

# Notas de Clase en **Mecánica Estadística**

Borja Diez

borjadiez1014@gmail.com

1 de mayo de 2024

Estas notas de clase están basadas en el curso dictado por el [Dr. Ignacio Araya](#) durante el primer semestre del año 2024 en la Universidad Arturo Prat y han sido escritas con propósito de estudio personal.

Las notas están divididas por clase. Adicionalmente han sido complementadas con desarrollos de cálculo personal y comentarios sacados principalmente de [Lecture notes on statistical mechanics](#) de [Scott Pratt](#).

## Índice

<b>1. Clase 1</b>	<b>4</b>
1.1. Introducción: Estados microscópicos y entropía . . . . .	4
1.2. Probabilidad de una configuración y factor de Boltzmann . . . . .	6
<b>2. Clase 2</b>	<b>8</b>
2.1. Entropía, ignorancia y teorema ergódico . . . . .	8
<b>3. Clase 3</b>	<b>11</b>
3.1. Principio fundamental de la termodinámica . . . . .	11
3.2. Conservación de energía y carga $Q$ . . . . .	15
3.3. Ensambls, funciones de partición y potenciales termodinámicos . . . . .	16
3.4. Ensemble termodinámico* . . . . .	16
<b>4. Clase 4</b>	<b>17</b>
4.1. Ensemble micro-canónico . . . . .	17
4.2. Ensemble canónico . . . . .	17
4.3. Ensemble Gran Canónico . . . . .	17
4.4. Ensemble isobárico-isotérmico . . . . .	19
<b>5. Clase 5</b>	<b>21</b>
5.1. Relaciones termodinámicas . . . . .	21
5.2. Derivación de las leyes de la termodinámica . . . . .	21
5.3. Relaciones de equilibrio termodinámico . . . . .	22
5.4. Otras relaciones termodinámicas . . . . .	23
5.5. Resumen: ensambles y potenciales termodinámicos . . . . .	26
<b>6. Clase 6</b>	<b>27</b>
6.1. Fuerzas a temperatura finita . . . . .	27
6.2. Relaciones de Maxwell . . . . .	28
6.3. Fluctuaciones . . . . .	30
<b>7. Clase 7</b>	<b>33</b>
7.1. Mecánica estadística de partículas no-interactuantes . . . . .	34
<b>8. Clase 8</b>	<b>36</b>
<b>9. Clase 9</b>	<b>40</b>
9.1. Función partición de un gas ideal monoatómico . . . . .	40
9.2. Ejemplos varios . . . . .	41
<b>10. Clase 10</b>	<b>44</b>

<b>11. Clase 11</b>	<b>48</b>
11.1. Teorema de equiparación generalizado . . . . .	48
11.2. Teorema del Virial . . . . .	49

## 1. Clase 1

### 1.1. Introducción: Estados microscópicos y entropía

La termodinámica describe sistemas formados por una colección de elementos (muchos,  $N \sim N_A = 6,02 \times 10^{23}$ ) en términos de variables que capturan el comportamiento colectivo del sistema. Por ejemplo, presión, volumen, energía, número de elementos potencial químico, entropía, temperatura.

En mecánica estadística, las variables se dividen en 2 tipos principales:

- **Extensivas:** La magnitud es proporcional al tamaño o escala del sistema:
  - Volúmen ( $V$ )
  - Energía ( $U$ )
  - Número de elementos ( $N$ )
  - Entropía ( $S$ )
- **Intensivas:** La magnitud no es proporcional al tamaño del sistema:
  - Presión ( $P$ )
  - Temperatura ( $T$ )
  - Potencial químico ( $\mu$ )

Estas variables corresponden a características (conceptos) atribuibles a los sistemas de forma colectiva (sin hacer mención a su estructura microscópica).

La mecánica estadística considera los microestados de un sistema dado por las **configuraciones cuánticas** en los que puede existir.

Una configuración microscópica (en términos de las cantidades termodinámicas) corresponde a muchos microestados diferentes, indistinguibles macroscópicamente. De lo anterior surgen las nociones de **degenerancia y entropía**.

La **entropía** mide el número de estados cuánticos accesibles a un sistema.

Es un *postulado* que un sistema cerrado puede estar en cada microestado accesible con *igual probabilidad*.

Dado  $\Omega$  estados accesibles, la entropía  $S$  se define como

$$\boxed{S = k \log \Omega} \tag{1.1}$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman.

En general  $\Omega = \Omega(u, V, N)$ . Los microestados son accesibles para el sistema **si tienen la misma energía  $U$** .

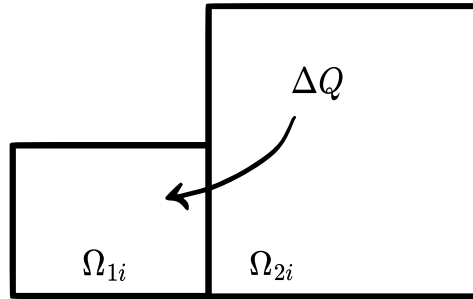
$\Omega$  es el número de microestados caracterizados por  $(U, V, N)$ . Luego, son la **degenerancia** de los estados microscópico representado por  $(U, V, N)$ . A esta entropía se le llama **entropía de grano fino**.

También son importantes nociones que describen cambios de equilibrio entre sistemas. Por ejemplo, temperatura y calor.

Cuando 2 sistemas cerrados, cada uno con cierta energía se ponen en contacto, la energía total se preserva, pero hay un flujo de energía de un sistema a otro (intercambio de calor).

Otro *postulado* establece que el número de estados accesibles al sistema combinado *aumenta*. (**Aumento de entropía**).

**Ejemplo 1.1.** Si inicialmente hay  $\Omega_{1i}$  estados accesibles al primer sistema y  $\Omega_{2i}$  estados accesibles al segundo sistema



entonces hay  $\Omega_{tot,i} = \Omega_{1i} \cdot \Omega_{2i}$  estados accesibles al sistema combinado. Luego, la transferencia de calor ( $\Delta Q$ ) hay  $\Omega_{tot,f} = \Omega_{1f} \cdot \Omega_{2f}$  estados accesibles al sistema combinado

$$\Omega_{tot,f} > \Omega_{tot,i} \quad (1.2)$$

En términos de la entropía:

$$S_{1i} = k \log \Omega_{1i}, \quad S_{2i} = k \log \Omega_{2i} \quad (1.3)$$

Luego,

$$S_{tot,i} = k \log \Omega_{tot,i} \quad (1.4)$$

$$= k \log(\Omega_{1i} \cdot \Omega_{2i}) \quad (1.5)$$

$$= k \log(\Omega_{1i}) + k \log(\Omega_{2i}) \quad (1.6)$$

Así,

$$S_{tot,i} = S_{1i} + S_{2i} \quad (1.7)$$

Se concluye que la entropía es extensiva.

Notemos además que

$$\Omega_{tot,f} > \Omega_{tot,i} \Rightarrow S_{tot,f} > S_{tot,i} \quad (1.8)$$

es decir, la entropía aumenta en un proceso de transferencia de calor.

¿Cuál es la condición de equilibrio para que termine un proceso de transferencia de calor?

Cuando ambos sistemas quedan a la misma **temperatura**. Para definir temperatura, consideremos que en el nuevo equilibrio térmico:

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial U} \right)_{N,V} = - \left( \frac{\partial S_2}{\partial U} \right)_{N,V} \quad (1.9)$$

- La energía interna  $U$  cambia en ambos sistemas
- La ganancia  $\Delta U_1$  en el sistema 1 es igual a la pérdida  $\Delta U_2$  en el sistema 2 (conservación de la energía).

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \quad (1.10)$$

- La entropía total aumenta, al cambiar  $U$ . Luego,  $\Delta U$  deja de fluir cuando  $S_{tot}$  deja de cambiar.
- Se puede demostrar que el proceso continua hasta que (de lo anterior)

$$\boxed{\left(\frac{\partial S_1}{\partial U}\right)_{N,V} = -\left(\frac{\partial S_2}{\partial U}\right)_{N,V}} \quad (1.11)$$

Cuando

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U}\right)_{N,V} = -\left(\frac{\partial S_2}{\partial U}\right)_{N,V} \quad (1.12)$$

entonces

$$\left(\frac{\partial S_{tot}}{\partial U}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial(S_1 + S_2)}{\partial U}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U}\right)_{N,V} = 0 \quad (1.13)$$

Luego,

$$\boxed{\left(\frac{\partial S_{tot}}{\partial U}\right)_{N,V} = 0} \quad (1.14)$$

y la entropía deja de aumentar con la transferencia de calor. Luego, el proceso se detiene. Así, conviene definir la temperatura  $T$ :

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V}} \quad \text{Al aumentar } T \text{ aumenta } U. \quad (1.15)$$

Notamos que

$$T_1 = T_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial U}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U}\right)_{N,V} \quad (1.16)$$

**Corolario 1.1.** La transferencia de calor ocurre por gradiente de temperatura (el calor fluye desde el sistema de mayor temperatura hacia el de menor temperatura, asta que las temperaturas sean iguales).

## 1.2. Probabilidad de una configuración y factor de Boltzmann

De la definición clásica de probabilidad, se tiene

$$P = \frac{\text{\#casos favorables}}{\text{\#casos posibles}} \quad (1.17)$$

El cociente entre la probabilidad de dos estados macroscópicos es igual al cociente de sus *degeneraciones*.

Considere un sistema *pequeño* de 2 estados,  $S_p$  y un sistema *grande* o reservorio térmico  $S_r$ . Sea  $U_0$  la energía del sistema combinado y  $U_p$  la energía del sistema pequeño. Suponga que la energía del sistema  $U_p$  puede ser  $U_p = \epsilon$  y  $U_p = 0$ .

- Para  $U_p = 0$ ,  $U_r = U_0$  ( $U_r$  energía del reservorio térmico)
- Para  $U_p = \epsilon$ ,  $U_r = U_0 - \epsilon$

El cociente entre las probabilidades esta dado por

$$\frac{P(\epsilon)}{P(0)} = \frac{\Omega(U_0 - \epsilon)}{\Omega(U_0)} = \frac{e^{\frac{S}{k}(U_0 - \epsilon)}}{e^{\frac{S}{k}(U_0)}} = \frac{\text{Prob. del } S_p \text{ con energía } \epsilon}{\text{Prob. del } S_p \text{ con energía } 0} \quad (1.18)$$

Luego,  $\Omega(U)$  es la degeneración del reservorio térmico con energía  $U$ .

Expandiendo en serie de Taylor

$$S(U_0 - \epsilon) \approx S(U_0) - \epsilon \left( \frac{\partial S}{\partial U_0} \right) = S(U_0) - \frac{\epsilon}{T} \quad (1.19)$$

Reemplazando en la exponencial de (1.18),

$$\boxed{\frac{P(\epsilon)}{P(0)} \approx e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} \quad (1.20)$$

Conocido como el **factor de Boltzmann**.

La probabilidad relativa entre 2 estados escala como la exponencial de menos la diferencia de energía dividida por  $kT$ .

$$\textbf{Mientras más energético un estado, menos probable.} \quad (1.21)$$

## 2. Clase 2

### 2.1. Entropía, ignorancia y teorema ergódico

**Principio de máxima entropía:** La configuración de un sistema desde el punto de vista macroscópico, es tal que maximiza la entropía, dada una serie de restricciones.

Considere un número grande de sistemas idénticos ( $N_s \rightarrow \infty$ ), cada uno de los cuales puede estar en un estado específico.

Sea  $n_i$  el número de sistemas que están en el estado  $i$ . Definimos la ignorancia  $I$  (o la degeneración  $\Omega$ ) como el número de formas de arreglar el sistema conjunto dado  $\{n_i\}$  (factor multinomial)

$$I = \frac{N_s!}{n_0!n_1!\dots}, \quad \sum_i n_i = N_s \quad (2.1)$$

**Ejemplo 2.1.** 10 dados, cada uno puede estar en 6 estados. Luego, de tirarlos se obtiene que

$$n_1 = 4 \quad (2.2)$$

$$n_2 = 3 \quad (2.3)$$

$$n_3 = 0 \quad (2.4)$$

$$n_4 = 0 \quad (2.5)$$

$$n_5 = 0 \quad (2.6)$$

$$n_6 = 3 \quad (2.7)$$

entonces la configuración del sistema dada esta ignorancia es

$$I = \frac{10!}{4!3!3!} \quad (2.8)$$

Esta ignorancia considera que sólo se conocen las poblaciones de los estados (cuantos sistemas hay en cada estado) y el número total de sistemas, pero que *no es posible distinguir* entre sistemas que están en un mismo estado.

