

Notas de Clase en **Mecánica Estadística**

Borja Diez
borjadiez1014@gmail.com
27 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

1. Clase 1	5
1.1. Introducción: Estados microscópicos y entropía	5
1.2. Probabilidad de una configuración y factor de Boltzmann	7
2. Clase 2	9
2.1. Entropía, ignorancia y teorema ergódico	9
3. Clase 3	12
3.1. Principio fundamental de la termodinámica	12
3.2. Conservación de energía y carga Q	16
3.3. Ensambls, funciones de partición y potenciales termodinámicos	16
3.4. Ensamble termodinámico*	17
4. Clase 4	18
4.1. Ensamble micro-canónico	18
4.2. Ensamble canónico	18
4.3. Ensamble Gran Canónico	18
4.4. Ensamble isobárico-isotérmico	20
5. Clase 5	22
5.1. Relaciones termodinámicas	22
5.2. Derivación de las leyes de la termodinámica	22
5.3. Relaciones de equilibrio termodinámico	23
5.4. Otras relaciones termodinámicas	24
5.5. Resumen: ensambles y potenciales termodinámicos	26
6. Clase 6	27
6.1. Fuerzas a temperatura finita	27
6.2. Relaciones de Maxwell	27
6.3. Fluctuaciones	29
7. Clase 7	32
7.1. Mecánica estadística de partículas no-interactuantes	33
8. Clase 8	35
9. Clase 9	38
9.1. Función partición de un gas ideal monoatómico	38
9.2. Ejemplos varios	39
10. Clase 10	42
11. Clase 11	46
11.1. Teorema de equiparación generalizado	46
11.2. Teorema del Virial	47

12.Clase 12	49
12.1. Gases degenerados	49
12.2. Gas degenerado de bosones y condensado de Bose-Einstein	49
12.3. Gas degenerado de Fermi	51
13.Clase 13	55
13.1. Fermiones a baja temperatura	55
14.Clase 14	58
14.1. Paradoja de Gibbs y partículas idénticas	61
15.Clase 15	63
15.1. Ejercicios de repaso	63
16.Clase 16	67
16.1. Gas de bosones y fermiones sin masa a temperatura T	67
17.Clase 17	70
17.1. Tiempo de evaporación de un agujero negro	70
18.Clase 18	71
18.1. Ecuación de Van der Waals y transiciones de fase	71
19.Clase 19	73
19.1. Expansión del Virial	73
19.2. Coexistencia entre fase líquida y gaseosa	74
19.3. Coexistencia de fases	74
20.Clase 20	76
20.1. Derivación de la construcción de Maxwell	77
20.2. Ecuación de Clausius-Clapeyron	79
21.Clase 21	80
21.1. Dinámica de líquidos y gas	80
22.Clase 22	83
22.1. Expansión instantánea y paradoja de Gibbs	83
22.2. Correcciones cuánticas del teorema de equipartición	83
23.Clase 23	84
23.1. Ejemplos de procesos termodinámicos que involucran al gas diatómico	86
24.Clase 24	87
25.Clase 25	88
25.1. Hidrodinámica	88
26.Clase 26	91
26.1. Ecuaciones de la hidrodinámica	91
26.2. Hidrodinámica con viscosidad	92

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 (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

$$\boxed{S = k \log \Omega} \quad (1.1)$$

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** .

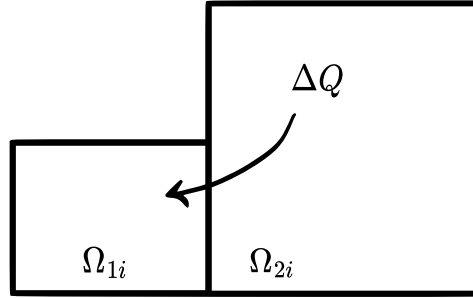
Ω es el número de microestados caracterizados por (U, V, N) . Luego, son la **degenerancia** del estados microscópico representado por (U, V, N) . A esta entropía se le llama **entropía de grano fino**.

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 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

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

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, 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 está 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 .

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

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 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).

Aproximación de Stirling:

$$\ln(n!) \approx n \ln(n) - n \quad (2.12)$$

¹Cantidad extensiva. Maximizar I implica maximizar S (ya que el \ln es monótono.) $\ln I \uparrow \Leftarrow S \uparrow$

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

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

Reemplazamos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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. 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

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

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

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

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

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

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

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

La configuración de cada ensamble **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

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

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

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

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

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

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

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

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**, como⁴

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

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

⁴se deriva de (4.33)

G es el potencial termodinámico del ensamble isobárico-isotérmico.
Además, podemos obtener la siguiente relación

$$\boxed{E = TS - PV + \mu Q} \tag{4.35}$$

conocida como la **relación de Euler**.

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

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

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

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

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

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

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

$$\boxed{T dS = P dV + dE - \mu dQ} \quad (5.16)$$

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,

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

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

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

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

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

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

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

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 ,

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

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

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

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

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,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 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 ⁷

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

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

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

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

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

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

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

⁷Notar 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, $d^2 p = 2\pi p dp$.

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: ⁸

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

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, μ) constantes).

En particular, calculemos,

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

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

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

dividiendo por el volúmen, 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 ϵ** . $f(\epsilon)$ representa la probabilidad relativa (no normalizada) de que una partícula tenga energía ϵ .

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 t 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

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

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

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

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.

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

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 $dxdydz$ 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 ,

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

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

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

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 ∞ . 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

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + V(|q_1 - q_2|) \quad (9.29)$$

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

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.

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

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 la 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_{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 el límite 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

$$\kappa T \ll \frac{1}{2}Cu_0 \quad (10.20)$$

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 ∞ ,

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

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

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 Ω 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 Stirling (2.12), se tiene

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

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

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

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

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

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

$$L = NlE \quad (10.41)$$

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

Entonces se tiene

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

Luego,

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

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 τ es alguna variable del espacio de fase p o q ⁹.

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

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

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 τ tiene como límites el borde del dominio. Entonces, el término de borde es

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

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

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 ∞/∞ .) ((11.19))

Ejemplo 11.1. Considere el sistema uni-dimensional con potencial

$$V(x) = Cx^n, \quad n \geq 1 \quad (11.22)$$

1. Encuentre α tal que $\langle E_c \rangle = \alpha \langle V \rangle$, donde $\langle E_c \rangle$ y $\langle V \rangle$ son las energías cinéticas y potenciales promedio.
2. Encuentre $\langle V \rangle_T$.

Solución 11.1. 1. El Hamiltoniano viene dado por

$$H = E_c + V \quad (11.23)$$

$$H(p, x) \implies H = \frac{p^2}{2m} + Cx^n \quad (11.24)$$

Entonces, usando el teorema de virial,

$$\left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle = \left\langle x \frac{\partial H}{\partial x} \right\rangle \quad (11.25)$$

$$\left\langle p \left(\frac{p}{m} \right) \right\rangle = \left\langle x (Cnx^{n-1}) \right\rangle \quad (11.26)$$

$$\underbrace{\left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle}_{2E_c} = n \underbrace{\langle x^n C \rangle}_V \quad (11.27)$$

Nos queda

$$2 \langle E_c \rangle = n \langle V \rangle \quad (11.28)$$

$$\langle E_c \rangle = \underbrace{\frac{n}{2}}_{\alpha} \langle V \rangle \quad (11.29)$$

Luego,

$$\boxed{\alpha = \frac{n}{2}} \quad (11.30)$$

2.

$$2 \langle E_c \rangle_T = n \langle V \rangle_T = \kappa T \quad (11.31)$$

luego,

$$\boxed{\langle V \rangle_T = \frac{\kappa T}{n}} \quad (11.32)$$

Podemos notar que como el potencial es Cx^n el factor del denominador va como el exponente del potencial.

Nota: Si quisiéramos calcular el promedio de E_c ,

$$2 \langle E_c \rangle = n \langle V \rangle \quad (11.33)$$

$$\langle E_c \rangle = \frac{n}{2} \left(\frac{\kappa T}{n} \right) \quad (11.34)$$

$$\boxed{\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} \kappa T} \quad (11.35)$$

donde vemos que como E_c es cuadrática en p , el resultado está dividido en 2.

12. Clase 12

12.1. Gases degenerados

El término *gases degenerados* se refiere al hecho de que hay algunos modos para los cuales la probabilidad de ocupación $f(\epsilon)$ no es mucho menor que uno. En tales casos, los bosones y fermiones se comportan de manera muy distinta.

Consideremos

$$f(T - \mu) = \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \quad (12.1)$$

con $f(\epsilon - \mu)$ la función de ocupación:

$$+ : \quad \text{para fermiones} \quad (12.2)$$

$$- : \quad \text{para bosones} \quad (12.3)$$

Cuando $f(\epsilon - \mu) \approx 1$ se dice que el gas está *degenerado*.

12.2. Gas degenerado de bosones y condensado de Bose-Einstein

De (8.22), la densidad numérica viene dada por

$$\rho = \frac{N}{V} = (2s + 1) \int \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \left(\frac{e^{-(\epsilon(p) - \mu)/\kappa T}}{1 - e^{-(\epsilon(p) - \mu)/\kappa T}} \right) \quad (12.4)$$

Suponemos un gas no-relativista, luego la relación de dispersión está dada por

$$\epsilon(p) \approx \frac{p^2}{2m} \quad (12.5)$$

Podemos ver que para $\mu \geq 0$, $f(\epsilon - \mu)$ tiene una divergencia

$$p \in [0, \infty), \quad \epsilon(p) \in [0, \infty) \quad (12.6)$$

En particular, para $\epsilon \rightarrow \mu$, se tiene que $f(\epsilon - \mu) \rightarrow \infty$. En este caso hay una formación de un *condensado de Bose-Einstein*.

Estudiemos el caso límite $\mu = 0^-$ para encontrar la densidad requerida para la condensación de Bose:

$$\rho = (2s + 1) \int \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \frac{e^{-\frac{p^2}{2m\kappa T}}}{1 - e^{-\frac{p^2}{2m\kappa T}}} \quad (12.7)$$

$$= (2s + 1) \int \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1)p^2/(2m\kappa T)} \quad (12.8)$$

$$= (2s + 1) \int \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-np^2/(2m\kappa T)} \quad (12.9)$$

$$= (2s + 1) \int_0^{\infty} \frac{\Omega_D p^{D-1} dp}{(2\pi\hbar)^D} \sum_{n=1}^{\infty} \left(e^{-p^2/(2m\kappa T)} \right)^n \quad (12.10)$$

donde Ω_D es el ángulo sólido y se usó el hecho de que

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad |x| < 1 \quad (12.11)$$

Haciendo el siguiente cambio de variable,

$$u = \frac{p}{\sqrt{m\kappa T}}, \quad du = \frac{dp}{\sqrt{m\kappa T}} \quad (12.12)$$

se tiene

$$\rho = (2s+1) \int_0^\infty \frac{\Omega_D u^{D-1}}{(2\pi\hbar)^D} (m\kappa T)^{(D-1)/2} (m\kappa T)^{1/2} du \sum_{n=1}^\infty \left(e^{-u^2/2} \right)^n \quad (12.13)$$

$$= (2s+1) \frac{(m\kappa T)^{D/2}}{(2\pi\hbar)^D} \sum_{n=1}^\infty \int d^D u e^{-nu^2/2} \quad (12.14)$$

Propiedad 12.1.

$$\sum_{n=1}^\infty \int d^D u e^{-nu^2/2} = \left(\int d^D u e^{-u^2/2} \right) \sum_{n=1}^\infty n^{-D/2} \quad (12.15)$$

Prueba 12.1. Queremos mostrar que

$$\int d^D u e^{-nu^2/2} = n^{-D/2} \int d^D u e^{-u^2/2} \quad (12.16)$$

En efecto,

$$\int d^D u e^{-nu^2/2} = \Omega_D \int_0^\infty u^{D-1} du e^{-nu^2/2} \quad (12.17)$$

Haciendo

$$z = \sqrt{n}u \implies u = \frac{z}{\sqrt{n}} \implies du = \frac{dz}{\sqrt{n}} \quad (12.18)$$

tenemos

$$\int d^D u e^{-nu^2/2} = \Omega_D \int_0^\infty \frac{dz}{\sqrt{n}} \left(\frac{z}{\sqrt{n}} \right)^{D-1} e^{-z^2/2} \quad (12.19)$$

$$= \Omega_D \int_0^\infty dz z n^{-D/2} e^{-z^2/2} \quad (12.20)$$

$$= n^{-D/2} \int_0^\infty dz z^D e^{-z^2/2} \quad (12.21)$$

$$= n^{-D/2} \int_0^\infty du^D e^{-u^2/2} \quad (12.22)$$

luego, se sigue (12.15).

Así, ρ nos queda

$$\rho = (2s+1) \frac{(m\kappa T)^{D/2}}{(2\pi\hbar)^D} \left(\int d^D u e^{-u^2/2} \right) \sum_{n=1}^\infty n^{-D/2} \quad (12.23)$$

Para $D = 1$ ó $D = 2$ la sumatoria es divergente. Luego, ρ puede ser arbitrariamente grande sin que llegue al valor 0. Es decir, $\forall \rho > 0, \exists \mu < 0$. Entonces *no hay* condensación de Bose-Einstein.

