Ejemplo: gas ideal clásico en el ensamble canónico

Nuevamente tenemos el gas monoatómico

$$H = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} p_i^2 \qquad \left(p_i^2 = |\underline{p}_i|^2\right)$$

$$\Rightarrow \quad Q = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\int e^{-\beta/2m\sum_i p_i^2}\, d^{3N}p\, d^{3N}q =$$

$$= \frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{e^{-\beta/2m\sum_i p_i^2}\, d^{3N}p}_{\prod_{i=1}^{N} e^{-\frac{\beta p_i^2}{2m}} d^3p_i}$$

Notar que $Q = Q_1^N/N!$ con $Q_1 = \frac{V}{h^3}\int e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} p^2 \, s\theta_p d\theta_p d\phi_p dp$

Pasando a esféricas

$$Q = \frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\left[\iiint_{p=0}^{\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\, p^2 s\theta_p\, d\theta_p\, d\phi_p\, dp\right]^N =$$

$$= \frac{(4\pi)^N V^N}{N!\,h^{3N}}\left(\int_0^{\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}\, p^2\, dp\right)^N$$

Prop: para $I_\alpha = \int_0^\infty x^\alpha e^{-\gamma x^2} dx$

$$I_0 = \int_0^\infty e^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$$

$$I_1 = \int_0^\infty x\, e^{-\gamma x^2} dx = \frac{1}{2\gamma}$$

$$I_2 = \int_0^\infty x^2 e^{-\gamma x^2} dx = -\frac{\partial I_0}{\partial \gamma} = -\frac{\partial}{\partial\gamma}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4\gamma^{3/2}}$$

$$I_3 = -\frac{\partial I_1}{\partial \gamma} \quad \ldots$$

$$\Rightarrow \quad Q = \frac{(\cancel{4}\pi)^N}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{\pi^{N/2}}{\cancel{4}^N(\beta/2m)^{3N/2}}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{Q = \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}\left(2\pi m k T\right)^{3/2}\right]^N} = \frac{1}{N!}\left[\frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}\right]^N$$

T es dato, ahora podemos calcular el valor medio de la energía

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q$$

$$\ln Q = -\ln N! + N\ln\left(\frac{V}{h^3}\right) + \frac{3}{2}N\ln(2\pi m) - \frac{3N}{2}\ln\beta$$

$$\Rightarrow U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Q = \frac{3}{2}\frac{N}{\beta} = \boxed{\frac{3}{2}NkT = U}$$

y $F = -kT\ln Q$

luego $P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{kTN}{V} \quad \Rightarrow \quad \boxed{PV = NkT}$

y podemos deducir todas las demas relaciones termodinámicas del gas.

Claramente, si elijo T convenientemente de forma tal que U coincide con la E fijada en el microcanónico, los resultados de ambos ensambles son los mismos.

+ Mas ejemplos de ensamble canónico al final.

+ <u>Nota</u>: en el microcanónico teníamos E fija, todos los estados con E eran equiprobables (max. entropía $\longrightarrow$ equilibrio).

En el canónico fijamos T, E puede tomar cualquier valor pero fluctúa alrededor de un valor medio U, con alguna dispersión. Al buscar la distr. mas probable, para N partículas no interactuantes obtuvimos la Gaussiana $\rho = \frac{1}{Z}e^{-\beta p^2/2m}$ (max. entropía en este caso).

Fluctuaciones de energía en el ensamble canónico

Veamos que ambos ensambles (el canónico y el microcanónico) dan los mismos resultados. Para eso, calculemos la amplitud de las fluctuaciones de la energía alrededor de U en el canónico. Tenemos

$$U = \frac{\sum \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}} = \langle E \rangle$$

Tomando

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{\sum \epsilon_i^2 e^{-\beta\epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta\epsilon_i}} + \frac{\left(\sum \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i}\right)\left(\sum \epsilon_{i'} e^{-\beta\epsilon_{i'}}\right)}{\left(\sum e^{-\beta\epsilon_i}\right)^2} =$$

$$= -\langle E^2 \rangle + \langle E \rangle^2 = -\langle \Delta E^2 \rangle$$ ← Dispersión alrededor de la energía media.

Pero

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = k \frac{\partial U}{\partial (1/T)} = -kT^2 \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}}_{= C_V}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \Delta E^2 \rangle = kT^2 C_V} = \sigma^2$$

Si quiero ver la amplitud relativa de las fluctuaciones respecto a $\langle E \rangle = U$, tomo σ^2/U^2

$$\frac{\sigma^2}{U^2} = \frac{kT^2 C_V}{U^2} \xrightarrow[N \to \infty]{} 0 \Rightarrow$$ Para N grande (nro. de part.) ambos ensambles son equivalentes. Este es un caso particular del teo. de fluctuación-disipación

pues $\begin{cases} U^2 \text{ crece como } N^2 \\ C_V \text{ crece como } N \end{cases}$

¿Podemos construir otros ensambles para sistemas abiertos? (¿por ej., cuando N no es constante?).

nro. de partículas

Comentario sobre ergodicidad

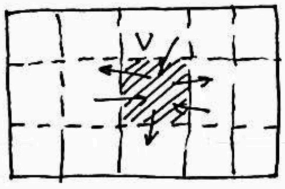
En un ensamble de experimentos

Pero cuando medimos, solemos hacerlo en un único sistema:

Esto requiere la hip. de ergodicidad

$$\langle \quad \rangle = \frac{1}{T}\int_0^T dt = \frac{1}{V}\int_V d^3x$$

donde el último promedio debe entenderse como un promedio en una región V de un sistema muy extenso



Esto requiere $N \gg 1$ y que el sist. recorra todo el espacio de fases (solo probado para unos pocos sist, como el gas de esferas rígidas).