Buscamos una configuración (conjunto de poblaciones de estados) que maximice la ignorancia, sujeto a la restricción

$$\sum_i n_i = N_s \quad (2.9)$$

Definimos<sup>1</sup>

$$S = k \ln I \quad (2.10)$$

Entonces

$$S = k \ln \left( \frac{N_s!}{n_0!n_1!\dots} \right) = k [\ln(N_s!) - \sum_i \ln(n_i!)] \quad (2.11)$$

sujeto a (2.9).

---

<sup>1</sup>Cantidad extensiva. Maximizar  $I$  implica maximizar  $S$  (ya que el  $\ln$  es monótono.)  $\ln I \uparrow \Rightarrow S \uparrow$



**Aproximación de Stirling:**

$$\boxed{\ln(n!) \approx n \ln(n) - n} \quad (2.12)$$

En efecto,

$$\ln(n!) = \ln(1 \cdot 2 \cdots n) = \sum_i^n \ln(i) \approx \int_1^n \ln(x) dx \quad (2.13)$$

$$= x \ln x - x \Big|_1^n \quad (2.14)$$

$$= (n \ln n - n) - (\ln(1) - 1) \quad (2.15)$$

$$= n \ln n - n + 1 \quad (2.16)$$

$$= n \ln n - (n - 1) \quad (2.17)$$

$$\approx n \ln n - n, \quad \text{para } n \gg 1 \quad (2.18)$$

Usando la aproximación de Sterling en (2.11)

$$S \approx k \left[ (N_s \ln(N_s) - N_s) - \sum_i (n_i \ln(n_i) - n_i) \right] \quad (2.19)$$

$$= k \left[ N_s \ln(N_s) - \sum_i n_i \ln(n_i) \right] \quad (2.20)$$

donde usamos que  $N_s = \sum_i n_i$ .

Dado  $N_s$  fijo, buscamos  $\{n_i\}$  que maximice  $S$  sujeto a (2.9). Como queremos maximizar utilizamos **multiplicadores de Lagrange**<sup>2</sup>.

$$S_{\{\sum_i n_i = N\}} = k \left[ N_s \ln(N_s) - \sum_i n_i \ln(n_i) + \lambda \left( \sum_i n_i - N_s \right) \right] \quad (2.21)$$

Ahora

$$L = \frac{S}{N_s k}, \quad \mu = \frac{\lambda}{k} \quad (2.22)$$

Nos queda

$$L = \ln(N_s) - \sum_i \left( \frac{n_i}{N_s} \right) \ln(n_i) + \mu \left[ \sum_i \left( \frac{n_i}{N_s} \right) - 1 \right] \quad (2.23)$$

Definimos la probabilidad de que en la configuración total, un sistema cualquiera este en el estado  $i$  como

$$P_i = \frac{n_i}{N_s} \quad (2.24)$$

Reescribimos

$$\ln(n_i) = \ln \left( \frac{n_i}{N_s} N_s \right) = \ln(P_i) + \ln(N_s) \quad (2.25)$$

---

<sup>2</sup>Recordar que para una restricción holonómica  $f(\{n_i\}) = 0$  se incluye  $\lambda f$ .

Reemplazamos

$$L = \ln(N_s) - \sum_i P_i (\ln(P_i) + \ln(N_s)) + \mu \left[ \sum_i P_i - 1 \right] \quad (2.26)$$

$$= \ln(N_s) - \sum_i P_i \ln(P_i) - \sum_i P_i \ln(N_s) + \mu \left[ \sum_i P_i - 1 \right], \quad \sum_i P_i = 1 \quad (2.27)$$

$$= \cancel{\ln(N_s)} - \sum_i P_i \ln(P_i) - \cancel{\ln(N_s)} + \mu \left[ \sum_i P_i - 1 \right] \quad (2.28)$$

Nos queda

$$L = - \sum_i P_i \ln(P_i) + \mu \left[ \sum_i P_i - 1 \right] \quad (2.29)$$

Las variables dinámicas son  $\{P_i, \lambda\}$ . Maximizando  $L$

$$\frac{\partial L}{\partial P_i} = 0 \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \mu} = 0 \quad (2.31)$$

Ahora, de (2.29),

$$\frac{\partial L}{\partial P_i} = -(\ln P_i + 1) + \mu = 0 \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \mu} = \sum_i P_i - 1 = 0 \quad (2.33)$$

donde  $\mu$  es constante. De (2.32),

$$P_i = e^{\mu-1} = P, \quad \sum_i P = 1 \quad (2.34)$$

es decir, **en la configuración que maximiza la entropía, cada estado es igualmente probable** (la probabilidad es igual a una constante que no depende de  $i$ ).

Hay  $s$  estados posibles, luego

$$sP = 1 \quad \Rightarrow \quad P = \frac{1}{s} \quad (2.35)$$

Esto implica que la probabilidad de cada estado en la configuración de máxima entropía es

$$\frac{1}{\# \text{ estados posibles}} \quad (2.36)$$

luego,

$$\boxed{n_i = N_s P = \frac{N_s}{s}}, \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^s n_i = N_s \quad (2.37)$$

La ocupación de cada estado, en la configuración que maximiza la entropía (y que maximiza la ignorancia o degeneración) es igual al número de sistemas presentes dividido en el número de estados posibles.

### 3. Clase 3

#### 3.1. Principio fundamental de la termodinámica

La configuración total **maximiza la entropía**, sujeta a restricciones macroscópicas que dependen de las cantidades fluctuantes conservadas.

En la Clase 2 vimos que si suponemos una configuración  $N_s$  sistemas los que pueden existir en  $m$  estados diferentes, siendo sus ocupaciones el conjunto:

$$\{n_i\}_{i=1}^m \quad (3.1)$$

la ignorancia  $I$ , o degenerancia  $\Omega$  esta dada por

$$I = \frac{N_s!}{\prod_{i=1}^m n_i} \quad (3.2)$$

Se define la entropía  $S$  como

$$S = \kappa \ln I \quad (3.3)$$

Usando Stearling, se tiene

$$\frac{S}{\kappa} = N_s \ln(N_s) - N_s - \left[ \sum_{i=1}^m (n_i \ln(n_i) - n_i) \right] \quad (3.4)$$

Usando que  $\sum_{i=1}^m n_i = N_s$ ,

$$\frac{S}{\kappa} = N_s \ln(N_s) - \sum_{i=1}^m n_i \ln(n_i) \quad / \frac{1}{N_s} \quad (3.5)$$

$$\frac{S}{\kappa N_s} = \ln(N_s) - \sum_{i=1}^m \left( \frac{n_i}{N_s} \right) \ln(n_i) \quad (3.6)$$

Usando que

$$\ln(n_i) = \ln\left(\frac{n_i}{N_s} N_s\right) = \ln\left(\frac{n_i}{N_s}\right) + \ln(N_s) \quad (3.7)$$

reemplazando en (3.6),

$$\frac{S}{\kappa N_s} = \ln(N_s) - \sum_{i=1}^m \left( \frac{n_i}{N_s} \right) \left[ \ln\left(\frac{n_i}{N_s}\right) + \ln(N_s) \right] \quad (3.8)$$

$$= \ln(N_s) - \sum_{i=1}^m \left( \frac{n_i}{N_s} \right) \ln\left(\frac{n_i}{N_s}\right) - \sum_{i=1}^m \left( \frac{n_i}{N_s} \right) \ln(N_s) \quad (3.9)$$

pero usando (2.24)

$$\sum_{i=1}^m \left( \frac{n_i}{N_s} \right) = \sum_{i=1}^m P_i = 1 \quad (3.10)$$

así,

$$\frac{S}{\kappa N_s} = \ln(N_s) - \sum_{i=1}^m \left( \frac{n_i}{N_s} \right) \ln \left( \frac{n_i}{N_s} \right) - \ln(N_s) \quad (3.11)$$

$$= - \sum_{i=1}^m \left( \frac{n_i}{N_s} \right) \ln \left( \frac{n_i}{N_s} \right) \quad (3.12)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{S}{\kappa N_s} = - \sum_{i=1}^m \left( \frac{n_i}{N_s} \right) \ln \left( \frac{n_i}{N_s} \right)} \quad (3.13)$$

Definimos la probabilidad de que un sistema esté en el estado  $i$  como (2.24)

$$\boxed{P_i = \frac{n_i}{N_s}} \quad (3.14)$$

y la entropía de Shannon como

$$\boxed{\frac{S}{\kappa N_s} = - \sum_{i=1}^m P_i \ln(P_i)} \quad (3.15)$$

Por el principio fundamental de la termodinámica, sin imponer conservación de las cantidades conservadas. Pero considerando

$$\sum_{i=1}^m P_i = 1 \quad (3.16)$$

maximizamos la entropía

$$L = - \sum_{i=1}^m P_i \ln(P_i) + \lambda \left( \sum_{i=1}^m P_i - 1 \right) \quad (3.17)$$

donde  $\lambda$  son los multiplicadores de Lagrange y  $\sum_{i=1}^m P_i - 1$  es una restricción holonómica.

$$\left( \frac{\partial L}{\partial P_i} \right)_{P_i, \lambda} = 0, \quad \forall i \neq j \quad (3.18)$$

$$\left( \frac{\partial L}{\partial \lambda} \right)_{P_i} = 0 \quad (3.19)$$

De (3.18)

$$-\ln(P_i) - P_i \frac{1}{P_i} + \lambda = 0 \quad (3.20)$$

$$\Rightarrow \ln(P_i) = \lambda - 1 \quad (3.21)$$

obtenemos

$$P_i = e^{\lambda-1} \quad (3.22)$$

notemos que esta expresión es independiente de  $i$ . De (3.19),

$$\sum_{i=1}^m P_i - 1 = 0 \quad (3.23)$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^m P_i = 1 \quad (3.24)$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^m P_i = mP = me^{\lambda-1} = 1 \quad (3.25)$$

luego

$$P_i = \frac{1}{m} \Rightarrow n_i = \frac{N_s}{m} \Rightarrow \lambda = -\ln(n) + 1 \quad (3.26)$$

Sin imponer restricciones de conservación, excepto que la suma de las probabilidades de los estados es igual a 1, obtenemos que la configuración que maximiza la entropía es la distribución uniforme de estados equiprobables. La ocupación de cada uno de los  $m$  estados es:

$$\boxed{n_i = \frac{N_s}{m}} \quad (3.27)$$

Si imponemos conservación de la energía,

- Cada estado  $i$  tiene energía  $E_i$
- Si las ocupaciones de dichos estados son  $n_i$ , la energía total de la configuración es

$$E = \sum_{i=1}^m E_i n_i \quad (3.28)$$

- Agregamos la conservación de  $E$  como una restricción al funcional de entropía.

Sea  $S_E$  la restricción

$$S_E = \beta \kappa \left( E - \sum_{i=1}^m E_i n_i \right) \quad (3.29)$$

con  $\beta$  un multiplicador de Lagrange. Consideremos

$$L_E = \frac{S_E}{\kappa N_s} = \beta \left( \bar{E} - \sum_{i=1}^m E_i P_i \right) \quad (3.30)$$

donde

$$\bar{E} = \frac{E}{N_s} \quad (3.31)$$

es la energía promedio del sistema.

Luego, nuestro Lagrangeano queda

$$L = - \sum_{i=1}^m P_i \ln(P_i) - \lambda \left( \sum_{i=1}^m P_i - 1 \right) - \beta \left( \sum_{i=1}^m E_i P_i - \bar{E} \right) \quad (3.32)$$

Ahora,

$$\left(\frac{\partial L}{\partial P_i}\right)_{P_i, \lambda} = \ln(P_i) - 1 - \lambda - \beta E_i \quad (3.33)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \beta}\right)_{P_i, \lambda} = \sum_{i=1}^m E_i P_i = \bar{E} \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda}\right)_{P_i, \beta} = \sum_{i=1}^m P_i = 1 \quad (3.35)$$

$$\ln(P_i) = -\lambda - \beta E_i - 1 \quad (3.36)$$

entonces

$$\boxed{P_i = e^{-\lambda - \beta E_i - 1}} \quad (3.37)$$

$$P_i = e^{-\lambda - 1} e^{-\beta E_i} \quad (3.38)$$

$$\sum_{i=1}^m P_i = 1 \Rightarrow \sum_{i=1}^m e^{-\lambda - 1} e^{-\beta E_i} = 1 \quad (3.39)$$

$$\Rightarrow (e^{-\lambda - 1}) \sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i} = 1 \quad (3.40)$$

$$\Rightarrow e^{-\lambda - 1} = \frac{1}{\sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i}} \quad (3.41)$$

tenemos

$$\boxed{P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i}}} \Rightarrow \boxed{Z = \sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i}} \Rightarrow \boxed{P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}} \quad (3.42)$$

En el caso de imponer conservación de la energía, la configuración solo puede explorar conjuntos de ocupaciones  $\{n_i\}_{i=1}^n$  que tengan la misma energía total.