Para $D \geq 3$,

$$\sum_{n=1}^\infty n^{-D/2} \quad (12.24)$$

es convergente!. En particular ¹⁰

$$\boxed{\sum_{n=1}^{\infty} n^{-D/2} = \zeta\left(\frac{D}{2}\right)} \quad (12.26)$$

Entonces para $D = 3$,

$$\rho(\mu = 0, T) = (2s + 1) \frac{(m\kappa T)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \underbrace{\left(4\pi \int_0^{\infty} u^2 e^{-u^2/2} du\right)}_{(2\pi)^{3/2}} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (12.27)$$

donde u^2 es la Jacobiano. Luego, usando la propiedad

Propiedad 12.2.

$$\int_0^{\infty} u^2 e^{-u^2/2} du = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (12.28)$$

nos queda

$$\boxed{\rho_c(T) = (2s + 1) \frac{(m\kappa T)}{(2\pi)^{3/2} \hbar^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \quad (12.29)$$

Notar que $\rho_c(T)$ es la densidad de condensación en función de la temperatura, es decir, es la densidad a la cual el potencial químico μ se hace cero. En general, μ es negativo *y se interpreta como el costo de energía por partícula de poner una nueva en el sistema.*

Cuando a T fija, $\rho > \rho_c(T)$, el sistema se encuentra en dos fases:

1. Una fase a densidad $\rho_c(T)$ descrita por la función de ocupación de Bose-Einstein a $\mu = 0$ ($f(T, \mu = 0)$).
2. Una fase a densidad $(\rho - \rho_c(T))$ tal que todas las partículas se encuentran en el estado fundamental. A esta fase se le llama *condensado de Bose-Einstein*.

12.3. Gas degenerado de Fermi

En el caso de los fermiones, la función de ocupación viene dada por

$$\boxed{f(\epsilon - \mu, \beta) = \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}} \quad (12.30)$$

Notar que para $\beta \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$), se tiene

$$f(\epsilon - \mu, \beta) = \Theta(\mu - \epsilon) = \begin{cases} 1, & \epsilon < \mu \\ \frac{1}{2}, & \epsilon = \mu \\ 0, & \epsilon > \mu \end{cases} \quad (12.31)$$

¹⁰Recordar que la función zeta de Riemann se define como

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}. \quad (12.25)$$

De acá se desprende que

$$\frac{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1+e^{-\beta(\epsilon-\mu)}} = \begin{cases} \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x}{1+x} = 1 \\ \lim_{x \rightarrow 0} \frac{0}{1+0} = 0 \end{cases} \quad (12.32)$$

Esto se entiende del hecho de que como máximo puede haber un fermión en cada estado.

Considere la densidad numérica a $T = 0$,

$$\rho = \frac{N}{V} = (2s+1) \int \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} f(\epsilon - \mu, T) \quad (12.33)$$

a $T = 0$, de (12.31) se tiene

$$\rho = \frac{N}{V} = (2s+1) \int \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \Theta(\mu - \epsilon) \quad (12.34)$$

Entonces de la función de Heaviside la cual fija los límites de la integral,

$$\rho = (2s+1) \int_0^{p(\epsilon=\mu)} \frac{\Omega_D p^{D-1} dp}{(2\pi\hbar)^D} \quad (12.35)$$

pero para una partícula no-relativista se tiene

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}, \implies p(\epsilon = \mu) = \sqrt{2m\mu} \quad (12.36)$$

luego tenemos

$$\rho = (2s+1) \frac{\Omega_D}{(2\pi\hbar)^D} \frac{1}{D} (\sqrt{2m\mu})^D \quad (12.37)$$

Finalmente

$$\boxed{\rho = (2s+1) \frac{\Omega_D}{D(2\pi\hbar)^D} (2m\epsilon_f)^{D/2}} \quad (12.38)$$

donde μ a $T = 0$ se le llama *energía de Fermi* ϵ_f .

El potencial químico para un gas de Fermi es positivo. Representa una *ganancia energética por el solo hecho de que una partícula ocupe cierto estado*.

Notar que a $T = 0$, todos los estados con energía $\epsilon < \epsilon_f$ están ocupados (con una partícula en cada estado).

Para $T \geq 0$ se tiene que $f(\epsilon - \mu)$ es una función que interpola entre 0 para $(\mu - \epsilon) \leq 0$ y 1 para $(\mu - \epsilon) \geq 0$.

Ejemplo 12.1. Use

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} \quad (12.39)$$

para encontrar $P(N)$ la presión degenerada de Fermi como función del número de fermiones en el gas (use $s = 1/2$). Para $m = m_n$ transforme a $P(M)$. ¿Cuál es la presión en el interior de una estrella de neutrones de masa M ? (Desprecie factores relativistas)

Hints:

- Use $\rho(\epsilon_f)$.
- Encontrar $\langle E \rangle / V$ como función de ϵ_f .

- Despejar $\epsilon_f(\rho)$ y reemplazar en $\langle E \rangle / V$ para encontrar $\langle E \rangle (V, N)$ a $T = 0$.
- Usar

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} \quad (12.40)$$

Solución 12.1. Tenemos

$$f(\epsilon - \mu) = \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \quad (12.41)$$

$$\rho(\epsilon) = (2s + 1) \frac{\Omega_D}{D(2\pi\hbar)^D} (2m\epsilon_f)^{D/2} \quad (12.42)$$

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = (2s + 1) \int_{\mathbb{R}^D} \frac{d^D p}{(2\pi\hbar)^D} \epsilon(p) f(\epsilon - \mu, \beta) \quad (12.43)$$

Utilizando la relación de dispersión no-relativista y que a $T = 0$, $f(\epsilon - \mu) = \Theta(\epsilon - \mu)$ en la última expresión, tenemos

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p \left(\frac{p^2}{2m} \right) \Theta(\epsilon - \mu) \quad (12.44)$$

$$= \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int \Omega_3 p^2 dp \left(\frac{p^2}{2m} \right) \Theta(\epsilon - \mu) \quad (12.45)$$

$$= \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_{p=0}^{p=\sqrt{2m\mu}} 4\pi \frac{p^4}{2m} dp \quad (12.46)$$

Recordando que el potencial químico μ a $T = 0$ es la energía de Fermi, se tiene

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3 m} \frac{1}{5} (2m\epsilon_f)^{5/2} \quad (12.47)$$

$$= \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3 m} \frac{1}{5} (2m\epsilon_f)^{5/2} \quad (12.48)$$

Ahora, de (12.42) tenemos

$$\rho(\epsilon_f) = \frac{2}{3} \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} (2m\epsilon_f)^{3/2} = \frac{8\pi}{3(2\pi\hbar)^3} (2m\epsilon_f)^{3/2} \quad (12.49)$$

usando que $\rho = N/V$, podemos despejar la energía de Fermi en términos de N y V ,

$$\epsilon_f = \left(\frac{N}{V} \frac{3(2\pi\hbar)^3}{8\pi(2m)^{3/2}} \right)^{2/3} \quad (12.50)$$

Reemplazando en (12.48) y multiplicando por V a ambos lados para obtener la energía promedio,

$$\langle E \rangle = \underbrace{\frac{(2m)^{5/2}}{10\pi\hbar^3 m} \left(\frac{3(2\pi\hbar)^3}{8\pi(2m)^{3/2}} \right)^{5/3}}_C \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \quad (12.51)$$

$$\langle E \rangle = C \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} \implies \frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{2}{3} C \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \quad (12.52)$$

Así de (12.40), nos queda

$$\boxed{P(N) = -\frac{2}{3}C \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}} \quad (12.53)$$

Podemos encontrar P en función de la masa total M ya que si conocemos el número de partículas y la masa de una partícula m ,

$$M = Nm, \quad N = \frac{M}{m} \quad (12.54)$$

resultando

$$\boxed{P(M) = -\frac{2}{3}C \left(\frac{M}{mV}\right)^{5/3}} \quad (12.55)$$

13. Clase 13

13.1. Fermiones a baja temperatura

Tenemos

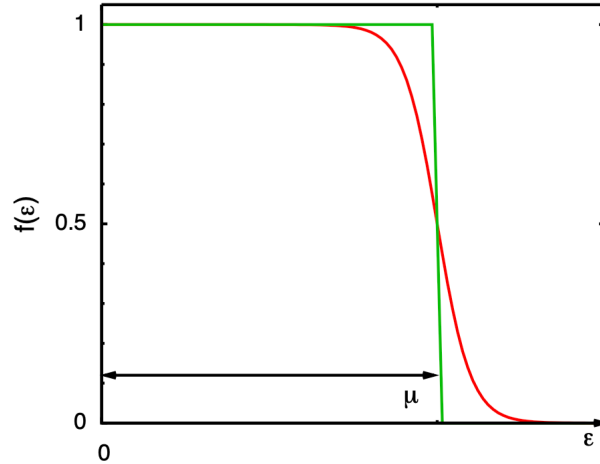
$$f(\epsilon - \mu, T) = \frac{e^{-(\epsilon - \mu)/\kappa T}}{1 + e^{-(\epsilon - \mu)/\kappa T}} \quad (13.1)$$

para $\kappa T \ll \mu$ uno puede expandir f en la vecindad de μ ,

$$f \approx f_0 + \delta f, \quad f_0 = \Theta(\epsilon - \mu) \quad (13.2)$$

$$\delta f = \begin{cases} \frac{-e^{-\epsilon'/\kappa T}}{(1 + e^{-\epsilon'/\kappa T})} - 1, & \epsilon' = \epsilon - \mu < 0 \\ \frac{e^{-\epsilon'/\kappa T}}{(1 + e^{-\epsilon'/\kappa T})}, & \epsilon' > 0 \end{cases} \quad (13.3)$$

Podemos graficar $f(\epsilon)$, y también $\delta f(\epsilon') = f(\epsilon') - f_0(\epsilon')$ la cual es una función impar en ϵ' , es decir,



$\delta f(\epsilon') = -\delta f(-\epsilon')$, Podemos graficar $f(\epsilon)$,

También definimos la *densidad de estados* como

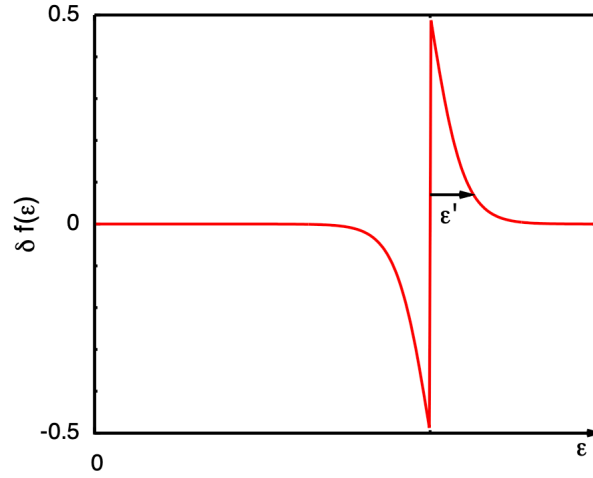
$$\frac{D(\epsilon)}{V} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dp} \frac{dp}{d\epsilon} \quad (13.4)$$

donde $D(\epsilon)$ corresponde al número de estados disponibles con energía entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. Esta cantidad en 3-dimensiones viene dada por

$$\boxed{\frac{D(\epsilon)}{V} = \frac{(2s+1)}{(2\pi\hbar)^3} (4\pi p^2) \frac{dp}{d\epsilon}} \quad (13.5)$$

Expandiendo $D(\mu + \epsilon')$ en potencias de ϵ' , y para temperaturas pequeñas truncamos a primer orden,

$$\boxed{\frac{N}{V} = \rho(\mu, T) \approx \rho(\mu, T=0) + \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon' \left[D(\mu) + \epsilon' \left. \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} \right] \delta f(\epsilon')} \quad (13.6)$$



Esto viene de considerar que

$$\frac{N}{V}\rho = \frac{1}{V} \int D(\epsilon) f(\epsilon - \mu, T) d\epsilon \quad (13.7)$$

y luego separar

$$f(\epsilon - \mu, T) = \underbrace{f_0(\epsilon - \mu)}_{\Theta(\mu - \epsilon)} + \delta f(\epsilon - \mu, T) \quad (13.8)$$

entonces

$$\rho = \underbrace{\frac{1}{V} \int_0^\infty D(\epsilon) \Theta(\mu - \epsilon) d\epsilon}_{\rho(\mu, T=0)} + \frac{1}{V} \int_0^\infty d\epsilon D(\epsilon) \delta f(\epsilon - \mu) \quad (13.9)$$

Pero considerando $\epsilon' = \epsilon - \mu$ y $\kappa T \ll \mu$, puede aproximarse el rango de integración para ϵ' entre $-\infty$ y ∞ . Entonces,

$$\rho = \rho(\mu, T=0) + \frac{1}{V} \int_{-\infty}^\infty d\epsilon' D(\epsilon' + \mu) \delta f(\epsilon') \quad (13.10)$$

Finalmente, usando serie de Taylor para

$$D(\mu + \epsilon') = D(\mu) + \left. \frac{dD}{d\epsilon} \right|_\mu \epsilon' + \dots$$

se obtiene (13.11).

