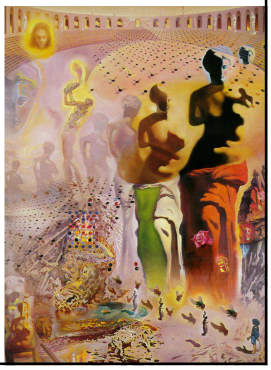
Gran Canonico



Hemos visto

Microcanonico (ENV)

Canonico (TNV)

canonico

Microcanonico $\Rightarrow (N, V, E)$

$$S = k \log \Gamma(E)$$

Supongamos que lo "separamos pero en contacto" en dos subsistemas caracterizados por

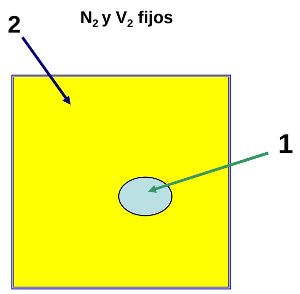
$\longrightarrow \quad H_1(p_1, q_1), H_2(p_2, q_2)$

$\longrightarrow \quad N_1, N2$

$\longrightarrow \quad V_1, V_2$

con

$$\boxed{N_1 << N_2}$$



$E \leq (E_1+E_2) \leq E+2\Delta$
$N_1+N_2 = N$
$V_1+V_2 = V$

Pero, que es esto?

Esto es el caso que estudiamos al analizar $S \Rightarrow \exists\ \overline{E_1}, \overline{E_2}$ que cuyos volumenes asociados en Γ "dominan"

Sea $\overline{E_1} \gg \overline{E_2}$

Lo que nos interesa es un dado estado de 1 (o sea en $dp_1\ dq_1$ alrededor de $p_1\ q_1$), y por lo tanto ***no nos interesa el estado de*** 2 *

la probabilidad de dicho estado es $\propto dp_1\ dq_1\ \Gamma_2(E-E_1) \Rightarrow$

$$\boxed{\rho(p_1, q_1) \propto \Gamma_2(E-E_1)}$$

pero el E_1 relevante es $\overline{E_1}$ y los otros posibles valores son irrelevantes

•Es decir el estado exacto de 2 sino todos lo compatibles con la condicion

•macroscopica

$E_1 << E_2$

$$k \log \Gamma_2(E-E_1) = S_2(E-E_1) \simeq S_2(E) - E_1 \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2}\right]_{E_2=E} + \ldots$$

$$= S_2(E) - E_1/T$$

Donde T es la temperatura del sistema 2 (el grande)

Entonces es inmediato que

$$\boxed{\Gamma_2(E-E_1) \simeq \exp\left[\frac{S_2(E)}{k}\right] \exp\left[-\frac{E_1}{kT}\right]}$$

Solo de E!

por lo tanto

$$\boxed{\rho(p,q) = e^{-\beta H(p,q)}}$$

con $\beta = \frac{1}{kT}$

El volumen ocupado es

$$\boxed{Q_N(V,T) = \int \frac{d^{3N}p\, d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)}}$$

donde se integra?

Tomemos en cuenta que: $$U = \frac{\int dpdqH \exp(-\beta H(p,q))}{\int dpdq \exp(-\beta H(p,q))}$$

Entonces: $$\boxed{U = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left[\int dpdq e^{-\beta H}\right]}$$

Por otro lado:

$dA = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV$

$S = -\left[\frac{\partial A}{\partial T}\right]_{N,V}$; $P = -\left[\frac{\partial A}{\partial V}\right]_{N,T}$

entonces

$U = A + TS = A - T\left[\frac{\partial A}{\partial T}\right]_{N,V} = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)\right]_{N,V}$

$= \left[\frac{\partial (A/T)}{\partial (1/T)}\right]_{N,V}$

Sugiriendo:

$\beta = 1/kT$

$\ln\left[\int dpdq e^{-\beta H}\right] = -A/kT$

De lo anterior ....
$$\begin{cases} \beta = 1/kT \\ \ln\left[\int dpdqe^{-\beta H}\right] = -A/kT \end{cases}$$

Termodinamica

$$Q_N(V,T) = e^{-\beta A}$$

o sea $A = -kT\log Q_N(V,T)$

A es la energia libre de Helmholtz **Que debe cumplir:**

i) es extensiva

ii) $A = U - TS \Rightarrow dA = TdS - PdV - TdS - SdT$

Fluctuaciones de la Energia

$$\int \frac{d^{3N}pd^{3N}q}{N!h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)} = \int_0^\infty dE\omega(E)e^{-\beta E} = \int_0^\infty dEe^{-\beta E+\log\omega(E)}$$
$$= \int_0^\infty dEe^{-\beta E+\beta TS(E)} = \boxed{\int_0^\infty dEe^{\beta(TS(E)-E)}}$$

donde S es la entropia microcanonica, transformada de Laplace. Suponemos que es picada en el maximo $E = \overline{E}$

por un lado

$\frac{\partial}{\partial E}(TS - E) = 0 \Rightarrow T\frac{\partial}{\partial E}S]_{E=\overline{E}} = 1$ y $\frac{\partial^2}{\partial E^2}S < 0$

Entonces bajo la hipotesis $U = \overline{E}$, por otro lado

$\frac{\partial^2}{\partial E^2}S = -\frac{1}{T^2 C_V}$

de donde $\boxed{C_V > 0}$

Ademas :

$$T\left[\frac{\partial S}{\partial E}\right]_{E=\overline{E}} = 1 \Rightarrow \overline{E} = U$$

El exponente

$$TS(E) - E \simeq [TS(\overline{E}) - \overline{E}] + \tfrac{1}{2}[E - \overline{E}]^2 T\left[\tfrac{\partial^2}{\partial E^2}S\right]_{E=\overline{E}} + \ldots =$$
$$= [TS(U) - U] - \tfrac{1}{2}[E - U]^2 T\frac{1}{T^2 C_V}$$

Temperaturas

Sea un sistema con dipolos mag. con:

momento magnetico μ , en un campo H.