En general, la configuración equiprobable no es alcanzable necesariamente, ya que tiene una energía total particular, que puede ser diferente a la energía inicial dada.

En particular, la energía de la configuración equiprobable es

$$E_{\text{equi}} = \sum_{i=1}^m E_i n_i \quad (3.43)$$

$$= \sum_{i=1}^m E_i \frac{N_s}{m} \quad (3.44)$$

esto implica

$$\boxed{E_{\text{equi}} = \frac{N_s}{n} \sum_{i=1}^m E_i} \quad (3.45)$$

Si  $E \neq E_{\text{equi}}$ , la configuración equiprobable es inalcanzable. Para  $E$  conservado, la probabilidad de que un sistema esté en el estado  $i$  es

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (3.46)$$

donde

$$Z = \sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i} \quad (3.47)$$

se conoce como la **función de partición** y  $e^{-\beta E_i}$  se llama **factor de Boltzmann** y tiene la interpretación de un peso estadístico.

- $Z$  es la suma de todos los pesos
- La ocupación del estado  $i$  es

$$n_i = N_s P_i = N_s \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (3.48)$$

### 3.2. Conservación de energía y carga $Q$

$Q$  puede ser número de partículas, carga eléctrica, momento angular, magnetización, etc...

$Q$  es una cantidad macroscópica, extensiva, diferente de  $(E, V, S)$  que caracteriza la configuración macroscópica y que se conserva entre las distintas configuraciones.

El Lagrangeano se verá

$$L = - \sum_{i=1}^m P_i \ln(P_i) - \underbrace{\lambda \left( \sum_{i=1}^m P_i - 1 \right)}_{\sum_{i=1}^m P_i = 1} - \underbrace{\beta \left( \sum_{i=1}^m E_i P_i - \bar{E} \right)}_{\text{Conservación de la energía}} - \underbrace{\beta \mu \left( \sum_{i=1}^m Q_i P_i - \bar{Q} \right)}_{\text{Conservación de la carga}} \quad (3.49)$$

con  $\bar{Q}$  la carga promedio del sistema.

Ahora

$$-\ln(P_i) - 1 - \lambda - \beta E_i - \beta \mu Q_i = 0 \quad (3.50)$$

$$P_i = e^{\lambda-1-\beta E_i-\beta \mu Q_i} = 0 \quad (3.51)$$

$$P_i = e^{-\lambda-1} e^{-\beta(E_i+\mu Q_i)} \quad (3.52)$$

usando  $\sum_{i=1}^m P_i = 1$ ,

$$\sum_{i=1}^m e^{-\beta(E_i+\mu Q_i)} = \frac{1}{e^{-\lambda-1}} \quad (3.53)$$

Definimos

$$Z_{\text{GC}} = \sum_{i=1}^m e^{-\beta(E_i+\mu Q_i)} \quad (3.54)$$

entonces

$$P_i = \frac{e^{-\beta(E_i + \mu Q_i)}}{Z_{GC}} \quad (3.55)$$

donde  $Z_{GC}$  es la **función partición Gran Canónica** y corresponde a la suma de los pesos estadísticos  $e^{-\beta(E_i + \mu Q_i)}$ .  $n_i = N_s P_i$  es la ocupación de los estados.

### 3.3. Ensambls, funciones de partición y potenciales termodinámicos

- Maximizando la entropía, sujeto a diferentes restricciones, hemos encontrado la probabilidad de ocupación de los estados posibles de los sistemas.
- Dichas probabilidades pueden interpretarse como pesos estadísticos para cada estado, normalizados por una función partición.
- Dependiendo de las cantidades conservadas las funciones partición son distintas.
- El conjunto de configuraciones posibles dadas las restricciones, definen la noción de ensamble.
- A cada tipo de ensamble, especificado por ciertas cantidades conservadas, le corresponde una función partición.

Ensamble	Can. fluctuantes conservadas	Can. fijas	Función partición	Pot. termodinámico
Microcanónico	—	$E, V, Q$	$I$	$S$
Canónico	$E$	$T, V, Q$	$z = \sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i}$	$F$
Gran Canónico	$E, Q$	$T, V, \mu$	$z = \sum_{i=1}^m e^{-\beta(E_i + \mu Q_i)}$	$\Omega_{GC}$
Isobárico	$E, V$	$T, P, Q$		

donde

$$\beta = \frac{1}{T} \quad (3.56)$$

Notas que  $\beta, \mu$  y  $P$  son intensivas.

$T = \frac{1}{\beta}$  viene dado por el multiplicador de Lagrange asociado a la conservación de energía.

### 3.4. Ensamble termodinámico\*

En mecánica estadística primero uno debe considerar que cantidades desea mantener fijas, y que cantidades desea permitir que varíen (pero con el constraint de que su promedio sea algún valor). Esta elección define el **ensamble**. Los ensambles difieren en las cantidades que varían. Si una cantidad es permitida que varíe, entonces un multiplicador de Lagrange determina la cantidad promedio para cada ensamble.

Ensamble	Energía	Cargas
Microcanónico	Fija	Fija
Canónico	Varía	Fija
Gran Canónico	Varía	Varía



## 4. Clase 4

### 4.1. Ensemble micro-canónico

De la Clase 3 vimos que en el ensemble micro-canónico

$$P_i = \frac{n}{N_s} \quad (4.1)$$

cada estado equiprobable.  $(E, V, Q)$  están fijos.

### 4.2. Ensemble canónico

$$P_i = \frac{1}{Z_C} e^{-\beta E_i} \quad (4.2)$$

$$Z_C = \sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i} \quad (4.3)$$

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^m P_i E_i \quad (\text{restricción}) \quad (4.4)$$

$$\beta = \frac{1}{T} \quad (4.5)$$

$(T, V, Q)$  están fijos.  $\bar{E}$  es fluctuante.

### 4.3. Ensemble Gran Canónico

$$P_i = \frac{1}{Z_{GC}} e^{-\beta E_i - \alpha Q_i} \quad (4.6)$$

$$Z_{GC} = \sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i - \alpha Q_i} \quad (4.7)$$

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^m P_i E_i \quad (4.8)$$

$$\bar{Q} = \sum_{i=1}^m P_i Q_i \quad (4.9)$$

$$\beta = \frac{1}{\kappa T} \quad (4.10)$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{\kappa T} \quad (4.11)$$

Aquí (4.8) y (4.9) son restricciones.  $(T, V, \mu)$  están fijos.  $\bar{E}$  y  $\bar{Q}$  son fluctuantes.

La configuración de cada ensemble **maximiza la entropía** sujeta a las restricciones correspondientes, implementadas mediante multiplicadores de Lagrange.

A partir de ahora introduciremos la siguiente **notación**,

- $T$ : temperatura
- $\mu$ : potencial químico
- $z$ : función partición
- $\kappa$ : Constante de Boltzmann

Partiendo de la función partición (considerando el ensamble Gran Canónico por generalidad), se tiene

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^m P_i E_i = \frac{\sum_{i=1}^m E_i e^{-\beta E_i - \alpha Q_i}}{Z} \quad (4.12)$$

$$= - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z) \right)_{\alpha} \quad (4.13)$$

$$\boxed{\bar{E} = \kappa T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) \right)_{\mu/T}} \quad (4.14)$$

con

$$\beta = \frac{1}{\kappa T} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \beta} = -T^2 \kappa \frac{\partial}{\partial T} \quad (4.15)$$

también tenemos

$$\bar{Q} = \frac{\sum_{i=1}^m Q_i e^{-\beta E_i - \alpha Q_i}}{Z} \quad (4.16)$$

$$= - \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln(Z) \right)_{\beta} \quad (4.17)$$

$$\boxed{\bar{Q} = \kappa T \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Z) \right)_T} \quad (4.18)$$

con

$$\alpha = \frac{\mu}{\kappa T} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \alpha} = \kappa T \frac{\partial}{\partial \mu} \quad (4.19)$$

También es posible relacionar la función partición con la entropía

$$S = -\kappa \sum_{i=1}^m P_i \ln(P_i) \quad (4.20)$$

$$= \kappa \sum_{i=1}^m P_i (\ln(Z) + \beta E_i + \alpha Q_i) \quad (4.21)$$

$$= \kappa (\ln(Z) + \beta \bar{E} + \alpha \bar{Q}) \quad (4.22)$$

luego

$$\boxed{S = \kappa \ln(z) + \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{Q}}{T}} \Rightarrow \boxed{-\kappa T \ln(z) = \bar{E} - TS - \mu Q} \quad (4.23)$$

Para los diferentes ensambles, existen potenciales termodinámicos definidos en términos de  $\ln(Z)$ .<sup>3</sup>

### Potencial Gran Canónico

$$\Omega_{GC} = -\kappa T \ln(Z_{GC}) = \bar{E} - TS - \mu \bar{Q} \quad (4.24)$$

### Energía libre de Hemholtz

$$F = -\kappa T \ln(Z_C) = \bar{E} - TS \quad (Q_i = 0) \quad (4.25)$$

Existen relaciones entre los potenciales termodinámicos de los diferentes ensambles. Por ejemplo, definiendo la **densidad de estados**

$$\rho(Q, E) = \frac{e^{S(Q, E)/\kappa}}{\delta E} \quad (4.26)$$

$\rho(Q, E)$  cuenta el número de estados con carga  $Q$  y energía entre  $E$  y  $E + \delta E$ . De aquí podemos obtener la energía libre de Hemholtz como

$$F(Q, T) = -\kappa T \ln(Z_C) = -\kappa T \ln \int dE \rho(Q, E) e^{-E/\kappa T} \quad (4.27)$$

Finalmente el potencial Gran Canónico, puede calcularse como

$$\Omega_{GC}(\mu, T) = \kappa T \ln(Z_{GC}) = -T \ln \left( \sum_Q e^{-F(Q, T)/\kappa T} e^{\mu Q/\kappa T} \right) \quad (4.28)$$

#### 4.4. Ensamble isobárico-isotérmico

En el ensamble isobárico-isotérmico  $(T, P, Q)$  son constantes y  $(\bar{E}, \bar{V})$  son fluctuantes.

Notemos que  $V$  es una cantidad extensiva (proporcional al número total de sistemas  $N_s$ ). Si no hay restricciones entre sistemas, el potencial Gran Canónico por unidad de volumen es independiente del volumen (cada región es igual a cualquier otra).

Por último, la presión se define como menos la derivada del potencial termodinámico (Gran Canónico) con respecto al volumen. Luego,

$$\Omega_{GC} = \omega_{GC} V \quad (4.29)$$

donde  $\omega_{GC}$  es el potencial Gran Canónico por unidad de volumen. Se sigue que

$$\frac{\partial \omega_{GC}}{\partial V} = 0 \quad (4.30)$$

---

<sup>3</sup>Los signos y los factores delante son por razones históricas, desafortunadamente. :(

así,

$$P = \frac{\partial}{\partial V} \Omega_{GC} = -\omega_{GC} = -\frac{\Omega_{GC}}{V} \quad (4.31)$$

Entonces

$$\boxed{\Omega_{GC} = -PV = -\kappa T \ln(Z_{GC}) = E - TS - \mu Q} \quad (4.32)$$

$$\boxed{PV = TS - E + \mu Q} \quad (4.33)$$

Se define  $G$ , la **energía libre de Gibbs**, como<sup>4</sup>

$$\boxed{G = \mu Q = E - TS + PV} \quad (4.34)$$

$G$  es el potencial termodinámico del ensamble isobárico-isotérmico.

Además, podemos obtener la siguiente relación

$$\boxed{E = TS - PV + \mu Q} \quad (4.35)$$

conocida como la **relación de Euler**.

