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

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

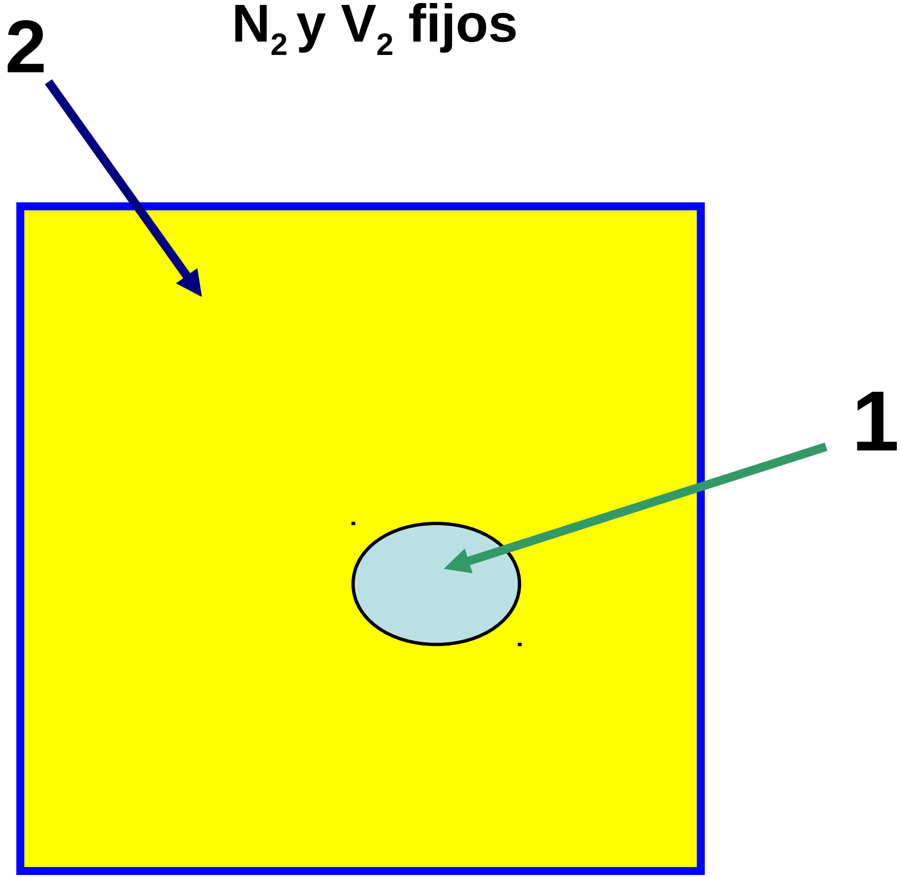
$\longrightarrow$ $N_1, N2$

$\longrightarrow$ V_1, V_2

con

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

N_2 y V_2 fijos



$$E \le (E_1+E_2) \le E+\Delta$$

$$N_1+N_2 = N$$

$$V_1+V_2 = V$$

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"

$$\boxed{Sea \qquad \overline{E}_1 << \overline{E}_2}$$

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 los compatibles con la condición macroscópica elegida**

$$E_1 << E_2$$

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

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

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

Entonces es inmediato que

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

por lo tanto

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

Solo de E!

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

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

El volumen ocupado es

El baño solo aparece via **T**

[Ensemble T N V]

El “volumen” asociado sera :

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

Integrado para todo **p** y **q**
(volumen V)

Aqui aparece Gibbs

T de baño

Solo unidades

Tomemos en cuenta que:

$$U = \frac{\int dpdqH \exp(-\beta H(p,q))}{\int dpdq \exp(-\beta H(p,q))}$$

Entonces podemos escribir:

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

Por otro lado:

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

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

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

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

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

entonces

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

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

con $\beta = 1/kT$

Como vimos

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

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

$$\beta = 1/kT$$

Entonces :

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

Obtenemos

$$Q_N(V,T) = \left[\frac{1}{N!\,h^{3N}}\int dpdq\, e^{-\beta H}\right] = e^{-A/kT}$$

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

Termodinamica

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

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

A es la energia libre de Helmholtz

Que debe cumplir:

i) es extensiva

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

Exploremos……

i) se demuestra a partir de la definicion de Q, si separamos en dos partes a, b ; $H = H_a + H_b + H_{ab}$ con H_{ab} despreciable frente a H_i

$\Rightarrow Q_{a+b} = Q_a Q_b$ y luego por el log ...

ii) $dA = -PdV - SdT \Rightarrow \langle H \rangle = A + TS = A - T\left[\frac{\partial A}{\partial T}\right]_V$ **(A=E-TS)**

con $\left[\frac{\partial A}{\partial T}\right]_V = -S$

Por definicion de $Q \Rightarrow Q_N e^{\beta A} = 1 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta}[Q_N e^{\beta A}] = 0$

Entonces

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp dq e^{-\beta[H(p,q) - A(V,T)]} = 0$$

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int dp dq e^{-\beta[H(p,q) - A(V,T)]} \left[-[H(p,q) - A(V,T)] + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta}|_V \right] = 0$$

De donde

$$A(V,T) - \langle H \rangle + \frac{1}{kT}\left[\frac{\partial A}{\partial T}\right]\frac{\partial T}{\partial \beta} = 0$$

$$\frac{\partial(1/\beta)}{k\partial\beta} = -kT^2 \Rightarrow A(V,T) - \langle H \rangle - T\left[\frac{\partial A}{\partial T}\right] = 0$$

$$\boxed{A(V,T) = U + T\left[\frac{\partial A}{\partial T}\right]}$$

Microcanonico o Canonico?

Microcanonico $\Rightarrow$ sistemas con una energia dada

Canonico$\Rightarrow$ sistemas con muchas energias

como fluctua la energia en Canonico?