Son particulas localizadas(distinguibles), identicas, no interactivas y de orientacion libre en ausencia de campos.

$$E = \sum E_i$$

Tienen dos orientaciones posibles $\uparrow$ $\downarrow$

Las energias posibles son $-\mu_B H$ y $\mu_B H$ o sea $-\epsilon$ y ϵ

Entonces

$$Q_N = (e^{\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon})^N = [2\cosh(\beta\epsilon)]^N$$

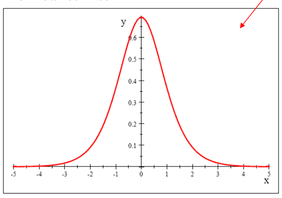
la energia libre es

$$\boxed{A = -NkT\ln(2\cosh(\beta\epsilon))}$$

de donde podemos calcular

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) = Nk\left\{[\ln(2\cosh(\beta\epsilon))] - \frac{\epsilon}{kT}\tanh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)\right\}}$$

$\ln(2\cosh(x)) - (x)\tanh(x)$



Con x=εβ

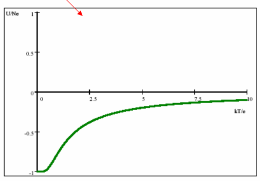
Por otro lado la energia es

$$U = A + TS$$

que por lo anterior es

$$\boxed{U = -N\epsilon\tanh\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)}$$

$-\tanh(1/x)$



Ahora bien

Podemos calcular la temperatura como

arctanh( )

$$\boxed{\frac{1}{T} = -\frac{k}{\epsilon}\tanh^{-1}\left(\frac{U}{N\epsilon}\right)}$$

Recordando :

$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \qquad \operatorname{csch} x = \frac{1}{\sinh x} = \frac{2}{e^x - e^{-x}}$$

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \qquad \operatorname{sech} x = \frac{1}{\cosh x} = \frac{2}{e^x + e^{-x}}$$

$$\tanh x = \frac{\sinh x}{\cosh x} = \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1} \qquad \coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x} = \frac{e^{2x} + 1}{e^{2x} - 1}$$

$$\boxed{\frac{1}{T} = -\frac{k}{2\epsilon}\ln\left(\frac{N\epsilon - U}{N\epsilon + U}\right)}$$

Del mismo modo

$$\operatorname{arcsinh} x = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1}),$$

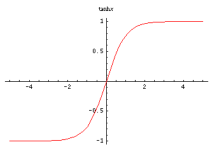
$$\operatorname{arccosh} x = \ln(x + \sqrt{x - 1}\sqrt{x + 1}),$$

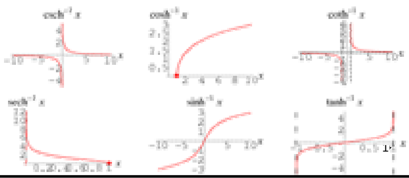
$$\boxed{\operatorname{arctanh} x = \ln\left(\frac{\sqrt{1 - x^2}}{1 - x}\right) = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1 + x}{1 - x}\right),}$$

$$\operatorname{arccsch} x = \ln\left(\sqrt{1 + \frac{1}{x^2}} + \frac{1}{x}\right),$$

$$\operatorname{arcsech} x = \ln\left(\sqrt{\frac{1}{x} - 1}\sqrt{\frac{1}{x} + 1} + \frac{1}{x}\right),$$

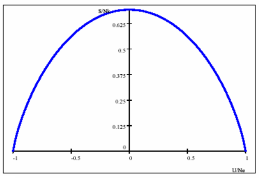
$$\operatorname{arccoth} x = \frac{1}{2}\ln\frac{x + 1}{x - 1}.$$



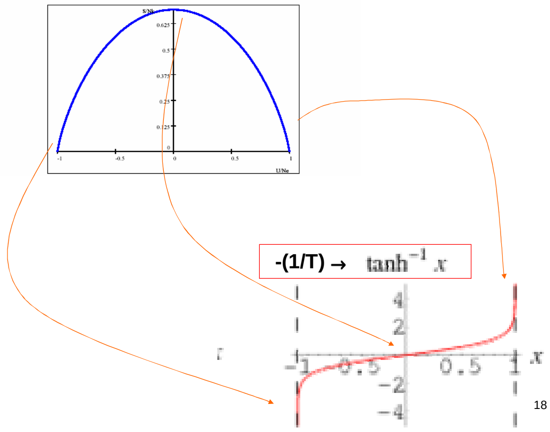


$$\boxed{\frac{S}{Nk} = -\frac{N\epsilon + U}{2N\epsilon}\ln\left(\frac{N\epsilon + U}{2N\epsilon}\right) - \frac{N\epsilon - U}{2N\epsilon}\ln\left(\frac{N\epsilon - U}{2N\epsilon}\right)}$$

$$\frac{S}{Nk} = -(\tfrac{1}{2} + \tfrac{x}{2})\ln(\tfrac{1}{2} + \tfrac{x}{2}) - (\tfrac{1}{2} - \tfrac{x}{2})\ln((\tfrac{1}{2} - \tfrac{x}{2}))$$