Para $\langle E \rangle / V \equiv E/V$ tenemos

$$\boxed{\frac{E}{V} = \frac{E}{V}(\mu, T=0) + \frac{1}{V} \int_{-\infty}^\infty d\epsilon' (\mu + \epsilon') \left[D(\mu) + \epsilon' \left. \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu} \right] \delta f(\epsilon')} \quad (13.11)$$

Ahora para evaluar las integrales consideramos que $\delta f(\epsilon')$ es una función impar en ϵ' . Luego, tenemos

$$\delta\rho \equiv \rho(\mu, T) - \rho(\mu, T=0) = \frac{2}{V} \left. \frac{dD}{d\epsilon} \right|_\mu I(T) \quad (13.12)$$

y

$$\boxed{\delta \left(\frac{E}{V} \right) \equiv \frac{E}{V}(\mu, T) - \frac{E}{V}(\mu, T=0) = \mu \delta\rho + \frac{2}{V} D(\mu) I(T)} \quad (13.13)$$

donde

$$I(T) \equiv \int_0^\infty d\epsilon' \epsilon' \frac{e^{-\epsilon'/\kappa T}}{1 + e^{-\epsilon'/\kappa T}} = \kappa^2 T^2 \int_0^\infty dx \frac{e^{-x}}{1 + e^{-x}} \quad (13.14)$$

Verificamos $\delta\rho$,

$$\delta\rho = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^\infty d\epsilon' \left[D(\mu) + \epsilon' \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \Big|_\mu \right] \delta f(\epsilon') \quad (13.15)$$

pero como δf es una función impar, $D(\mu)\delta f(\epsilon')$ también es impar. Luego,

$$\int_{-\infty}^\infty d\epsilon' D(\mu) \delta f(\epsilon') = 0 \quad (13.16)$$

$$\Rightarrow \delta\rho = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^\infty d\epsilon' \epsilon' \left[\frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \Big|_\mu \right] \delta f(\epsilon') \quad (13.17)$$

pero el integrando es par. Si lo consideramos como un intervalo simétrico, se tiene

$$\delta\rho = \frac{2}{V} \int_0^\infty d\epsilon' \epsilon' \left[\frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \Big|_\mu \right] \delta f(\epsilon') = \frac{2}{V} \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \Big|_\mu I(T) \quad (13.18)$$

quedando así verificado.

Ahora verificamos $\delta(E/V)$:

$$\delta \left(\frac{E}{V} \right) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^\infty d\epsilon' (\mu + \epsilon') \left[D(\mu) + \epsilon' \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=\mu} \right] \delta f(\epsilon') \quad (13.19)$$

$$= \frac{1}{V} \int_{-\infty}^\infty d\epsilon' \left(\mu D(\mu) + \mu \epsilon' \frac{dD}{d\epsilon} \Big|_\mu + \epsilon' D(\mu) + \epsilon'^2 \frac{dD}{d\epsilon} \Big|_\mu \right) \delta f(\epsilon') \quad (13.20)$$

pero el primer termino se anula ya que el intervalos es par y δf es impar por lo que si se multiplica por una constante seguirá siendo impar. El último término igual se anula ya que ϵ'^2 es par pero δf es impar, luego su producto es impar. ¹¹

¹¹Recordemos que la integral de una función impar en un intervalo par es cero.

14. Clase 14

Ejemplo 14.1. Use el teorema de equipartición generalizado para calcular la energía cinética de un gas de N partículas libres de masa m a temperatura T , considerando el Hamiltoniano para cada partícula dado por

$$H = H(\mathbf{p}) = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (14.1)$$

Considere la energía cinética restando la energía cinética de la masa en reposo mc^2 . Verifique los casos ultra-relativista y no-relativista.

Solución 14.1. El teorema de equipartición generalizado para un $H = H(\tau)$ con $\tau = (p, q)$ es

$$\left\langle \tau \frac{\partial H}{\partial \tau} \right\rangle = \kappa T \quad (14.2)$$

tenemos

$$H = H(\mathbf{p}) = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (14.3)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} 2p_i c^2 \quad (14.4)$$

$$= \frac{p_i c^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} \quad (14.5)$$

Reemplazamos

$$\left\langle p_i \frac{p_i c^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} \right\rangle = \kappa T \quad (14.6)$$

$$\left\langle \frac{p_i^2 c^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} \right\rangle = \kappa T \quad (14.7)$$

Estamos considerando (hasta ahora) el momentum en una sola dirección. Como estamos en 3-dimensiones

$$\sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2 c^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} = 3\kappa T \quad (14.8)$$

Como sumo en i

$$\frac{c^2 \sum_{i=1}^3 p_i^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} = 3\kappa T \quad (14.9)$$

notemos que la suma $p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \mathbf{p}^2$. Entonces

$$\boxed{\frac{c^2 \mathbf{p}^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}} = 3\kappa T} \quad (14.10)$$

Ahora para encontrar la energía cinética (como el H que nos da el enunciado)

$$c^2 p^2 = \alpha \quad (14.11)$$

$$\implies \alpha = 3\kappa T \sqrt{\alpha + m^2 c^4} \quad /()^2 \quad (14.12)$$

$$\alpha^2 = 9\kappa^2 T^2 (\alpha + m^2 c^4) \quad (14.13)$$

$$\alpha^2 - 9\kappa^2 T^2 \alpha = 9\kappa^2 T^2 m^2 c^4 \quad (14.14)$$

$$\alpha^2 - 9\kappa^2 T^2 \alpha - 9\kappa^2 T^2 m^2 c^4 = 0 \quad (14.15)$$

Usamos

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (14.16)$$

Nos queda

$$\alpha = \frac{9\kappa^2 T^2 \pm \sqrt{(9\kappa^2 T^2)^2 + 4 \times 9\kappa^2 T^2 m^2 c^4}}{2} \quad (14.17)$$

Elegimos la raíz positiva, ya que $\mathbf{p}^2 c^2 \geq 0$,

$$\alpha = \frac{9\kappa T^2}{2} + \frac{\sqrt{(9\kappa^2 T^2)^2 + 36\kappa^2 T^2 m^2 c^4}}{2} \quad (14.18)$$

$$= \frac{9\kappa T^2}{2} + \left(\frac{(9\kappa^2 T^2)^2}{4} + \frac{36\kappa^2 T^2 m^2 c^4}{4} \right)^{1/2} \quad (14.19)$$

$$= \frac{9\kappa T^2}{2} + \left(\left(\frac{9\kappa^2 T^2}{2} \right)^2 + 9\kappa^2 T^2 m^2 c^4 \right)^{1/2} \quad (14.20)$$

Entonces, obtenemos

$$\alpha = \mathbf{p}^2 c^2 = \frac{9\kappa T^2}{2} + \left(\left(\frac{9\kappa^2 T^2}{2} \right)^2 + 9\kappa^2 T^2 m^2 c^4 \right)^{1/2} \quad (14.21)$$

Construimos la energía cinética

$$E_c = \sqrt{\underbrace{\frac{9\kappa T^2}{2} + \left(\left(\frac{9\kappa^2 T^2}{2} \right)^2 + 9\kappa^2 T^2 m^2 c^4 \right)^{1/2}}_{\mathbf{p}^2 c^2}} + m^2 c^4 - mc^2 \quad (14.22)$$

donde mc^2 es la energía de la partícula en reposo.

Ahora, vamos a verificar las cosas que se piden

Caso 1 Ultra-relativista: $\kappa T \gg mc^2$

$$E_c = \sqrt{\frac{9\kappa T^2}{2} + \left(\left(\frac{9\kappa^2 T^2}{2} \right)^2 + 9\kappa^2 T^2 m^2 c^4 \right)^{1/2}} + m^2 c^4 - mc^2 \quad (14.23)$$

$$\approx \left[\frac{9\kappa^2 T^2}{2} + \frac{9\kappa^2 T^2}{2} \right]^{1/2} \quad (14.24)$$

$$= 3\kappa T \quad (14.25)$$

Caso 2 no-relativista: $\kappa T \ll mc^2$. Notamos que no podemos simplemente despreciar los términos con κT ya que nos quedaría que

$$E_c = mc^2 - mc^2 = 0 \quad (14.26)$$

Usaremos $x \ll 1$,

$$(1+x)^n \approx 1 + nx \quad (14.27)$$

Primero, reescribimos

$$E_c = \frac{3\kappa T}{\sqrt{2}} \left(\left[1 + \left(1 + \frac{m^2 c^4 9\kappa^2 T^2}{\left(\frac{9\kappa^2 T^2}{2} \right)^2} \right)^{1/2} + \frac{m^2 c^4}{\frac{9\kappa^2 T^2}{2}} \right] - \frac{mc^2}{\frac{3\kappa T}{\sqrt{2}}} \right) \quad (14.28)$$

Usando (14.27),

$$E_c = \frac{3\kappa T}{\sqrt{2}} \left(\left[1 + 1 + \frac{1}{2} \frac{4m^2 c^4 9\kappa^2 T^2}{(9\kappa^2 T^2)^2} + \frac{2m^2 c^4}{9\kappa^2 T^2} \right]^{1/2} - \frac{\sqrt{2}mc^2}{3\kappa T} \right) \quad (14.29)$$

$$= \frac{3\kappa T}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{2 + \frac{4m^2 c^4}{9\kappa^2 T^2}} - \frac{\sqrt{2}mc^2}{3\kappa T} \right) \quad (14.30)$$

$$= \frac{3\kappa T}{\sqrt{2}} \sqrt{2} \left(\left(1 + \frac{2m^2 c^4}{9\kappa^2 T^2} \right)^{1/2} - \frac{\sqrt{2}mc^2}{3\kappa T} \right) \quad (14.31)$$

usando nuevamente (14.27),

$$E_c = 3\kappa T \left(\left(1 + \frac{m^2 c^4}{9\kappa^2 T^2} \right) - \frac{mc^2}{3\kappa T} \right) \quad (14.32)$$

$$= 3\kappa T + \frac{m^2 c^4}{3\kappa T} - mc^2 \quad (14.33)$$

$$\implies E_c = 3\kappa T(1 + m^2 c^4) - mc^2 \quad (14.34)$$

Pero este NO es el resultado correcto!!!

Notemos que (14.22) se puede reescribir como,

$$E_c(T, N, m) = \frac{3N\kappa T}{\sqrt{2}} \left[\left(1 + \left(1 + \frac{4}{9} \left(\frac{mc^2}{\kappa T} \right)^2 \right)^{1/2} + \frac{2}{9} \left(\frac{mc^2}{\kappa T} \right)^2 \right)^{1/2} - \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{mc^2}{\kappa T} \right) \right]$$

la cual corresponde a la energía cinética del gas considerando N partículas a temperatura T . Sea

$$\lambda = \frac{mc^2}{\kappa T} = \begin{cases} \lambda \ll 1, & \text{límite ultra-relativista} \\ \lambda \gg 1, & \text{límite no-relativista} \end{cases} \quad (14.35)$$

Entonces

$$E_c(T, N, m) = \frac{3N\kappa T}{2} \underbrace{\left[\sqrt{2} \left(1 + \left(1 + \frac{4}{9}\lambda^2 \right)^{1/2} + \frac{2}{9}\lambda^2 \right)^{1/2} - \frac{2}{3}\lambda \right]}_{F(\lambda)} \quad (14.36)$$

Así, tenemos una $F(\lambda)$ que interpola entre 2 a $\lambda \ll 1$ y 1 a $\lambda \gg 1$.

Analicemos para el caso de $\lambda \gg 1$,

$$1 + \frac{4}{9}\lambda^2 \sim \frac{4}{9}\lambda^2 \quad (14.37)$$

$$1 + \frac{2}{9}\lambda^2 \sim \frac{2}{9}\lambda^2 \quad (14.38)$$

Entonces

$$F(\lambda \gg 1) \approx \sqrt{2} \sqrt{\frac{2}{9}\lambda^2 + \frac{2}{3}\lambda^2} - \frac{2}{3}\lambda \quad (14.39)$$

$$\approx \sqrt{2} \frac{\sqrt{2}}{3} \lambda \left(1 + \frac{3}{\lambda} \right)^{1/2} - \frac{2}{3}\lambda \quad (14.40)$$

$$\approx \frac{2}{3}\lambda \left(1 + \frac{3}{2\lambda} \right) - \frac{2}{3}\lambda \quad (14.41)$$

$$\approx 1 \quad (14.42)$$

el cual corresponde al límite no-relativista. Luego,

$$E_c = \frac{3N\kappa T}{2} \quad (14.43)$$

14.1. Paradoja de Gibbs y partículas idénticas

Para N partículas *idénticas* (que no interactúan entre sí)

$$Z_C(N, T) = \frac{Z(T)^N}{N!} \quad (14.44)$$

donde $Z(T)$ es la función partición de una partícula.

El factor $N!$ se necesita para no contar múltiples veces las configuraciones donde las N partículas ocupan estados diferentes, sin que importe que partícula ocupa tal estado.

Ejemplo 14.2. Considere $N = 2$,

$$Z_C = \frac{1}{2} \left(\sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} e^{-\beta\epsilon_i - \beta\epsilon_j} \quad (14.45)$$

donde ϵ_i representa la energía del estado ocupado por la partícula 1 y ϵ_j representa la de la partícula 2. Pero si ambas partículas son indistinguibles, no hay diferencia entre la configuración dada por

Energía	Partícula
ϵ_i	1
ϵ_j	2

o por

Energía	Partícula
ϵ_j	1
ϵ_i	2

Luego, el factor $1/2$ corrige el efecto de sumar dos veces la misma configuración equivalente.

El argumento se generaliza de forma trivial a N partículas.

Veamos el efecto que esto tiene sobre la función partición y la entropía de un gas no-relativista de partículas idénticas a temperatura T .