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int dpdqHe^{-\beta H}}{\int dpdqe^{-\beta H}} \quad \Rightarrow$$

$$0 = \frac{\int dpdq(U - H)e^{-\beta H}}{\int dpdqe^{-\beta H}} = \int dpdq(U - H)e^{-\beta H}e^{\beta A}$$

o sea $\langle U - H \rangle = 0,$ trabajando con la derivada $\frac{\partial}{\partial \beta}$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int dpdq(U - H)e^{-\beta(H-A)}\left[-[H(p,q) - A(V,T)] + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta}|_V \right] = 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int dpdq\underbrace{(U - H)}e^{-\beta(H-A)}\left[-H(p,q) + \underbrace{A(V,T) - T\frac{\partial A}{\partial T}} \right] = 0$$

pero $A(V,T) - T\frac{\partial A}{\partial T} = U$

$$\boxed{\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int dpdq(U-H)^2 e^{-\beta(H-A)} = 0 = \frac{\partial U}{\partial \beta} + \left\langle (U-H)^2 \right\rangle =}$$

donde $\left\langle (U-H)^2 \right\rangle = \langle U^2 \rangle - 2U\langle H \rangle + \langle H^2 \rangle = \left[-\langle H \rangle^2 + \langle H^2 \rangle\right]$ **2**

luego $-\langle H \rangle^2 + \langle H^2 \rangle = \frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}$; con $\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T}|_V$ $\quad con\, U = \langle H \rangle$

$$\boxed{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = kT^2 C_V}$$

$\underline{\langle H \rangle \propto N \, , \, C_V \propto N}$

$\Rightarrow \langle H^2 \rangle / N^2 - \langle H \rangle^2 / N^2 = kT^2 C_V / N^2 = kT^2 \frac{C_V}{N} \frac{1}{N}$

$$\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = kT^2 c_V \frac{1}{N}$$

las fluctuaciones relativas se van a 0 con $N \longrightarrow \infty$

Entonces ….

Otro modo de calcular las fluctuaciones:

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

$$= \int_0^\infty dE e^{-\beta E + \beta TS(E)} = \int_0^\infty dE e^{\beta(TS(E)-E)}$$

donde S es la entropia microcanonica, transformada de Laplace.

El máximo del integrando se da en $E = \overline{E}$ **por definición**

Se cumple entonces que

En $E = \overline{E} = U$

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial}{\partial E}(TS - E) = 0 \\ y \\ \dfrac{\partial^2}{\partial E^2}(TS - E) < 0 \end{array} \right.$$

$$\frac{\partial}{\partial E}(TS - E) = 0 \;\Rightarrow\; \frac{\partial}{\partial E}TS = 1 \;\Rightarrow\; \frac{\partial}{\partial E}S = \frac{1}{T}$$

y

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

Desarrollamos el exponente de la integral

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

$$= [TS(U) - U] - \tfrac{1}{2}[E - U]^2 T\frac{1}{T^2 C_V}$$

reemplazando

Entonces

$$\int \frac{d^{3N}p\,d^{3N}q}{N!h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)} = e^{\beta[TS(U)-U]} \int_0^\infty dE\, e^{-\frac{1}{2}[E-U]^2 \frac{1}{kT^2 C_V}}$$

Gaussiana!!!

Gaussiana de ancho $\sigma_c = \sqrt{2kT^2 C_V} \Rightarrow \frac{\sigma_c}{U} \underset{N\to\infty}{\longrightarrow} 0$

pero $\frac{\sigma_c}{U} \to 0 \quad \Rightarrow$ **La gaussiana se va a la δ**

por otro lado $\int_0^\infty dE\, e^{-\frac{1}{2}[E-U]^2 \frac{1}{kT^2 C_V}} \simeq \sqrt{2\pi k T^2 C_V}$ **, entonces**

$$\int \frac{d^{3N}p\,d^{3N}q}{N!h^{3N}} e^{-\beta H(p,q)} \simeq e^{\beta[TS(U)-U]} \sqrt{2\pi k T^2 C_V} \Rightarrow$$

$$\ln(Q_N(V,T)) = -\beta A \Rightarrow \quad A \simeq [U - TS] - \frac{1}{\beta}\frac{1}{2}\log C_V - \frac{1}{2}\log(\pi k^2 T^3)$$