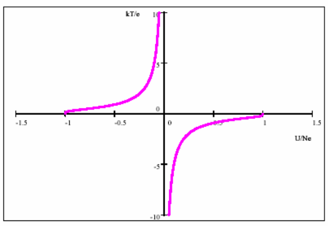
17



18

$$\boxed{\frac{1}{\ln\left(\frac{N\epsilon-U}{N\epsilon+U}\right)} = \frac{kT}{2\epsilon}}$$

$$\frac{1}{\ln(\frac{1-x}{1+x})}$$



19

Como es el estdo del sistema en U=1 y U=-1

1 Unico estado!

20

Que pasa si

Distinguibles

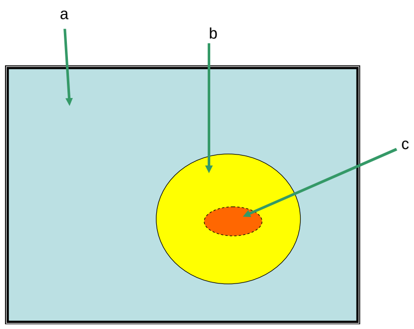
No Distinguibles

21

Sea ahora….

22

GC



23

Gran Canonico

Sistema :

i)Sea un microcanonico

ii) delimitamos una porcion del mismo de volumen V

delimitado por paredes "conductoras"

iii) luego separamos al Volumen V en dos partes mediante una pared conductora y permeable (recordar…)

$T = T_1 = T_2$

$V = V_1 + V_2$, cte. con V_i fijo

$N = N_1 + N_2$, cte. con N_i variable

24

pensamos en un canonico que separamos en dos

$$Q_N(V,T) = \int \frac{dqdp}{h^{3N}N!} \exp(-\beta H(p,q,N))$$

$$Q_N(V,T) = \int \frac{dp_1 dp_2}{h^{3N}\cancel{N!}} \sum_{N_1=0}^{N} \frac{\cancel{N!}}{N_1! N_2!} \times \int_{v_1} dq_1 \int_{v_2} dq_2 e^{-\beta H(p_1,q_1,N_1)+H(\dots)}$$

Formas de elegir

factor de buen conteo

$$Q_N(V,T) = \sum_{N_1=0}^{N} \frac{1}{h^{3N_1}N_1!} \int dp_1 \int_{v_1} dq_1 e^{-\beta H(p_1,q_1,N_1)} \times \frac{1}{h^{3N_2}N_2!} \int dp_2 \int_{v_2} dq_2 e^{-\beta H(p_2,q_2,N_2)}$$

Si fijamos nuestra atencion en el sistema 1 entonces construimos $\rho(p_1,q_1,N_1)$, de todos los terminos que aparecen en Q_N fijando $p_1,q_1,N_1 \Rightarrow$

$$\rho(p_1,q_1,N_1) = \frac{1}{Q_N(V,T)} \left[\frac{\exp(-\beta H(p_1,q_1,N_1))}{h^{3N_1}N_1!} \right] \times \left[\int dp_2 \int_{V_2} dq_2 \frac{\exp(-\beta H(p_2,q_2,N_2))}{h^{3N_2}N_2!} \right]$$

donde reconocemos $Q_{N_2}(V,T)$, entonces

$Q_{N2}(V,T)$

$$\rho(p_1,q_1,N_1) = \frac{Q_{N_2}(V_2,T)}{Q_N(V,T)} \left[\frac{e^{-\beta H(p_1,q_1,N_1)}}{h^{3N_1}N_1!} \right]$$

Entonces

$$\sum_{N_1=0}^{N} \int\int dq_1 dp_1 \rho_1 = 1$$

Sabemos que $Q_N(V,T) = e^{-\beta A} \Rightarrow \frac{Q_{N_2}(V_2,T)}{Q_N(V,T)} = \exp[-\beta(A_2 - A)]$

donde $(A_2 - A) = A(N_2,V_2,T) - A(N,V,T) =$

$$= A(N-N_1, V-V_1, T) - A(N,V,T) \approx -N_1 \left[\frac{\partial A_2}{\partial N_2} \right]_{N=N_2} - V_1 \left[\frac{\partial A_2}{\partial N_2} \right]_{V=V_2}$$ V

dado que

$A = U - TS$, $dA = -SdT - PdV + \mu dN$

$$= A(N-N_1, V-V_1, T) - A(N,V,T) \approx -N_1 \left[\frac{\partial A_2}{\partial N_2} \right]_{N=N_2} - V_1 \left[\frac{\partial A_2}{\partial N_2} \right]_{V=V_2}$$

obtenemos

$$\left[\frac{\partial A_2}{\partial N_2} \right]_{N=N_2} = \left[\frac{\partial A(N_2,V,T)}{\partial N_2} \right]_{N=N_2} = \mu ,$$

$$\left[\frac{\partial A_2}{\partial V_2} \right]_{V=V_2} = \left[\frac{\partial A(N,V_2,T)}{\partial V_2} \right]_{V=V_2} = -P$$, entonces

$$A(N-N_1, V-V_1, T) - A(N,V,T) = -N_1\mu + V_1 P \quad (*)$$

donde μ y P son los del sistema dominante (ademas esta β)

Si definimos $z = e^{\beta\mu}$ obtenemos (borramos subindices)

$$\rho(p,q,N) = \frac{z^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta PV - \beta H(p,q)}$$

donde N satisface $0 \leq N \leq \infty$

de donde ...