---

<sup>4</sup>se deriva de (4.33)

## 5. Clase 5

### 5.1. Relaciones termodinámicas

Hasta el momento hemos obtenido las siguientes relaciones termodinámicas

- Relación de Euler

$$E = TS - PV + \mu Q \quad (5.1)$$

- Energía libre de Hemholtz

$$F = -\kappa T \ln(Z_C) = E - TS \quad (5.2)$$

- Potencial gran canónico

$$\Omega_{GC} = -PV = -\kappa T \ln(Z_{GC}) = E - TS - \mu Q \quad (5.3)$$

- Energía libre de Gibbs

$$G = \mu Q = E - TS + PV \quad (5.4)$$

Por otro lado, las funciones de partición de cada ensamble y la relación de  $E$  y  $Q$  con ellas vienen dadas por<sup>5</sup>

$$Z_C = \sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i}, \quad \beta = \frac{1}{T} \quad (5.5)$$

$$Z_{GC} = \sum_{i=1}^m e^{-\beta E_i - \alpha Q_i}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{T} \quad (5.6)$$

$$\bar{E} = \kappa T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z) \right)_{\mu/T} \quad (5.7)$$

$$\bar{Q} = \kappa T \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(Z_{GC}) \right)_T \quad (5.8)$$

### 5.2. Derivación de las leyes de la termodinámica

De (5.3)

$$\Omega_{GC} = -PV = -\kappa T \ln(Z_{GC}) = E - TS - \mu Q \quad (5.9)$$

despejando para  $S$

$$S = \kappa \ln(Z_{GC}(\mu/T, T, V)) + \frac{E}{T} - \left( \frac{\mu}{T} \right) Q \quad (5.10)$$

<sup>5</sup>Notar que no escribimos la barra de promedio en  $\bar{E}$  y  $\bar{Q}$  ya que se sobreentiende donde corresponde.

luego,

$$dS = \left( \kappa \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial T} - \frac{E}{T^2} \right) dT + \left( \kappa \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial(\mu/T)} - Q \right) dQ + \kappa \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial V} dV + \frac{dE}{T} - \frac{\mu dQ}{T} \quad (5.11)$$

pero

$$PV = T \ln Z_{GC} \quad \Rightarrow \quad \ln Z_{GC} = \frac{P}{T} V \quad (5.12)$$

tomando la derivada parcial con respecto a  $V$

$$\frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial V} = \frac{P}{T} \quad (5.13)$$

reemplazando en (5.11),

$$dS = \left( \kappa \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial T} - \frac{E}{T^2} \right) dT + \left( \kappa \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial(\mu/T)} - Q \right) dQ + \frac{P}{T} dV + \frac{dE}{T} - \frac{\mu dQ}{T} \quad (5.14)$$

usando (5.7) y (5.8) se cancelan los primeros dos términos, obteniendo

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{dE}{T} - \frac{\mu dQ}{T} \quad (5.15)$$

$$\boxed{TdS = PdV + dE - \mu dQ} \quad (5.16)$$

conocida como la **segunda ley de la termodinámica**.

### 5.3. Relaciones de equilibrio termodinámico

Consideremos dos sistemas  $C_1$  y  $C_2$ , los cuales pueden intercambiar energía y carga, y además pueden modificar su volumen. De las leyes de conservación se tiene

$$\boxed{dE_1 = -dE_2, \quad dQ_1 = -dQ_2, \quad dV_1 = -dV_2} \quad (5.17)$$

también se tiene

$$\boxed{dS_{\text{total}} = dS_1 + dS_2} \quad (5.18)$$

Es decir, el cambio en la entropía es la suma de los cambios de la entropía de cada sistema.

Ahora

$$\boxed{dS_i = \frac{P_i}{T_i} dV_i + \frac{1}{T_i} dE_i - \frac{\mu_i}{T_i} dQ_i} \quad (5.19)$$

Esto es el cambio de la entropía en cada sistema dado por la segunda ley de la termodinámica. Por lo tanto

$$\boxed{dS_{\text{total}} = dS_1 + dS_2 = \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 + \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dQ_1} \quad (5.20)$$

Pero del principio de la máxima entropía, la configuración maximiza la entropía (sujeto a las restricciones de conservación). Luego, en todo proceso termodinámico,  $dS_{\text{total}} \geq 0$ .

La condición de equilibrio termodinámico requiere  $dS_{\text{total}} = 0$ . Por lo tanto la condición de equilibrio establece:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}, \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \quad (5.21)$$

entonces

$$P_1 = P_2 \quad (5.22)$$

$$T_1 = T_2 \quad (5.23)$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (5.24)$$

esto implica también que el intercambio de energía interna o calor ( $E$ ) se produce desde el sistema de mayor temperatura hacia el de menor temperatura, el intercambio de cargas ( $Q$ ) ocurre desde el sistema de mayor potencial químico hacia el de menor potencial químico y el cambio de volumen ( $V$ ) ocurre de modo que el sistema con mayor presión se expande y de menor presión se contrae.

#### 5.4. Otras relaciones termodinámicas

Por un lado

$$E = TS - PV + \mu Q \quad (5.25)$$

si derivamos

$$dE = dTS + TdS - dPV - PdV + d\mu Q + \mu dQ \quad (5.26)$$

además de la segunda ley,

$$dE = TdS - PdV + \mu dQ \quad (5.27)$$

reemplazamos  $dE$  en lo anterior y obtenemos

$$\boxed{SdT - VdP + Qd\mu = 0} \quad (5.28)$$

#### Acerca de los potenciales termodinámicos

El potencial gran canónico viene dado por

$$\Omega = E - \mu Q - TS \quad (5.29)$$

derivamos

$$d\Omega = dE - d\mu Q - \mu dQ - dTS - TdS \quad (5.30)$$

usando de nuevo la segunda ley

$$TdS = PdV + dE - \mu dQ \quad (5.31)$$

y obtenemos

$$\boxed{d\Omega = -SdT - PdV - Qd\mu} \quad (5.32)$$

Notar que el ensamble gran canónico tiene  $(T, V, \mu)$  fijos y  $(E, Q)$  fluctuantes. Luego,

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu) \quad (5.33)$$

y

$$d\Omega = \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} dT + \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} dV + \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} d\mu \quad (5.34)$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -S \quad (5.35)$$

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -P \quad (5.36)$$

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -Q \quad (5.37)$$

Para la energía libre de Hemholtz en su versión integrada viene dada por

$$F = E - TS \quad (5.38)$$

$$dF = dE - dTS - TdS \quad (5.39)$$

Usando nuevamente la segunda ley, obtenemos

$$\boxed{dF = -PdV + \mu dQ - SdT} \quad (5.40)$$

En la definición del ensamble canónico,  $(T, V, Q)$  están fijos, y  $E$  fluctúa. Luego,  $F = F(T, V, Q)$ , por lo tanto

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,Q} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,Q} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial Q}\right)_{T,V} dQ \quad (5.41)$$

luego,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,Q} = -S \quad (5.42)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,Q} = \mu \quad (5.43)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial Q}\right)_{T,V} = -P \quad (5.44)$$

Para la energía libre de Gibbs,

$$G = E + PV - TS \quad (5.45)$$

$$dG = dE + dPV + PdV - dTS - TdS \quad (5.46)$$

Haciendo un procedimiento similar al de los casos anteriores, se tiene

$$\boxed{dG = -SdT + VdP + \mu dQ} \quad (5.47)$$



en el ensamble isobárico-isotérmico,  $(T, P, Q)$  están fijas y  $(E, V)$  fluctúa. Luego,  $G = G(T, P, Q)$ , y por tanto

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,Q} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,Q} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial Q} \right)_{P,T} dQ \quad (5.48)$$

por tanto

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,Q} = -S \quad (5.49)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,Q} = V \quad (5.50)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial Q} \right)_{P,T} = \mu \quad (5.51)$$

La **entalpía** se define como

$$H = E + PV \quad (5.52)$$

entonces

$$dH = dE + dPV + PdV \quad (5.53)$$

reemplazando  $dE$  de la segunda ley,

$$\boxed{dH = TdS + VdP + \mu dQ} \quad (5.54)$$

Por tanto en el **ensamble de Joule-Thompson**, del cual la es su potencial termodinámico, tiene  $(S, P, Q)$  fijos y  $V$  fluctuante, es decir,  $H = H(S, P, Q)$ . Luego,

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,Q} dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,Q} dP + \left( \frac{\partial H}{\partial Q} \right)_{P,S} dQ \quad (5.55)$$

Luego, nos queda

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,Q} = T \quad (5.56)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,Q} = V \quad (5.57)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial Q} \right)_{P,S} = \mu \quad (5.58)$$

Finalmente, para el ensamble microcanónico, las cantidades fijas son  $(E, V, Q)$  y de la segunda ley se tiene

$$dE = TdS - PdV + \mu dQ \quad (5.59)$$

Luego, se puede despejar

$$dS = \left( \frac{1}{T} \right) dE + \left( \frac{P}{T} \right) dV - \left( \frac{\mu}{T} \right) dQ \quad (5.60)$$

y considerando que a  $(E, V, Q)$  fijos, se tiene que  $S = S(E, V, Q)$  y

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,Q} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,Q} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial Q} \right)_{V,E} dQ \quad (5.61)$$

se tiene que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,Q} = \frac{1}{T} \quad (5.62)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,Q} = \frac{P}{T} \quad (5.63)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial Q} \right)_{V,E} = -\frac{\mu}{T} \quad (5.64)$$

### 5.5. Resumen: ensambles y potenciales termodinámicos

Como resumen, tenemos la siguiente tabla que relaciona los distintos ensambles con sus potenciales termodinámicos y variables fijas:

Ensamble	Potencial termodinámico	Variabes fijas
Microcanónico	Entropía ( $S$ )	$(E, V, Q)$
Canónico	Energía libre de Hemholtz ( $F$ )	$(T, V, Q)$
Gran Canónico	Potencial gran canónico ( $\Omega_{GC}$ )	$(T, V, \mu)$
Isobárico-Isotérmico	Energía libre de Gibbs ( $G$ )	$(T, P, Q)$
Joule-Thompson	Entalpía ( $H$ )	$(S, P, Q)$

## 6. Clase 6

### 6.1. Fuerzas a temperatura finita

El trabajo por hecho por una fuerza al recorrer una distancia  $d\mathbf{x}$ , está dado por

$$W = - \int_{x_1}^{x_2} \mathbf{f} \cdot d\mathbf{x} \quad (6.1)$$

Esto es una contribución a la energía del sistema.

Supongamos un movimiento en  $\mathbf{x}$ . Luego incluyendo la contribución de  $W$  a la energía del sistema, la cual funcionalmente es análoga al termino  $-PdV$ , tenemos

$$dE = TdS - PdV + \mu dQ - f dx \quad (6.2)$$

donde  $f = |\mathbf{f}_x|$  es la magnitud de la fuerza.

Ahora, suponamos que el sistema está a  $T$  constante. Consideremos  $F(T, V, Q)$  y la relacionamos con  $f$ :

$$F = E - TS \quad (6.3)$$

$$dF = dE - SdT - TdS \quad (6.4)$$

Considerando (6.2) se tiene

$$dF = -SdT - PdV + \mu dQ - f dx \quad (6.5)$$

$$\implies f dx = -dF - SdT - PdV + \mu dQ \quad (6.6)$$

si consideramos  $(T, V, Q)$  fijos, se tiene

$$f dx = -dF \quad (6.7)$$

luego,

$$\boxed{f = - \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right) \Big|_{T, V, Q}} \quad (6.8)$$

es decir, la energía libre de Hemholtz  $F = E - TS$  juega el rol de potencial.

Notemos que  $F$  puede obtenerse directamente de la función partición canónica,

$$\boxed{F = -\kappa T \ln(Z_C)} \quad (6.9)$$

**Ejemplo 6.1.** Un ejemplo estándar consiste en derivar la ley de Hooke para una cadena de  $N$  eslabones a temperatura  $T$ .

## 6.2. Relaciones de Maxwell

Las relaciones de Maxwell consisten en un conjunto de equivalencias entre derivadas de variables termodinámicas.

Todas las relaciones de Maxwell pueden ser derivadas desde la relación fundamental de la termodinámica,

$$dS = \beta dE + (\beta P)dV - (\beta\mu)dQ \quad (6.10)$$

de donde podemos identificar directamente,

$$\beta = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,Q} \quad (6.11)$$

$$\beta P = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,Q} \quad (6.12)$$

$$\beta\mu = - \left. \frac{\partial S}{\partial Q} \right|_{V,E} \quad (6.13)$$

**Ejemplo 6.2.** Considere

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dQ \quad (6.14)$$

Notamos que para  $F(x, y)$  continua y 2 veces diferenciable, se tiene

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \quad (6.15)$$

es decir, sus derivadas conmutan. Luego, por ejemplo

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial E} \quad (6.16)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,Q} \right)_{V,Q} = \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,Q} \right)_{E,Q} \quad (6.17)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{P}{T} \right)_{V,Q} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right)_{E,Q}} \quad (6.18)$$

Notar que cada potencial termodinámico depende de tres variables y por lo tanto se pueden escoger tres diferentes relaciones entre dobles derivadas. Luego como son 5 potenciales termodinámicos diferentes (para cada uno de los 5 ensambles), tenemos 15 relaciones diferentes entre sus dobles derivadas. **Estas son 15 relaciones de Maxwell.**

**Ejemplo 6.3.** Consideremos  $G = G(T, P, Q)$ , así

$$dG = -SdT + VdP + \mu dQ \quad (6.19)$$

Ahora

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \quad (6.20)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,Q} \right)_{P,Q} = \left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,Q} \right)_{T,Q} \quad (6.21)$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{P,Q} = - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,Q}} \quad (6.22)$$

Consideremos otro ejemplo.