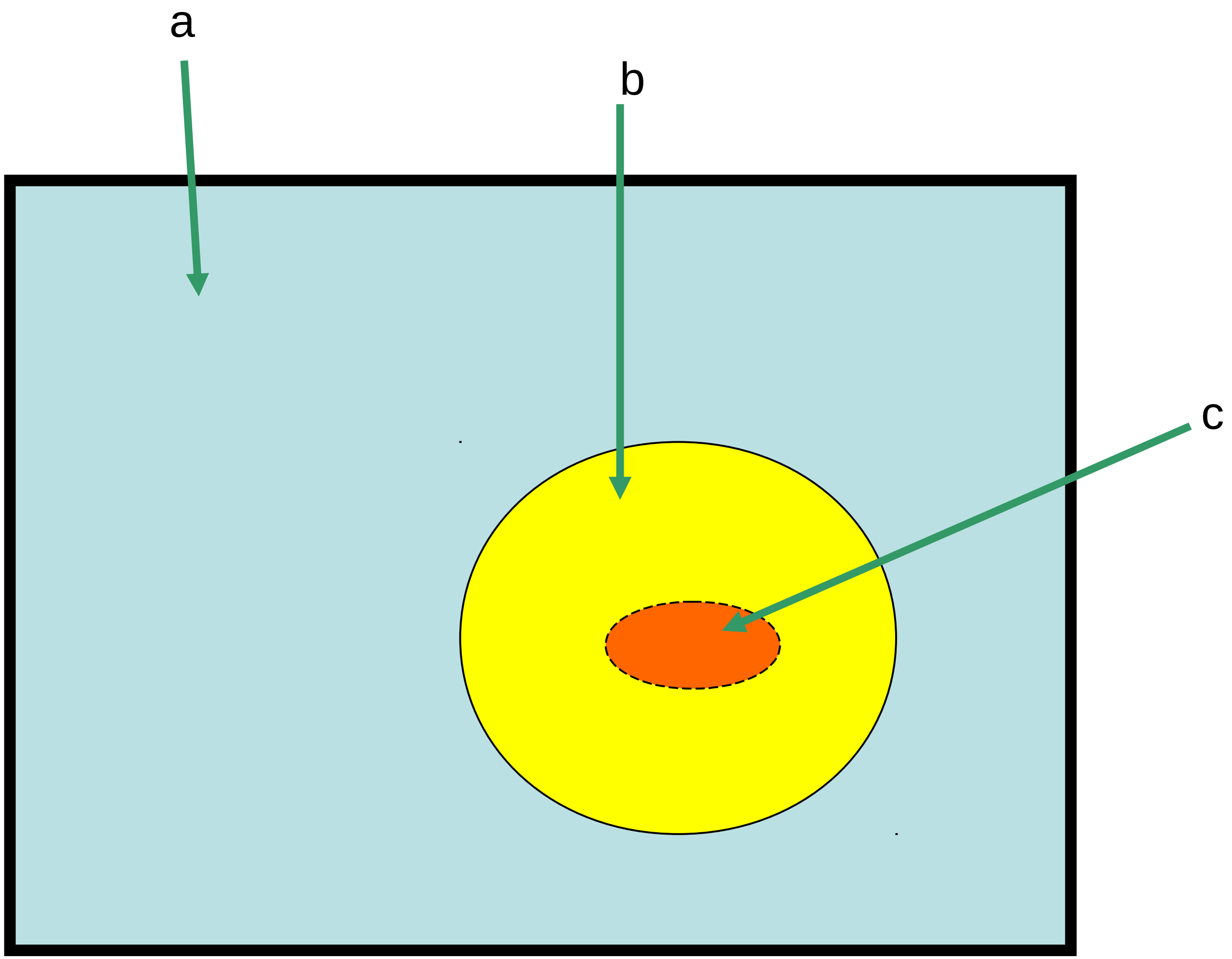
$[C_V \propto N]$

Si $N \to \infty$, $A = [U - TS]$, con S la del microcanonico

Entonces *La mayoria de los estados tienen la misma energía*

Sea ahora….

GC



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

Sea el canonico para el sistema completo

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp \int_{\nu} dq\, e^{-\beta H(p,q,N)}$$

Ahora lo separamos en 2

$$Q_N(V,T) = \int dp_1 dp_2 \frac{1}{h^{3N} N!} \sum_{N_1=0}^{N} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \int_{\nu_1} dq_1 \int_{\nu_2} dq_2\, e^{-\beta H(p_{1,} q_{1,} N_1) + H(p_{2,} q_{2,} N_2)}$$

Se puede reescribir

$$Q_N(V,T) = \sum_{N_1=0}^{N} \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int dp_1 \int_{V_1} dq_1 e^{-\beta H(p_1, q_1, N_1)} \times$$
$$\times \sum_{N_2=0}^{N} \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} \int dp_2 \int_{V_2} dq_2 e^{-\beta H(p_2, q_2, N_2)}$$

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 $p_1, q_1, N_1 \Rightarrow$

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

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

Este es el termino de $Q_{N2}(V,T)$

La expresión para la densidad de las variables 1

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

Que debe satisfacer

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

entonces

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

Donde

$$\left(A_2 - A\right) = A\left(N_{2,} V_{2,} T\right) - A\left(N, V, T\right)$$

$$(A_2 - A) = A(N_{2,} V_{2,} T) - A(N, V, T)$$

$$(A_2 - A) = A(N - N_{1,} V - V_{1,} T) - A(N, V, T)$$

luego

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

Recordemos que

$$A = U - TS \quad \text{y} \quad dA = -SdT - PdV + \mu\, dN$$

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

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

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

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

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

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

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

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

...

de donde

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

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

$$\exp[-\beta(A_2 - A)]$$

$$\exp[-\beta(PV - \mu N)]$$

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

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

Sumando e integrando

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

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

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

donde tenemos la EOS

Ademas

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

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

Que significa

$$\Xi(z, V, T) = \sum_N z^N Q_N$$

Funciones de particion de N particulas

Pesos de las conf de N

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

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

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

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

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

Fluctuaciones de densidad en el GC

Calculamos la fluctuacion en el numero de particulas

Sea

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

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

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

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

Ademas

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

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?

$$a=A(N,\ldots)-A(N-1,\ldots.)$$

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

a es por partícula
!

$$\boxed{\begin{array}{l}\mu=a(v)-v\dfrac{\partial a(v)}{\partial v}\\ P=-\dfrac{\partial}{\partial V}A=-\dfrac{\partial}{\partial v}a\end{array}}$$

; con $A(N,V,T)=Na$

Tenemos que $\mu = a(v) - v\frac{\partial a(v)}{\partial v}$ $P = -\frac{\partial a(v)}{\partial v} = -\frac{\partial A(V)}{\partial V}$

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

Tenemos

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

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

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

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 $\kappa_T \rightarrow \infty) \Rightarrow$

Finalmente

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

con $N \longrightarrow \infty$; $(v = cte.)$

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

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?

Fluctuaciones de energia

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

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

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

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

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

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

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

con

$$\mu' = \beta\mu$$

Entonces:

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

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

Ademas

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

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

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

$$\boxed{PV = NkT}$$

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

$$\Xi \approx z^N Q_N$$

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?

(Condiciones sobre la funcion Q_N)

Sea un sistema que satisface:

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)

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

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

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

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

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

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

O sea escribimos Ξ como una Σ de exponenciales!

