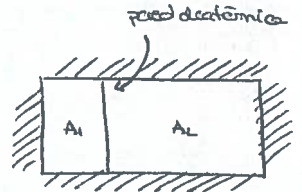


## TEMA 2

### CONJUNTO CANÓNICO

#### 2.1. COLECTIVIDAD CANÓNICA (Examen)

Consideremos dos sistemas  $A_1$  y  $A_2$  en contacto térmico pero suponiendo que uno de los sistemas es mucho más pequeño que el otro y muchos menos grados de libertad.



La probabilidad de encontrar el sistema  $A_1$  en un microestado definido por unos posiciones comprendidas entre  $q$  y  $q+dq$  y unos impulsos comprendidos en el intervalo  $(p, p+dp)$  viene dado por

$$p(q,p) dq dp = \frac{1}{h^{f_1} \Omega(E)} \Omega_2[E - H_1(q,p)] dq dp$$

NOTA

$$p(q,p) = \int d\omega d\Gamma p(q,\omega,p,\Gamma) = \int d\omega d\Gamma \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H_1 - H_2) = \frac{1}{\Omega(E)} \Omega_2(E - H_1(q,p))$$

Esta probabilidad hemos visto que es prácticamente nula excepto cuando el microestado corresponde a una energía  $\tilde{E}_1$ .

cond. equilibrio  $\Rightarrow \left[ \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\tilde{E}_1} = \left[ \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E-E_1}$

Para realizar un análisis cualitativo de esta igualdad, recordemos que  $\Omega(E) \sim E^{\alpha}$ , con lo que obtenemos que la relación entre órdenes de magnitud

$$\frac{\partial \ln f_1}{\partial E_1} \sim \frac{\partial \ln f_2}{\partial E_2} \Rightarrow \frac{\tilde{E}_1}{E_1} \sim \frac{1}{f_2}$$

$\Omega_1, \Omega_2$  orden unidades

recordemos q's ideas en microcanónico

Como nosotros estamos considerando  $f_1 \ll f_2$ , luego en la región en la que  $p(q,p) dq dp$  es distinto de cero se cumplirá

$$E = H_1(q,p) + H_2(p,\omega) \Rightarrow E \approx H_1(q,p)$$

$$\left( \frac{\tilde{E}_1}{E_1} \sim \frac{1}{f_2} \ll 1 \Rightarrow \tilde{E}_1 \ll E_2 \right)$$

esto nos permite desarrollar el logaritmo neperiano de  $\Omega_2[E - H_1(q,p)]$  en potencias de  $H_1$

$$\ln \Omega_2[E - H_1(q,p)] \approx \ln \Omega_2(E) - \left[ \frac{\partial \ln \Omega_2(E)}{\partial E} \right]_{E=E} H_1(q,p) \Rightarrow \Omega_2[E - H_1(q,p)] \approx \Omega_2(E) e^{-\beta H_1(q,p)}$$

que sustituyendo en la expresión de  $p(q,p) dq dp$

$$p(q,p) dq dp = C e^{-\beta H_1(q,p)} dq dp$$

donde  $C$  es una constante que puede determinarse por la condición de normalización  $\int dq dp p(q,p) = 1$

$$\Rightarrow C^{-1} = \int dq dp e^{-\beta H_1(q,p)}$$

$$p = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H) = \frac{\delta(E - H)}{\int dq dp \delta(E - H)}$$

$$p(q,p) = \frac{e^{-\beta H_1(q,p)}}{\int dq dp e^{-\beta H_1(q,p)}}$$

= COLECTIVIDAD CANÓNICA

$$\left( p = \frac{e^{-\beta H_1(q,p)}}{Z} \right)$$

A partir de la expresión  $p(q,p) = C \exp\{-\beta H_1(q,p)\} dq dp$  puede escribirse la distribución de probabilidades por la energía del sistema, sin más que integrar  $p(q,p)$  por toda la región del espacio físico definida por  $E_1 \leq H_1(q,p) \leq E_1 + dE_1$ . De manera análoga al tema anterior

$$\omega(E_1) dE_1 = C \Omega_1(E_1) e^{-\beta E_1} dE_1$$

$$\omega(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) e^{-\beta E_1}}{\int dE_1 \Omega_1(E_1) e^{-\beta E_1}}$$

$$\left( \omega(E) = \frac{\Omega(E)}{N! Z} e^{-\beta E} \right)$$

$\omega(E) dE_1$  es probabilidad de que el sistema total se encuentre en equilibrio en un estado tal que el subsistema  $A_1$  tenga una energía  $E_1 \in [E_1, E_1 + dE_1]$

$$\omega(E_1) dE_1 = \int_{E_1 < H_1(q,p) < E_1 + dE_1} dq dp p(q,p) = C e^{-\beta E_1} \int dq dp = C e^{-\beta E_1} \Omega_1(E_1) dE_1$$

