

Para la energía libre de Helmholtz (A),
 $A = E - TS$
 $A(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T) \rightarrow (35)$

Para un sistema degenerado, Q tendrá la forma:

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

"Aquí"

El gran ensemble canónico

- Cada sistema está encerrado en un contenedor de cuyos paredes cambian el calor y son permeables al paso de moléculas.
- El número de moléculas en un sistema puede variar sobre todos los valores de calor en temperatura T y grande receptores de moléculas.
- Alcanzando el equilibrio el sistema es aislado de sus alrededores.
- Cada sistema es especificado por V, T y μ (potencial químico).
 Especificamos un sistema no sólo por el estado cuántico, también por el número de moléculas en el sistema. Para cada valor de N existe un conjunto de estados de energía $\{E_{Nj}(V)\}$.
- Así mismo de sistemas en el ensemble que contiene N moléculas y están en el estado " j ".
- Cada valor de N tiene un conjunto de niveles asociados a éste, primero N_j después j .
- El conjunto de números ocupacionales $\{N_{Nj}\}$ es una distribución.
- Por el principio de igual probabilidad, asumimos que todos los estados asociados con todos las posibles distribuciones son iguales en peso.

de igual probabilidad de sucesión en el ensamble.
 Cada posible distribución debe satisfacer las tres condiciones:

$$\sum_n \sum_j a_{nj} = A \quad (1) \text{ (número de sistemas en el ensamble)}$$

$$\sum_n \sum_j a_{nj} E_{nj} = E \quad (2) \text{ (Energía total del ensamble)}$$

$$\sum_n \sum_j a_{nj} N = \mathcal{N} \quad (3) \text{ (número total de moléculas en el ensamble)}$$

Para una posible distribución, el número de estados es dado por

$$W(\{a_{nj}\}) = \frac{A!}{\prod_n \prod_j a_{nj}!} \quad (4)$$

$v_{1,T,M}$	$v_{2,T,M}$	$v_{3,T,M}$
$v_{1,T,M}$	$v_{2,T,M}$	$v_{3,T,M}$
$v_{1,T,M}$	$v_{2,T,M}$	$N_{T,M}$

Como en el ensamble canónico, la distribución que maximiza W sujeto a las ligaduras

Maximizamos la cc. (4) con las ligaduras (1) a (3). El gran ensamble canónico

y se obtiene,

$$a_{nj} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta E_{nj}(V)} e^{-\gamma N}}{e} \rightarrow (5)$$

es fácil de determinar sobre las otras parámetros.

Sumamos ambas partes de la cc. (5) sobre N y j y usamos la cc. (1),

$$P_{nj}(V, \beta, \gamma) = \frac{a_{nj}}{A} = \frac{e^{-\beta E_{nj}(V)} e^{-\gamma N}}{\sum_n \sum_j e^{-\beta E_{nj}(V)} e^{-\gamma N}} \rightarrow (6)$$

$P_{nj}(V, \beta, \gamma)$ es la probabilidad de que un sistema elegido aleatoriamente contenga N moléculas y estar en el j -ésimo estado de energía $E_{nj}(V)$.

El promedio de las propiedades mecánicas E, P y N son

$$\bar{E}(V, \beta, \gamma) = \frac{1}{\Xi} \sum_V \sum_i E_{ij}(V) e^{-\beta E_{ij}(V)} e^{-\gamma N} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \gamma} \rightarrow (1)$$

$$\bar{P}(V, \beta, \gamma) = \frac{1}{\Xi} \sum_V \sum_i \left(- \frac{\partial E_{ij}}{\partial V} \right) e^{-\beta E_{ij}(V)} e^{-\gamma N} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\beta, \gamma} \rightarrow (2)$$

$$\bar{N}(V, \beta, \gamma) = \frac{1}{\Xi} \sum_V \sum_i N e^{-\beta E_{ij}(V)} e^{-\gamma N} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma} \right)_{V, \beta} \rightarrow (3)$$

donde $\Xi(V, \beta, \gamma) = \sum_V \sum_i e^{-\beta E_{ij}(V)} e^{-\gamma N} \rightarrow (10)$

Determinaremos los valores de β y γ .

