Universidad de San Carlos de Guatemala
Escuela de Ciencias Físicas y Matemáticas
Mecánica Estadística
Diego Sarceño 201900109
22 de marzo de 2022

Hoja de Trabajo 3

1. Problema 1

Teniendo

$$S = -k_B \sum_{k=1}^{k} p_i \ln p_i,$$

sujeto a

$$\sum_{k=1}^{k} p_i = 1, \qquad \sum_{k=1}^{k} p_i E_i = \varepsilon.$$

Para maximizarlo, utilizamos los multiplicadores de Lagrange, definimos la función $F(p_1, \ldots, \lambda_i, \ldots)$, como

$$F(p_1, \ldots, \lambda_i, \ldots) = S - \lambda_1 \left(\sum_{i=1}^{k} p_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_{i=1}^{k} p_i E_i - \varepsilon \right),$$

de modo que

$$F = -k_B \sum_{k=1}^{k} p_i \ln p_i - \lambda_1 \left(\sum_{i=1}^{k} p_i - 1 \right) - \lambda_2 \left(\sum_{i=1}^{k} p_i E_i - \varepsilon \right).$$

Tomando las derivadas parciales respecto a cada una de las probabilidades p_i, entonces

$$\frac{\partial F}{\partial p_k} = -k_B(\ln p_k - 1) - \lambda_1 - \lambda_2 E_k = 0$$
$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_1} = \sum_{i=1}^{k} p_i - 1 = 0$$
$$\frac{\partial F}{\partial \lambda_2} = \sum_{i=1}^{k} p_i E_i - \varepsilon = 0.$$

Para poder factorizar el k_B, tomamos el siguiente cambio de parámetros $\lambda_1 = k_B \alpha$ y $\lambda_2 = k_B \beta$. En donde α es adimensional y $[\beta] = 1/J$. Con esto, llegamos a la relación

$$-k_B(\ln p_i + 1 + \alpha + \beta E_i) = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \ln p_i = -(1+\alpha) - \beta E_i,$$

dado esto introducimos la función de partición

$$\mathfrak{z} = e^{1+\alpha} \qquad \Rightarrow \qquad p_i = \frac{1}{\mathfrak{z}} e^{-\beta E_i},$$

pero sabemos que $\sum_{i=1}^{k} p_i = 1$, sustituyendo se obtiene la definición de función de partición, con el nuevo parámetro $T = 1/k_B\beta$ $([T] = K)$

$$\mathfrak{z}(\beta) = \sum_{i=1}^{k} e^{-\frac{-E_i}{k_B T}} \tag{1}$$

2. Problema 2

Sabiendo que el valor esperado de la energía es $\langle E_i \rangle = U$, entonces tomando la función de partición y derivando la respecto a β

$$\frac{\mathrm{d}\mathfrak{z}}{\mathrm{d}\beta} = \sum_{i=1}^{k} -E_i e^{-\beta E_i},$$

multiplicando y dividiendo entre la función de partición se tiene

$$\frac{1}{\mathfrak{z}}\frac{\mathrm{d}\mathfrak{z}}{\mathrm{d}\beta} = -\sum_{i=1}^{k} p_i E_i = -U.$$

Por regla de la cadena

$$\frac{\mathrm{d}\ln\mathfrak{z}}{\mathrm{d}\beta} = \frac{\mathrm{d}\ln\mathfrak{z}}{\mathrm{d}\mathfrak{z}}\frac{\mathrm{d}\mathfrak{z}}{\mathrm{d}\beta} = \frac{1}{\mathfrak{z}}\frac{\mathrm{d}\mathfrak{z}}{\mathrm{d}\beta}.$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln\mathfrak{z}}{\mathrm{d}\beta} = -U.$$

Teniendo esto, y sabiendo que $\beta = 1/k_B T$, encontramos el diferencial de esta expresión $\mathrm{d}\beta = -\,\mathrm{d}T\big/k_B T^2$, sustituyendo el diferencial en la expresión anterior

$$\boxed{k_B T^2 \frac{\mathrm{d}\ln\mathfrak{z}}{\mathrm{d}T} = U}$$

3. Problema 3

Tomando la entropía

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{k} p_i \ln p_i,$$

sustituyendo la probabilidad definida como

$$\ln p_i = -\beta E_i - \ln\mathfrak{z}.$$

Sustituyendo en la ecuación de entropía se tiene

$$S = k_B\beta \underbrace{\sum_{i=1}^{k} p_i E_i}_{U} + k_B \ln\mathfrak{z} \underbrace{\sum_{i=1}^{k} p_i}_{1},$$

entonces

$$S = k_B(\beta U + \ln\mathfrak{z}) \tag{2}$$

Teniendo (2) sustituímos la definición de β, entonces

$$\boxed{S = \frac{U}{T} + k_B \ln\mathfrak{z}}$$

4. Problema 4

Tomando la relación obtenida en el ejercicio anterior, despejamos la función $\mathfrak{z}$,

$$TS = U + \frac{1}{\beta} \ln \mathfrak{z},$$

$$-\beta(U - TS) = \ln \mathfrak{z},$$

entonces

$$\boxed{\mathfrak{z} = e^{-\beta F}}$$

con $F = U - TS$.

5. Problema 5

Encontrando el diferencial de la función de Helmholtz, sabiendo que $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$, entonces

$$\mathrm{d}F = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V\,.$$

Lo que implica directamente que

$$\boxed{S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}$$