

Notas de Clase en **Mecánica Estadística**

Borja Diez

borjadiez1014@gmail.com

25 de abril 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

| | |
|--|-----------|
| 1. Clase 1 | 3 |
| 1.1. Introducción: Estados microscópicos y entropía | 3 |
| 1.2. Probabilidad de una configuración y factor de Boltzmann | 5 |
| 2. Clase 2 | 7 |
| 2.1. Entropía, ignorancia y teorema ergódico | 7 |
| 3. Clase 3 | 10 |
| 3.1. Principio fundamental de la termodinámica | 10 |
| 3.2. Conservación de energía y carga Q | 14 |
| 3.3. Ensambls, funciones de partición y potenciales termodinámicos | 15 |
| 3.4. Ensemble termodinámico* | 15 |
| 4. Clase 4 | 16 |
| 4.1. Ensemble micro-canónico | 16 |
| 4.2. Ensemble canónico | 16 |
| 4.3. Ensemble Gran Canónico | 16 |
| 4.4. Ensemble isobárico-isotérmico | 18 |
| 5. Clase 5 | 20 |
| 5.1. Relaciones termodinámicas | 20 |
| 5.2. Derivación de las leyes de la termodinámica | 20 |
| 5.3. Relaciones de equilibrio termodinámico | 21 |
| 5.4. Otras relaciones termodinámicas | 22 |
| 5.5. Resumen: ensambles y potenciales termodinámicos | 25 |
| 6. Clase 6 | 26 |
| 6.1. Fuerzas a temperatura finita | 26 |
| 6.2. Relaciones de Maxwell | 27 |
| 6.3. Fluctuaciones | 29 |
| 7. Clase 7 | 32 |
| 7.1. Mecánica estadística de partículas no-interactuantes | 33 |

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 (μ)

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 Ω 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** .

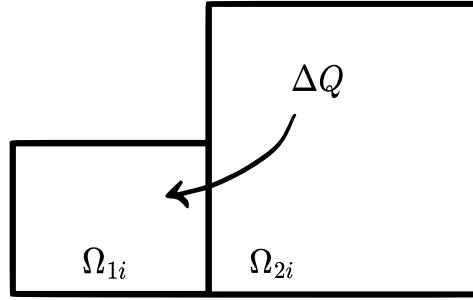
Ω es el número de microestados caracterizados por (U, V, N) . Luego, son la **degenerancia** de los estados microscópico representado por (U, V, N) . A esta entropía se le llama **entropía de grano fino**.

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 Ω_{1i} estados accesibles al primer sistema y Ω_{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 (ΔQ) 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 ΔU_1 en el sistema 1 es igual a la pérdida ΔU_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, ΔU 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 Ω) 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

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

Definimos¹

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

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).

¹Cantidad 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**².

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

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

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

²Recordar que para una restricción holonómica $f(\{n_i\}) = 0$ se incluye λf .

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 μ 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 Ω 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 λ 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 β 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, μ | $z = \sum_{i=1}^m e^{-\beta(E_i + \mu Q_i)}$ | Ω_{GC} |
| Isobárico | E, V | T, P, Q | | |

donde

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

Notas que β, μ 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, μ) 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
- μ : potencial químico
- z : función partición
- κ : 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 $\ln(Z)$.³

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 ω_{GC} es el potencial Gran Canónico por unidad de volumen. Se sigue que

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

³Los signos y los factores delante son por razones históricas, desafortunadamente. :(\

así,

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

Entonces

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

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

Se define G , la **energía libre de Gibbs**, como⁴

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

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**.

⁴se 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 por⁵

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

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

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

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

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

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

⁵Notar 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, μ) 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 (Ω_{GC}) | (T, V, μ) |
| 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 ⁶. 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 β 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,

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

⁶Los 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 β ,

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

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

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

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

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

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 α y β ,

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

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

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

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

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

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:

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} \propto \sin\left(\frac{p_x x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{p_y y}{L_y}\right) \sin\left(\frac{p_z z}{L_z}\right) \quad (7.11)$$

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 ψ_1 y ψ_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 están 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.