β es determinado como el ensemble canónico con V, N y T fijos

$$\beta = 1/KT.$$

Encontrando γ , $f(\beta, \gamma, \{E_{ij}(V)\}) = \ln \Xi = \ln \sum_V \sum_i e^{-\beta E_{ij}(V)} e^{-\gamma N}$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{\gamma, E_{ij}(V)} d\beta + \left(\frac{\partial f}{\partial \gamma} \right)_{\beta, E_{ij}(V)} d\gamma + \sum_V \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial E_{ij}} \right)_{\beta, \gamma, E_{ij}'s} dE_{ij}$$

Usando con (6) a la (10), tenemos

$$df = -\bar{E} d\beta - \bar{N} d\gamma - \beta \sum_V \sum_i P_{ij} dE_{ij}$$

- El último término es el promedio del ensemble del trabajo reversible realizado por los sistemas.

Assumiendo solo trabajo p-V,

$$dS = -\bar{E} d\beta - \bar{N} d\gamma + \beta p dV \quad \text{sumamos ambos lados } d(\beta \bar{E}) + d(\gamma \bar{N})$$

$$d(\beta \bar{E} + \gamma \bar{N}) = \beta p dV + \gamma d\bar{N} + \beta d\bar{E}$$

Comparando a la puramente ecuación termodinámica,

$$T dS = dE + p dV - \mu dN \quad \text{y sabemos que } \beta = \frac{1}{kT}$$

entonces obtenemos

$$\gamma = -\frac{\mu}{kT} \rightarrow (11)$$

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\bar{N}\mu}{T} + k \ln \Xi \rightarrow (12)$$

(constante de integración es 1)
(en acuerdo con la 1^{ra} ley term.)

La ec. (12) a lo largo de las ecs. (3-6) y ecs. (3-9) nos permite expresar alguna función termodinámica de interés en un gran ensemble canónico en términos de $\Xi(N, T, \mu)$. Esta función es llamada "la gran función de partición (ensemble canónico)":

$$\Xi(N, T, \mu) = \sum_N \sum_j e^{-E_j(N)/kT} e^{-\mu N/kT} \rightarrow (13)$$

Sumando sobre j y fijando N en ec. (13), podemos escribir,

$$\Xi(N, T, \mu) = \sum_N Q(N, V, T) e^{-\mu N/kT} \rightarrow (14)$$

El término $e^{-\frac{M}{KT}}$ es denotado por λ .
 $\lambda = e^{-\frac{M}{KT}}$ y $\frac{M}{KT} = \ln \lambda$, entre los estados $\Delta M = KT \ln(a_2/a_1)$
 donde a_1, a_2 son actividades.

La suma en la ec. (14) tomada de 0 a ∞ es:

$$\bar{E}(V, T, M) = \sum_{N=0}^{\infty} Q(N, V, T) \lambda^N \rightarrow (15)$$

Comparando la ec. (12) con la ecuación termodinámica,

$$G = MN = \bar{E} + PV - TS$$

Así tenemos que,

$$PV = KT \ln \bar{E}(V, T, M) \rightarrow (16)$$

Otros ensambles

Construimos un ensamble de sistemas en los cuales las paredes de cada sistema son conductores de calor y flexibles, cada sistema del ensamble es descrito por N, T y P . Los ligeros están en la energía total y el volumen total del sistema. La función de partición será,

$$\Delta(N, T, P) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-E/KT} e^{-PV/KT} \rightarrow (17)$$

de cuya función termodinámica es la energía libre de Gibbs,

$$G = -KT \ln \Delta(N, T, p) \rightarrow (18)$$

La ecuación (17) es llamada la función de partición isotérmica - isobárica.

La entropía del ensemble entero S_e , considerada como un sistema aislado es AS , donde S es la entropía de cada uno de los abiertos sistemas isotérmicos. La entropía está dada por la ec. (12),

$$S = K(\beta \bar{E} + \gamma \bar{N} + \ln \bar{E}) \rightarrow (19)$$

con $\beta = 1/KT$ y $\gamma = -\mu/KT$.