**Ejemplo 6.4.** Muestre que

$$\left( \frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{S,P} = \mu - P \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{S,Q} \quad (6.23)$$

Vemos que  $V$  no aparece. Luego, despejamos la relación de  $V$  de la segunda ley

$$dE = TdS - PdV + \mu dQ \quad (6.24)$$

$$\Rightarrow dV = \frac{T}{P}dS + \frac{\mu}{P}dQ - \frac{1}{P}dE \quad (6.25)$$

De aquí podemos considerar, sumando  $E/P$  para eliminar la dependencia de  $dE$ ,

$$d \left( V + \frac{E}{P} \right) = dV + \frac{dE}{dP} + Ed \left( \frac{1}{P} \right) \quad (6.26)$$

Pasando el último término de (6.25) hacia el lado derecho y reemplazando (6.26),

$$d \left( V + \frac{E}{P} \right) = \frac{T}{P}dS + \frac{\mu}{P}dQ - Ed \left( \frac{1}{P} \right) \quad (6.27)$$

Entonces

$$\frac{\partial^2(V + E/P)}{\partial(1/P)\partial Q} = \frac{\partial^2(V + E/P)}{\partial Q \partial(1/P)} \quad (6.28)$$

Notemos que si y sólo si  $(1/P)$  es constante,

$$\left( \frac{\partial}{\partial(1/P)} \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right) \right)_{S,Q} = \left( \frac{\partial}{\partial Q} E \right)_{S,P} \quad (6.29)$$

Usando que

$$\frac{\partial}{\partial(1/P)} = -P^2 \frac{\partial}{\partial P} \quad (6.30)$$

tenemos

$$\left( \frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{S,P} = -P^2 \left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right) \right)_{S,Q} \quad (6.31)$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{S,P} = -P^2 \left( -\frac{1}{P^2} \mu + \frac{1}{P} \left( \frac{\mu}{P} \right)_{S,Q} \right) \quad (6.32)$$

$$\boxed{\left( \frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{S,P} = \mu - P \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{S,Q}} \quad (6.33)$$

### 6.3. Fluctuaciones

De la función de partición es posible obtener momentos de orden superior para las variables termodinámicas <sup>6</sup>. Por ejemplo, tenemos

$$Z_C = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (6.34)$$

y por definición la energía promedio viene dada por

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i \quad (6.35)$$

y

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z_C} \quad (6.36)$$

por lo tanto, de (4.13),

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z_C} = -\frac{1}{Z_C} \frac{\partial Z_C}{\partial (1/\kappa T)} \quad (6.37)$$

Entonces

$$\boxed{\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial (1/\kappa T)} \ln(Z_C) = \kappa T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(Z_C)} \quad (6.38)$$

Además,

$$\langle E^2 \rangle = \sum_i E_i^2 P_i = \frac{\sum_i E_i^2 e^{-E_i/\kappa T}}{Z_C} \quad (6.39)$$

Notar que dado que

$$\beta = \frac{1}{\kappa T} \quad (6.40)$$

en términos de  $\beta$  tenemos

$$Z_C = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (6.41)$$

luego

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_C) = -\frac{1}{Z_C} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \quad (6.42)$$

$$= -\langle E \rangle \quad (6.43)$$

es decir,

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_C) = -\langle E \rangle} \quad (6.44)$$

---

<sup>6</sup>Los momentos de orden superior se pueden entender como derivadas de orden superior de la función partición con respecto a los multiplicadores de Lagrange.

Calculemos ahora la segunda derivada con respecto a  $\beta$ ,

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z_C) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\frac{1}{Z_C} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) \quad (6.45)$$

$$= \left( \frac{1}{Z_C^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) + \frac{1}{Z_C} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \quad (6.46)$$

$$= \left( -\frac{1}{Z_C^2} E_j \sum_j e^{-\beta E_j} \right) \left( \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) + \frac{1}{Z_C} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \quad (6.47)$$

$$= \left( -\frac{1}{Z_C} E_j \sum_j e^{-\beta E_j} \right) \left( \frac{1}{Z_C} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) + \frac{1}{Z_C} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \quad (6.48)$$

$$= -\langle E \rangle^2 + \langle E^2 \rangle \quad (6.49)$$

así,

$$\boxed{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z_C) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} \quad (6.50)$$

**Propiedad 6.1.** Sea  $\langle E \rangle$  el valor promedio de una cantidad, entonces la varianza de  $E$  se puede escribir de dos maneras equivalentes

$$\text{Var}(E) = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (6.51)$$

En efecto,

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \sum_i P_i \left( E_i - \sum_j P_j E_j \right)^2 \quad (6.52)$$

$$= \sum_i P_i \left( E_i^2 - 2E_i \sum_j P_j E_j + \left( \sum_j P_j E_j \right)^2 \right) \quad (6.53)$$

$$= \sum_i P_i E_i^2 - 2 \left( \sum_i P_i E_i \right) \left( \sum_j P_j E_j \right) + \underbrace{\sum_i P_i}_1 \left( \sum_j P_j E_j \right)^2 \quad (6.54)$$

$$= \langle E^2 \rangle - 2\langle E \rangle^2 + \langle E \rangle^2 \quad (6.55)$$

$$= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (6.56)$$

Luego, (6.50) se puede escribir como

$$\boxed{\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z_C) = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \equiv \text{Var}(E)} \quad (6.57)$$

Además, podemos reescribir esto en términos de derivadas de  $T$ , usando

$$\beta = \frac{1}{\kappa T} \quad \Longrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \beta} = -\kappa T^2 \frac{\partial}{\partial T} \quad (6.58)$$

luego,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_C \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( -\kappa T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_C \right) \quad (6.59)$$

$$= \kappa^2 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_C \right) \quad (6.60)$$

$$= \kappa^2 T^2 \left( 2T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_C + T^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \ln Z_C \right) \quad (6.61)$$

finalmente, se tiene

$$\boxed{\text{Var}(E) = 2\kappa^2 T^3 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_C + \kappa^2 T^4 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \ln Z_C} \quad (6.62)$$



## 7. Clase 7

De la clase anterior se tiene

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_C) \quad (7.1)$$

$$\text{Var}(E) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln(Z_C) = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (7.2)$$

La función partición también puede relacionarse con la fluctuación de la carga y con la covarianza entre la carga y la energía según

$$\boxed{\text{Var}(Q) = \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \ln Z_{GC}} \quad (7.3)$$

$$\boxed{\text{Cov}(E, Q) = \langle (E - \langle E \rangle)(Q - \langle Q \rangle) \rangle = \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GC}} \quad (7.4)$$

En efecto, para (7.3) la demostración es análoga al procedimiento que se usó para mostrar (6.50) pero ahora considerando  $Z_{GC}$ .

Para mostrar (7.4), calculemos la doble derivada de  $\ln Z_{GC}$  con respecto a  $\alpha$  y  $\beta$ ,

$$\begin{aligned} \partial_\beta \partial_\alpha \ln Z_{GC} &= \partial_\beta \left( \frac{1}{Z_{GC}} \partial_\alpha \left( \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha Q_i} \right) \right) \\ &= \partial_\beta \left( -\frac{1}{Z_{GC}} Q_i \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha Q_i} \right) \\ &= \left( \frac{1}{Z_{GC}^2} Q_i \partial_\beta Z_{GC} \right) \left( \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha Q_i} \right) + \frac{1}{Z_{GC}} Q_i E_i \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha Q_i} \\ &= -\frac{1}{Z_{GC}^2} \left( \sum_j E_j e^{-\beta E_j - \alpha Q_j} \right) \left( \sum_i Q_i e^{-\beta E_i - \alpha Q_i} \right) + \frac{1}{Z_{GC}} Q_i E_i \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha Q_i} \\ &= \langle EQ \rangle - \langle E \rangle \langle Q \rangle \end{aligned}$$

es decir,

$$\text{Cov}(E, Q) = \partial_\beta \partial_\alpha \ln Z_{GC} \quad (7.5)$$

Los calores específicos están asociados a las fluctuaciones. Por ejemplo

$$\boxed{\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, \alpha} = \frac{1}{\kappa T^2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle} \quad (7.6)$$

En efecto, usando que

$$\langle E \rangle = -\partial_\beta \ln Z_{GC}, \quad \partial_T = -\frac{1}{\kappa T^2} \partial_\beta \quad (7.7)$$

se tiene

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\alpha} = -\frac{1}{\kappa T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GC}\right) \quad (7.8)$$

$$= \frac{1}{\kappa T^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_{GC} \quad (7.9)$$

$$= \text{Var}(E) \quad (7.10)$$

### 7.1. Mecánica estadística de partículas no-interactuantes

Generalmente cuando uno piensa en gases, uno piensa en la ley de los gases ideales, ley que es válida para gases que están suficientemente diluidos tal que las interacciones entre sus partículas puede ser despreciada y la estadística de partículas idénticas puede ser ignorada. Ahora consideraremos igualmente que las interacciones entre partículas pueden ser despreciadas, pero consideraremos en detalle los efectos de la estadística cuántica, la cual juega un rol importante en situaciones en todos los campos de la física. Por ejemplo, el concepto de gas de Fermi juega es fundamental para entender la estructura nuclear, estelar y propiedades de metales y superconductores. Para sistemas de Bose, la degeneración cuántica puede manejar la creación de super-flúidos, tales como Helio líquido. A pesar de la presencia de interacciones fuertes entre los constituyentes, el rol de la degeneración cuántica puede jugar un rol dominante al determinar las propiedades y comportamiento de numerosos sistemas. Comenzaremos el estudio, considerando gases no-interactuantes, el cual consiste en un conjunto de modos de momentum independientes.

Consideremos un grupo de partículas no interactuantes en una caja. Supongamos que la caja tiene dimensiones  $L_x, L_y, L_z$  tales que  $x \in [0, L_x], y \in [0, L_y], z \in [0, L_z]$ . Recordemos que los autoestados son:

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} \sim \sin\left(\frac{p_x x}{\hbar}\right) \sin\left(\frac{p_y y}{\hbar}\right) \sin\left(\frac{p_z z}{\hbar}\right) \quad (7.11)$$

con

$$p_x = \frac{\hbar \pi n_x}{L_x}, \quad p_y = \frac{\hbar \pi n_y}{L_y}, \quad p_z = \frac{\hbar \pi n_z}{L_z}, \quad \{n_x, n_y, n_z\} \in \mathbb{N} \quad (7.12)$$

Aquí, los  $n_i$  corresponden a los armónicos de la función de onda para una partícula en un pozo de potencial rectangular con paredes de potencial infinito. Esto implica que la función de onda se anula en las paredes de la caja. Notar que el *número de estados disponible* hasta  $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$  puede aproximarse como un octavo por el volumen de la esfera de radio  $n$

$$\frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n^3 = N \quad (7.13)$$

Luego, el número de estados contenidos entre un armónico  $n + dn$  se puede aproximar como

$$dN = \frac{4\pi n^2 dn}{8} = \frac{d^3 n}{8} \quad (7.14)$$

Finalmente, considerando que

$$n_x = \frac{L_x}{\pi \hbar} p_x, \quad n_y = \frac{L_y}{\pi \hbar} p_y, \quad n_z = \frac{L_z}{\pi \hbar} p_z \quad (7.15)$$

y que

$$d^3n = dn_x dn_y dn_z = \frac{L_x L_y L_z}{(\pi \hbar)^3} d^3p = \frac{V}{(\pi \hbar)^3} d^3p \quad (7.16)$$

Se tiene que el número de estados con momentum entre  $P$  y  $P + dP$  está dado por

$$dN = \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} d^3p \quad (7.17)$$

Finalmente, si la partícula tiene spin  $s$ , existe una degenerancia interna dada por  $(2s + 1)$ , correspondiente a los posibles estados de spin para el mismo  $(n_x, n_y, n_z)$ . Entonces

$$dN = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} d^3p \quad (7.18)$$

**Nota:** Es importante notar que  $dN$  se refiere al número de modos, o estados de una sola partícula, no al número de partículas ni al número de estados del sistema.