Se tiene, en el ensamble canónico ((N, T, V) constantes) que

$$S = \ln Z_C + \beta\epsilon \quad (14.46)$$

$$= \ln \left(\frac{Z(T)^N}{N!} \right) + \beta\epsilon \quad (14.47)$$

$$= N \ln(Z(T)) - \ln(N!) + \beta\epsilon \quad (14.48)$$

$$= N \ln(Z(T)) - N \ln(N) + N + \beta\epsilon \quad (14.49)$$

donde se usó la aproximación de Stirling. Entonces, la función partición para una partícula libre no-relativista

$$Z(T) = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3\mathbf{p} e^{-\mathbf{p}^2/2m\kappa T} = V \left(\frac{m\kappa T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \quad (14.50)$$

La función partición canónica para un gas ideal no-relativista

$$Z_C(N, T) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{m\kappa T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \quad (14.51)$$

$$\Rightarrow \frac{S}{N} = \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{m\kappa T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \quad (14.52)$$

Vemos que el efecto del factor $1/N!$, proveniente del hecho que sn partículas idénticas, es hacer que la entropía de una partícula depende de V/N , es decir, del volumen ocupado *por partícula*.

15. Clase 15

15.1. Ejercicios de repaso

Ejemplo 15.1. Derive la ecuación de estado del gas ideal no-relativista:

$$\boxed{PV = N\kappa T} \quad (15.1)$$

Hint: Considere

$$F = E - TS \quad (15.2)$$

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (15.3)$$

El Hamiltoniano de la partícula libre

$$H = \frac{p^2}{2m} \quad (15.4)$$

Además,

$$Z_C = \sum_i e^{-\beta H_i} \quad (15.5)$$

$$F = -\kappa T \ln(Z_C) \quad (15.6)$$

$$\int_0^\infty du u^2 e^{-u^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \quad (15.7)$$

Solución 15.1. Tenemos

$$Z_C = \int \frac{e^{-p^2/2m\kappa T}}{(2\pi\hbar)^3} d^3p d^3q \quad (15.8)$$

En coordenadas esféricas

$$Z_C = V \int_0^\infty \frac{e^{-p^2/2m\kappa T}}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp \quad (15.9)$$

$$= V \frac{2\pi}{8\pi^3 \hbar^2} \int_0^\infty e^{-p^2/2m\kappa T} p^2 dp \quad (15.10)$$

Para usar la integral en el hint,

$$u = \frac{p}{\sqrt{2m\kappa T}}, \quad \sqrt{2m\kappa T} u = p, \quad du = \frac{dp}{\sqrt{2m\kappa T}} \quad (15.11)$$

Reemplazamos

$$Z_C = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty (2m\kappa T) u^2 e^{-u^2} \sqrt{2m\kappa T} du \quad (15.12)$$

$$= \frac{(2m\kappa T)^{3/2} V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty u^2 e^{-u^2} du \quad (15.13)$$

$$= \frac{V(2m\kappa T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4} \right) \quad (15.14)$$

Así, no queda que la función partición para una partícula libre es

$$\boxed{Z_C = \frac{(2m\kappa T)^{3/2} V}{8\hbar^2 \pi^{3/2}}} \quad (15.15)$$

Pero para N partículas

$$Z_{\text{GC}} = \left[\frac{(m\kappa T)^{3/2} V}{(\sqrt{2\pi}\hbar)^3} \right]^N \frac{1}{N!} \quad (15.16)$$

Como

$$F = R - TS \quad (15.17)$$

$$dF = dE - dTS - TdS \quad (15.18)$$

y del hint tenemos

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (15.19)$$

Reemplazamos

$$dF = TdS - PdV + \mu dN - SdT - TdS \quad (15.20)$$

$$= \mu dN - PdV - SdT \quad (15.21)$$

Entonces

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = -P \quad (15.22)$$

Además,

$$F = -\kappa T \ln Z_{\text{GC}} \quad (15.23)$$

Reemplazamos

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[-\kappa T + \ln \left(\left(\frac{(m\kappa T)^{3/2} V}{(\sqrt{2\pi}\hbar)^3} \right)^N \frac{1}{N!} \right) \right]_{T,N} = -P \quad (15.24)$$

$$N\kappa T \frac{\partial}{\partial V} (\ln V)_{T,N} = P \quad (15.25)$$

$$\boxed{\frac{N\kappa T}{V} = P} \quad (15.26)$$

Ejemplo 15.2. Considere dos bosones identicos en un sistema de 2 niveles, con energías 0 y ϵ . En términos de ϵ y la temperatura T , calcule

1. La función partición canónica.
2. La energía promedio $E(T)$. Verifique los límites de $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow \infty$.
3. La entropía $S(T)$. Verifique los mismo límites anteriores.
4. Suponga que el sistema está conectado a un reservorio de bosones del mismo topo, con potencial químico μ . Encuentre $N(\mu, T)$. Verifique los mismo límites.

Solución 15.2. Tenemos 3 configuraciones en total. O ambas partículas con energía 0, una con 0 y la otra con energía ϵ o ambas con energía ϵ . Entonces

$$Z_{\text{C}} = \sum_{i=1}^3 e^{-\beta\epsilon_i} \quad (15.27)$$

$$= e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3} \quad (15.28)$$

$$= e^{-\beta 0} + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon} \quad (15.29)$$

Luego,

$$\boxed{Z_C = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}} \quad (15.30)$$

La energía promedio viene dada por

$$E = \sum_i \epsilon_i P_i, \quad P_i = \frac{e^{-\epsilon_i/\kappa T}}{Z_C} \quad (15.31)$$

Entonces

$$E = \cancel{\epsilon_1} P_1^0 + \epsilon_2 P_2 + \epsilon_3 P_3 \quad (15.32)$$

$$= \epsilon \frac{e^{-\epsilon/\kappa T}}{Z_C} + \epsilon \frac{e^{-2\epsilon/\kappa T}}{Z_C} \quad (15.33)$$

$$\boxed{E = \frac{\epsilon(e^{-\epsilon/\kappa T} + e^{-2\epsilon/\kappa T})}{1 + e^{-\epsilon/\kappa T} + e^{-2\epsilon/\kappa T}}} \quad (15.34)$$

Para los casos límite tenemos que para $T \rightarrow 0$, $E = 0$ el cual corresponde al estado fundamental, mientras que para $T \rightarrow \infty$, $E = \epsilon$, es decir a $T = \infty$ todas las configuraciones tienen la misma probabilidad.

Para calcular la entropía, recordemos

$$F = E - Ts = -\kappa T \ln Z_C \quad (15.35)$$

entonces

$$S = \frac{E}{T} + \kappa \ln Z_C \quad (15.36)$$

reemplazando nuestros resultados

$$\boxed{S = \frac{\epsilon(e^{-\epsilon/\kappa T} + e^{-2\epsilon/\kappa T})}{T(1 + e^{-\epsilon/\kappa T} + e^{-2\epsilon/\kappa T})} + \kappa \ln(1 + e^{-\epsilon/\kappa T} + e^{-2\epsilon/\kappa T})} \quad (15.37)$$

Para verificar los casos límites se debe usar L'Hopital. Para $T \rightarrow 0$, se tiene que $S = 0$. En este caso todas las partículas tienden a estar en el nivel más bajo de energía. Para $T \rightarrow \infty$, $S = \kappa \ln(3)$. Ahora todas las configuraciones son equiprobables por lo que la entropía es el logaritmo de la cantidad de configuraciones que son 3.

Para calcular N necesitamos la función partición gran canónica. Por definición

$$Z_{GC} = \sum_l e^{-\beta(E_l - \mu N_l)} \quad (15.38)$$

donde l es la configuración total del sistema, E_l es la energía total del sistema y N_l es el número de partículas total del sistema. Ahora, sea i el número de partículas en el nivel 1 con energía 0 y j el número de partículas en el nivel 2 con energía ϵ . Se tiene

$$E_l = 0 \cdot i + \epsilon \cdot j \quad (15.39)$$

$$N_l = i + j \quad (15.40)$$

Entonces la función partición queda

$$Z_{GC} = \sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon j - \mu i - \mu j)} \quad (15.41)$$

$$= \sum_{i=0}^{\infty} e^{\beta \mu i} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon - \mu)j} \quad (15.42)$$

Como i y j son el número de partículas por nivel, la sumatoria parte de 0. Recordemos que el potencial químico μ siempre es negativo para los bosones

$$\mu < 0 \quad (15.43)$$

Usando

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}, \quad |x| < 1 \quad (15.44)$$

Reescribimos Z_{GC} ,

$$Z_{GC} = \left(\sum_{i=0}^{\infty} (e^{\beta\mu})^i \right) \left(\sum_{j=0}^{\infty} (e^{\epsilon-\mu})^j \right) \quad (15.45)$$

$$\boxed{Z_{GC} = \left(\frac{1}{1 - e^{\beta\mu}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta E + \beta\mu}} \right)} \quad (15.46)$$

Ahora que tenemos Z_{GC} , calculamos N ,

$$N = \sum_l N_l \frac{e^{-\beta(E_l - \mu N_l)}}{Z_{GC}} \quad (15.47)$$

y esto lo podemos obtener como

$$N = \left(\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} (\ln Z_{GC}) \right)_{\beta} \quad (15.48)$$

Haciendo algo de álgebra, se tiene

$$\boxed{N = \frac{e^{\beta\mu}}{(1 - e^{\beta\mu})} + \frac{e^{-\beta E + \mu\beta}}{(1 - e^{-\beta E + \mu\beta})}} \quad (15.49)$$

Para los casos límite tenemos que cuando $T \rightarrow 0$, $N = 0$ y cuando $T \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$.

16. Clase 16

16.1. Gas de bosones y fermiones sin masa a temperatura T

Veremos la derivación de la ley de radiación de cuerpo negro de Plank a partir de un ejemplo.

Ejemplo 16.1. Considere un gas de fotones (bosones sin masa) a temperatura T . Encuentre

1. La densidad de energía E/V .
2. La densidad de número de partículas N/V .
3. La densidad de energía por unidad de frecuencia de la radiación, o también llamada densidad espectral de energía ($B_\nu(T)$ o función del cuerpo negro o función de Plank.)

Solución 16.1. De lo visto en clases tenemos,

$$\frac{J}{V} = (2s + 1) \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} j(p) f(\epsilon(p)) \quad (16.1)$$

donde $j(p)$ es una cantidad física para una partícula con magnitud de momentum p y

$$f(\epsilon(p)) = \frac{e^{-\beta(\epsilon(p)-\mu)}}{1 \mp e^{-\beta(\epsilon(p)-\mu)}} \quad (16.2)$$

donde μ corresponde al potencial químico, $\epsilon(p)$ es la relación de dispersión y el signo negativo es para bosones y el positivo para fermiones.

Recordemos que la energía promedio E la obtenemos derivando con respecto a β y el número de partículas derivando con respecto a $\beta\mu$ del logaritmo de la función partición.

Nota: Como estamos considerando bosones *sin masa* no importa si T es grande o pequeño porque el *potencial químico* μ es *cero*. Es decir, no hay costo energético de crear o introducir una partícula al sistema. Ahora, la relación de dispersión para un fotón viene dada por

$$\epsilon(p) = pc = h\nu \quad (16.3)$$

Entonces la energía promedio es

$$j(p) = \epsilon(p) = pc \quad (16.4)$$

Dado que el fotón es un bosón e gauge (mediador de fuerza) tiene spin 1 pero solo tiene degeneración de spin igual a 2 y no 3 debido a que el fotón no tiene masa. Reemplazando en (16.1),

$$\frac{E}{V} = 2 \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} pc \frac{e^{-pc/\kappa T}}{1 - e^{-pc/\kappa T}} \quad (16.5)$$

$$= \frac{8\pi c}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^3 dp \frac{e^{-pc/\kappa T}}{1 - e^{-pc/\kappa T}} \cdot \frac{e^{pc/\kappa T}}{e^{pc/\kappa T}} \quad (16.6)$$

$$= \frac{8\pi c}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^3 dp \frac{1}{e^{pc/\kappa T} - 1} \quad (16.7)$$

Haciendo $u = pc/(\kappa T)$, se tiene

$$\frac{E}{V} = \frac{8\pi c}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{\kappa T}{c} \right)^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{u^3}{e^u - 1}}_{\pi^4/15} \quad (16.8)$$

$$\boxed{\frac{E}{V} = \frac{\pi}{15\hbar^3 c^3} (\kappa T)^4} \quad (16.9)$$

Conocida como la *ley de Stephen-Boltzmann* o *radiación de cuerpo negro*.

Suponiendo un objeto que no deja escapar la radiación recibida, tal objeto se calienta y emite radiación solo debido a su temperatura. La mecánica estadística nos muestra que al tener un cuerpo a temperatura T , se crean fotones en el medio circundante (en equilibrio térmico con el cuerpo) de acuerdo a la distribución de Bose-Einstein.

Ahora, $J = N \implies j(p) = 1$. Entonces

$$\frac{N}{V} = 2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^{-pc/\kappa T}}{1 - e^{-pc/\kappa T}} \quad (16.10)$$

$$= \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 \frac{e^{-pc/\kappa T}}{1 - e^{-pc/\kappa T}} dp, \quad u = pc/(\kappa T) \quad (16.11)$$

$$= \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{\kappa T}{c}\right)^3 \underbrace{\int_0^\infty \frac{u^2}{e^u - 1}}_{2\zeta(3)} \quad (16.12)$$

$$\boxed{\frac{N}{V} = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{\kappa}{c}\right)^3 T^3 \implies \frac{N}{V} \propto T^3} \quad (16.13)$$

Con esto, podemos calcular la energía promedio por fotón según

$$\epsilon(T) = \frac{E}{N} = \frac{E/V}{N/V} = \frac{\pi^4}{30\zeta(3)} \kappa T \approx 2,71 \kappa T \quad (16.14)$$

Recordemos que teníamos antes para una partícula en $3D$ que

$$\epsilon(T) = 3\kappa T \quad (16.15)$$

Ahora tenemos una distribución de energía (gas de fotones a temperatura T) habrá partículas con distinta energía.