(*) Resulta entonces $\exp(-\beta(A_2 - A)) = \exp(\beta N\mu)\exp(-\beta PV)$

Sumando e integrando

$$\boxed{e^{\beta PV}\rho(p,q,N) = z^N \frac{e^{-\beta H(p,q)}}{N!h^{3N}}}$$

$$e^{\beta PV}\sum_N \int\int dpdq\rho(p,q,N) = e^{\beta PV} = \sum_N z^N \int\int dpdq\frac{e^{-\beta H(p,q)}}{N!h^{3N}}$$

$$\boxed{e^{\beta PV} = \sum_N z^N Q_N}$$

llamando $\sum_N z^N Q_N = \Xi(z,V,T) \Rightarrow \boxed{\frac{PV}{kT} = \log\Xi(z,V,T)}$

donde tenemos la EOS

Ademas

$$\langle N\rangle = \sum_N \int\int dpdqN\rho(p,q,N) = \frac{1}{e^{\beta PV}}\sum_N z^N NQ_N = \frac{\sum_N z^N NQ_N}{\sum_N z^N Q_N} =$$

$$\boxed{\langle N\rangle = z\frac{\partial}{\partial z}\log\Xi(z,V,T)}$$

del mismo modo

$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi(z,V,T) = U$

de donde obtenemos la Termodinamica

$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$; $S = \int_0^T dT\frac{C_V}{T}$; $A = U - TS$

Tenemos entonces este conjunto de ecuaciones

$$\frac{PV}{kT} = \log\Xi(z,V,T)$$

$$\langle N\rangle = z\frac{\partial}{\partial z}\log\Xi(z,V,T)$$

$$z = \exp(\beta\mu)$$

Fluctuaciones de densidad en el GC

Calculamos la fluctuacion en el numero de particulas

Sea

$$z\frac{\partial}{\partial z}z\frac{\partial}{\partial z}\log\Xi(z,V,T) = z\frac{\partial}{\partial z}\frac{\sum_N z^N NQ_N}{\sum_N z^N Q_N}$$

$$= \frac{\sum_N z^N N^2 Q_N}{\sum_N z^N Q_N} - \left[\frac{\sum_N z^N NQ_N}{\sum_N z^N Q_N}\right]^2 = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2$$

$$\Xi = \sum z^N Q_N$$

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

Ademas

$$z\frac{\partial}{\partial z} = z\frac{\partial}{\partial\mu}\frac{\partial\mu}{\partial z} = z\frac{\partial}{\partial\mu}\frac{\partial\log z}{\partial z}\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu} \Rightarrow \boxed{z\frac{\partial}{\partial z}z\frac{\partial}{\partial z}\log(\Xi) = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\log(\Xi)}$$

Reescribiendo la primer ecuacion y recordando la relacion entre Ξ y la EOS

$$z\frac{\partial}{\partial z}z\frac{\partial}{\partial z}\log(\Xi) = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\log(\Xi) = \langle N^2\rangle - \langle N^2\rangle$$

$$\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\beta PV = \frac{1}{\beta}V\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}P = kTV\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}P$$

para calcular esta derivada hacemos:

que es μ en terminos de a?

$$a = A(N,...) - A(N-1,....) \quad \left\{\begin{array}{l} A(N-1) - A(N) = -\mu + PV \\ a = \mu - Pv = \\ a(v) = \mu + v\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right) \end{array}\right.$$

a es por partícula !

$\mu = a(v) - v\frac{\partial a(v)}{\partial v}$; $(a(v) = \mu - Pv)$

$P = -\frac{\partial}{\partial V}A = -\frac{\partial}{\partial v}a$; con $A(N,V,T) = Na$

$$\mu = a(v) - v\frac{\partial a(v)}{\partial v}$$

$P = -\frac{\partial}{\partial V}A = -\frac{\partial}{\partial v}a$; con $A(N,V,T) = Na$

Queremos calcular $\frac{\partial^2}{\partial \mu^2}P = \frac{1}{kTV}\left[\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2\right]$

Con $\boxed{\frac{\partial \mu}{\partial v} = -v\frac{\partial^2 a(v)}{\partial v^2}}$; $\boxed{\frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial P/\partial v}{\partial \mu/\partial v} = \frac{-\frac{\partial^2}{\partial v^2}a}{-v\frac{\partial^2 a(v)}{\partial v^2}} = \frac{1}{v}} \Longrightarrow$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{v^2}\frac{\partial v}{\partial \mu} = -\frac{1}{v^2}(1/\frac{\partial \mu}{\partial v}) = -\frac{1}{v^2}\frac{1}{-v\frac{\partial^2 a(v)}{\partial v^2}} = -\frac{1}{v^3}\frac{1}{\partial P/\partial v}$$

como $-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial P})_T = \kappa_T$; *positivo y supondremos finito* (recodemos que , por ejemplo, $\frac{\partial P}{\partial v} = 0$ en el punto critico,[donde mas ?] luego $\kappa_T \to \infty$) $\Rightarrow$

33

Finalmente

$$\boxed{\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = NkT\kappa_T/v = \frac{kT}{V}\kappa_T}$$

$(\sigma_N \propto \frac{1}{\sqrt{N}})$

con $N \to \infty$; ($v = cte.$) las fluctuaciones se van a 0

La probabilidad de tener N particulas en el GC es proporcional a:

$$\boxed{z^N Q_N(V,T) = \exp\beta[\mu N - A(N,V,T)] = W(N)}$$

$$\kappa_T = \frac{1}{v\left(-\frac{\partial P}{\partial v}\right)}$$

Que pasa en coexistencia?