Tengamos en cuenta que

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

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

$$v = 1/x$$

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

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

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 $V \longrightarrow \infty$

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

[*]

con lo que demostramos pregunta a)

(un termino del polinomio)

b)

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

Entonces por ser maximo

$$\left[\frac{\partial\phi}{\partial v}\right]_{v=\tilde{v}} = 0 \text{ y } \left[\frac{\partial^2\phi}{\partial v^2}\right]_{v=\tilde{v}} \leq 0$$

Según vimos

$$\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial v^2} + \frac{2}{v}\frac{\partial\phi}{\partial v} \leq 0 \right)$$

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)

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

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

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

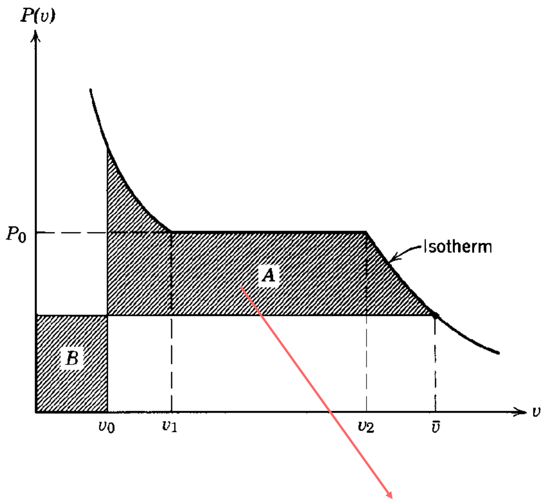
(las integrales no varían al movernos en el intervalo)

Se demostro b)

Con las figuras del Huang

Hay un valor de z que corresponde a todos los valores de $\tilde{v}$ con

$$v_1 \leqslant v \leqslant v_2$$



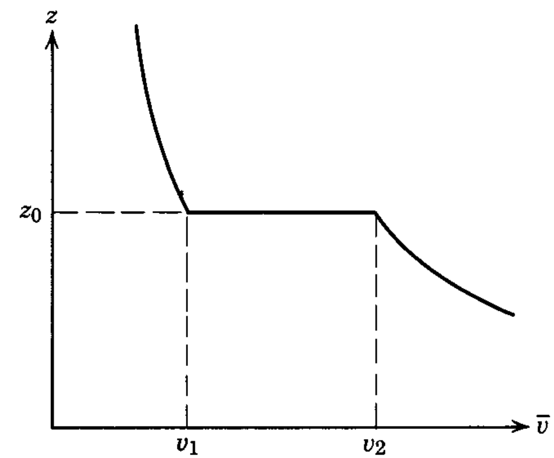


Fig. 7.3 z as a function of $\bar{v}$.

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

Para todo $\tilde{v}$ Mayor que el de maximo empacamiento hay solución

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

En la region de coexistencia

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

Que se puede reescribir :

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

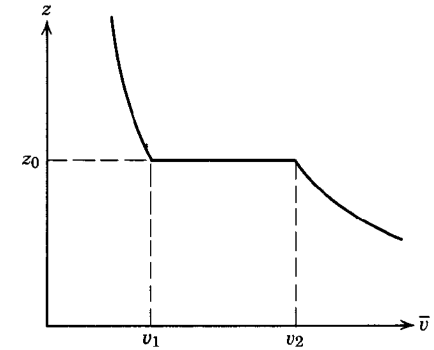


Fig. 7.3 z as a function of $\bar{v}$.

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

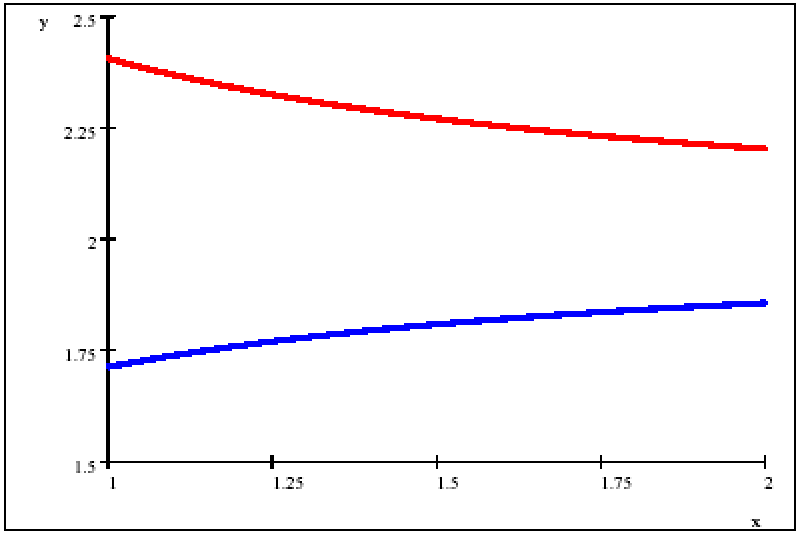
a) $\frac{\partial \phi}{\partial v}$ es continua

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

c) para $z \neq z_0$ tiene un unico maximo (Solución fuera de coexistencia)