## 2.2. Equivalencia Canónica - Microcanónica

(Examen)

Para una variable dinámica arbitraria  $A(q,p)$  su valor medio sobre la distribución canónica vendrá dado por

$$\bar{A} = \frac{\int dq dp A(q,p) e^{-\beta H(q,p)}}{\int dq dp e^{-\beta H(q,p)}} \equiv \text{VALOR MEDIO MAGNITUD A}$$

Nota:  
Primer postulado nos dice que  
 $\bar{A} = \int dq dp \rho(q,p) A$   
como  $\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\int dq dp e^{-\beta H}}$  nos queda esto

Derivando esta expresión respecto de  $\beta$  (a parámetros externos constantes) obtenemos

$$\frac{\partial \bar{A}}{\partial \beta} = \frac{- \int dq dp A(q,p) H(q,p) e^{-\beta H(q,p)}}{\int dq dp e^{-\beta H(q,p)}} = \frac{[- \int dq dp A(q,p) e^{-\beta H(q,p)}] [- \int dq dp H(q,p) e^{-\beta H(q,p)}]}{[\int dq dp e^{-\beta H(q,p)}]^2} = -\bar{A} \bar{H} + \bar{A} \bar{H} \quad (\text{en apuntes se omite el subíndice 1})$$

Si tenemos en cuenta la identidad  $[\bar{A}(H - \bar{H})] = 0$ :

$$\frac{\partial \bar{A}}{\partial \beta} = -[(A - \bar{A})(H - \bar{H})] \quad -\bar{A} \bar{H} + \bar{A} \bar{H} + \bar{A} \bar{H} - \bar{A} \bar{H}$$

Particularicemos esta expresión válida por toda variable dinámica  $A(q,p)$  al caso  $A(q,p) = H(q,p)$ . Teniendo en cuenta que  $\bar{H}_1$  y  $\bar{E}_1$  son dos modos distintos de escribir la energía media del sistema

$$\bar{E}_1 = \bar{H}_1 \Rightarrow \frac{\partial \bar{E}_1}{\partial \beta} = -[\bar{H}_1 - \bar{H}_1]^2 = -(\Delta^2 E_1) \xrightarrow{\beta = 1/KT} -KT \frac{\partial \bar{E}_1}{\partial T} = -(\Delta^2 E_1)$$

Introduciendo la capacidad calorífica a parámetros externos constantes del sistema  $A$

$\Delta^2 E$  = desviación cuadrática media

$$\left. \begin{aligned} C_x &= \left( \frac{\partial \bar{E}_1}{\partial T} \right)_x \\ -KT^2 \frac{\partial \bar{E}_1}{\partial T} &= -(\Delta^2 E_1) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\Delta^2 E_1}{\bar{E}_1} = \frac{1}{\bar{E}_1} \sqrt{KT C_x} \xrightarrow{\bar{E}_1 \propto N, \bar{E}_1 = C_x T} \frac{\Delta^2 E}{\bar{E}_1} \sim \sqrt{\frac{K}{C_x}} \propto \frac{1}{\sqrt{N_1}}$$

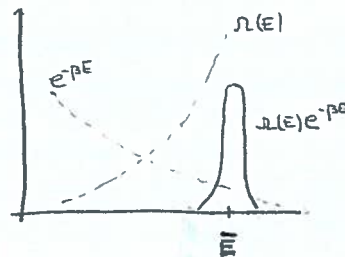
en un sistema macroscópico la distribución canónica es extremadamente aguda alrededor de  $\bar{E}_1$

En los desarrollos efectuados hasta ahora se han presentado 2 posibilidades:

- fijamos la energía del sistema y le damos un sentido estadístico a la temperatura  $\rightarrow$  C. Microcanónica
- fijamos la temperatura dándole un sentido estadístico a la energía  $\rightarrow$  C. Canónica

esta diferencia conceptual puede ignorarse en el caso del cálculo de valores medios en sist. macroscópicos

para un sistema macroscópico, una colectividad canónica es equivalente a una microcanónica cuya energía sea igual a la energía media  $\bar{E}$  de la canónica.