34

Fluctuaciones de energia

Con $U = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\log\Xi$

Ademas $\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = kT^2\left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_{z,V}$

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

35

$$kT^2\left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_{z,V} = kT^2\left[\frac{\partial U}{\partial T}\right]_{N,V} + kT^2\left[\frac{\partial U}{\partial N}\right]_{T,V}\left[\frac{\partial N}{\partial T}\right]_{z,V}$$

$$kT^2\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{\partial}{\partial \beta}$$

$$N = z\frac{\partial}{\partial z}\ln\Xi = \frac{\partial}{\partial \mu'}\ln\Xi$$

$$U = -\left(\frac{\partial \ln\Xi}{\partial \beta}\right)$$

con

$\mu' = \beta\mu$

Entonces:

$$z\frac{\partial}{\partial z}z\frac{\partial}{\partial z}\log(\Xi) = \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2}{\partial \mu^2}\log(\Xi)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\mu',V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mu'}\right)_{\beta,V}}$$

Ademas

$$\left[\frac{\partial U}{\partial \mu'}\right] = \left[\frac{\partial U}{\partial N}\right]\left[\frac{\partial N}{\partial \mu'}\right] = \left[\frac{\partial U}{\partial N}\right]\left(\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2\right)$$

36

Fluctuaciones de energia

Con $U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \Xi$

Ademas $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 \left[\frac{\partial U}{\partial T} \right]_{z,V}$

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

$$= \left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right]_{can} + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right\}^2 \left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle$$

O sea la parte canonica asociada a T mas la parte asociada a μ

37

El gas ideal en GC

en un gas ideal cada particula esta delocalizada

particulas no localizadas

necesitamos Q_N ; $Q_N = \frac{[Q_1]^N}{N!}$

$Q_1(V,T) = Vf(T)$

Ahora $\Xi(z,V,T) = \sum z^N Q_N = \sum \frac{[zVf(T)]^N}{N!} = \exp(zVf(T)) \Rightarrow$

$\Rightarrow PV = zVkTf(T)$

como

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi = zVf(T)$$

obtenemos

$\boxed{PV = NkT}$

38

Mas sobre equivalencias

La condicion de equivalencia se realizo bajo la restriccion que

$\partial P / \partial v < 0$ [ver 12]

Sin embargo existen condiciones de $\partial P / \partial v = 0$ (coexistencia)

En esta region el sistema es heterogeneo

Recordemos que $\Xi(z,V,T) = \sum_N z^N Q_N(V,T)$, para ciertos valores de z , V , T

39

$\Xi \approx z^N Q_N$

Las preguntas a responder :

a) dado z , Existe N tal que se cumple lo anterior?

b) dado N positivo, Existe z tal que se cumple lo anterior?

Sea un sistema que satisface: (Condiciones sobre la funcion Q_N)

a) potencial de interaccion del tipo carozo duro + rango finito **(dado V existe N maximo, maximo empacamiento)**

b) $A(N,V) = \frac{-1}{\beta} \log Q_N(V) = \frac{-V}{\beta} f(v)$ (escalea con V)

$f(v) = \frac{1}{v} \int_{v_0}^{v} dv' \, \beta P(v')$, con la integral sobre la isoterma

A Temperatura fija.
(a menos de una cte. aditiva)

$A = U - TS$
$dA = dU - SdT - TdS$
$dA = TdS - PdV - SdT - TdS \Rightarrow$
$dA_T = -PdV$

40

c) $f(v)$ Consistente con $\frac{\partial P}{\partial v} \leq 0$, lo cual implica que $\boxed{\frac{\partial^2 f}{\partial(1/v)^2} \leq 0}$

$$\left[\frac{\partial^2 f}{\partial(1/v)^2} = -v^2 \cancel{\frac{\partial}{\partial v}} \int \ldots + v^2 \cancel{\frac{\partial}{\partial v}} \int \ldots + v^3 \beta \frac{\partial P}{\partial v} \right]$$

CON LAS CONDICIONES a) b) y c)

Notemos que $z^N Q_N = z^N e^{-\beta A} = z^N e^{Vf(v)} = z^N e^{Nvf(v)}$

Sea ahora $\phi(v,z) = f(v) + \frac{1}{v}\log z = \frac{1}{v}\log z + \frac{1}{v}\int_{v_0}^{v} dv' \ \beta P(v')$

entonces

$$\exp(V\phi(v,z)) = \exp\left(Vf(v) + \frac{V}{v}\log z \right) = e^{Nvf(v)} e^{N\log z}$$

$$\Xi(z,V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N \to \boxed{\Xi(z,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(V\phi(V/N,z)) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(N \cdot v \cdot \phi(V/N,z))}$$

O sea escribimos Ξ como una Σ de exponenciales!

c) $f(v)$ con $\frac{\partial P}{\partial v} \leq 0$, lo cual implica que $\frac{\partial^2 f}{\partial(1/v)^2} \leq 0$

$$\left[\frac{\partial^2 f}{\partial(1/v)^2} = -v^2 \frac{\partial}{\partial v} \int \ldots + v^2 \frac{\partial}{\partial v} \int \ldots + v^3 \beta \frac{\partial P}{\partial v} \right]$$