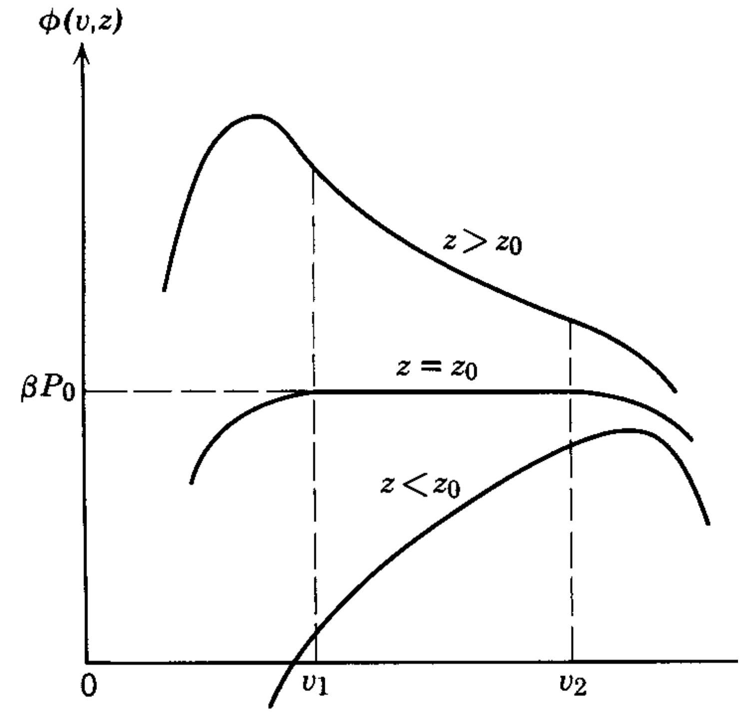
d) $\frac{1}{v}[\log(\frac{z}{z_0})] + \beta P_0$ es decreciente en $v_1 \leq \widetilde{v} \leq v_2$ si $z > z_0$

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

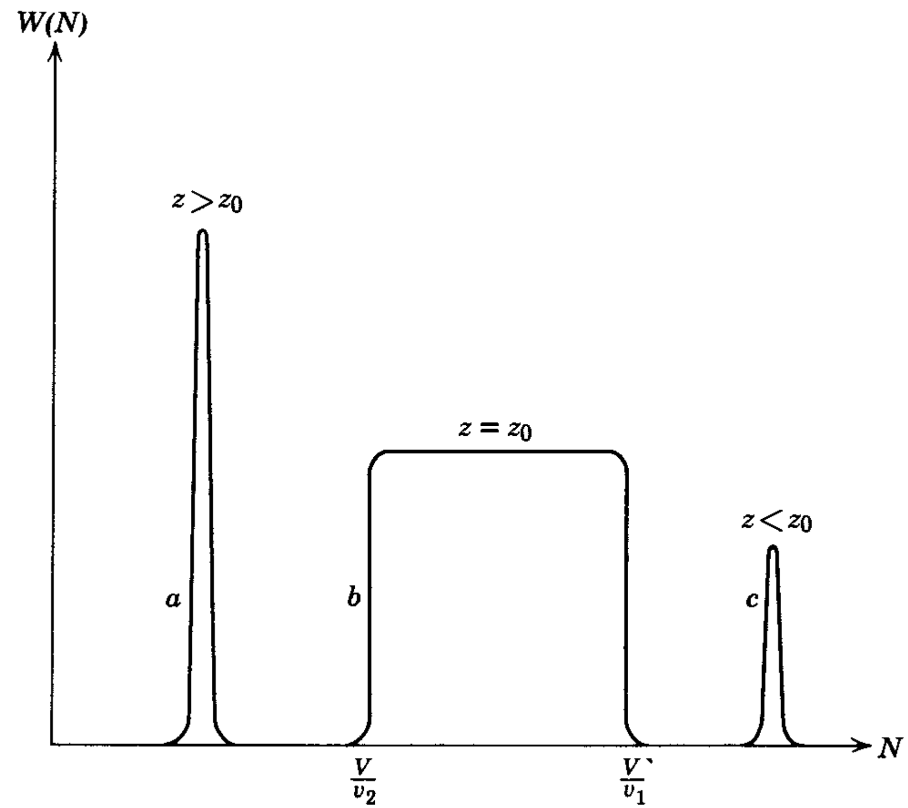


De donde

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



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



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

$$E = E_1 + E_2, \text{ cte. con } E_i \text{ variable}$$

$$V = V_1 + V_2, \text{ cte. con } V_i \text{ fijo}$$

$$N = N_1 + N_2, \text{ cte. con } N_i \text{ variable}$$

(Como hicimos el canonico)

Las condiciones del problema:

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

Como sugiere el planteo...

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

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

En el marco de las condiciones...

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

Donde usamos:

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

Resulta

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

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 $n_{N_1 E_1}$ el numero de "copias" con $\{N_1 E_1\} \longrightarrow$

$$\sum_{N_1 E_1} n_{N_1 E_1} = \eta$$

$$\sum_{N_1 E_1} n_{N_1 E_1} E_1 = \eta \overline{E}$$

$$\sum_{N_1 E_1} n_{N_1 E_1} N_1 = \eta \overline{N}$$

Un conjunto $\{n_{N_1 E_1}\}$ que satisface las condiciones previas es una posible realizacion de la distribucion de $E's$ y $n's$ del 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

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

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

α y β se determinan por

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

$$-\frac{\partial}{\partial \alpha} \log \sum \exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)$$

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

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \log \sum \exp(-\beta E_1 - \alpha N_1)$$

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)

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

, con Θ la normalizacion

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

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

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

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 $\Rightarrow \ \Im \longrightarrow S$ (por la relacion termodinamica)