Para calcular la densidad espectral de energía consideramos la densidad de energía calculada

$$\frac{E}{V} = \frac{8\pi c}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^3 \frac{dp}{e^{pc/\kappa T} - 1} \quad (16.16)$$

y además

$$p = \frac{h\nu}{c}, \quad dp = \frac{h}{c} d\nu \quad (16.17)$$

Reemplazando en la densidad de energía

$$\frac{E}{V} = \frac{8\pi c}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{h}{c}\right)^4 \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/\kappa T} - 1}, \quad h = 2\pi\hbar \quad (16.18)$$

$$= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/\kappa T} - 1} \quad (16.19)$$

$$= \int_0^\infty B_\nu(T) d\nu \quad (16.20)$$

donde

$$\boxed{B_\nu(T) = \frac{8\pi h \nu^3}{(e^{h\nu/\kappa T} - 1) c^3}} \quad (16.21)$$

corresponde a la *función densidad de energía por unidad de frecuencia de la radiación* o distribución espectral de energía del cuerpo negro buscada.

Notemos que $B_\nu(T)$ puede escribirse de la siguiente forma

$$B_\nu(T) = \frac{8\pi T^3}{\hbar^2 c^3} \mathcal{B}\left(\frac{h\nu}{\kappa T}\right) \quad (16.22)$$

donde

$$\mathcal{B}(x) = \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (16.23)$$

Podemos encontrar $\nu_{\max}(T)$ (*Ley de Win*),

$$0 = \frac{d}{d\nu} B_\nu \quad (16.24)$$

$$\vdots \quad (16.25)$$

$$= (3 - x)e^x - 3 \quad (16.26)$$

así,

$$\boxed{\nu_{\max} = \frac{2,82}{h} \kappa T} \quad (16.27)$$

Ejemplo 16.2. Ahora consideremos un gas de fermiones sin masa a temperatura T . Un ejemplo de fermiones sin masa son los *neutrinos* (se conoce que tienen masa por las oscilaciones de neutrinos y la diferencia que hay entre los distintos tipos). *En el modelo estándar no tienen masa.*

Al estar presentes en el medio pueden formar un gas e neutrinos, ya que al estar en equilibrio con el *baño térmico* (y no tener masa) no hay costo energético en crearlos.

Solución 16.2. Siguiendo un procedimiento similar al anterior, se tiene que

$$\boxed{\frac{E}{V} = \frac{7\kappa^4 \pi^2}{\hbar^3 c^4 120} T^4} \quad (16.28)$$

$$\boxed{\frac{N}{V} = \frac{3}{2} \frac{\zeta(3) \kappa^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} T^3} \quad (16.29)$$

17. Clase 17

17.1. Tiempo de evaporación de un agujero negro

Ejemplo 17.1. Considere un agujero negro de masa M , cuya temperatura de Hawking es

$$T_H = \frac{\hbar c^3}{8\pi G \kappa_p M} \quad (17.1)$$

suponiendo que producto de la excitación del vacío circundante en el agujero negro, se producen solamente fotones. Calcule el tiempo de evaporación.

Solución 17.1. Sabemos que la densidad de energía es

$$\frac{E}{V} = aT^4 \quad (17.2)$$

Sea F el flujo de energía por unidad de área por unidad de tiempo, el cual es un flujo radiativo que proviene del horizonte de eventos,

$$F = \sigma T^4 \quad (17.3)$$

donde σ es la constante de flujo de Boltzmann. Además

$$r_s = \frac{2MG}{c^2}, \quad A = 4\pi r_s^2, \quad \sigma = \frac{ca}{4} \quad (17.4)$$

Necesitamos encontrar una ecuación diferencial para la masa en función del tiempo ya que la evaporación ocurre cuando $M = 0$. Si usamos el flujo de energía, el cual tiene unidades de E/At podemos encontrar una función que depende solo de M y t , entonces multiplicamos por el área para eliminar la dependencia en las unidades,

$$4\pi r_s^2 F = 4\pi r_s^2 T^4 \quad (17.5)$$

Sabemos además que $E = mc^2$, entonces dividimos por c^2 ,

18. Clase 18

18.1. Ecuación de Van der Waals y transiciones de fase

La ecuación de estado de Van der Waals es

$$P = \frac{\rho\kappa T}{1 - \rho/\rho_s} - a\rho^2 \quad (18.1)$$

donde $\rho = N/V$ es la densidad de número, $\rho_s = 1/v$ es el volumen excluido o volumen unitario y a es el parámetro de atracción. Además $0 \leq \rho \leq \rho_s$ de manera que $0 \leq P \leq \infty$.

Notemos que el término $-a\rho^2$ es atractivo, en el sentido de que disminuye la presión del fluido. Por otro lado, para $\rho \approx \rho_s$ tiene un comportamiento repulsivo ya que la presión del fluido disminuye.

Para ρ pequeño, $P \rightarrow \rho\kappa T$, es decir, a densidades bajas, el fluido de Van der Waals se comporta como un gas ideal.

La ecuación de estado corresponde al comportamiento dado por la siguiente aproximación de campo medio

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} +\infty, & |\mathbf{r}| \leq r_0 \\ u, & |\mathbf{r}| > r_0 \end{cases} \quad (18.2)$$

Este potencial corresponde a uno de *esfera sólida* a cierto radio mínimo.

Consideremos las definiciones

$$\frac{4}{3}\pi r_0^3 = vN \quad (18.3)$$

donde vN es el volumen excluido total, y

$$u = -\frac{aN}{V} \quad (18.4)$$

es la magnitud del potencial atractivo el cual es proporcional a la densidad de partículas.

Ahora podemos construir la función de partición canónica del sistema (fluido de VdW).

$$Z_C = \frac{1}{N!} \left((2s+1) \int \frac{d^3p d^3r}{(2\pi\hbar)^3} e^{-(\epsilon(p)+\phi(r))\kappa T} \right)^N \quad (18.5)$$

$$= \frac{1}{N!} (\xi_p)^N \left(\int_0^\infty 4\pi r^2 e^{-\phi(r)\kappa T} dr \right)^N \quad (18.6)$$

donde

$$\xi_p = (2s+1) \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\epsilon(p)/kT} \quad (18.7)$$

Notando que $e^{-\infty} = 0$ y que además $e^{-\phi(r)/\kappa T} = e^{-u/\kappa T} = \text{const.}$ para $r > r_0$, tenemos que

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 e^{-\phi(r)/\kappa T} dr = (V - vN) e^{-u/\kappa T} \quad (18.8)$$

En efecto,

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 e^{-\phi(r)/\kappa T} dr = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 e^{-\phi(r)/\kappa T} dr + \int_{r_0}^\infty 4\pi r^2 e^{-\phi(r)/\kappa T} dr \quad (18.9)$$

$$= e^{-u/\kappa T} \int_{r_0}^\infty 4\pi r^2 dr \quad (18.10)$$

$$= e^{-u/\kappa T} \left[\int_0^\infty 4\pi r^2 dr - \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr \right] \quad (18.11)$$

$$= e^{-u/\kappa T} (V - vN) \quad (18.12)$$

donde usamos la definición del volumen excluido (18.3). Así

$$\boxed{Z_C = \frac{1}{N!} (\xi_p)^N (V - vN)^N e^{-u/\kappa T}} \quad (18.13)$$

Finalmente para derivar la ecuación de estado, consideramos

$$F = E - TS, \quad F = -\kappa T \ln Z_C \quad (18.14)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (18.15)$$

luego,

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \kappa T = \left(\frac{\partial (\ln Z_C)}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (18.16)$$

de (18.13) y haciendo algo de álgebra se tiene

$$P = \kappa T \left(\frac{-N^2 a}{\kappa T V^2} + \frac{N}{V - vN} \right) \quad (18.17)$$

y usando que

$$\rho = \frac{N}{V}, \quad \rho_s = \frac{1}{v} \quad (18.18)$$

obtenemos la ecuación de estado de Van der Waals,

$$\boxed{P = \frac{\rho \kappa T}{1 - \rho/\rho_s} - a\rho^2} \quad (18.19)$$

La *ecuación de estado* de un sistema relaciona las variables de dicho sistema entre sí.

19. Clase 19

19.1. Expansión del Virial

Teníamos

$$P = \frac{\rho\kappa T}{1 - \rho/\rho_s} - a\rho^2 \quad (19.1)$$

donde $\rho_s = 1/$ son parámetros fenomenológicos (interpretación de aproximación de campo medio).

Las ecuaciones de estado pueden escribirse como una expresión de la densidad numérica (*expansión del virial*) de la forma

$$P = \rho\kappa T \left[A_1 + \sum_{n=2}^{\infty} A_n \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{n-1} \right] \quad (19.2)$$

con

$$\rho_0 = \frac{2s+1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\epsilon(p)/\kappa T} \quad (19.3)$$

la densidad del gas ideal.

Ejemplo 19.1. Encontramos la expansión del virial por el ags de Van der Waals.

Solución 19.1. Recordemos la serie geométrica

$$\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}, \quad |x| < 1 \quad (19.4)$$

Luego, de (19.1),

$$P = \frac{\rho\kappa T}{1 - \rho/\rho_s} - a\rho^2 \quad (19.5)$$

$$= \rho\kappa T \left(\frac{1}{1 - \rho/\rho_s} \right) - a\rho^2 \quad (19.6)$$

$$= \rho\kappa T \left(\sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^i \right) - a\rho^2 \quad (19.7)$$

$$= \rho\kappa T \left(1 + \frac{\rho}{\rho_s} + \sum_{i=2}^{\infty} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^i x \right) - a\rho^2 \quad (19.8)$$

comparando coeficiente entre potencias de ρ con (19.2), es directo ver que

$$A_1 = 1 \quad (19.9)$$

$$A_2 = \frac{\rho_0}{\rho_s} - \frac{a\rho_0}{\kappa T} \quad (19.10)$$

$$A_{i>3} = \left(\frac{\rho_0}{\rho_s} \right)^{i-1} \quad (19.11)$$

Usando la ecuación de estado podemos encontrar la energía por partícula para el fluido. Para hacer esto consideremos la siguiente relación de Maxwell

$$\left. \frac{\partial(P/\kappa T)}{\partial\beta} \right|_{N,V} = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{N,T} \quad (19.12)$$

Queremos encontrar $\frac{E}{N}(\rho)$. De (19.1),

$$\frac{P}{\kappa T} = \frac{\rho}{1 - \rho/\rho_s} - \beta a \rho^2 \quad (19.13)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{P}{\kappa T} \right) = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\rho}{1 - \rho/\rho_s} - \beta a \rho^2 \right) = -a \rho^2 \quad (19.14)$$

Considerando que a $\rho \approx 0$ el fluido se comporta como un gas ideal, se tiene a siguiente condición de borde

$$\frac{E}{N}(\rho = 0) = \frac{3}{2} \kappa T \quad (19.15)$$

Necesitamos la derivada con respecto a ρ , así que cambiamos los diferenciales,

$$V = \frac{N}{\rho} \Rightarrow \left. \frac{\partial}{\partial V} \right|_N = -\frac{\rho^2}{N} \left. \frac{\partial}{\partial \rho} \right|_N \quad (19.16)$$

luego,

$$\frac{\partial E}{\partial \rho} = -a N \quad (19.17)$$

Luego, tenemos la siguiente ecuación diferencial sujeta a la condición inicial (19.15). Dado que E/N no depende de N ni T , podemos escribir,

$$\frac{d(E/N)}{d\rho} = -a \quad (19.18)$$

$$\Rightarrow \left. \frac{E}{N} \right|_{\rho=0}^{\rho=\rho} = -a \rho \left. \right|_{\rho=0}^{\rho=\rho} \quad (19.19)$$

$$\boxed{\frac{E}{N}(\rho) = -a\rho + \frac{3}{2}\kappa T} \quad (19.20)$$

Luego, vemos que por la energía promedio por partícula es menor de lo que sería para el gas ideal. Esto se entiende como efecto del término de atracción.

19.2. Coexistencia entre fase líquida y gaseosa

La función $P(V)$ no es monótona en general. En efecto, para

$$T < T_c = \frac{8a\rho_s}{27\kappa} \quad (19.21)$$

la curva tiene un mínimo.

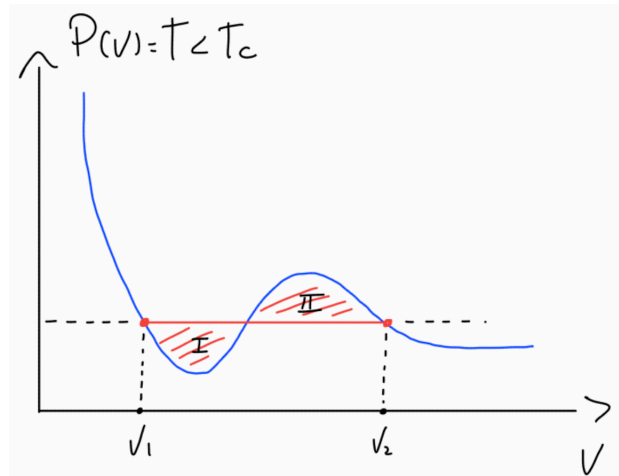
El régimen $(\partial P/\partial V)_T > 0$ no es físico (un fluido cuya presión disminuye al aumentar el volumen no es estable, pues tendería a comprimirse espontáneamente). En realidad, cuando en una curva isoterma se tiene $(\partial P/\partial V)_T > 0$, lo que sucede es que la *presencia de diferentes fases o estados de la materia coexisten*.