CON LAS CONDICIONES a) b) y c)

Notemos que $z^N Q_N = z^N e^{-\beta A} = z^N e^{Vf(v)} = z^N e^{Nvf(v)}$

Sea ahora $\phi(v,z) = f(v) + \frac{1}{v}\log z = \frac{1}{v}\log z + \frac{1}{v}\int_{v_0}^{v} dv' \ \beta P(v')$

$$\phi(v,z) = f(v) + \frac{1}{v}\log z = \frac{1}{v}\log z + \frac{1}{v}\int_{v_0}^{v} dv' \ \beta P(v') \Rightarrow$$

$$\exp(V\phi(v,z)) = \exp\left(Vf(v) + \frac{V}{v}\log z \right) = \underbrace{e^{Nvf(v)} e^{N\log z}}_{z^N Q_N}$$

$$\Xi(z,V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N \to$$

$$\Xi(z,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(V\phi(V/N,z)) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(N \cdot v \cdot \phi(V/N,z))$$

O sea escribimos Ξ como una Σ de exponenciales!

Tengamos en cuenta que

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial(1/v)^2} \leq 0 \text{ o } \frac{\partial^2 \phi}{\partial v^2} + \frac{2}{v}\frac{\partial \phi}{\partial v} \leq 0$$

$$\frac{\partial^2}{\partial(1/v)^2}\phi = \frac{\partial}{\partial 1/v}\frac{\partial \phi}{\partial 1/v} = \frac{\partial}{\partial 1/v}\frac{\partial \phi}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial 1/v}$$

$$v = 1/x$$

$$\frac{\partial v}{\partial 1/v} = -\frac{1}{x^2} = -v^2$$

$$\frac{\partial}{\partial 1/v}\left(-\frac{\partial \phi}{\partial v} v^2 \right) = \left(-v^2 \right)\left(-\frac{\partial^2 \phi}{\partial v^2} v^2 - \frac{\partial \phi}{\partial v} 2v \right) \Rightarrow v^4 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial v^2} + \frac{\partial \phi}{\partial v}\frac{2}{v} \right) \leq 0$$

Con todo esto vemos ahora:

Si se calcula la gran funcion de particion hay que tener en cuenta que existe un numero maximo de particulas que se pueden acomodar en un dado volumen. Luego $Q_N(V)$ se hace 0 cuando se supera el limite. (luego la serie anterior es hasta N_0)

$\Xi(z,V)$ debe ser un polinomio en N de grado $N_0(V) = aV$ para V grande.

Un tal polinomio tendra un termino maximo

Sea ese termino maximo $\exp[V\phi_0]$, entonces

$$\exp[V\phi_0] \le \Xi \le N_0(V)\exp[V\phi_0]$$

$$\exp[V\phi_0] \le \Xi \le aV\exp[V\phi_0]$$

Entonces, aplicando logaritmo

$$\boxed{\phi_0 \le \frac{1}{V}\log\Xi \le \frac{\log aV}{V} + \phi_0}$$

Entonces con $V \to \infty$

$$\boxed{\frac{1}{V}\log\Xi(z,V) = \phi_0(z)} \qquad [*]$$

con lo que demostramos pregunta a)

(un termino del polinomio)

45

b)

Sea ahora $\tilde{v}$ el que corresponde al maximo

Entonces por ser maximo

$$\left[\frac{\partial\phi}{\partial v}\right]_{v=\tilde{v}} = 0 \text{ y } \left[\frac{\partial^2\phi}{\partial v^2}\right]_{v=\tilde{v}} \le 0 \qquad \boxed{\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial v^2} + \frac{2}{v}\frac{\partial\phi}{\partial v} \le 0\right)}$$

Pero por la condicion anterior la primera implica la segunda!

Entonces $\tilde{v}$ esta determinado unicamente por la derivada primera.

Entonces usando $\boxed{\phi(v,z) = f(v) + \frac{1}{v}\log z}$

y $\boxed{f(v) = \frac{1}{v}\int_{v_0}^{v} dv'\,\beta P(v')}$ (sobre la isoterma)

46

se puede escribir $\phi(\tilde{v},z) = \frac{1}{\tilde{v}}\int_{v_0}^{\tilde{v}} dv'\,\beta P(v') + \frac{1}{\tilde{v}}\log z$

Entonces $\int_{v_0}^{\tilde{v}} dv'\,\beta P(v') - \tilde{v}P(\tilde{v}) = -kT\log z$ (Por $\phi_0 = \frac{1}{V}\log\Xi(z,V)$)

o tambien

$$\left[\int_{v_0}^{\tilde{v}} dv'\,\beta P(v') - (\tilde{v} - v_0)P(\tilde{v})\right] - v_0 P(\tilde{v}) = -kT\log z$$

Esto es lo que se muestra en la figura

Luego si $\tilde{v}$ es mayor que el limite de maximo empacamiento, hay solucion

Para $\tilde{v}$ en la region de coexistencia hay un unico valor de z

(las integrales no varían al movernos en el intervalo)

47

Se demostro b)

Con las figuras del Huang

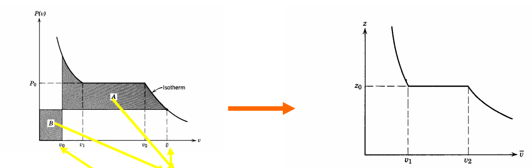


Fig. 7.3 z as a function of $\tilde{v}$.