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

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

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

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

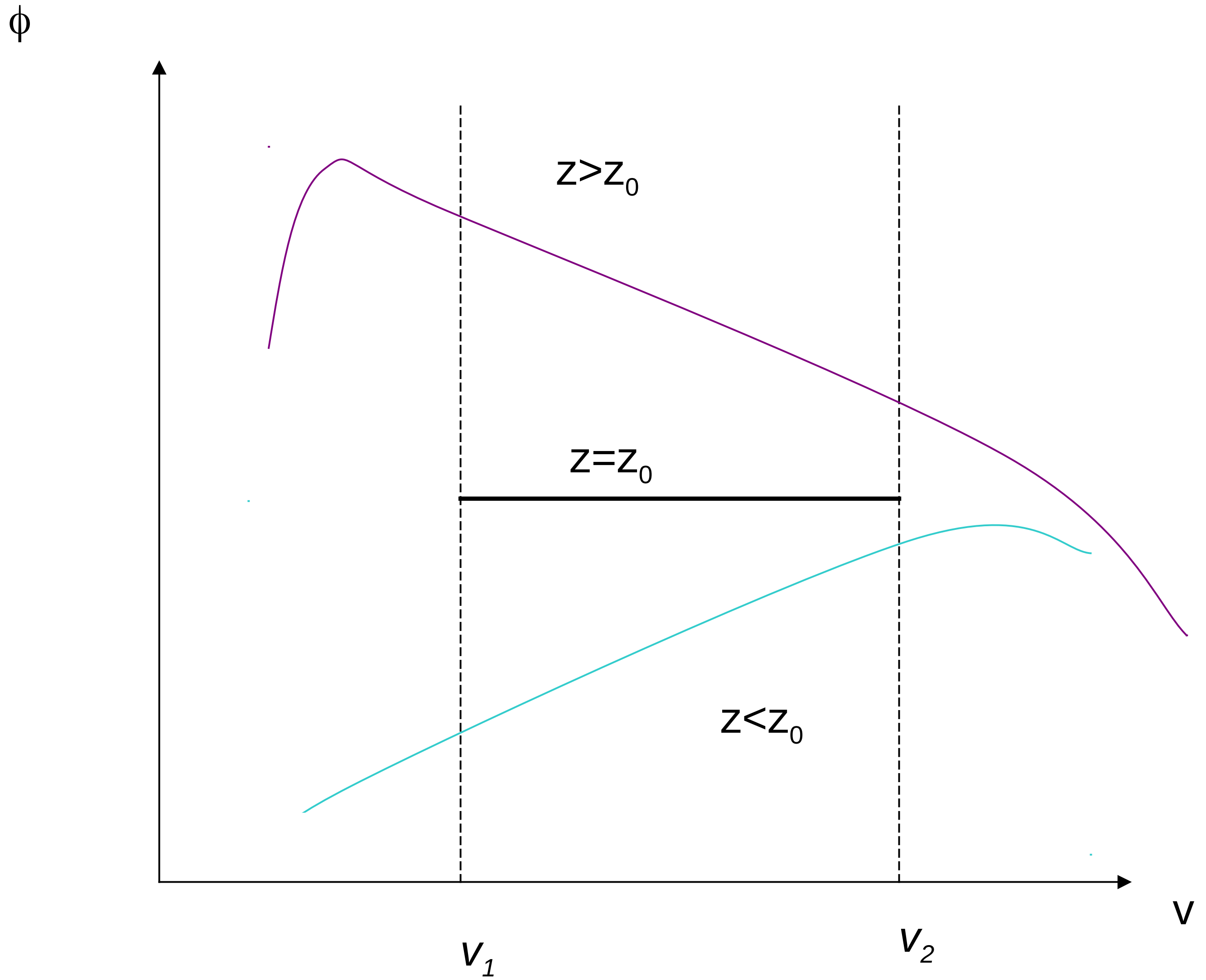
Sea ahora $\phi(v,z) = f(v) + \frac{1}{v} \log z = \frac{1}{v} \log z + \frac{1}{v} \int_{v_0}^{v} dv' \; \beta P(v')$

entonces

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

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

O sea escribimos Ξ como una Σ de exponenciales!