Encontremos ahora la función partición  $Z_{GC}$ , la cual depende de si la partícula es un *bosón* o un *fermión*. Para fermiones puede existir máximo una partícula en cada estado, mientras que para bosones no hay restricciones del número de partículas en cada estado. Veamos esto a partir de las propiedades de simetría de las funciones de onda.

Para ver esto, consideremos un sistema de 2 partículas 1 y 2 no interactuantes. La función de onda total del sistema será

$$\psi_{\text{total}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \sim \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) \quad (7.19)$$

- Para los **bosones** la función de onda es simétrica bajo intercambio de a pares de partículas,

$$\psi_{\text{total}}^{\text{bosón}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2(\mathbf{x}_1)\psi_1(\mathbf{x}_2) = \psi_{\text{total}}^{\text{bosón}}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (7.20)$$

Esto se cumple aunque  $\psi_1$  y  $\psi_2$  sean diferentes.

- Para los **fermiones** la función de onda es antisimétrica bajo intercambio de a pares de partículas,

$$\psi_{\text{total}}^{\text{fermión}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2(\mathbf{x}_1)\psi_1(\mathbf{x}_2) = -\psi_{\text{total}}^{\text{bosón}}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (7.21)$$

luego, la función de onda total es antisimétrica.

Supongamos ahora que ambas partículas estan en el mismo estado, es decir

$$\psi_1(\mathbf{x}) = \psi_2(\mathbf{x}) \quad (7.22)$$

¿Cuánto vale  $\psi_{\text{total}}^{\text{fermión}}(\mathbf{x}, \mathbf{x})$ ?

En este caso  $\psi_{\text{total}}^{\text{fermión}} = 0$ . Luego, no puede haber 2 fermiones en un mismo estado.

## 8. Clase 8

De la clase pasada tenemos

- Bosón: no hay límite para la ocupación de un estado.
- Fermión: ocupación máxima es 1 (máximo una partícula por estado)

Este comportamiento se deduce directamente de la paridad de la función de onda, la cual es simétrica bajo el intercambio de pares de partículas para los bosones antisimétrica para los fermiones.

Por otro lado, el número de estados disponibles para una partícula libre no interactuante en una caja de volumen  $V$  con momentum en el elemento diferencial  $d^D p$  es <sup>7</sup>

$$dN = (2s + 1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^D} d^D p \quad (8.1)$$

Derivemos la función partición en el ensamble gran canónico (el ensamble más general a volumen constante). Tenemos que

$$Z_{GC} = \sum_i e^{-\beta E_i - \alpha Q_i} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu Q_i)} \quad (8.2)$$

Recordemos que  $i$  son las configuraciones posibles del sistema total,  $E_i$  es la energía total de la configuración  $i$ , y  $Q_i$  es la carga (o número de partículas) total.

Para un conjunto de sistemas no interactuantes (por ejemplo, partículas en diferentes estados de momentum  $p$ ) la función de partición del sistema total es igual al producto de las funciones de partición de cada subsistema.

Consideremos como caso de interés, un gas de partículas no interactuantes con momentum  $p$  y carga  $q$  las cuales son consideradas independientes una de otra. Cada estado de momentum  $p$  tiene una ocupación  $n_p$ . Luego, la función partición parcial para el estado de momentum  $p$  está dada por

$$Z_p = \sum_{n_p} e^{-n_p \beta(\epsilon_p - \mu q)} \quad (8.3)$$

Acá

$$\epsilon(p) = \frac{p^2}{2m}, \quad \epsilon(p) = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (8.4)$$

para casos no-relativistas y relativistas respectivamente.

La energía total de la configuración de momentum  $p$  es

$$E = n_p \epsilon(p) \quad (8.5)$$

y la carga total

$$Q = n_p q \quad (8.6)$$

---

<sup>7</sup>Notar que para  $D = 3$ ,  $d^3 p = 4\pi p^2 dp$ , y en general para  $d^D p = \Omega p^{D-1} dp$ . Para  $D = 2$  por ejemplo,  $d^2 p = 2\pi p dp$ .

El sistema total admite configuraciones  $\{n_{p_1}, n_{p_2}, \dots\}$  que corresponden a  $n_{p_1}$  partículas con momentum  $p_1$ ,  $n_{p_2}$  con momentum  $p_2$ , etc. Luego, la función partición total es

$$Z_{GC} = \sum_{\{n_{p_1}, n_{p_2}, \dots\}} e^{-\beta(n_{p_1}\epsilon(p_1) + n_{p_2}\epsilon(p_2) + \dots)} e^{\beta\mu q(n_{p_1} + n_{p_2} + \dots)} \quad (8.7)$$

Suponiendo cada suma de  $e$  como la multiplicidad de las exponenciales, queda

$$\boxed{Z_{GC} = \prod_{n_p} Z_p} \quad (8.8)$$

Podemos evaluar  $Z_p$  dependiendo de si las partículas son bosones o fermiones.

Para los fermiones:

$$n_p \in \{0, 1\} \quad (8.9)$$

$$Z_p = \sum_{n_p=0}^1 e^{-n_p\beta(\epsilon(p) - \mu q)} \quad (8.10)$$

$$\boxed{Z_p = 1 + e^{-\beta(\epsilon(p) - \mu q)}} \quad (8.11)$$

Para los bosones:

$$n_p \in \{0, 1, 2, 3, \dots\} \quad (8.12)$$

$$Z_p = \sum_{n_p=0}^{\infty} e^{-n_p\beta(\epsilon(p) - \mu q)} \quad (8.13)$$

Podemos escribir

$$Z_p = \sum_{n_p=0}^{\infty} \underbrace{\left( e^{\beta(\epsilon(p) - \mu q)} \right)^{n_p}}_{R^{n_p}} \quad (8.14)$$

usando que

$$1 + R + R^2 + \dots = \frac{1}{1 - R} \quad (8.15)$$

se tiene

$$\boxed{Z_p = \frac{1}{1 - e^{\beta(\epsilon(p) - \mu q)}}} \quad (8.16)$$

Además, de (8.8),

$$\ln(Z_{GC}) = \sum_p \ln(Z_p) \quad (8.17)$$

Así,

$$\boxed{\ln(Z_p) = \mp \left( 1 \mp e^{\beta(\epsilon(p) - \mu q)} \right)} \quad (8.18)$$

donde  $-$  para los bosones y  $+$  para los fermiones.

Por último, considerando que para el estado de momentum entre  $p$  y  $p + dp$  hay una vacancia (# de estados posibles) donde por  $dN$  se tiene:<sup>8</sup>

$$\ln(Z_{GC}) = (2s + 1) \int_{\mathbb{R}^D} \frac{V d^D p}{(2\pi\hbar)^D} (\mp) \ln \left( 1 \mp e^{-\beta(\epsilon(p) - \mu q)} \right) \quad (8.19)$$

Dada la función partición, podemos calcular  $\langle Q \rangle$  y  $\langle E \rangle$  para el sistema (correspondiente a un gas de partículas con  $(T, V, \mu)$  constantes).

En particular, calculemos,

$$\langle Q \rangle = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_{GC} = \frac{\partial}{\partial (\beta \mu)} \ln Z_{GC}, \quad \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GC} \quad (8.20)$$

$$\langle Q \rangle = (2s + 1) \int_{\mathbb{R}^D} \frac{V d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \cdot \frac{q e^{-\beta(\epsilon(p) - \mu q)}}{1 \mp e^{\beta(\epsilon(p) - \mu q)}} \quad (8.21)$$

dividiendo por el volumen, tenemos que la densidad de carga, donde  $q$  es la carga de una partícula es

$$\frac{\langle Q \rangle}{V} = (2s + 1) \int_{\mathbb{R}^D} \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} f(\epsilon(p)) q \quad (8.22)$$

donde

$$f(\epsilon(p)) = \frac{e^{-\beta(\epsilon(p) - \mu q)}}{1 \mp e^{\beta(\epsilon(p) - \mu q)}} \quad (8.23)$$

la cual es la **función de ocupación (o probabilidad de ocupación) para la energía  $\epsilon$** .  $f(\epsilon)$  representa la probabilidad relativa (no normalizada) de que una partícula tenga energía  $\epsilon$ .

Para el caso particular de que se escoja  $q = 1$ , se tiene que  $Q = N$  con  $N$  el número total de partículas y  $N/V$  la densidad numérica.

Si se escoge  $q = m$  (con  $m$  masa de una partícula), se tiene  $Q = M$  con  $M$  la masa total y  $M/V$  la densidad de masa.

Ahora calculemos  $\langle E \rangle$ ,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GC} \quad (8.24)$$

$$= (2s + 1) \int_{\mathbb{R}^D} \frac{V d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \cdot \frac{\epsilon(p) e^{-\beta(\epsilon(p) - \mu q)}}{1 \mp e^{\beta(\epsilon(p) - \mu q)}} \quad (8.25)$$

luego, la densidad de energía expresada en términos de la función de ocupación es

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = (2s + 1) \int_{\mathbb{R}^D} \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} f(\epsilon(p)) \epsilon(p) \quad (8.26)$$

<sup>8</sup>Recordemos que para índice de suma continua, la sumatoria se convierte en una integral.

En general, sea  $j(p)$  una cantidad correspondiente a una propiedad de una partícula que depende del momentum  $p$ , la densidad total de dicha propiedad,  $J/V$  está dada por

$$\boxed{\frac{J}{V} = (2s + 1) \int_{\mathbb{R}^D} \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} f(\epsilon(p)) j(p)} \quad (8.27)$$

Si  $j(p)$  es constante (independiente de  $p$ ) se recupera el caso de  $q$ .

Explícitamente, las funciones de ocupación pueden clasificarse como:

$f(\epsilon)$	Distribución
$\frac{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1+e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}$	Fermi-Dirac
$\frac{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1-e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}$	Bose-Einstein
$e^{-\beta(\epsilon-\mu)}$	Boltzmann

Notar que si se considera  $q = 1$  para que  $f(\epsilon)$  permita calcular la densidad de número  $N/V$ .

Notar que para  $e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \ll 1$ , (Fermi-Dirac)  $\sim$  (Bose-Einstein)  $\sim$  (Boltzmann). A esto se le llama **límite clásico**.

## 9. Clase 9

### 9.1. Función partición de un gas ideal monoatómico

Para el ensamble canónico tenemos  $Z_C = e^{-\beta \epsilon_i}$ , con  $(T, V, Q)$  fijos. Supongamos que la energía es función del momentum y de la posición (canónicos conjugados)  $\epsilon = \epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q})$  en particular para una partícula relativista de spin 0.

$$E(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(q) \quad (9.1)$$

Para el gas ideal monoatómico consideramos despreciable las interacciones entre sus partículas y que  $V = 0$ . Ahora considerando que el número de estados con momentum entre  $p$  y  $p + dp$  y posición  $q$  y  $q + dq$  esta dados por

$$dN = \frac{d^3\mathbf{p}d^3\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{(dp_x dp_y dp_z)(dq_x dq_y dq_z)}{(2\pi\hbar)^3} \quad (9.2)$$

tenemos

$$Z_C = \int_{\mathbb{R}^6} \frac{d^3\mathbf{p}d^3\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q})} \quad (9.3)$$

Recordar que para  $V(|\mathbf{q}|) = 0$ , la integral en  $d\mathbf{x}d\mathbf{y}d\mathbf{z}$  puede factorizarse y se obtiene  $V$  (lo que teníamos antes)

$$dN = \frac{V d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (9.4)$$

Teniendo la función partición, es posible calcular los valores promedio de observables tales como las energías (cinética, potencial, etc.) del sistema.

Notar que  $(2\pi\hbar)^3$  es el elemento de volumen del espacio de fase y representa una discretización del sistema. En particular,  $(d^3\mathbf{p}d^3\mathbf{q})/(2\pi\hbar)^3$  es el número de estados que *caben* en el prisma del espacio de fase con lados  $dx, dy, dz$ . Esto puede entenderse a partir del principio de incertidumbre ya que  $\Delta x \Delta p_x \sim h$ .