$$\left[\int_{v_0}^{v} dv'\,P(v') - (\tilde{v} - v_0)P(\tilde{v})\right] - v_0 P(\tilde{v})$$

48

El comportamiento de W(N)

Definición de W(N)(proba no normalizada de tener N particulas)

$$z^N Q_N(V,T) = \exp\beta[\mu N - A(N,V,T)] = W(N)$$

Que puede ser reescrito como

$$\boxed{W(N) = \exp\left[V\phi\left(\frac{V}{N},z\right)\right]}$$

Sea $P(v)$ la forma usual (debajo del punto critico)
Si v esta en la zona de coexistencia P tiene un valor cte P_0

En esta region

49

$\beta P_0 + \left[\int_{v_0}^{v} dv'\beta P(v') - \beta v P_0 + \log z\right]\frac{1}{v} = \phi(v,z)$ pero esto se puede reescribir:

$$\phi(v,z) = \frac{1}{v}\left[\log\left(\frac{z}{z_0}\right)\right] + \beta P_0$$

Con z_0 definido por $v_1 \leq \tilde{v} \leq v_2$

$$\log(z_0) = \beta v_1 P(v_1) - \int_{v_0}^{v_1} dv'\beta P(v')$$

La forma de las curvas de $\phi(v,z)$ se obtiene teniendo en cuenta que

a) $\frac{\partial\phi}{\partial v}$ es continua

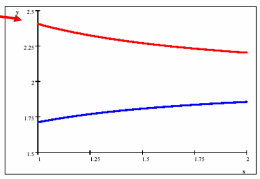
50

b) $\frac{\partial\phi}{\partial v} = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2\phi}{\partial v^2} \leq 0 \Rightarrow$ no tiene minimo

c) para $z \neq z_0$ tiene un unico maximo (por ser solucion)

d) $\frac{1}{v}[\log(\frac{z}{z_0})] + \beta P_0$ es decreciente en $v_1 \leq \tilde{v} \leq v_2$ si $z > z_0$

e) $\frac{1}{v}[\log(\frac{z}{z_0})] + \beta P_0$ es creciente en $v_1 \leq \tilde{v} \leq v_2$ si $z < z_0$

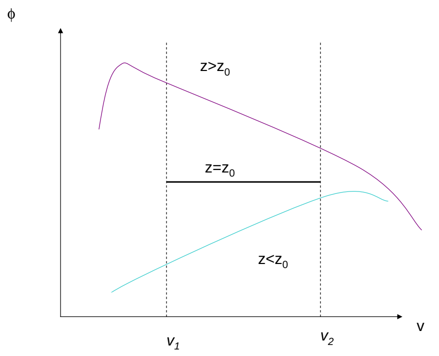


51

Entonces se puede dibujar

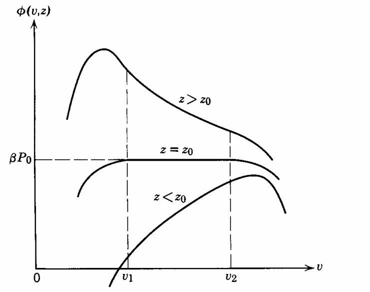
Dado este comportamiento se puede graficar $W(N)$ cualitativamente

52



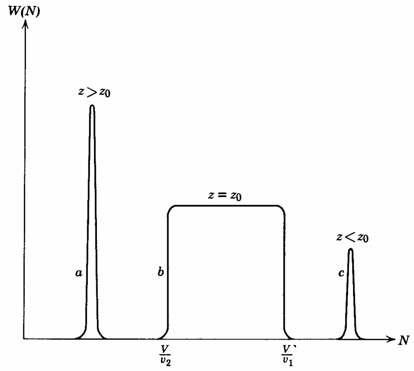
ϕ
z>z0
z=z0
z<z0
v
v1
v2

53



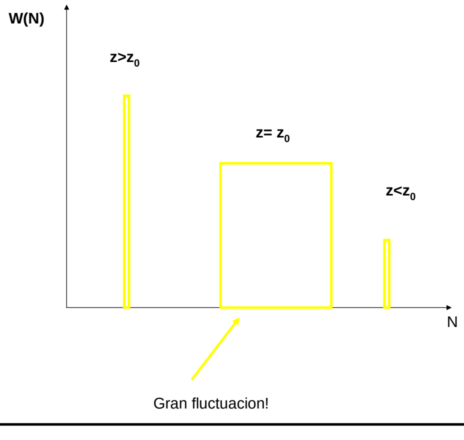
ϕ(v,z)
z > z0
z = z0
βP0
z < z0
0
v1
v2
v

54



W(N)
z > z0
z = z0
z < z0
a
b
c
V/v2
V/v1
N

55



W(N)
z>z0
z= z0
z<z0
N
Gran fluctuacion!

56

Otra forma de calcular GC

Gran Canonico

Sistema :

i)Sea un microcanonico

ii) delimitamos una porcion del mismo de volumen V
delimitado por paredes "conductoras" y permeables

iii) entonces

$E = E_1 + E_2$, cte. con E_i variable

$V = V_1 + V_2$, cte. con V_i fijo

$N = N_1 + N_2$, cte. con N_i variable

(Como hicimos el canonico)

Las condiciones del problema:

$$N_1 \ll N; E_1 \ll E$$

Como sugiere el planteo...

