\bar{p} \quad (20)$$

En términos de $(1/T)$:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N, T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N, V} = -P \rightarrow (21)$$

Comparando la ec. (19) con la ec. (21) deducimos que $\beta = \frac{\text{constante}}{kT}$
 $\beta = \frac{1}{kT}$ y k constante universal para todas las sustancias.

Aquí

Sean dos sistemas cerrados A y B, cada uno con sus partículas y energías pero en contacto térmico con cada uno e inmersos en un baño de calor a temperatura T .

- Sistema A y B con N_A, V_A y N_B, V_B
- Estados de energía $\{E_{jA}\}$ y $\{E_{jB}\}$
- a_j 's componen el sistema A con E_{jA}
- b_j 's componen el sistema B con E_{jB}



Ensamble canónico compuesto de sistemas AB

El número de estados del ensemble AB con la distribución $\{a_j\}$ y $\{b_j\}$

$$w(\vec{a}, \vec{b}) = \frac{A!}{\prod_j a_j!} \cdot \frac{B!}{\prod_k b_k!} \quad \text{donde } A \text{ y } B \text{ (} A=B \text{) son los sistemas.} \rightarrow (22)$$

- $w(\vec{a}, \vec{b})$ es un producto separado para A y B y podemos decir,

$$\sum_j a_j = A \rightarrow (23)$$

$$\sum_j b_j = B$$

$$\sum_j (a_j E_{jA} + b_j E_{jB}) = E$$

Aplicamos el método de la más probable distribución a las ecs. (22) y (23)

$$P_{ij} = \frac{e^{-\beta E_{iA}}}{Q_A} \cdot \frac{e^{-\beta E_{jB}}}{Q_B} = P_{iA} P_{jB} \rightarrow (24)$$

donde

$$Q_A = \sum_k e^{-\beta E_{kA}} \quad \text{y} \quad Q_B = \sum_k e^{-\beta E_{kB}} \rightarrow (25)$$

- k constante universal y la más conveniente es el "gas ideal", donde $k = 1.3806 \times 10^{-16}$ erg-deg $^{-1}$ y T está en unidades de grados Kelvin.

En la figura muestra que si los sistemas están en contacto térmico, entonces β debe ser igual, mostraremos que βdQ es una diferencial exacta.

Sea $f = \ln Q$ y función de β y las E_j 's:

$$f(\beta, E_1, E_2, \dots) = \ln \left[\sum_j e^{-\beta E_j} \right] \rightarrow (26)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{E_j \text{'s}} d\beta + \sum_k \left(\frac{\partial f}{\partial E_k} \right)_{\beta, E_j \text{'s}} dE_k \rightarrow (27)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{E_j \text{'s}} = - \frac{\sum E_j e^{-\beta E_j}}{Q} = -\bar{E}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial E_k} \right)_{\beta, E_j \text{'s}} = \frac{-\beta e^{-\beta E_k}}{Q} = -\beta P_k \quad \text{y entonces la ec. (27) se hace,}$$

$$df = -\bar{E} d\beta - \beta \sum_j P_j dE_j \quad \text{y la podemos escribir como}$$

$$d(\cancel{f} + \beta \bar{E}) = \beta (d\bar{E} - \sum_j P_j dE_j) \rightarrow (28)$$

- Cambiamos el volumen de todo el sistema por ΔV y se cambia a los E_j 's; se cambia la temperatura por dT .
 - $\sum P_j dE_j$ es el trabajo realizado de la E_j a $E_j + dE_j$
 - el trabajo total es $\sum Q_j dE_j$ y $\sum P_j dE_j$ es el promedio del ensemble del trabajo reversible.
 - $d\bar{E}$ es el promedio del incremento de la energía.
- La parte derecha de la ec. (28) es el promedio del calor reversible del sistema

$$d(S + \beta \bar{E}) = \beta dQ_{rev} \rightarrow (29)$$

(βdQ_{rev} es la derivada de una función de estado y β es un factor de integración y físicamente $\beta = 1/T$ o $1/kT$)

El lado izquierdo de la ec. (29) debe ser dS/k y podemos escribir

$$\frac{dS}{k} = d(S + \beta \bar{E})$$

$$S = kS + \frac{k}{k} \bar{E} = \frac{\bar{E}}{T} + kS \quad \text{y} \quad S = \ln Q$$

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + k \ln Q + \text{etc} \rightarrow (30)$$

etc es independiente de T y (N, V, \dots)
 Para una interpretación molecular de la absorción de calor es el inverso de esto puede ser visto de

$$d\bar{E} = \sum_j E_j dP_j + \sum_j P_j dE_j$$

$$= \delta Q_{rev} - \delta W_{rev}$$

Conexión termodinámica

La ec. (131) para \bar{E} puede ser escrita como,

$$\bar{E} = \bar{E}(N, V, \beta) = \frac{\sum_j E_j(N, V) e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}}$$

$$Q = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V} &= \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{N, V} = \frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial T} \sum_j e^{-\beta E_j} = \frac{1}{Q} \sum_j e^{-\beta E_j} \frac{\partial}{\partial T} (-\beta E_j) \\ &= -\frac{1}{kT^2} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right)_{N, V} = -\frac{1}{kT^2} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} \left(-\frac{1}{T^2}\right) \\ &= \frac{1}{kT^2} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V} = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = \bar{E} \quad \therefore \bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V} \rightarrow (131)$$

Para $\bar{p} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N, T} \rightarrow (132)$ (usando la ec. (131))

De la ec. (130) para S en términos de Q :

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N, V} + k \ln Q \rightarrow (133)$$

E, p y S funciones de Q .
 Q es la función central de la termodinámica estadística llamada

o la función de partición canónica (ensemble)
 $Q(N, V, T) = \sum_j e^{-E_j(N, V) / kT} \rightarrow (134)$



Para la energía libre de Helmholtz (A),

$$A = E - TS$$
$$A(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T) \quad \rightarrow (35)$$

Para un sistema degenerado, Q tendrá la forma:

$$Q(N, V, T) = \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-E(N, V) / kT} \quad \rightarrow (36)$$