19.3. Coexistencia de fases

De acuerdo con la construcción de áreas iguales de Maxwell, la verdadera isoterma $P(V)$ del fluido sigue la curva de la ecuación de estado para $V < V_1$ y para $V > V_2$, pero es una línea recta horizontal ($P = \text{constante}$) para V entre V_1 y V_2 .

El valor de V_1 y V_2 está determinado de forma que el área I sea igual al área II en el diagrama PV .

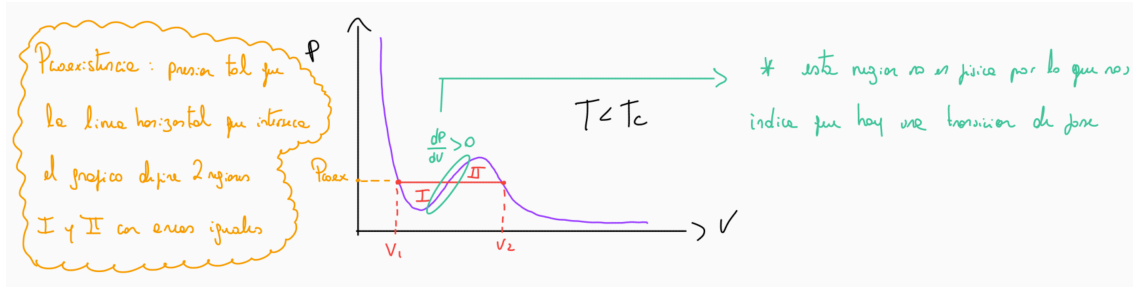
La compresión entre V_2 y V_1 es isobárica y lo que sucede es que el fluido se convierte progresivamente de gas a líquido hasta llegar al volumen V_1 .



- Para $V < V_1$, todo el fluido está en fase líquida.
- Para $V > V_2$, todo el fluido está en fase gaseosa.

20. Clase 20

Curva de coexistencia (isoterma en el diagrama PV)



Construcción de Maxwell: Áreas de las regiones I y II son iguales (en el diagrama PV)

- Para $V < V_1$, el fluido está en fase líquida
- Para $V > V_2$, el fluido está en fase gaseosa
- Para $V_1 < V < V_2$, coexistencia entre ambas fases (líquida y gaseosa)

A T constante, la compresión del fluido ocurre entre V_2 y V_1 ocurre a P constante.

Existe un *calor latente de transición*

Ejemplo 20.1. Sea L el calor latente de transición del fluido. Calcule el volumen de gas convertido a líquido si la transición a P y T constante, es la fase de coexistencia y si M partículas sufren la transición de fase.

Hint: La energía necesaria para que M partículas sufran la transición de fase es

$$E = LM \quad (20.1)$$

donde L es la energía por partícula.

Solución 20.1. Usamos F porque es un proceso a T , P y N constante,

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (20.2)$$

$$F = E - TS \quad (20.3)$$

Recordemos que en fase de coexistencia como queremos mantener P constante el proceso, que ocurre hay una transición de fase,

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (20.4)$$

$$dF = -PdV \quad (20.5)$$

$$\Delta F = -P\Delta V \quad (20.6)$$

donde $-P\Delta V$ es el trabajo necesario para cambiar de fase. Usando la definición de calor latente

$$\Delta F = -P\Delta V = LM \quad (20.7)$$

entonces nos queda que

$$\Delta V = -\frac{LM}{P} \quad (20.8)$$

Notar que $\Delta V < 0$.

Al comprimir el gas, parte de este se transforma en líquido (a P y T constante). El volúmen de gas contenido es líquido puede aproximarse como

$$V_{\text{gas} \rightarrow \text{líquido}} = -\Delta V \quad (20.9)$$

considerando que

$$V_{\text{líquido}} \ll V_{\text{gas}} \quad (20.10)$$

luego, $V_{\text{gas} \rightarrow \text{líquido}}$ será aproximadamente

$$\boxed{V_{\text{gas} \rightarrow \text{líquido}} = \frac{LM}{P}} \quad (20.11)$$

20.1. Derivación de la construcción de Maxwell

En la fase de coexistencia, de la Clase 2

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{líquido}}, \quad T_{\text{gas}} = T_{\text{líquido}}, \quad \mu_{\text{gas}} = \mu_{\text{líquido}} \quad (20.12)$$

por otro lado, de la relación de Euler

$$E = Ts - PV + \mu N \quad (20.13)$$

y de la primera ley

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (20.14)$$

Usando ambas

$$Nd\mu = -SdT + VdP \quad (20.15)$$

En la curva isoterma (T constante), $dT = 0 \rightarrow Nd\mu = VdP$. Integrando a ambos lados, nos queda

$$\mu_{\text{gas}} - \mu_{\text{líquido}} = \int_{\text{líquido}}^{\text{gas}} \left(\frac{V}{N} \right) dP \quad (20.16)$$

$$= P_v \Big|_{\text{liq}}^{\text{gas}} - \int_{\text{liq}}^{\text{gas}} P dv, \quad v = \frac{V}{N} \quad (20.17)$$

Entonces

$$\mu_{\text{gas}} - \mu_{\text{líquido}} = P_{\text{gas}} v_{\text{gas}} - P_{\text{liq}} v_{\text{liq}} - \int_{\text{liq}}^{\text{gas}} P dv \quad (20.18)$$

pero recordemos que

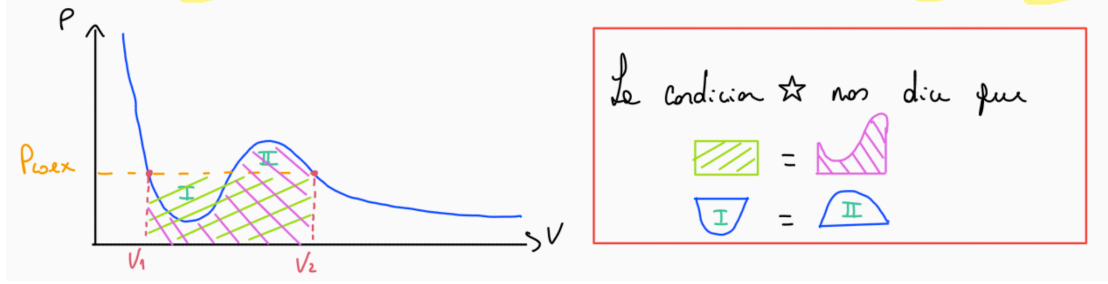
$$\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{gas}} \quad P_{\text{liq}} = P_{\text{gas}} = P_{\text{coexistencia}} \quad (20.19)$$

nos queda

$$0 = P_{\text{coex}}(v_{\text{gas}} - v_{\text{liq}}) - \int_{\text{liq}}^{\text{gas}} P dv \quad (20.20)$$

Podemos hacer un cambio de variable, usando que $dv = dV/N$

$$0 = \frac{P_{\text{coex}}}{N}(V_{\text{gas}} - V_{\text{liq}}) - \frac{1}{N} \int_{V_{\text{liq}}}^{V_{\text{gas}}} P(V) dV \quad (\star) \quad (20.21)$$



en donde $P(V)$ a T constante está dado por la ecuación de estado de Van der Waals.

La condición (20.21) puede interpretarse geométicamente como que P_{coex} es aquel valor de P tal que las regiones I y II del diagrama anterior tiene igual área.

Así, encontramos los siguientes puntos críticos T_c , P_c y V_c donde ocurre la transición de fase. Usaremos las siguientes variables:

$$p = \frac{P}{a\rho_s^2}, \quad t = \frac{\kappa T}{a\rho_s}, \quad v = \rho_s \frac{V}{N} = \frac{\rho_s}{\rho} \quad (20.22)$$

tal que ρ , t y v son adimensionales.

Entonces, la ecuación de estado se escribe:

$$P = \frac{t}{v-1} - \frac{1}{v^2} \quad (20.23)$$

Para $T < T_c$ hay dos puntos donde $(\partial P / \partial V)|_{T,N} = 0$ es uno de tales puntos

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right|_{T,N} < 0 \quad (20.24)$$

sin embargo es el *punto crítico*,

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_t = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_t = 0 \quad (20.25)$$

Si la segunda derivada no fuera cero, $p(v)$ no sería monótona. De (20.25) resulta en las siguientes condiciones

$$\frac{t_c}{(v_c - 1)^2} = \frac{2}{v_c^2} \quad (20.26)$$

y

$$\frac{2t_c}{(v_c - 1)^3} = \frac{6}{v_c^4} \quad (20.27)$$

Finalmente, considerando la ecuación de estado de Van der Waals misma

$$p_c = \frac{t_c}{v_c - 1} - \frac{1}{v_c^2} \quad (20.28)$$

Resolviendo el sistema, obtenemos

$$v_c = 3, \quad t_c = \frac{8}{27}, \quad p_c = \frac{1}{27} \quad (20.29)$$

Finalmente en términos de variables físicas, tenemos

$$\rho_c = \left(\frac{N}{V}\right)_c = \frac{\rho_s}{3}, \quad T_c = \frac{8}{27}a\rho_s, \quad P_c = \frac{1}{27}a\rho_s^2 \quad (20.30)$$

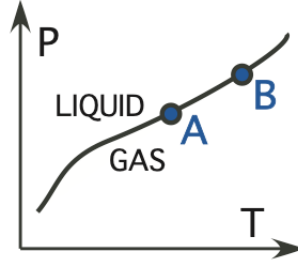
Estos corresponden a los parámetros termodinámicos del punto crítico de la ecuación de Van der Waals.

20.2. Ecuación de Clausius-Clapeyron

A lo largo de la curva de coexistencia P vs T se cumple

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{L/T}{(V/N)_{\text{gas}} - (V/N)_{\text{liq}}}} \quad (20.31)$$

Considere una curva de coexistencia P vs T



La curva demarca la transición entre las fases líquido y gaseosa. A lo largo de la curva se tiene:

$$\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{gas}} \quad (20.32)$$

$$\mu_{\text{liq}}^{(B)} - \mu_{\text{liq}}^{(A)} = \mu_{\text{gas}}^{(B)} - \mu_{\text{gas}}^{(A)} \quad (20.33)$$

y como $Nd\mu = -S\delta T + VdP$, se tiene

$$-\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{liq}} dT + \left(\frac{V}{N}\right)_{\text{liq}} dP = -\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{gas}} dT + \left(\frac{V}{N}\right)_{\text{gas}} dP \quad (20.34)$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{gas}} - \left(\frac{S}{N}\right)_{\text{liq}}}{\left(\frac{V}{N}\right)_{\text{gas}} - \left(\frac{V}{N}\right)_{\text{liq}}} \quad (20.35)$$

Ahora, como

$$L = \frac{T\Delta S}{N} \quad (20.36)$$

siendo L el calor latente de cambio de fase, ya sea a P o V constante, se tiene

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{gas}} - \left(\frac{S}{N}\right)_{\text{liq}} = \frac{L}{T} \quad (20.37)$$

y por tanto

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{L/T}{(V/N)_{\text{gas}} - (V/N)_{\text{liq}}}} \quad (20.38)$$

21. Clase 21

21.1. Dinámica de líquidos y gas

Procesos de expansión

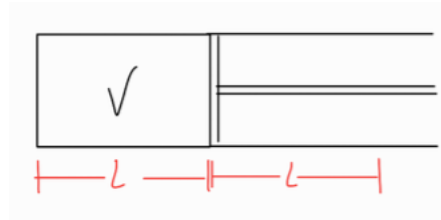
1. **Isotrópico:** La entropía se conserva ($\Delta S = 0$).
2. **Aislado:** No hay transferencia de calor con el exterior.
3. **Adiabático:** Expansión lenta.

Nota: Que un proceso sea aislado y adiabático implica que es isoentrópico. Generalmente adiabático se usa para significar $\Delta S = 0$, en este caso se asume un sistema aislado.

4. **Abrupta o instantánea:** $\Delta E = 0$ (No hay tiempo de intercambiar energía con el exterior) y $\Delta S \neq 0$.

Importante: Una expansión aislada o proceso aislado (sin transferencia de calor) puede ser adiabático, abrupta o algo intermedio. En el primer caso $\Delta S = 0$ y en el segundo $\Delta E = 0$.

Ejemplo 21.1. Consideremos una cámara con un pistón



Supongamos que la cámara contiene N moléculas de un gas ideal monoatómico a temperatura T ocupando un volumen V . Asuma que la cámara está aislada del entorno.

1. Si se retrotrae el émbolo hasta aumentar el volumen al doble de forma lenta (adiabático), encuentre el cambio de energía y entropía del sistema.
2. Si ahora el proceso es instantáneo, encuentre el cambio de energía y entropía del sistema.

Solución 21.1. 1. Por enunciado

$$dS = 0 \Rightarrow \boxed{\Delta S = 0} \quad (21.1)$$

Usamos la primera ley

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad dS = 0, \quad dN = 0 \quad (21.2)$$

$$dE = -PdV \quad (21.3)$$

Podríamos usar que

$$PV = N\kappa T \quad (21.4)$$

$$P = \frac{N\kappa T}{V} \quad (21.5)$$

Pero

$$dT \neq 0 \implies dE \neq 0 \quad (21.6)$$

$$E = \frac{3}{2}N\kappa T \quad (21.7)$$

es decir, E depende de T .