Para sistema macroscópico, la distribución canónica de energías es extremadamente aguda alrededor de  $\bar{E}$ .

$$\frac{\Delta^2 E}{\bar{E}} \rightarrow 0, \quad N \rightarrow \infty$$

### 2.3. Función de Partición

■ Veamos ahora que todas las propiedades macroscópicas del sistema se expresen de una manera sencilla en función de

$$Z(T, X_\alpha, N) = \frac{1}{h^f} \int dq dp e^{-\beta H(q,p)} \equiv \text{Función Partición}$$

(podemos omitir  $h^f$ )

■ Con esta definición de la función de partición, la distribución canónica se escribe

$$P(q,p) = \frac{e^{-\beta H(q,p)}}{h^f Z} \equiv \text{densidad PROBABILIDAD canónica}$$

■ Para el cálculo de la energía usaremos que  $\bar{A} = \frac{\int dq dp A(q,p) e^{-\beta H(q,p)}}{\int dq dp e^{-\beta H(q,p)}}$

$$\bar{E} = \frac{\int dq dp H(q,p) e^{-\beta H(q,p)}}{\int dq dp e^{-\beta H(q,p)}} = \frac{-1}{h^f Z} \int dq dp \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta H(q,p)} = \frac{-h^f}{h^f} \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{X_\alpha} \Rightarrow \boxed{\bar{E} = -\frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)}$$

■ Análogamente, para el valor medio de la fuerza generalizada  $\bar{Y}_\alpha$  asociada con el parámetro externo  $X_\alpha$ :

$$\left. \begin{aligned} \bar{Y}_\alpha &= -\frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \\ \bar{A} &= \frac{\int dq dp A(q,p) e^{-\beta H}}{\int dq dp e^{-\beta H}} \end{aligned} \right\} \bar{Y}_\alpha = \frac{\int dq dp \left( -\frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \right) e^{-\beta H(q,p)}}{\int dq dp e^{-\beta H(q,p)}} = \frac{1}{\beta Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial X_\alpha} \right) \Rightarrow \boxed{\bar{Y}_\alpha = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial X_\alpha} \right)} \quad \text{equivalente microcanónico}$$

$$\left[ \bar{P} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right) \right]$$

■ También se puede expresar fácilmente mediante la función de partición las dispersiones

$$\left. \begin{aligned} \overline{E^2} &= \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{X_\alpha} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ \bar{E} &= -\frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \overline{(\Delta E)^2} = \overline{E^2} - \bar{E}^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{X_\alpha} = \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)$$

$$\boxed{\overline{(\Delta E)^2} = -\left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{X_\alpha}} \quad \overline{(\Delta E)^2} = + \left( \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \right)$$

■ Obtendremos finalmente una importante propiedad de las funciones de partición de ciertos tipos de sistemas. Consideremos un sistema A compuesto de dos sistemas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> débilmente interaccionantes (energía interacción despreciable frente a la energía de cualquiera de los dos sistemas):

$$H(q, \bar{q}, p, \bar{p}) = H_1(q, p) + H_2(\bar{q}, \bar{p})$$

→ la función de partición

$$Z = \frac{1}{h^{f_1+f_2}} \int dq d\bar{q} dp d\bar{p} e^{-\beta H(q, \bar{q}, p, \bar{p})} = \frac{1}{h^{f_1+f_2}} \int dq d\bar{q} dp d\bar{p} e^{-\beta [H_1(q,p) + H_2(\bar{q}, \bar{p})]} = \left[ \frac{1}{h^{f_1}} \int dq dp e^{-\beta H_1(q,p)} \right] \cdot$$

$$\left[ \frac{1}{h^{f_2}} \int d\bar{q} d\bar{p} e^{-\beta H_2(\bar{q}, \bar{p})} \right] \Rightarrow \boxed{Z = Z_1 \cdot Z_2} \quad \begin{aligned} &\equiv \text{la función de partición del sistema total} \\ &\text{es igual al producto de las funciones de} \\ &\text{partición de los partes débilmente} \\ &\text{interaccionantes} \end{aligned}$$