Usamos las ecs (7) y (9) para \bar{E} y \bar{N} :

$$S = K \ln \bar{E} + K \left(\frac{\sum_{N_{ij}} \beta E_{ij} \frac{e^{-\beta E_{ij}} e^{-\gamma N}}{\bar{E}}}{\bar{E}} + \frac{\sum_{N_{ij}} \gamma N \frac{e^{-\beta E_{ij}} e^{-\gamma N}}{\bar{E}}}{\bar{E}} \right)$$

$$= K \ln \bar{E} + K \sum_{N_{ij}} (\beta E_{ij} + \gamma N) \frac{e^{-\beta E_{ij}} e^{-\gamma N}}{\bar{E}}$$

$$= K \ln \bar{E} - K \sum_{N_{ij}} (\ln a_{ij}^* + \ln \bar{E} - \ln A) \frac{a_{ij}^*}{A} \rightarrow (20)$$

Los dos últimos términos de la suma en la ec. (20) se pueden escribir,

$$S = K \ln \bar{E} - \frac{K}{A} \sum_{N_{ij}} a_{ij}^* \ln a_{ij}^* - K \ln \bar{E} + K \ln A$$

$$S_e = AS = KA \ln A - K \sum_{N_{ij}} a_{ij}^* \ln a_{ij}^* \rightarrow (21)$$

$$= K \ln W(\{a_{ij}^*\})$$

Para un sistema aislado, la entropía es proporcional al logaritmo del número de estados discretos (disponibles) en el sistema.

$$S = k \ln \Omega(N, V, E) \rightarrow (22)$$

Fluctuaciones

Otro importante momento es el segundo momento central o la varianza, $\overline{(x - \bar{x})^2}$, el cual es una medida del desparpamiento de una función de probabilidad alrededor del valor medio. Calcularemos las varianzas de varias variables mecánicas y las compararemos a sus valores medios.

Una desviación de una variable mecánica de su valor medio es llamada una "fluctuación", y la investigación de la probabilidad de tal desviación es llamada "teoría de fluctuación".

Consideremos fluctuaciones en un ensamble canónico; sean N, V y T fijos, investigaremos fluctuaciones en la energía, presión y propiedades relativas desde que estas son las que varían de un sistema a otro. Considerando fluctuaciones en la energía, usando la ecuación,

$$P_j = \frac{a_j^*}{A} = \frac{e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_i e^{-\beta E_i(N, V)}}$$

para la distribución de probabilidad de la energía y escribiendo la varianza,

$$\begin{aligned} \sigma_E^2 &= \overline{(E - \bar{E})^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 \\ &= \sum_j E_j^2 P_j - \bar{E}^2 \end{aligned} \rightarrow (38)$$

donde $P_i = \frac{\bar{E}^{PE}}{Q(N, V, P)} \rightarrow (39)$

La ec. (38) se puede escribir,

$$\begin{aligned} \sum E_i^2 P_i &= \frac{1}{Q} \sum E_i^2 \bar{E}^{PE} = -\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum E_i \bar{E}^{PE} \\ &= -\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} (\bar{E} Q) = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} - \bar{E} \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \\ &= KT^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} + \bar{E}^2 \rightarrow (40) \end{aligned}$$

La ec. (39) se hace

$$\sigma_E^2 = KT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_{N, V} \rightarrow (41)$$

Asociando \bar{E} con la energía termodinámica, tenemos

$$\sigma_E^2 = KT^2 C_V \rightarrow (42)$$

donde C_V es la capacidad de calor molar. Expresando la magnitud relativa de este despareamiento,

$$\frac{\sigma_E}{\bar{E}} = \frac{(KT^2 C_V)^{1/2}}{\bar{E}} \rightarrow (43)$$

Para tener una estimación del orden de magnitud de este cociente, usamos los valores de \bar{E} y C_V para un gas ideal, nómbrado, $O(NKT)$ y $O(NK)$.

Entonces, $\sigma_E/E \sim O(N^{-1/2})$.

Derivando una distribución Gaussiana aproximada a $P(E)$, la probabilidad de observar un valor particular de E en un ensamble canónico.

$P(E) = C \Omega(E) e^{-E/KT}$ donde C constante de normalización $e^{E/KT}$ decrece al aumentar E y $\Omega(E)$ crece al aumentar E .

- $\Omega(E)$ es una función incremental de E y $e^{-E/KT}$ decrece al aumentar E .
- $P(E)$ da un pico en un valor de E , decir E^* .
- E^* y \bar{E} son el mismo punto.
- La anchura de $P(E)$ es $O(N^{-1/2})$ y E^*, \bar{E} difieren por $O(N^{-1/2})$.