Consideremos la entropía de un gas ideal monoatómico

$$F = E - TS = -\kappa T \ln(Z_C) \quad (21.8)$$

$$S = \frac{E}{T} + \kappa \ln(Z_C) \quad (21.9)$$

además

$$Z_C = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{m\kappa T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \quad (21.10)$$

y

$$E = \frac{3}{2}N\kappa T \quad (21.11)$$

Reemplazando y usando Stirling

$$S = \frac{3}{2}N\kappa + \kappa \left(-N \ln(N) + N + N \ln(V) + \frac{3}{2}N \ln \left(\frac{m\kappa T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right) \quad (21.12)$$

Entonces la entropía del gas ideal monoatómico

$$\boxed{S = N\kappa \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{m\kappa T}{2\pi\hbar^2} \right) \right)^{3/2} \right)} \quad (21.13)$$

Ahora,

$$\Delta S \Big|_N = 0 \quad (21.14)$$

implica

$$V_1 T_1^\gamma = V_2 T_2^\gamma \quad (21.15)$$

y el γ que cumple que $\Delta s = 0$

$$V_1 T_1^{3/2} = V_2 T_2^{3/2} \quad (21.16)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2} = 2 \quad (21.17)$$

$$T_2 = 2^{-2/3} T_1 \quad (21.18)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = 2^{-2/3} \quad (21.19)$$

y usando la energía del gas ideal monoatómico podemos encontrar ΔE ,

$$\frac{E_2}{E_1} = 2^{-2/3} \quad (21.20)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (21.21)$$

$$\boxed{\Delta E = (2^{-2/3} - 1)E_1} \quad (21.22)$$

2. En este caso

$$\Delta E = 0 \quad (21.23)$$

y $\Delta S \neq 0$. Ahora como $dE = 0 \implies dT = 0$.

Podemos usar que

$$TdS = PdV \quad (21.24)$$

$$dS = \frac{P}{T}dV \quad P(V) = \frac{N\kappa T}{V} \quad (21.25)$$

integraremos y obtenemos

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{N\kappa}{V} dV \quad (21.26)$$

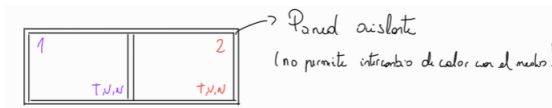
$$= N\kappa \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (21.27)$$

$$\boxed{\Delta S = N\kappa \ln(2)} \quad (21.28)$$

22. Clase 22

22.1. Expansión instantánea y paradoja de Gibbs

Considere la siguiente situación. Los compartimientos 1 y 2 tienen el mismo volumen, y cada com-



partamiento contiene moléculas de un tipo de gas ideal (ideal, monoatómico, sin spin) diferente. Las moléculas de cada tipo de gas son indistinguibles, pero las moléculas de gases diferentes se pueden diferenciar.

Sea T_1, P_1, μ_1 y T_2, P_2, μ_2 las temperaturas, presiones y potenciales químicos

22.2. Correcciones cuánticas del teorema de equipartición

Excitaciones moleculares

Consideremos N sistemas cuánticos, cada uno de los cuales tiene niveles de energía l con degenerancia g_l y energía ϵ_l .

La función partición canónica de cada sistema está dada por

$$Z_{\text{int}} = \sum_l g_l e^{-\epsilon_l / \kappa T} \quad (22.1)$$

donde int indica que es una función partición sobre grados de libertad internos.

Luego, la energía promedio por sistema está dada por

$$\left\langle \frac{E_{\text{int}}}{N} \right\rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(Z_{\text{int}}) = \frac{\sum_l g_l \epsilon_l e^{-\epsilon_l / \kappa T}}{Z_{\text{int}}} \quad (22.2)$$

Ejemplo 22.1. Oscilador armónico

Para el oscilador armónico se tiene que

$$g_l = 1 \quad (22.3)$$

$$\epsilon_l = \hbar \omega (l + 1/2) \quad (22.4)$$

Ahora para construir la función partición, hay que sustraer la energía del vacío. La razón es que $T \rightarrow 0$, solo el estado de vacío puede estar ocupado.

23. Clase 23

Teniamos de la clase anterior que la energía por molécula para un gas ideal diatómico, dependía de la temperatura del gas y está dada por:

$$\left\langle \frac{E}{N} \right\rangle = \begin{cases} \frac{3}{2}\kappa T, & \kappa T > \hbar^2/2I, & T \text{ menor del nivel fundamental para que la molécula rote} \\ \frac{5}{2}\kappa T, & \hbar^2/2I \leq \kappa T < \hbar\omega_{\text{vib}}, & T \text{ mayor para que rote pero no lo suficiente para que vibre} \\ \frac{7}{2}\kappa T, & \kappa T \geq \hbar\omega_{\text{vib}}, & T \text{ mayor para que el nivel fundamental de vibración.} \end{cases} \quad (23.1)$$

Para los gases típicos a temperatura ambiente se tiene¹²

$$\frac{\hbar^2}{2I} \ll \kappa T_{\text{ambiente}} \ll \hbar\omega_{\text{vib}} \quad (23.2)$$

Notar que I es el momento de inercia el cual está dado por $mr_0^2/4$ para una molécula diatómica de masa m .

Para un gas diatómico de átomos de la misma masa y separación interatómica de equilibrio r_0 , el momento de inercia I se calcula de acuerdo a lo siguiente

$$I = \frac{m}{2} \left(\frac{r_0}{2} \right)^2 + \frac{m}{2} \left(\frac{r_0}{2} \right)^2 \quad (23.3)$$

$$I = \frac{mr_0^2}{4} \quad (23.4)$$

donde

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (23.5)$$

Finalmente ω_{vib} es la frecuencia natural de vibración de la molécula ($\kappa = m\omega^2$).

Encontremos el calor específico a volumen constante C_V . Por definición

$$C_V = \frac{1}{N\kappa} T \left. \frac{dS}{dT} \right|_{N,V} \quad (23.6)$$

y

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (23.7)$$

luego, a N y V constante

$$dE \Big|_{N,V} = T dS \Big|_{N,V} \quad (23.8)$$

por lo tanto, tengo que

$$T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N,V} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} \quad (23.9)$$

de donde se obtiene lo siguiente

$$\frac{1}{N\kappa} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N,V} = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} \quad (23.10)$$

¹²Por ejemplo, Oxígeno molecular y el Hidrógeno molecular.

a N constante

$$\left. \frac{1}{N\kappa} \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = \left. \frac{1}{\kappa} \frac{\partial(E/N)}{\partial T} \right|_{N,V} \quad (23.11)$$

pero tenemos el valor de E/N , luego

$$C_V = \begin{cases} \frac{3}{2}, & \kappa T > \hbar^2/2I \\ \frac{5}{2}, & \hbar^2/2I \leq \kappa T < \hbar\omega_{\text{vib}} \\ \frac{7}{2}, & \kappa T \geq \hbar\omega_{\text{vib}} \end{cases} \quad (23.12)$$

Ahora encontramos el calor específico a presión constante C_P

$$C_P = \frac{1}{N\kappa} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N,P} \quad (23.13)$$

de la primera ley

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (23.14)$$

Ahora, usando la ecuación de estado $PV = N\kappa T$ tenemos que

$$d(PV) \Big|_{N,P} = d(N\kappa T) \Big|_{N,P} \quad (23.15)$$

$$PdV \Big|_{N,P} = N\kappa dT \Big|_{N,P} \quad (23.16)$$

Luego,

$$-PdV \Big|_{N,P} = -N\kappa dT \Big|_{N,P} \quad (23.17)$$

y por lo tanto

$$dE \Big|_{N,P} + PdV \Big|_{N,P} = TdS \Big|_{N,P} \quad (23.18)$$

$$dE \Big|_{N,P} + N\kappa dT \Big|_{N,P} = TdS \Big|_{N,P} \quad (23.19)$$

Pero, $E = C_V N\kappa T$ y por tanto

$$dE \Big|_N = C_V N\kappa dT \Big|_N \quad (23.20)$$

En particular

$$dE \Big|_{N,P} = C_V N\kappa dT \Big|_{N,P} \quad (23.21)$$

y entonces reemplazamos

$$C_V N\kappa dT \Big|_{N,P} + N\kappa dT \Big|_{N,P} = TdS \Big|_{N,P} \quad (23.22)$$

$$C_P = \frac{1}{N\kappa} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N,P} = C_V + 1 \quad (23.23)$$

Entonces,

$$C_P = \begin{cases} \frac{5}{2}, & \kappa T > \hbar^2/2I \\ \frac{7}{2}, & \hbar^2/2I \leq \kappa T < \hbar\omega_{\text{vib}} \\ \frac{9}{2}, & \kappa T \geq \hbar\omega_{\text{vib}} \end{cases} \quad (23.24)$$

23.1. Ejemplos de procesos termodinámicos que involucran al gas diatómico

Ejemplo 23.1. Considere una expansión isoentrópica de un gas diluido de moléculas O_2 a temperatura cercana a ambiente, donde el volumen cambia de V_a a V_b .

1. Encuentre la temperatura T_b en términos de la temperatura inicial T_a
2. Encuentre la presión P_b en términos de la presión original P_a y los volúmenes V_b y V_a .

Nota: Gas diluido equivale a la ecuación del gas ideal. Esto porque en general, $A_1 = 1$ en la expansión del virial, para cualquier ecuación de estado.

Solución 23.1. Tenemos

$$PV = N\kappa T \quad (23.25)$$

$$E = \frac{5}{2}N\kappa T \quad (23.26)$$

Ahora, de la primera ley

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (23.27)$$

pero $dS = 0$ por que es una expansión adiabática y $dN = 0$ porque estamos a N constante. Así,

$$-PdV = dE \quad (23.28)$$

Haciendo algo de cálculo directo se tiene

$$\ln\left(\frac{V_a}{V_b}\right) = -\frac{5}{2}\ln\left(\frac{T_b}{T_a}\right) \quad (23.29)$$

$$\frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{-2/5} \quad (23.30)$$

$$\boxed{T_b = T_a \left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{-2/5}} \quad (23.31)$$

24. Clase 24

25. Clase 25

25.1. Hidrodinámica

Es el estudio de la dinámica de fluidos en el límite en que estos se mantienen en *equilibrio local* durante el movimiento. Esto se puede traducir como:

- A cada elemento del fluido puede asociarse temperatura, presión, densidad y otros parámetros termodinámicos.
- Este régimen es válido cuando la escala de tiempo de expansión o cambio del fluido es mucho mayor al tiempo entre colisiones para las moléculas que lo componen.

Como ilustración: si ρ es la densidad local del fluido y $\dot{\rho}$ es su derivada temporal, entonces su escala de tiempo característico de cambio satisface

$$\frac{1}{\tau_{exp}} \approx \left| \frac{\dot{\rho}}{\rho} \right| \quad (25.1)$$

donde τ_{exp} es la escala de tiempo de expansión o de cambio.

Notemos que

$$\frac{x}{\dot{x}} \quad (25.2)$$

mide el tiempo en que x cambia en una fracción comparable a su propia magnitud.

Ejemplo 25.1. Supongamos que una cantidad satisface

$$\frac{dx}{dt} = \dot{x} = cx \quad (25.3)$$

de donde es directo encontrar que

$$x(t) = x_0 e^{ct} \quad (25.4)$$

Ahora

$$\frac{x}{\dot{x}} = \frac{x}{cx} = \frac{1}{c} = \tau \quad (25.5)$$

Entonces tenemos

$$\boxed{x(t) = x_0 e^{t/\tau}} \quad (25.6)$$

donde τ es la escala de tiempo característico.

Por ejemplo si $c < 0$, $\tau \approx$ tiempo de vida mínima.

$$\frac{dx}{dt} = -cx \quad (25.7)$$

$$x(t) = x_0 e^{-ct} \quad (25.8)$$

$$\left| \frac{x}{\dot{x}} \right| = \frac{x}{-cx} = -\frac{1}{c} = \tau \quad (25.9)$$

Ahora

$$\boxed{x(t) = x_0 e^{-t/\tau}} \quad (25.10)$$

$$\frac{x(t_{1/2})}{x_0} = \frac{1}{2} = e^{-t_{1/2}/\tau} \quad (25.11)$$

$$-\ln(2) = -\frac{t_{1/2}}{\tau} \quad (25.12)$$

$$\boxed{\tau_{1/2} = \ln(2)\tau} \quad (25.13)$$

lo que corresponde al tiempo de vida media (decaimiento radiactivo.)

Por lo tanto el régimen hidrodinámico es válido cuando

$$t_{exp} \gg \tau_{cal} \quad (25.14)$$

donde τ_{cal} es el tiempo entre colisiones de las moléculas. Luego, *los procesos hidrodinámicos son adiabáticos (lentos)*. Estos procesos satisfacen una serie de ecuaciones que los caracterizan.

1. Ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_\rho = 0 \quad (25.15)$$

donde ρ es una densidad de carga (eléctrica, de número, masa, etc...) y \mathbf{J}_ρ la corriente asociada.

En particular, la corriente de flujo es igual al producto de la densidad y la velocidad local del fluido.

$$\mathbf{J}_\rho = \rho \mathbf{v} \quad (25.16)$$

De aquí se tiene

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (25.17)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\nabla \rho) \cdot \mathbf{v} \quad (25.18)$$

Por lo tanto

$$\boxed{\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}} \quad (25.19)$$

donde

$$\boxed{\frac{D}{Dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla} \quad (25.20)$$

es la *derivada convectiva*, la cual corresponde a la derivada temporal para un observador que se mueve junto al fluido a su velocidad local \mathbf{v} . La ecuación (25.19) es la ecuación de continuidad en coordenadas comóviles (para un observador que *se mueve junto con el fluido*).