Calculemos la energía cinética promedio en el eje  $x$ ,

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \frac{\int \frac{d^3\mathbf{p}d^3\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^3} \left( \frac{p_x^2}{2m} \right) e^{-\beta \left( \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(q) \right)}}{\int \frac{d^3\mathbf{p}d^3\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta \left( \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(q) \right)}} \quad (9.5)$$

Podemos notar que la exponencial puede ser separada en el producto de exponenciales, y como cada exponencial depende de una variable distinta  $(x, y, z)$  en la integral podemos escribir el producto de las integrales ya que serán de variables independientes cada una. Por lo tanto, podemos cancelar todo lo que no depende de  $x$  entre en numerador y el denominador de forma que nos queda

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \frac{2 \int_0^\infty dp_x \left( \frac{p_x^2}{2m} \right) e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}}}{2 \int_0^\infty dp_x e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}}} \quad (9.6)$$



debido a que el argumento de las integrales es par. Haciendo

$$u = \frac{p_x^2}{2m} \implies dp_x = \sqrt{\frac{m}{2u}} du \quad (9.7)$$

tenemos,

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \frac{\int_0^\infty \sqrt{\frac{m}{2u}} u e^{-\beta u} du}{\int_0^\infty \sqrt{\frac{m}{2u}} e^{-\beta u} du} \quad (9.8)$$

$$= \frac{\int_0^\infty \sqrt{u} e^{-\beta u} du}{\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{u}} e^{-\beta u} du} \quad (9.9)$$

$$= \frac{1}{2\beta} \quad (9.10)$$

Por lo tanto,

$$\boxed{\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle_T = \frac{1}{2} \kappa T} \quad (9.11)$$

Notar que

$$\boxed{\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle_T = \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle_T = \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle_T = \frac{1}{2} \kappa T} \quad (9.12)$$

y por lo tanto, el valor promedio de la energía cinética de una partícula no relativista es

$$\boxed{\langle E_c \rangle_T = \frac{3}{2} \kappa T, \quad \text{con} \quad E_c = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} \quad (9.13)$$

## 9.2. Ejemplos varios

**Ejemplo 9.1.** Considere

$$V(\mathbf{q}) = \frac{1}{2} m \omega^2 V(|\mathbf{q} - \mathbf{q}_0|), \quad \text{con} \quad \mathbf{q}_0 = (x_0, y_0, z_0) \quad (9.14)$$

y encuentre  $\langle V \rangle_T$ .

**Solución 9.1.** El potencial es

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} m \omega^2 [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2] \quad (9.15)$$

y la energía

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + V(x, y, z) \quad (9.16)$$

Para calcular  $\langle V \rangle_T$  usamos lo anterior

$$\langle V \rangle_T = \frac{\int \frac{d^3 p d^3 q}{(2\pi\hbar)^3} V(x, y, z) e^{-\beta E}}{\int \frac{d^3 p d^3 q}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\beta E}} \quad (9.17)$$

pero

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + V(x, y, z) \quad (9.18)$$

luego, hay varios términos que se cancelan entre sí en (9.17), resultando

$$\langle V \rangle_T = \frac{\int d^3x e^{-\beta V(x,y,z)} V(x, y, z)}{\int e^{-\beta V(x,y,z)}} \quad (9.19)$$

Haciendo el siguiente cambio de variable,

$$u_x = x - x_0, \quad u_y = y - y_0, \quad u_z = z - z_0 \quad (9.20)$$

se tiene que  $u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ . Entonces

$$\langle V \rangle_T = \frac{\int d^3x e^{-\beta(\frac{1}{2}m\omega^2 u^2)} (\frac{1}{2}m\omega^2 u^2)}{\int e^{-\beta(\frac{1}{2}m\omega^2 u^2)}} \quad (9.21)$$

Haciendo

$$v = \frac{1}{2}m\omega^2 u^2 \implies u = \sqrt{\frac{2v}{m\omega^2}} \quad (9.22)$$

$$\implies dv = m\omega^2 u du \implies du = \frac{dv}{\sqrt{2vm\omega^2}} \quad (9.23)$$

Luego, como las 3 integrales en  $x, y, z$  son iguales, hacemos la del eje  $x$  y multiplicamos por 3. Esto es,

$$\langle V \rangle_T = 3 \frac{\int e^{-\beta v} \frac{dv}{\sqrt{2vm\omega^2}} v}{\int e^{-\beta v} \frac{dv}{\sqrt{2vm\omega^2}}} \quad (9.24)$$

$$= 3 \frac{\int e^{-\beta v} \sqrt{v} dv}{\int e^{-\beta v} \frac{1}{\sqrt{v}} dv} \quad (9.25)$$

$$= \frac{3}{2} \kappa T \quad (9.26)$$

donde el dominio de integración es de 0 a  $\infty$ . Luego,

$$\boxed{\langle V \rangle_T = \frac{3}{2} \kappa T} \quad (9.27)$$

**Ejemplo 9.2.** Considere una molécula diatómica formada por 2 átomos de masas  $m_1$  y  $m_2$ . Considere que el potencial entre ambos átomos, dado por  $V(|q_1 - q_2|)$  puede aproximarse como

$$V(u) \approx V(u_0) + V'(u_0)(u - u_0) + \frac{1}{2} V''(u_0)(u - u_0)^2 \quad (9.28)$$

donde  $u_0$  es la distancia de equilibrio de potencial y  $u = q_1 - q_2$ .

1. Escribe el Hamiltoniano del sistema.

2. Encuentre la función partición canónica.

3. Encuentre  $\sqrt{\langle (u - u_0)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3\kappa T}{V''(u_0)}}$ .

**Solución 9.2.** 1. Como es una molécula diatómica

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|) \quad (9.29)$$

$$= \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V(u_0) + \underbrace{V'(u_0)(u - u_0)}_{\text{derivada en la posición de equilibrio}} + \underbrace{\frac{1}{2}V''(u_0)(u - u_0)^2}_C \quad (9.30)$$

2. La función partición canónica viene dada por

$$Z_C = \int_{\mathbb{R}^6} \frac{d^3\mathbf{q}_1 d^3\mathbf{q}_2 d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2}{(2\pi\hbar)^6} e^{-\beta \left( \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V(u_0) + \frac{1}{2}V''(u_0)(u - u_0)^2 \right)} \quad (9.31)$$

3.

$$\langle (|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2| - u_0)^2 \rangle = \frac{\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{q}_1 d^3\mathbf{q}_2 e^{-\beta C(\frac{1}{2}(u - u_0)^2)} C(u - u_0)^2}{\int d^3\mathbf{q}_1 d^3\mathbf{q}_2 e^{-\beta \frac{1}{2}C(u - u_0)^2}} \quad (9.32)$$

Donde se calculan las integrales que dependen de  $\mathbf{p}_1$  y  $\mathbf{p}_2$  y la constante  $V(u_0)$ .

**10. Clase 10**

Usaremos coordenadas del centro de masa para simplificar el cálculo. Para ello definimos

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad M = m_1 + m_2 \quad (10.1)$$

Esto implica que

$$\mathbf{p}_1 = m_1 \dot{\mathbf{q}}_1, \quad \mathbf{p}_2 = m_2 \dot{\mathbf{q}}_2 \quad (10.2)$$

$$\mathbf{q}_{\text{cm}} = \frac{m_1 \mathbf{q}_1 + m_2 \mathbf{q}_2}{m_1 + m_2}, \quad \mathbf{q}_{\text{rel}} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1 \quad (10.3)$$

$$\dot{\mathbf{q}}_{\text{cm}} = \frac{m_1 \dot{\mathbf{q}}_1 + m_2 \dot{\mathbf{q}}_2}{m_1 + m_2}, \quad \dot{\mathbf{q}}_{\text{rel}} = \dot{\mathbf{q}}_2 - \dot{\mathbf{q}}_1 \quad (10.4)$$

y

$$\mathbf{p}_{\text{cm}} = M \dot{\mathbf{q}}_{\text{cm}}, \quad \dot{\mathbf{q}}_{\text{rel}} = \dot{\mathbf{q}}_2 - \dot{\mathbf{q}}_1 \quad (10.5)$$

$$\mathbf{p}_{\text{rel}} = \mu \dot{\mathbf{q}}_{\text{rel}} = \frac{m_1 \mathbf{p}_2 - m_2 \mathbf{p}_1}{m_1 + m_2} \quad (10.6)$$

Entonces el Hamiltoniano quedará (en coordenadas del centro de masa)

$$H = \frac{\mathbf{p}_{\text{cm}}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}_{\text{rel}}^2}{2\mu} + V(u_0) + \frac{1}{2}C(|\mathbf{q}_{\text{rel}} - u_0|)^2 \quad (10.7)$$

Ahora, el principio de incertidumbre (consideremos el cm como una partícula libre en el espacio de fase). Debemos encontrar el volumen en el espacio de fase:

$$\Delta q_{i,1} \Delta p_{i,1} \sim h \Leftrightarrow \frac{dp_{i,1} dp_{i,1}}{(2\pi\hbar)} \Leftrightarrow [q_{i,1}, p_{j,1}] = i\hbar \delta_{ij} \quad (10.8)$$

$$\Delta q_{i,2} \Delta p_{i,2} \sim h \Leftrightarrow \frac{dp_{i,2} dp_{i,2}}{(2\pi\hbar)} \Leftrightarrow [q_{i,2}, p_{j,2}] = i\hbar \delta_{ij} \quad (10.9)$$

y las coordenadas del centro de masa

$$[\hat{q}_i^{\text{cm}}, \hat{p}_j^{\text{cm}}] = i\hbar \delta_{ij}, \quad [\hat{q}_i^{\text{rel}}, \hat{p}_j^{\text{rel}}] = i\hbar \delta_{ij}, \quad [\hat{q}_i^{\text{rel}}, \hat{p}_j^{\text{cm}}] = 0 \quad (10.10)$$

queda

$$\frac{dq_i^{\text{cm}} dp_i^{\text{cm}}}{(2\pi\hbar)}, \quad \frac{dq_i^{\text{rel}} dp_i^{\text{rel}}}{(2\pi\hbar)} \quad (10.11)$$

Finalmente la función partición queda

$$Z_C = \int_{\mathbb{R}^{12}} \frac{d\mathbf{p}_{\text{cm}} d\mathbf{q}_{\text{cm}} d\mathbf{p}_{\text{rel}} d\mathbf{q}_{\text{rel}}}{(2\pi\hbar)^6} e^{-\beta H(\mathbf{q}_{\text{rel}}, \mathbf{p}_{\text{rel}}, \mathbf{p}_{\text{cm}}, \mathbf{q}_{\text{cm}})} \quad (10.12)$$

Notar que tenemos 6 grados de libertad: 3 traslacionales cm, 2 rotacionales rel (molécula diatómica) y 1 elongación entre las partículas.

Primero encontramos  $\langle V(q_{\text{rel}} - V(u_0)) \rangle_+$ ,

$$\langle V(q_{\text{rel}} - V(u_0)) \rangle_+ = \frac{\int_{\mathbb{R}^{12}} \frac{d\mathbf{p}_{\text{cm}} d\mathbf{q}_{\text{cm}} d\mathbf{p}_{\text{rel}} d\mathbf{q}_{\text{rel}}}{(2\pi\hbar)^6} \left( \frac{1}{2} C(|q_{\text{rel}}| - u_0)^2 \right) e^{-\beta H}}{\int_{\mathbb{R}^{12}} \frac{d\mathbf{p}_{\text{cm}} d\mathbf{q}_{\text{cm}} d\mathbf{p}_{\text{rel}} d\mathbf{q}_{\text{rel}}}{(2\pi\hbar)^6} e^{-\beta H}} \quad (10.13)$$

Recordar que

$$V(\text{rel}) \approx V(u_0) + \frac{1}{2} V''(u_0)(u - u_0)^2 \quad (10.14)$$

$$|q_{\text{rel}} - u_0| \ll u_0 \quad (10.15)$$

$$q_{\text{rel}} \approx u_0 \quad (10.16)$$

Nos ayuda

$$\langle V(q_{\text{rel}}) - V(u_0) \rangle_+ = \frac{\int d^3 \mathbf{q}_{\text{rel}} \left( \frac{1}{2} C(|q_{\text{rel}}| - u_0)^2 \right) e^{-\beta \left( \frac{1}{2} C(q_{\text{rel}} - u_0)^2 \right)}}{\int d^3 \mathbf{q}_{\text{rel}} e^{-\beta \left( \frac{1}{2} C(q_{\text{rel}} - u_0)^2 \right)}} \quad (10.17)$$

En coordenadas esféricas

$$\langle V(q_{\text{rel}}) - V(u_0) \rangle_+ = \frac{\int d^3 \mathbf{q}_{\text{rel}} q_{\text{rel}}^2 \left( \frac{1}{2} C(|q_{\text{rel}}| - u_0)^2 \right) e^{-\beta \left( \frac{1}{2} C(q_{\text{rel}} - u_0)^2 \right)}}{\int d^3 \mathbf{q}_{\text{rel}} q_{\text{rel}}^2 e^{-\beta \left( \frac{1}{2} C(q_{\text{rel}} - u_0)^2 \right)}} \quad (10.18)$$

donde se usó que  $q_{\text{rel}}^2$  es el Jacobiano en coordenadas esféricas y que las integrales del ángulo sólido se cancelan entre ellas.