→ y su logaritmo

$$\boxed{\ln Z = \ln Z_1 + \ln Z_2}$$

—NOTA—

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \int dq dp H^2 e^{-\beta H} = \frac{1}{Z} \int dq dp \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta H} = \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)$$



## 2.4. Conexión con la Termodinámica

La conexión entre la colectividad canónica y la Termodinámica puede establecerse de un modo directo recordando la dependencia de  $Z$  respecto de la temperatura y los parámetros externos

$$d \ln Z = \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{X_\alpha} d\beta + \sum_\alpha \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial X_\alpha} \right)_\beta dX_\alpha$$

Consideremos un proceso cuasiestático en el que  $\beta, X_\alpha$  varían tan lentamente que el sistema esté prácticamente en equilibrio  $\Rightarrow$  distribuido en todo momento por la distribución canónica

$$d \ln Z = -\bar{E} d\beta + \beta \sum_\alpha \bar{X}_\alpha dX_\alpha$$

$\rightarrow$  Si queremos encontrar una expresión para la entropía hemos de buscar una diferencial exacta que provenga de  $SQ$  mediante un factor integrante que no de ser inverso a la temperatura absoluta  $T$

$$d \ln(Z + \beta \bar{E}) = d(\beta \bar{E}) - \bar{E} d\beta + \beta \sum_\alpha \bar{X}_\alpha dX_\alpha = \beta (d\bar{E} + \sum_\alpha \bar{X}_\alpha dX_\alpha) = \beta \underbrace{(d\bar{E} + \delta W)}_{\delta Q - \delta W} = \beta \delta Q$$

$$\Rightarrow \boxed{S = k [\ln Z + \beta \bar{E}]}$$

Como en el tema anterior esta expresión no es lo adecuado cuando se considere la dependencia respecto de los números de partículas de cada una de las especies que constituyen el sistema. Con el mismo razonamiento que en el tema 1.

$$\boxed{\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^f N!} \int dq dp e^{-\beta H(q,p)} \\ S &= k \left[ \ln \frac{Z}{N!} + \beta \bar{E} \right] \end{aligned}}$$

$$S = k \ln \left( \frac{Z}{N!} \right) + \frac{\bar{E}}{T}$$

### 2.4.1. Consistencia (Examen)

Comprobaremos ahora que la definición de entropía  $S = k [\ln Z + \beta \bar{E}]$  es consistente con la definición hecha por el microcanónico  $S = k \ln \Omega(E)$

$\rightarrow$  consistencia necesaria para que ambos resultados coincidan para un sistema macroscópico en equilibrio.

La función de partición se puede escribir como

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^f N!} \int dq dp e^{-\beta H(q,p)} = \frac{1}{h^f N!} \int dE \int dq dp \delta[E - H(q,p)] e^{-\beta H(q,p)} = \int dE e^{-\beta E} \frac{1}{h^f N!} \int dq dp \delta[E - H(q,p)] = \\ &= \frac{1}{N!} \int dE \Omega(E) e^{-\beta E} \quad \xrightarrow{\Delta E/E \ll 1} \quad Z = \frac{1}{N!} \Omega(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}} \cdot n \Delta^* E \end{aligned}$$

sist. macroscópico

$\rightarrow$  tomando logaritmos

$$\ln Z = \ln \left( \frac{\Omega(\bar{E})}{N!} \right) - \beta \bar{E} + \ln(n \Delta^* E) = \ln \left( \frac{\Omega(\bar{E})}{N!} \right) - \beta \bar{E} \Rightarrow k [\ln Z + \beta \bar{E}] = k \ln \frac{\Omega(\bar{E})}{N!} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{S_{\text{canónico}} = S_{\text{microcanónico}}}$$

De otra manera más corta:

$$Z = \frac{1}{N!} \int dq dp e^{-\beta H(q,p)} \xrightarrow{\Delta E/E \ll 1} \frac{1}{N!} \int dE \Omega(E) e^{-\beta E} \Rightarrow Z \approx \frac{1}{N!} \Omega(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}} \cdot n \Delta^* E$$