φ
z>z0
z=z0
z<z0
v
v1
v2

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

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

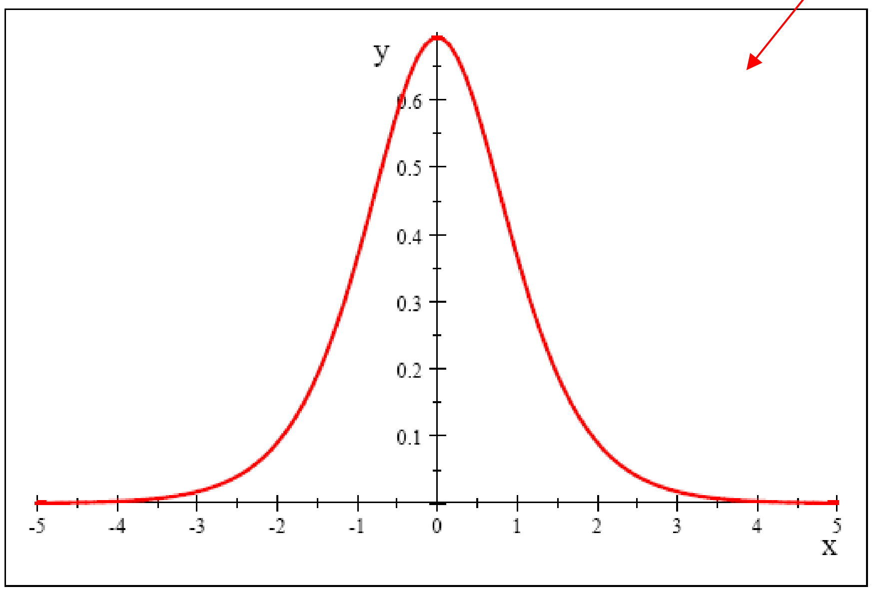
la energia libre es

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

de donde podemos calcular

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

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



Con x=εβ

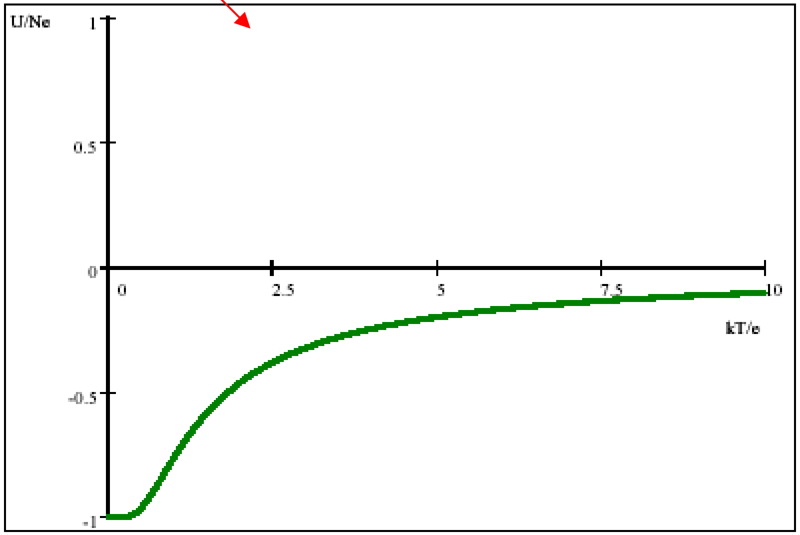
Por otro lado la energia es

$$U = A + TS$$

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 :

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

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

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

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

Del mismo modo

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

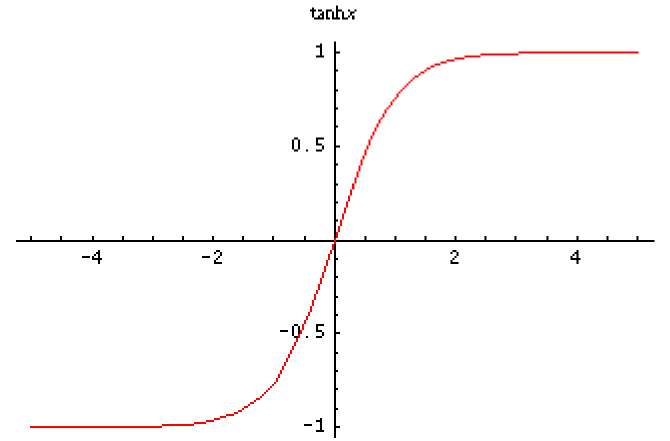
$$\operatorname{arccosh} x = \ln(x + \sqrt{x-1}\sqrt{x+1}),$$

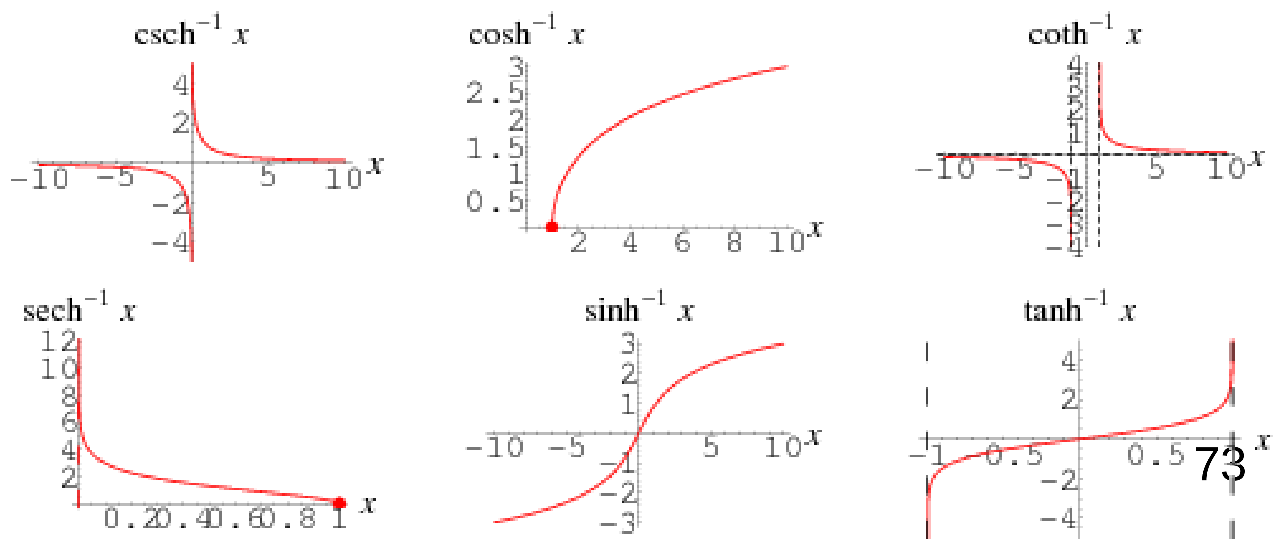
$$\boxed{\operatorname{arctanh} x = \ln\left(\frac{\sqrt{1-x^2}}{1-x}\right) = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right),}$$

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

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

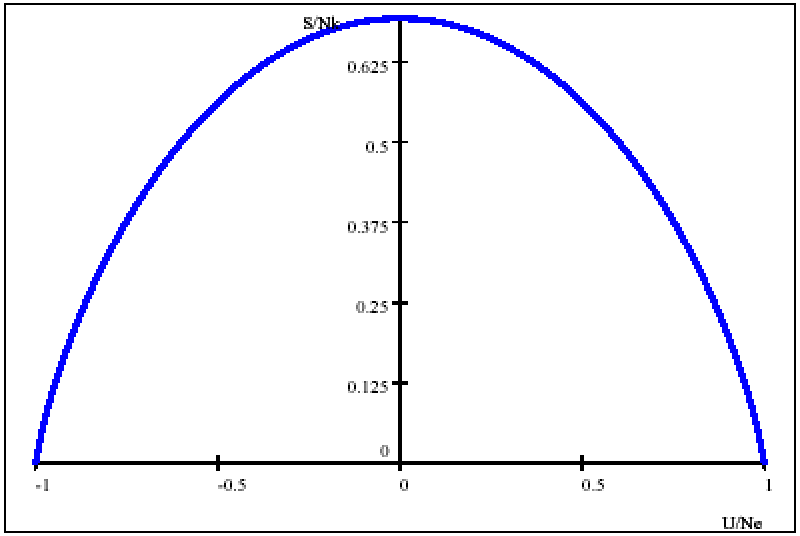
$$\operatorname{arccoth} x = \frac{1}{2}\ln\frac{x+1}{x-1}.$$

