

APRIL 22, 2024

# Mecánica Estadística

---

**Borja Diez**

*Universidad Arturo Prat*

*E-mail:* [borjadiez1014@gmail.com](mailto:borjadiez1014@gmail.com)

ABSTRACT: Notas sobre Mecánica Estadística

---

## Contents

<b>1</b>	<b>Clase 1</b>	<b>1</b>
1.1	Introducción: Estados microscópicos y entropía . . . . .	1
1.2	Probabilidad de una configuración y factor de Boltzmann . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Clase 2</b>	<b>4</b>
2.1	Entropía, ignorancia y teorema ergódico . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Clase 3</b>	<b>7</b>
3.1	Principio fundamental de la termodinámica . . . . .	7
3.2	Conservación de energía y carga $Q$ . . . . .	11
3.3	Ensambls, funciones de partición y potenciales termodinámicos . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Clase 4</b>	<b>12</b>
4.1	Ensamble micro-canónico . . . . .	12
4.2	Ensamble canónico . . . . .	12
4.3	Ensamble Gran Canónico . . . . .	13
4.4	Ensamble isobárico-isotérmico . . . . .	14

---

## 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:

- Volumen ( $V$ )
- 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

$$S = k \log \Omega \quad (1.1)$$

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  $U$** .

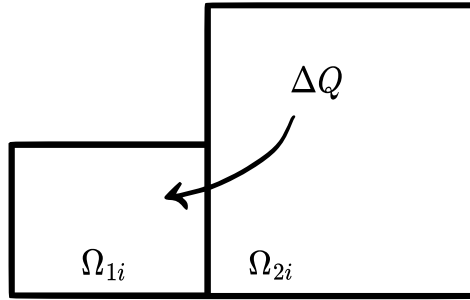
$\Omega$  es el número de microestados caracterizados por  $(U, V, N)$ . Luego, son la **degenerancia** del estados microscópico representado por  $(U, V, N)$ . A esta entropía se le llama **entropía de grano fino**.

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

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

**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, hasta 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

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

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  $kT$ .

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

## 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)

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

**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>

$$\boxed{S = k \ln I} \quad (2.10)$$

Entonces

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

sujeto a (2.9).

**Aproximación de Stirling:**

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

En efecto,

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

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

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

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

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

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

Usando la aproximación de Sterling en (2.11)

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

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

---

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

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

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

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),

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

---

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

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

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

Se define la entropía  $S$  como

$$\boxed{S = \kappa \ln I} \quad (3.3)$$

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

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

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

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 del 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

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

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

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

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

donde

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

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

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

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

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

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.

## 4 Clase 4

### 4.1 Ensamble micro-canónico

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

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

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

### 4.2 Ensamble 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 Ensamble Gran Canónico

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

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

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

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

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

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

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

La configuración de cada ensamble **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

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

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

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

con

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

También es posible relacionar la función con la entropía

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

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

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

luego

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

Para los diferentes ensambles, existen potenciales termodinámicos definidos en términos de  $\ln(z)$ .

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

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

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**, como<sup>3</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>3</sup>se deriva de (4.33)