Aplicando logaritmos:

$$\ln Z = \ln \left( \frac{\Omega(\bar{E})}{N!} \right) - \beta \bar{E} + \ln(n \Delta^* E) \xrightarrow{\Delta E/E \ll 1} \ln \left( \frac{\Omega(\bar{E})}{N!} \right) - \beta \bar{E} \Rightarrow k [\ln Z + \beta \bar{E}] = k \ln \left( \frac{\Omega(\bar{E})}{N!} \right) \quad \text{a q. ed.} \Rightarrow \boxed{S_{\text{canónico}} = S_{\text{micro}}(\bar{E})}$$

En un sist. macroscópico una colectividad canónica es equivalente a una microcanónica cuyo energía es igual a la energía media  $\bar{E}$  del conjunto canónico

$$* \int dq dp = \bar{\Gamma} = \int \Omega(E) dE$$

$$* \Omega(E) \sim E^{2f}; \quad \frac{\Delta E}{E} \sim \frac{1}{N} \ll 1$$

## 2.4.2. ACTIVIDADES DE S

Veamos aquí que la propiedad de factorización de la función de partición implica la aditividad de la entropía y de las restantes magnitudes termodinámicas extensivas



(i) PARED DIATERMA IMPERMEABLE

$$Z = Z_1 \cdot Z_2 \Rightarrow Z = \frac{1}{N_1! N_2!} \int e^{-\beta H} dq d\bar{q} dp d\bar{p} = \frac{1}{N_1! N_2!} \int e^{-\beta(H_1 + H_2)} dq d\bar{q} dp d\bar{p} = Z_1 \cdot Z_2$$

$$\Rightarrow \ln Z = \ln Z_1 + \ln Z_2 \quad \left. \begin{array}{l} \bar{E} = \bar{E}_1 + \bar{E}_2 \\ \bar{N} = \bar{N}_1 + \bar{N}_2 \end{array} \right\} \Rightarrow \underline{S = S_1 + S_2}$$

(ii) PARED PERMEABLE

$$Z = \frac{1}{N!} \int dq d\bar{q} dp d\bar{p} e^{-\beta H(q, \bar{q}, p, \bar{p})} \stackrel{\text{sist. microscópico}}{\approx} \frac{1}{N!} \int dE \Omega(E, N) e^{-\beta E} \approx \frac{1}{N!} \Omega(\bar{E}, N) e^{-\beta \bar{E}} \quad \left. \begin{array}{l} \frac{\Delta E}{\bar{E}} \ll 1 \\ \bar{N} = N - \bar{N}_1 \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow \ln Z = -\ln N! + \ln \Omega(\bar{E}, N) - \beta \bar{E}$$

$$\rightarrow \text{se obtiene ya que } \Omega(\bar{E}, N) = \frac{N!}{\bar{N}_1! (N - \bar{N}_1)!} \Omega(\bar{E}_1, \bar{N}_1) \Omega(\bar{E} - \bar{E}_1, N - \bar{N}_1) \approx \frac{N!}{\bar{N}_1! (N - \bar{N}_1)!} \Omega(\bar{E}_1, \bar{N}_1) \Omega(\bar{E} - \bar{E}_1, N - \bar{N}_1)$$

$$\ln Z = -\ln \bar{N}_1! - \ln (N - \bar{N}_1)! + \ln \Omega_1(\bar{E}_1, \bar{N}_1) + \ln \Omega_2(\bar{E} - \bar{E}_1, N - \bar{N}_1) - \beta \bar{E} + \ln \left( \frac{N!}{\bar{N}_1! (N - \bar{N}_1)!} \right) \approx \ln Z_1 + \ln Z_2$$

$$\Rightarrow \ln Z = \underbrace{-\ln \bar{N}_1! + \ln \Omega_1(\bar{E}_1, \bar{N}_1) - \beta \bar{E}_1}_{\ln Z_1} + \underbrace{-\ln \bar{N}_2! + \ln \Omega_2(\bar{E}_2, \bar{N}_2) - \beta \bar{E}_2}_{\ln Z_2} \Rightarrow \underline{\ln Z = \ln Z_1 + \ln Z_2}$$

## 2.4.3. Función HELMHOLTZ

Otra magnitud asociada con la función de partición es la función  $F$  de Helmholtz:

$$\boxed{F = \bar{E} - TS}$$

que utilizando la expresión de la entropía  $S = K(\ln Z + \beta \bar{E})$  puede reescribirse

$$F = \bar{E} - TS = \bar{E} - TK(\ln Z + \beta \bar{E}) = -KT \ln Z \Rightarrow \boxed{F = -KT \ln Z}$$