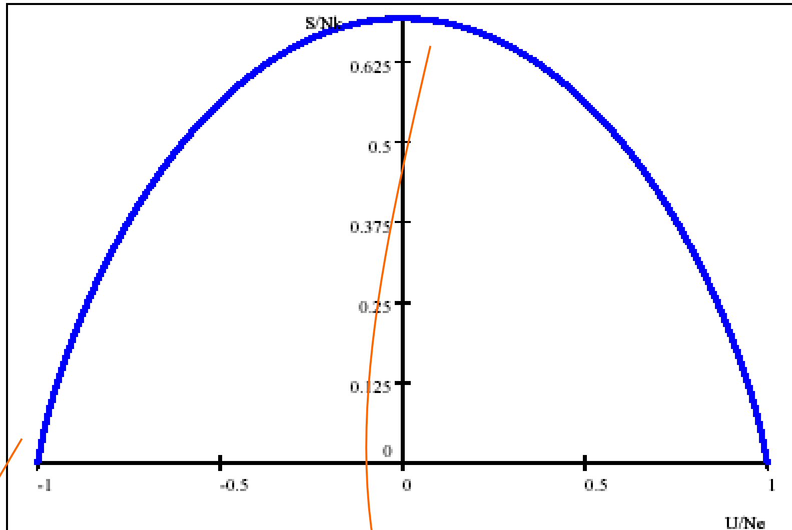




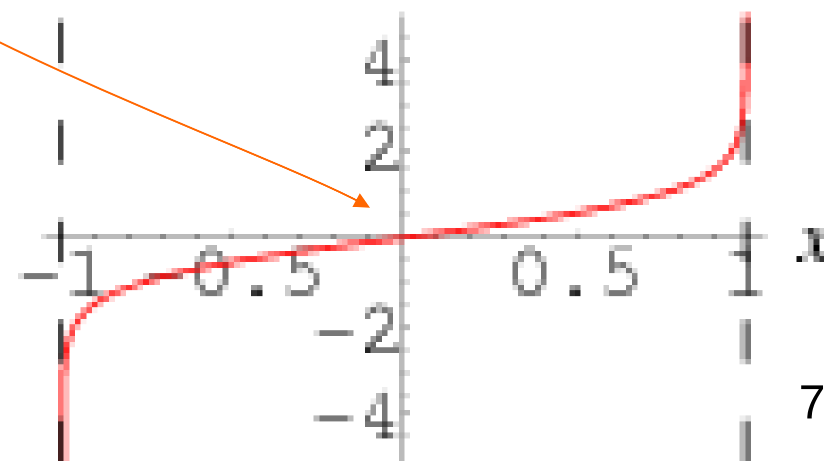
$$\boxed{\frac{S}{Nk} = -\frac{N\epsilon + U}{2N\epsilon}\ln\left(\frac{N\epsilon + U}{2N\epsilon}\right) - \frac{N\epsilon - U}{2N\epsilon}\ln\left(\frac{N\epsilon - U}{2N\epsilon}\right)}$$

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



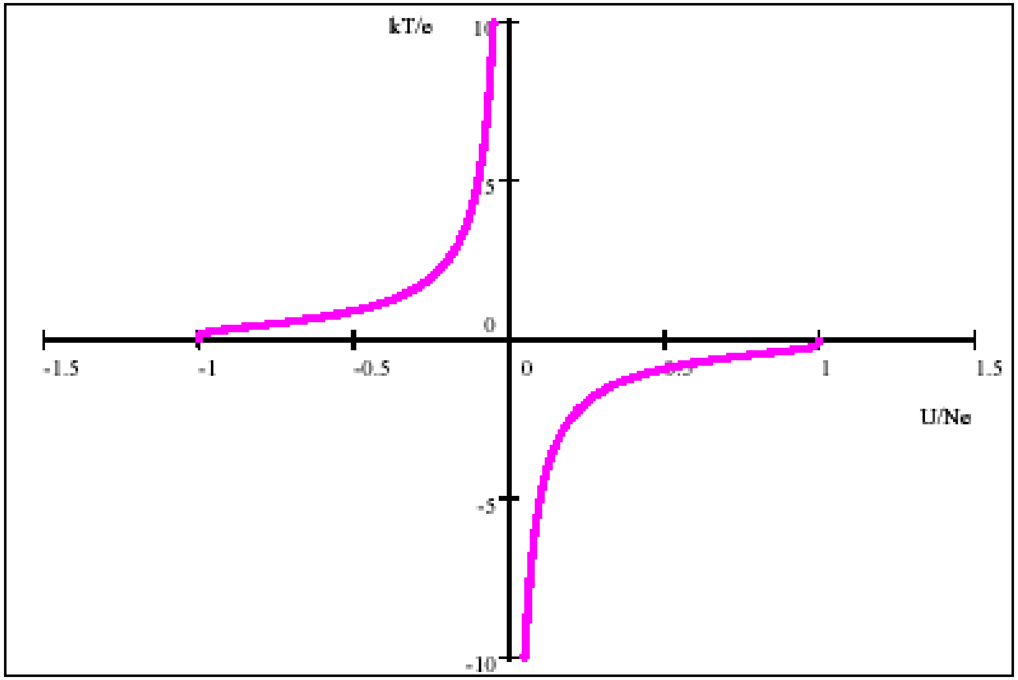


$$-(1/T) \rightarrow \tanh^{-1} x$$



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

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



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

1 Unico estado!

Que pasa si

Distinguibles

No Distinguibles