Sea $P_{N_1E_1}$ probabilidad de encontrar el sistema 1 en un estado $[N_1, E_1]$

$$P_{N_1E_1} \propto \Gamma_2(N - N_1, E - E_1)$$

En el marco de las condiciones...

$$\begin{aligned}
\log P_{N_1E_1} &\propto \log\Gamma_2(N - N_1, E - E_1) = \log\Gamma_2(N, E) \\
&\quad + \left[\frac{\partial \log\Gamma_2}{\partial N_2}\right]_{N_2=N}(-N_1) + \left[\frac{\partial \log\Gamma_2}{\partial E_2}\right]_{E_2=E}(-E_1) + \\
&\simeq \log\Gamma_2(N, E) + \frac{\mu_2}{kT}N_1 - \frac{1}{kT}E_1
\end{aligned}$$

Donde usamos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{kT} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,N} = -\frac{\mu}{kT}$$

Resulta

$$\boxed{P_{N_1E_1} \propto \exp(-\alpha N_1 - \beta E_1)}$$

Observar que T y μ son las asociadas al "baño"

Luego

$$\boxed{P_{N_1E_1} = \frac{\exp(-\alpha N_1 - \beta E_1)}{\sum_{N_1,E_1} \exp(-\alpha N_1 - \beta E_1)}}$$

El sistema gran canonico

El analisis se basa en la "construccion" de η "copias" que satisfacen:

sea $n_{N_1E_1}$ el numero de "copias" con $\{N_1E_1\} \rightarrow$

$$\sum_{N_1E_1} n_{N_1E_1} = \eta$$

$$\sum_{N_1E_1} n_{N_1E_1} E_1 = \eta \overline{E}$$

$$\sum_{N_1E_1} n_{N_1E_1} N_1 = \eta \overline{N}$$

Un conjunto $\{n_{N_1E_1}\}$ que satisface las condiciones previas es una posible realizacion de la distribucion de $E's$ y $n's$ del

61

sistema

El peso de $\{n_{N_1E_1}\}$ es

$$\Omega\{n_{N_1E_1}\} = \frac{\eta!}{\Pi(n_{N_1E_1}!)}$$

En este punto aplicamos lo "usual" ...

La de mayor volumen es:

$$\frac{\overline{n_{N_1E_1}}}{\eta} = \frac{\exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)}{\sum_{N_1E_1} \exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)}$$

tal que

$$\lim_{\eta\to\infty} \frac{\langle n_{N_1E_1}\rangle}{\eta} \rightarrow \frac{\overline{n_{N_1E_1}}}{\eta}$$

62

con $\frac{\sum n_{N_1E_1}\Omega\{n_{N_1E_1}\}}{\sum \Omega\{n_{N_1E_1}\}} = \langle n_{N_1E_1}\rangle$

α y β se determinan por

$$\overline{N} = \frac{\sum_{N_1E_1} N_1 \exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)}{\sum_{N_1E_1} \exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)} = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \log \sum \exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)$$

$$\overline{E} = \frac{\sum_{N_1E_1} E_1 \exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)}{\sum_{N_1E_1} \exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \sum \exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)$$

63

la entropia de Gibbs

sea un sistema con X una variable mecanica extensiva

$S = k \log \Gamma(E,X)$

ademas $k^{-1} dS = \beta dE + \xi dX$

Si $X = N \Rightarrow \xi = -\beta\mu$

Si $X \rightarrow (V,N) \Rightarrow \xi \rightarrow (\beta P, -\beta\mu)$

Sea un sistema equilibrado en el que E y X fluctuan (sistema en contacto con reservorio...), del modo usual se obtiene: (para la probabilidad)

64

$$\boxed{P_\nu = \exp(-\beta E_\nu - \xi X_\nu)/\Theta}$$

, con Θ la normalizacion

$$\Theta = \sum_\nu \exp(-\beta E_\nu - \xi dX_\nu)$$

Entonces los valores medios vienen dados por

$\langle E\rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu = \left[\frac{\partial \log\Theta}{\partial(-\beta)}\right]_{-\xi,Y}$; Y representa lo no fluctuante

$\langle X\rangle = \sum_\nu P_\nu X_\nu = \left[\frac{\partial \log\Theta}{\partial(-\xi)}\right]_{-\beta,Y}$

entonces

$$\boxed{d\log\Theta = -\langle E\rangle d\beta - \langle X\rangle d\xi}$$

65

Sea ahora

$$\boxed{\Im = -k\sum_\nu P_\nu \log P_\nu}$$

Entonces

$$\Im = k\sum_\nu P_\nu[\log\Theta + \beta E_\nu + \xi X_\nu] = k[\log\Theta + \beta\langle E\rangle + \xi\langle X\rangle]$$

o sea que tenemos una transformada de legendre que toma $\log\Theta$ y lo lleva a una funcion de $\langle E\rangle, \langle X\rangle$

$$\boxed{d\Im = \beta k d\langle E\rangle + \xi k d\langle X\rangle}$$

Pero esto $\Rightarrow \Im \rightarrow S$ (por la relacion termodinamica)

$$d\log\Theta + \beta d\langle E\rangle + d\beta\langle E\rangle + d\xi\langle X\rangle + \xi d\langle X\rangle$$

66

$$\boxed{S = -k\sum_\nu P_\nu \log P_\nu}$$

Entropia de Gibbs

Si los estados ν son equiprobables

$$\boxed{S = -k\sum_\nu P_\nu \log P_\nu = -k\sum_\nu \frac{1}{\Gamma}\log\frac{1}{\Gamma} = k\log\Gamma}$$

Γ terminos

67