Expandiendo $P(E)$ en una serie de Taylor alrededor de E^* o \bar{E} . Usaremos $\ln P(E)$ y $E^* (= \bar{E})$ como el valor de E en el máximo de $P(E)$.

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial E} \right)_{E=E^*=\bar{E}} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{E=E^*=\bar{E}} - \beta = 0 \quad \rightarrow (44)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln P}{\partial E^2} \right)_{E=E^*=\bar{E}} = \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right)_{E=E^*=\bar{E}}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}} = \frac{\partial^2 \ln \Omega(\bar{E})}{\partial \bar{E}^2} = \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \left(\frac{\partial \ln \Omega(\bar{E})}{\partial \bar{E}} \right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{E=\bar{E}} = \frac{\partial \beta}{\partial \bar{E}}$$

el último término viene de la ec. (44),

$$\left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}=\bar{E}} = \frac{\partial \beta}{\partial E} = -\frac{1}{KT^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{KT^2 C_V} \rightarrow (45)$$

La expansión de $\ln \Omega(E)$ hasta términos cuadráticos es,

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\bar{E}) - \frac{(E-\bar{E})^2}{2KT^2 C_V} + \dots \rightarrow (46)$$

$$\Omega(E) = \Omega(\bar{E}) \exp \left\{ -\frac{(E-\bar{E})^2}{2KT^2 C_V} \right\} \rightarrow (47)$$

Calcularemos las fluctuaciones en un gran ensemble canónico en donde V, T y μ son fijos; la energía y el número de partículas pueden variar.

$$\sigma_N^2 = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = \sum_{N_j} N_j^2 P_{N_j} - \bar{N}^2 \rightarrow (48)$$

donde $P_{N_j} = \frac{e^{-\beta E_{N_j}} e^{-\gamma N}}{\Xi(V, \beta, \gamma)}$

Hacemos para \bar{N}^2 lo mismo como en la ec. (40),

$$\sum_{N_j} N_j^2 P_{N_j} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N_j} N_j^2 e^{-\beta E_{N_j}} e^{-\gamma N} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sum_{N_j} N_j e^{-\beta E_{N_j}} e^{-\gamma N}$$

$$= -\frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \gamma} (\bar{N} \Xi) = -\frac{\partial \bar{N}}{\partial \gamma} - \bar{N} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \gamma}$$

$$= KT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{V, T} + \bar{N}^2 \rightarrow (49)$$

La ec. (48) se hace

$$\sigma_N^2 = KT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{N,T} \rightarrow (50)$$

Podemos escribir el lado derecho de la ec. (50) como,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{N,T} = - \frac{V^2}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} \quad \text{entonces} \quad \sigma_N^2 = \frac{N^2 KT \mathcal{R}}{V} \rightarrow (51)$$

donde \mathcal{R} es la compresibilidad isotérmica,

$$\mathcal{R} \equiv - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} \rightarrow (52)$$

El valor de σ_N relativo a \bar{N} es,

$$\frac{\sigma_N}{\bar{N}} = \left(\frac{KT \mathcal{R}}{V} \right)^{1/2} \rightarrow (53)$$

Para un gas ideal $\mathcal{R} = 1/P$ y $\sigma_N/\bar{N} = N^{-1/2}$. El resultado de $O(N^{-1/2})$ es típico en termodinámica estadística.

Derivando una aproximación Gaussiana para $P(N)$. Sea $N^* (= \bar{N})$ el valor de N en un pico de $P(N)$. Tenemos

$$P(N) = C Q(N, V, T) e^{P(N)N}, \quad C \text{ constante de normalización}$$

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial N}\right)_{N=N^*} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{N=\bar{N}} + \beta \mu = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln P}{\partial N^2}\right)_{N=\bar{N}} = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial N^2}\right)_{N=\bar{N}} = \frac{\partial}{\partial \bar{N}} \frac{\partial \ln Q(\bar{N}, V, T)}{\partial \bar{N}} = -\frac{\partial \beta \mu}{\partial \bar{N}}$$

$$= -\frac{1}{kT \left(\frac{\partial^2 \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V, T}}$$

Therefore,

$$P(N) = P(\bar{N}) \exp\left[-\frac{(N-\bar{N})^2}{2kT \left(\frac{\partial^2 \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V, T}}\right] \rightarrow (SS)$$