2. Ecuación de flujo por gradiente de presión

$$\boxed{\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho_m} \nabla \cdot P} \quad (25.21)$$

donde ρ_m es la densidad de masa local y P es la presión local del fluido. Esta ecuación se deduce de la segunda ley de Newton, aplicada a un elemento de fluido, de la siguiente manera:

$$\mathbf{F}_{\text{neta}} = m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad (25.22)$$

si dividimos por un elemento de volumen δV a ambos la dos, tenemos

$$\frac{\mathbf{F}_{\text{neta}}}{\delta V} = \rho_m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \quad (25.23)$$

donde $m = \rho_m \delta V$.

Ahora, consideremos $\delta V = A \delta x$, con A la sección transversal del elemento de volumen en la dirección perpendicular a \mathbf{v} . Lugo $\mathbf{v} = v_x \hat{\mathbf{x}}$ por definición. Luego, tenemos

$$\frac{F_{x,\text{neta}}}{A \delta V} = \rho_m \frac{dv}{dt} \quad (25.24)$$

donde F_x es la fuerza neta actuando sobre el elemento de volumen en el eje x . En particular, como el fluido esta en compresión

$$F_{x,\text{neta}} = F_x(x + \delta x) - F_x(x) \quad (25.25)$$

Luego,

$$\frac{1}{A} \frac{F_x(x + \delta x) - F_x(x)}{\delta x} = \rho \frac{dv}{dt} \quad (25.26)$$

Entonces

$$\frac{\frac{F_x(x+\delta x)}{A} - \frac{F_x(x)}{A}}{\delta x} = \rho_m \frac{dv}{dt} \quad (25.27)$$

$$\underbrace{\frac{P_x(x + \delta x) - P_x(x)}{\delta x}}_{\partial_x P} = \rho_m \frac{dv}{dt} \quad (25.28)$$

$$\Rightarrow \boxed{\partial_x P = \rho_m \frac{dv}{dt}} \quad (25.29)$$

Si hacemos el mismo análisis para las demás componentes (y, z) . Luego,

$$\boxed{\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho_m} \nabla \cdot P} \quad (25.30)$$

En la última expresión, la derivada se convierte en la derivada convectiva considerando que en nuestro análisis en términos de la segunda ley de Newton consideramos un sistema en reposo respecto al elemento de fluido (sistema comóvil).

26. Clase 26

26.1. Ecuaciones de la hidrodinámica

Hemos visto que

1. Ecuación de continuidad

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho(\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (26.1)$$

2. Ecuación de flujo por gradiente de presión

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho_m} \nabla P \quad (26.2)$$

Ambas ecuaciones están expresadas en *coordenadas comóviles*.

Nos falta una ecuación que proviene de la conservación de la entropía.

Consideramos que $dS = 0$ y $dN = 0$, entonces de la primera ley se tiene

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \implies dE = -PdV \quad (26.3)$$

$$\implies \boxed{\frac{DE}{Dt} - P \frac{DV}{Dt}} \quad (26.4)$$

Ahora, notamos que $DV/Dt = V \nabla \cdot \mathbf{v}$. Para obtener esta relación, consideramos que

$$V = L_x L_y L_z \quad (26.5)$$

haciendo algo de cálculo directo se obtiene que

$$\boxed{\frac{DV}{Dt} = V \nabla \cdot \mathbf{v}} \quad (26.6)$$

Notar que usamos la derivada cnvectiva, ya que si la velocidad del fluido es constante, el elemento de volumen del cubo de fluido no cambia porque este simplemente se mueve junto con el fluido. Luego, es una derivada temporal en el sistema covariante. Finalmente, se tiene

$$\frac{DE}{Dt} = -PV \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (26.7)$$

y expresándola en términos de la densidad de energía $\epsilon \equiv E/V$, tenemos

$$\frac{D(E/V)}{Dt} = \frac{1}{V} \frac{DE}{Dt} - \frac{E}{V^2} \frac{DV}{Dt} = -P \nabla \cdot \mathbf{v} - \frac{E}{V} \nabla \cdot \mathbf{v} = -\left(P + \frac{E}{V}\right) \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (26.8)$$

Finalmente,

$$\boxed{\frac{D\epsilon}{DT} = -(P + \epsilon) \nabla \cdot \mathbf{v}} \quad (26.9)$$

obtenemos la *ecuación de la conservación de la entropía*.

Notar que es diferente a una ecuación de continuidad para la energía, porque el fluido puede expandirse o enfriarse en su movimiento, pero lo que se conserva es su entropía. Esta ecuación difiere de la ecuación de continuidad por el términos de presión.

Podeos ver que hay 3 ecuaciones para 5 incógnitas $(\rho, \mathbf{v}, \rho_m, \epsilon, P)$. Sin embargo, algunas de estas variables termodinámicas están relacionadas entre sí por ecuaciones de estado y de estructura. Por ejemplo, en el caso del *gas ideal monoatómico* se tiene

$$P = \rho \kappa T, \quad \epsilon = \frac{3}{2} \rho \kappa T, \quad \rho_m = m \rho \quad (26.10)$$

Esto suma 3 nuevas ecuaciones y una nueva incógnita T , lo que da un total de 6 ecuaciones para 6 incógnitas, determinando el sistema.

Notar que las ecuaciones (26.1), (26.2) y (26.9) son ecuaciones genéricas y no dependen de las ecuaciones de estado que caracteriza el fluido en cuestión. No así las ecuaciones de estado y estructura.

La ecuación (26.9) se deduce de $dS = 0$, lo que está justificado por el límite hidrodinámico de $\tau_{exp} \gg t_{cal}$. Lo anterior, porque los procesos de cambio en el fluido son adiabáticos (lentos comparados con el tiempo de colisión entre moléculas). Además, puede considerarse que no hay intercambio de calor con el exterior del fluido, porque la dinámica describe el cambio en un elemento *típico* de fluido (lejos de su frontera).

26.2. Hidrodinámica con viscosidad

Cuando los términos de viscosidad son importantes, hay que considerar los gradientes espaciales en las componentes de velocidad. En este caso, (26.2) se modifica de la siguiente forma

$$\frac{Dv_i}{Dt} = -\frac{1}{\rho_m} \left\{ \partial_i P - \partial_j (\eta \omega_{ij}) - \partial_i (\xi \nabla \cdot \mathbf{v}) + \frac{D}{Dt} (\kappa \partial_i T) \right\} \quad (26.11)$$

con

$$\omega_{ij} = \partial_j v_i - \partial_i v_j - \frac{2}{3} \delta_{ij} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (26.12)$$

Por último, (26.9) también se modifica de la siguiente forma

$$\frac{D\epsilon}{Dt} = (P + \epsilon) \nabla \cdot \mathbf{v} + \eta \sum_{i,j} \omega_{ij}^2 + \xi (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 + \kappa \nabla^2 T \quad (26.13)$$

La ecuación (26.1) no cambia.

Al sistema formado por las ecuaciones (26.1), (26.11) y (26.12) se les conoce como *hidrodinámica viscosa* o *hidrodinámica de Navier-Stokes*.

Los parámetros de viscosidad y conductividad térmica, introducidos en estas ecuaciones son:

- η : Viscosidad de cizalle ("shear")
- ξ Viscosidad de bulto ("bulk")
- κ : Conductividad térmica

La dependencia espacial de la velocidad (sus gradientes) puede descomponerse en dos tipos de contribuciones:

- Contribución anisotrópica, que depende del rotor de velocidad (dada por ω_{ij} y codificada por η)
- Contribución isotrópica, que depende de la divergencia de la velocidad (dada por $\nabla \cdot \mathbf{v}$ y codificada por ξ).

La dependencia de la ley de flujo y de la densidad de energía en la conductividad térmica κ tiene relación con que el calor puede fluir dentro del fluido a una velocidad distinta al flujo de la masa (de las moléculas).

27. Clase 27

Teníamos las ecuaciones de la hidrodinámica ideal:

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho_m} \nabla P \quad (27.1)$$

flujo por gradiente de presión.

$$\frac{D\epsilon}{Dt} = -(p + \epsilon) \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (27.2)$$

conservación de la entropía.

$$\frac{D\rho}{Dt} - \rho \nabla \cdot \mathbf{c} \quad (27.3)$$

continuidad de la masa. Y las ecuaciones de viscosidad

$$\frac{Dv_i}{Dt} = -\frac{1}{\rho_m} \left\{ \partial_i P - \partial_j (\eta \omega_{ij}) - \partial_i (\xi \nabla \cdot \mathbf{v}) + \frac{D}{Dt} (\kappa \partial_i T) \right\} \quad (27.4)$$

con $\omega_{ij} = \partial_j V_i - \partial_i V_j - \frac{2}{3} \delta_{ij} (\nabla \cdot \mathbf{v})$; $\frac{D\epsilon}{Dt} = -(p + \epsilon) \nabla \cdot \mathbf{v} + \eta \sum_{ij} \omega_{ij}^2 + \xi (\nabla \cdot \mathbf{v})^2 + \kappa \nabla^2 T$, con ξ : viscosidad de bulo y η : viscosidad de sizalle y \mathbf{v} es un campo vectorial. Todo campo vectorial en $3D$ puede descomponerse en su rotor y su divergencia. ξ es el coeficiente de la contribución de la divergencia de la velocidad, tanto a la pérdida de velocidad de flujo como a la pérdida de energía. η es el coeficiente de la contribución del rotor de \mathbf{v} .

Recordar:

$$\nabla \times \mathbf{A} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} = \dots \quad (27.5)$$

ω_{ij} está relacionada con el rotor de \mathbf{v} , en tanto que depende de los *gradientes cruzados* $\partial_i V_j$, con $i \neq j$.

ξ y η son propiedades de materiales de cada fluido.

Ejemplo 27.1. Considere un gas ideal monoatómico que inicialmente tiene una temperatura uniforme T_0 y un perfil de densidad $3D$:

$$\rho(e, t = 0) = \rho_0 e^{-r^2/2R_0^2} \quad (27.6)$$

considere que $P = \rho \kappa T$ y que el fluido se expande de acuerdo a la hidrodinámica ideal.

1. Muestre que si

$$\rho(r, t) = \rho_0 \frac{R_0^3}{R^3(t)} e^{-r^2/2R(t)} \quad (27.7)$$

con $T(r, t) = T(t)$, la entropía se conservará si $R(t)^2 T(t) = R_0^2 T_0$.

2. Asumiendo que el perfil de velocidad es lineal

$$\mathbf{v}(r, t) = \mathbf{A}(t) \mathbf{r} \quad (27.8)$$

encuentre $\mathbf{A}(t)$ y $R(t)$ que satisfacen las ecuaciones de continuidad de masa y flujo de la hidrodinámica.

Solución 27.1. La entropía por partícula es $\sigma = \frac{S}{N}$ y puede calcularse de la expresión para la entropía del gas ideal

$$\sigma = \frac{\beta E + \ln(Z_C)}{N} = \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{\frac{V}{N}}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\beta(E(p))} \right] \quad (27.9)$$

$$= \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{1}{\rho} \left(\frac{m\kappa T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad \text{con } \rho = \frac{V}{N} \quad (27.10)$$

Notar que σ y ρ son la densidad de entropía y densidad de número *locales* que dependen de r .
Luego, la entropía total es

$$S(t) = \underbrace{\int d^3\mathbf{r} \rho(r)}_N \sigma(r) \quad (27.11)$$

$$= cte + \int d^3\mathbf{r} \rho(r) \ln \left[\frac{T^{3/2}}{\rho} \right] \quad (27.12)$$

$$= cte' + \int d^3\mathbf{r} \rho(r) \left(\ln(T^{3/2} R^3) + \frac{r^2}{2R^2} \right) \quad (27.13)$$

$$= cte' + \frac{N}{2} \left\langle \frac{r^2}{R^2} \right\rangle + N \ln(T^{3/2} R^3) \quad (27.14)$$

$$= cte'' + N \ln(T^{3/2} R^3) \quad (27.15)$$

$$= cte'' + \frac{3}{2} N \ln(TR^2) \quad (27.16)$$

$$\Rightarrow S(t) = cte \Leftrightarrow TR^2 = cte \Leftrightarrow T(t)R(t)^2 = T_0 R_0^2. \quad (27.17)$$

Podemos ver que $\left\langle \frac{r^2}{R^2} \right\rangle$ es independiente de t , de la siguiente forma

$$\frac{N}{2} \left\langle \frac{r^2}{R^2} \right\rangle = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \rho_0 \frac{R_0^3}{R(t)^3} \frac{r^2}{R(t)^2} e^{-\frac{r^2}{2R(t)^2}} \quad (27.18)$$

$$= \int 4\pi \frac{r^2 dr}{R(t)^2} \rho_0 R_0^3 \left(\frac{r^2}{R(t)^2} \right) e^{-\frac{r^2}{2R(t)^2}} \quad (27.19)$$

usando el cambio de variable $u = \frac{r}{R(t)}$, se tiene que

$$I = 4\pi \rho_0 R_0^3 \int du u^4 e^{-\frac{u^2}{2}} \quad (27.20)$$

lo que al estar integrado en términos de u , variable que depende de t , la expresión final quedaría independiente de t .

Referencias