Recordemos un par de expresiones

$$\bar{P} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = KT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N} \quad ; \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = K \ln Z + KT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$\bar{N} = \left( \frac{\partial F}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -KT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad ; \quad \bar{E} = F + TS = KT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$dF = d\bar{E} - d(TS) = TdS - \bar{P}dV + \mu dN - (TdS + SdT) \Rightarrow dF = -SdT + \bar{P}dV + \mu dN \\ = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} dT - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial \mu} \right)_{T, V} d\mu$$

## 2.5. GAS IDEAL MONOATÓMICO

■ Apliquemos ahora el colectivo canónico a un gas ideal monoatómico

■ Consideremos un gas ideal monoatómico en equilibrio, encerrado en un recipiente de volumen  $V$  a temperatura  $T$ . El hamiltoniano del sistema es, llamando  $N$  al número de partículas:

$$H(q,p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$$

■ La función de partición será:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^3 N!} \int d^3q d^3p e^{-\beta H(q,p)} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N \exp \left\{ -\beta \left( \frac{\vec{p}_1^2 + \dots + \vec{p}_N^2}{2m} \right) \right\} \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3\vec{p}_1 e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} \dots \int d^3\vec{p}_N e^{-\beta \frac{p_N^2}{2m}} \overbrace{\int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N}^{\sqrt{N}} = \sqrt{N} \frac{1}{h^{3N} N!} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p} \exp \left\{ -\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\} \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^3p \exp \left\{ -\beta \frac{p^2}{2m} \right\} \right]^N = \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N = \frac{1}{N!} Z^N \end{aligned}$$

→ así podemos escribir el logaritmo natural como

$$\ln Z = N \ln Z - \ln N! = N (\ln Z - \ln N + 1) \Rightarrow N \left[ \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) + 1 \right] = \ln Z$$

■ A partir de la función de partición podemos calcular todas las propiedades termodinámicas del sistema. La ecuación de estado la obtendremos a partir de la expresión de la presión media

$$\bar{P} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} \Rightarrow \underline{\underline{P = NKT}}$$

→ la energía media total del gas es:

$$\bar{E} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \Rightarrow \underline{\underline{\bar{E} = \frac{3}{2} NKT}}$$

→ y en consecuencia la capacidad calorífica:

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} NK = \frac{3}{2} 2 Nk = \underline{\underline{\frac{3}{2} nR}}$$

→ el potencial químico

$$\mu = -KT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V} = KT \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m KT} \right)^{3/2} \right]$$

→ y la entropía

$$\begin{aligned} S &= K (\ln Z + \beta \bar{E}) = NK \left[ \ln \frac{V}{N} - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) + 1 \right] \\ &= \underline{\underline{S = NK \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma' \right]}} \end{aligned}$$

## 2.6. TH. EQUIPARTICIÓN GENERALIZADO

■ Vamos a calcular el valor medio sobre la distribución canónica del producto:

$$x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

donde  $x_i, x_j$  pueden ser cualquier coordenada o impulso generalizado del sistema. Por definición, se tiene

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = C^{-1} \int dq dp x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} \quad \text{con } C = \int dq dp e^{-\beta H}$$

■ Si escribimos  $q_1 \dots q_f$  como  $x_1$  y  $p_1 \dots p_f$  como  $x_{f+1} \dots x_{2f}$ :

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = C^{-1} \int dx_1 \dots dx_f dx_{f+1} \dots dx_{2f} x_i \left( \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_j} \right) e^{-\beta H}$$

→ consideremos en primer lugar la integración respecto de  $x_j$  e integremos por partes:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_j x_i \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} = \left[ x_i e^{-\beta H} \right]_{x_j=-\infty}^{x_j=+\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dx_j e^{-\beta H} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \quad (1)$$

• observemos que los límites de integración respecto de  $x_j$  los hemos fijado en  $-\infty, +\infty$ . Es evidente que este es el caso para las coordenadas cartesianas

• si las coordenadas generalizadas son de tipo angular no es posible esta extensión → nos limitamos a coordenadas físicas cartesianas