Usando aproximación de *pequeñas oscilaciones*, podemos hacer la siguiente aproximación

$$\langle V(q_{\text{rel}} - V(u_0)) \rangle_T \approx \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dq_{\text{rel}} u_0^2 \left( \frac{1}{2} C(q_{\text{rel}} - u_0) \right) e^{-\beta \left( \frac{1}{2} C(q_{\text{rel}} - u_0)^2 \right)}}{\int_{-\infty}^{\infty} dq_{\text{rel}} u_0^2 e^{-\beta \left( \frac{1}{2} C(q_{\text{rel}} - u_0)^2 \right)}} \quad (10.19)$$

Donde usamos que la región para  $q_{\text{rel}} < 0$  debe estar fuertemente reprimida por la exponencial, para justificar los límites de integración. Así, podemos resolver la integral de manera analítica y asumiendo estas suposiciones no hay error en extender los límites de integración.

Para pequeñas oscilaciones en torno a mínimo se debe imponer una restricción en la temperatura

$$\kappa T \ll \frac{1}{2} C u_0 \quad (10.20)$$

Para resolver hacemos los siguientes cambios de variable

$$\omega_1 = q_{\text{rel}} - u_0 \implies -\infty < \omega_1 < \infty \quad (10.21)$$

$$\omega_2 = \frac{1}{2} C \omega_1^2 \implies d\omega_2 = C \omega_1 d\omega_1 \quad (10.22)$$

así

$$\frac{d\omega_2}{C\omega_1} = d\omega_1 \implies \frac{d\omega_2}{\sqrt{2C\omega_2}} = d\omega_1 \quad (10.23)$$

Notemos que después de hacer el cambio de variable, el integrando es par, por lo que podemos hacer dos veces la integral de 0 a  $\infty$ ,

$$\langle V(|q_{\text{rel}}| - V(u_0)) \rangle = \frac{2 \int_0^\infty \frac{d\omega_2}{\sqrt{2C\omega_2}} \omega_2 e^{-\beta\omega_2}}{2 \int_0^\infty \frac{d\omega_2}{\sqrt{2C\omega_2}} e^{-\beta\omega_2}} \quad (10.24)$$

$$= \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} \kappa T \quad (10.25)$$

Luego el RMS (root mean square), queda

$$\sqrt{\langle (q_{\text{rel}} - u_0)^2 \rangle_T} = \sqrt{\frac{\frac{1}{2} \kappa T}{\frac{1}{2} C}} = \sqrt{\frac{\kappa T}{C}} \quad (10.26)$$

$$\boxed{\sqrt{\langle (q_{\text{rel}} - u_0)^2 \rangle_T} = \sqrt{\frac{\kappa T}{C}}} \quad (10.27)$$

**Ejemplo 10.1.** Considere una cadena, formada por ENE eslabones de largo  $l$  cada uno. Suponga un espacio uni-dimensional, de forma que cada eslabón puede orientarse hacia la derecha o hacia la izquierda. Suponga que no ha gasto o ganancia energética en cambiar la orientación de un eslabón.

1. Derive la fuerza de tensión de la cadena en función de su longitud  $L$ , a temperatura  $T$ , considerando  $L \ll Nl$ .
2. Verifique que se cumple la ley de Hooke y encuentre la dependencia de la constante elástica con la temperatura.

**Solución 10.1.** Sea  $N_r$  el número de eslabones orientados hacia la derecha y  $N_l$  el número de eslabones orientados hacia la izquierda. El número de configuraciones posibles es

$$\Omega = \frac{N!}{N_r! N_l!} \quad (10.28)$$

de aquí se tiene que  $\Omega$  es máximo cuando  $N_r = N_l = \frac{N}{2}$ . La configuración equiprobable maximiza la entropía irrestricta (salvo  $N_r + N_l = N$ ).

Cuando la *energía de la configuración no depende de la misma*,  $E$  es no fluctuante (fijo). Luego, el sistema está descrito por un ensamble microcanónico ( $\Omega = \Omega(E, V, Q)$  o  $S = S(E, V, Q) = \kappa \ln \Omega$ ).

Ahora, usando la aproximación de Stearling (2.12), se tiene

$$S = \kappa (\ln(N!) - \ln(N_r!) - \ln(N_l!)) \quad (10.29)$$

$$\approx \kappa (N \ln(N) - N - N_r \ln(N_r) + N_r - N_l \ln(N_l) + N_l), \quad N = N_r + N_l \quad (10.30)$$

$$= \kappa (N \ln(N) - N_r \ln(N_r) - N_l \ln(N_l)) \quad (10.31)$$

$$= -\kappa N \left[ \left( \frac{N_r}{N} \right) \ln(N_r) + \left( \frac{N_l}{N} \right) \ln(N_l) - \left( \frac{N_l + N_r}{N} \right) \ln(N_l + N_r) \right] \quad (10.32)$$

$$= -\kappa N \left[ \left( \frac{N_r}{N} \right) \ln \left( \frac{N_r}{N} \right) + \left( \frac{N_l}{N} \right) \ln \left( \frac{N_l}{N} \right) \right] \quad (10.33)$$

Usando la fórmula de entropía de Shannon

$$\frac{S}{\kappa N} = - \sum_i P_i \ln(P_i), \quad P_r = \frac{N_r}{N}, \quad P_l = \frac{N_l}{N} \quad (10.34)$$

Definimos

$$L = l(N_r - N_l) \quad (10.35)$$

$$N_r = N_l = \frac{N}{2}(1 \pm \epsilon), \quad \epsilon = \frac{L}{Nl} \ll 1 \quad (10.36)$$

Luego reemplazamos en  $S$ ,

$$S = \kappa N \left[ \ln(2) - \left( \frac{1}{2}(1 + \epsilon) \ln(1 + \epsilon) + \frac{1}{2}(1 - \epsilon) \ln(1 - \epsilon) \right) \right] \quad (10.37)$$

Así, tenemos que si la tensión de la cuerda es  $F$ , para extender la cuerda en  $dL$  se necesita un trabajo  $d\omega = FdL$ . Luego, la energía interna del sistema satisface

$$dE = TdS + FdL \quad (10.38)$$

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{F}{T}dL \quad (10.39)$$

Por tanto,

$$F = -T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_E \quad (10.40)$$

como es la derivada de  $S$  a  $E$  constante, se puede usar la expresión anterior del ensamble microcanónico. Además

$$L = Nl\epsilon \quad (10.41)$$

$$\frac{\partial}{\partial L} = \frac{1}{Nl} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \quad (10.42)$$

Entonces se tiene

$$\left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_E = \frac{1}{Nl} \left( \frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right) = -\frac{\kappa}{2l} \ln \left( \frac{1 + \epsilon}{1 - \epsilon} \right) \quad (10.43)$$

Luego,

$$F = -T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_E = \frac{\kappa}{2l} \ln \left( \frac{1 + \epsilon}{1 - \epsilon} \right), \quad \epsilon \ll 1, \quad \ln(1 \pm \epsilon) \sim \pm \epsilon \quad (10.44)$$

Entonces

$$F \approx \frac{\kappa T}{l} \epsilon \quad (10.45)$$

reemplazamos el valor de  $F$ ,

$$F = \frac{\kappa T}{Nl^2} L \quad (10.46)$$

Finalmente

$$\boxed{F_{\text{Hooke}} = -F = -\frac{\kappa T}{Nl^2} L} \quad (10.47)$$

con

$$\boxed{\kappa_{\text{Hooke}}(T) = \frac{\kappa T}{Nl^2}} \quad (10.48)$$

## 11. Clase 11

### 11.1. Teorema de equiparación generalizado

**Teorema 11.1.** Dado un Hamiltoniano  $H = H(\tau)$  cualquiera:

$$\left\langle \tau \frac{\partial H}{\partial \tau} \right\rangle_T = \kappa T \quad (11.1)$$

donde  $\tau$  es alguna variable del espacio de fase  $p$  o  $q$  <sup>9</sup>.

Hacemos las siguientes suposiciones

$$H(\tau \rightarrow \infty) \rightarrow \infty \quad (11.2)$$

ó

$$\tau \in D, \quad |D| < \infty \quad (11.3)$$

**Demostración 11.1.**

$$\left\langle \tau \frac{\partial H}{\partial \tau} \right\rangle = \frac{\int d\tau \tau \frac{\partial H}{\partial \tau} e^{-\beta H(\tau)}}{\int d\tau e^{-\beta H(\tau)}} \quad (11.4)$$

(Cancelando todas las variables del espacio de fase que no entran en el promedio). Notemos que

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (e^{-\beta H(\tau)}) = -\beta e^{-\beta H(\tau)} \frac{\partial H}{\partial \tau} = -\frac{1}{\kappa T} e^{-\beta H(\tau)} \frac{\partial H}{\partial \tau} \quad (11.5)$$

Luego,

$$\left\langle \tau \frac{\partial H}{\partial \tau} \right\rangle = \frac{-\kappa T \int d\tau \tau \frac{\partial}{\partial \tau} (e^{-\beta H(\tau)})}{\int d\tau e^{-\beta H(\tau)}} \quad (11.6)$$

Integrando por partes

$$\left\langle \tau \frac{\partial H}{\partial \tau} \right\rangle = \frac{\kappa T \left( \tau e^{-\beta H} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int d\tau e^{-\beta H} \right)}{\int d\tau e^{-\beta H}} \quad (11.7)$$

Si

$$\tau e^{-\beta H} \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0 \quad (11.8)$$

entonces

$$\boxed{\left\langle \tau \frac{\partial H}{\partial \tau} \right\rangle = \kappa T} \quad \square \quad (11.9)$$

Notar que para

$$H(\tau \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \infty \quad (11.10)$$

se cumple que

$$\tau e^{-\beta H} \rightarrow 0 \quad (11.11)$$

---

<sup>9</sup>Podemos pensar  $\tau = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ .



con la condición  $\tau \rightarrow \pm\infty$ .

Ahora, cuando  $\tau \in D$  siendo  $D$  un dominio acotado, no ocurre que  $\tau \rightarrow \pm\infty$ . La manera de modelar esta situación es considerar que hay *una barrera de potencial en los bordes del dominio  $D$* . Luego, en este caso  $H(\tau) \rightarrow \infty$  con  $\tau \in D$ .

en este caso la integral en  $\tau$  tiene como límites el borde del dominio. Entonces, el término de borde es

$$\tau e^{-\beta H(\tau)} \Big|_{\partial D} = 0 \quad (11.12)$$

## 11.2. Teorema del Virial

En mecánica clásica, existe un teorema análogo al teorema de equipartición llamado teorema del Virial:

**Teorema 11.2.**

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle \quad (11.13)$$

Notar que el promedio  $\langle \rangle$  no necesariamente es un promedio térmico. Es térmico para sistemas en equilibrio térmico que se les puede asociar una temperatura. En general,  $\langle \rangle$  se llama *promedio del ensamble*.

**Demostración 11.2.** Consideremos

$$\left\langle \frac{d}{dt}(q_i p_i) \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle + \langle q_i \dot{p}_i \rangle \quad (11.14)$$

y usando las ecuaciones de Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (11.15)$$

obtenemos

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle - \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = \left\langle \frac{d}{dt}(q_i p_i) \right\rangle \quad (11.16)$$

Asumimos *ergodicidad*. Luego

$$\left\langle \frac{d}{dt}(q_i p_i) \right\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \left( \frac{d}{dt}(p_i q_i) \right) dt \quad (11.17)$$

$$= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} (p_i(\tau) q_i(\tau) - p_i(0) q_i(0)) \quad (11.18)$$

$$= 0, \quad \text{para } p_i(\tau) q_i(\tau) \Big|_{\tau \rightarrow \infty} < 0 \quad (11.19)$$

entonces se demuestra que

$$\left\langle \frac{d}{dt}(q_i p_i) \right\rangle = 0 \quad (11.20)$$

y luego

$$\boxed{\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle} \quad \square \quad (11.21)$$

La demostración de este teorema asume dos puntos importantes:

1. **Ergodicidad:** Es posible igualar un promedio de ensamble (promedio sobre configuraciones posibles) a un promedio temporal. Eso significa que en un tiempo infinito, el sistema explora todas la configuraciones posibles. ((11.17))
2. En un tiempo infinito, los valores de  $p_i$  y  $q_i$  son siempre finitos (por el límite de  $\tau \rightarrow \infty$ , considerando el  $1/\tau$  para que el límite exista. De manera contraria seria algo como  $\infty/\infty$ .) ((11.19))

## Referencias