→ limitándonos al tipo de coordenadas físicas indicado, el primer sumando de (1) debe ser nulo por que los valores medios de las variables dinámicas sobre la distribución canónica sean finitos. Por tanto:

$$\lim_{x_j \rightarrow \pm\infty} f(x_1, \dots, x_{2f}) = e^{-\beta H}$$

tando  $f(x_1, \dots, x_{2f})$  cualquier función que represente una variable del sistema (energía cinética, potencial, momento cinético, ...) ya que en otro caso

$$\int dx_1 \dots dx_{2f} f(x_1, \dots, x_{2f}) e^{-\beta H} \rightarrow \infty$$

→ como caso particular tenemos que

$$\left[ x_i e^{-\beta H} \right]_{x_j=-\infty}^{x_j=+\infty} = 0$$

→ además

$$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij} \equiv \text{DELTA KRONECKER}$$

■ Tendremos por tanto, considerando los resultados anteriores que

$$\overline{x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}} = C^{-1} \int dx_1 \dots dx_f dx_{f+1} \dots dx_{2f} x_i \left( \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_j} \right) e^{-\beta H} = C^{-1} \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int dx_1 \dots dx_f dx_{f+1} \dots dx_{2f} e^{-\beta H}$$

def C  $x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = kT \delta_{ij}$  TH. EQUIPARTICIÓN GENERALIZADO (válido para las distribuciones microcanónica y canónica)

■ Cuando este resultado se aplica:

• coordenada generalizada ( $x_i = x_j = q_i$ )

$$\boxed{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = kT} \quad \text{TH. VIRIAL}$$

• impulso/momento generalizado ( $x_i = x_j = p_i$ )

$$\boxed{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = kT} \quad \text{TH. EQUIPARTICIÓN.}$$



A partir de la definición de hamiltoniano, tomando  $L$  como la lagrangiana del sistema y  $K$  y  $U$  como las energías cinética y potencial respectivamente

$$H = \sum p_i \dot{q}_i - L = \sum p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} - L \Rightarrow \sum p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = H + L = H + K - U = 2K$$

donde hemos considerado que  $H = K + U$ .

→ esta expresión nos dice que la energía cinética asociada con cada grado de libertad vale

$K = \frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \equiv$  el th. equipartición afirma que, en valor medio, la energía cinética se reparte por igual entre todos los grados de libertad, correspondiéndole a cada uno de ellos un valor  $\frac{1}{2} kT$

## 2.6.1. TH. EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA (Examen)

Sea el hamiltoniano  $H = H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  en el que se cumple

$$(i) H = E_i(p_i) + \underbrace{H'(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)}_{\text{no contiene a } p_i} \quad (ii) E_i(p_i) = b p_i^2$$

$$\boxed{\bar{E}_i = \frac{kT}{2}}$$

$\equiv$  TH. EQUIPARTICIÓN (cada grado de libertad contribuye a la energía interna con  $\frac{1}{2} kT \Rightarrow \bar{E} = \frac{f}{2} kT$ .)

Demostración

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \frac{\int dq dp \bar{A} e^{-\beta H}}{\int dq dp e^{-\beta H}} \Rightarrow \bar{E}_i = \frac{\int e^{-\beta H} E_i dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta H} dq_1 \dots dp_f} \stackrel{(i)}{=} \frac{\int e^{-\beta E_i} E_i dp_i \int e^{-\beta H'} dq_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta E_i} dp_i \int e^{-\beta H'} dq_1 \dots dp_f} = \frac{\int e^{-\beta E_i} E_i dp_i}{\int e^{-\beta E_i} dp_i} \\ &= \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta E_i} dp_i}{\int e^{-\beta E_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \int e^{-\beta E_i} dp_i \right] \\ &\quad \left. \begin{aligned} \int e^{-\beta E_i} dp_i &\stackrel{(ii)}{=} \int e^{-\beta b p_i^2} dp_i = \frac{1}{\beta^{1/2}} \int e^{-b y_i^2} dy_i \\ p_i^2 &= y_i^2 \\ dy_i &= \beta^{1/2} dp_i \end{aligned} \right\} \quad \bar{E}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \frac{1}{\beta^{1/2}} \int e^{-b y_i^2} dy_i \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ -\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int e^{-b y_i^2} dy_i \right] \\ &\Rightarrow \boxed{\bar{E}_i = \frac{1}{2} kT} \end{aligned}$$