

# **Apunts Termodinàmica i Mecànica Estadística**

Roger Garriga Calleja  
Lluís Hernández Mulà  
Sebastian Pina Otey  
Oscar Saleta Reig,  
Grau en Física i Matemàtiques, UAB

2013-2014

# Índex

<b>1</b>	<b>Descripció dels sistemes macroscòpics</b>	<b>5</b>
1.1	Descripció dels estats d'un sistema . . . . .	6
1.2	Col·lectivitats . . . . .	7
1.3	Col·lectivitat microcanònica . . . . .	7
1.4	Gas ideal monoatòmic . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Principis de la Termodinàmica</b>	<b>9</b>
2.1	Equació d'estat i coeficients termodinàmics . . . . .	10
2.2	Treball . . . . .	11
2.3	Primer Principi . . . . .	13
2.3.1	Postulació del Primer Principi . . . . .	14
2.4	Capacitats calorífiques . . . . .	15
2.5	Equilibri entre dos sòlids ideals . . . . .	17
2.6	Segon Principi . . . . .	17
2.7	Conseqüències del Segon Principi . . . . .	20
2.8	Equacions TdS . . . . .	22
2.9	Connexió Termodinàmica-Mecànica Estadística . . . . .	24
2.9.1	Entropia de Shannon . . . . .	26
2.10	El límit $T \rightarrow 0$ . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Potencials termodinàmics</b>	<b>28</b>
3.1	Equació fonamental . . . . .	28
3.1.1	Obtenció de les equacions d'estat (cas d'un fluid) . . . . .	28
3.2	Forma d'Euler de l'energia Interna: Equació de Gibbs-Duhem . . . . .	29
3.3	Transformada de Legendre . . . . .	31
3.3.1	Entalpia . . . . .	31

3.3.2	Energia lliure de Helmholtz . . . . .	32
3.3.3	Energia lliure de Gibbs . . . . .	32
3.3.4	Potencial gran canònic o de Landau . . . . .	33
3.4	Relacions de Maxwell . . . . .	33
3.5	Condicions d'estabilitat . . . . .	34
3.5.1	Criteris pràctics d'estabilitat termodinàmica . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Collectivitat canònica</b>	<b>36</b>
4.1	Aplicació al gas ideal monoatòmic en un volum $V$ . . . . .	39
4.2	Teorema de equipartició de l'energia . . . . .	41
4.3	Sistemes discrets quàntics . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Sistemes ideals en l'estadística clàssica</b>	<b>49</b>
5.1	Distribució de Maxwell-Boltzmann . . . . .	49
5.2	Altres distribucions . . . . .	50
5.2.1	Distribució de components . . . . .	50
5.2.2	Distribució del mòdul . . . . .	51
5.3	Pressió . . . . .	51
5.4	Efussió . . . . .	52
5.5	Sistemes Magnètics . . . . .	53
5.5.1	Capacitats calorífiques . . . . .	54
5.5.2	Coeficients termodinàmics . . . . .	54
5.5.3	Paramagnetisme clàssic . . . . .	55
5.5.4	Paramagnetisme quàntic . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Transicions de fase</b>	<b>61</b>
6.1	Diagrames $P$ - $V$ , $P$ - $\mu$ , $P$ - $T$ . . . . .	61
6.2	Corbes de coexistència . . . . .	64
6.3	Punt crític . . . . .	66

6.4	Transicions de fase contínues. Teoria de Landau . . . . .	67
6.4.1	Teoria de Landau . . . . .	68
6.5	Model d'Ising en l'aproximació de camp mig . . . . .	72
6.5.1	Equació tèrmica . . . . .	73
6.5.2	Transicions de fase . . . . .	74
<b>7</b>	<b>Gasos reals</b>	<b>79</b>
7.1	Factor de compressibilitat. Desenvolupament del virial . . . . .	79
7.2	Potencial d'interacció. Funció de partició . . . . .	81
7.3	Equació de Van der Waals . . . . .	82
7.4	Llei d'estats corresponents . . . . .	83
<b>8</b>	<b>Expansió de Joule. Procés de Joule-Thomson</b>	<b>84</b>
8.1	Degeneració de la freqüència . . . . .	86
8.2	Distribució de Planck . . . . .	87
8.3	Equacions d'estat . . . . .	88
<b>9</b>	<b>Col·lectivitat Macrocanònica</b>	<b>89</b>
9.1	Aplicació al gas ideal . . . . .	91
<b>10</b>	<b>FI</b>	<b>93</b>

# 1 Descripció dels sistemes macroscòpics

**Definició 1.1. Sistema macroscòpic:** sistema format per moltes partícules. Admeten dos tipus de descripcions:

- Macroscòpica: nombre petit de variables.
- Microscòpica: nombre molt gran de variables.

La **Termodinàmica** estudia els sistemes macroscòpics.

**Exemple 1.1.** La Termodinàmica estudiarà un recipient ple d'aire usant les variables macroscòpiques  $P$ ,  $V$ ,  $N$ ,  $T$ , mentre que la Mecànica necessita conèixer les  $\vec{p}$  i  $\vec{q}$  de cada partícula per trobar l'Hamiltonià

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)_{i \neq j},$$

on  $V$  és el potencial d'interacció entre les partícules.

En total, són necessàries  $6N$  variables per aquest tractament. Usant les equacions de Hamilton obtenim les equacions del moviment, havent de resoldre  $6N$  equacions diferencials:

$$\begin{aligned}\dot{\vec{q}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i}, \\ \dot{\vec{p}}_i &= -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i}.\end{aligned}$$

Aquest tractament és impracticable en la majoria de casos. Tampoc podem simplificar el problema considerant el centre de masses perquè estaríem fent una aproximació amb la que perdem informació important. Per aquest motiu usarem la Mecànica Estadística, que és més precisa per sistemes amb moltes partícules de la mateixa manera que quant major és la mostra més fiables són els seus estadístics.

**Teorema 1.1. Principi zero de la termodinàmica:** tot sistema termodinàmic té una equació d'estat. És a dir, existeix una funció de les variables d'estat tal que  $\phi(X) = 0$ , on  $X$  denota el conjunt de les variables d'estat.

**Exemple 1.2.** En el cas d'un recipient amb gas tindrem una funció  $\phi(P, V, N, T) = 0$ . Per un gas ideal, aquesta equació és  $PV = NRT$ .

La Termodinàmica no ens dona les equacions d'estat perquè les seves lleis són generals i s'apliquen a molts sistemes amb equacions d'estat diferents. Les equacions d'estat es troben mitjançant la Mecànica Estadística. Aplicant els seus mètodes podrem trobar que l'equació d'estat d'un gas d'esferes dures és  $P(V - b) = NRT$ , per exemple.

**Definició 1.2.** Depenent de les variables d'estat que triem podem tenir diferents equacions d'estat. Si usem l'energia  $U$  dins l'equació d'estat, aquesta s'anomenarà **equació calòrica d'estat**, mentre que si l'energia no apareix tenim una **equació tèrmica d'estat**.

En els gasos ideals,  $U = \frac{3}{2}NRT$  és una equació calòrica d'estat.

**Exemple 1.3.** Un altre tipus de sistema termodinàmic són els sistemes magnètics, que depenen de les variables  $\{T, M, H, N\}$ , on  $T$  és la temperatura,  $M$  la imanació,  $H$  la intensitat del camp magnètic i  $N$  el nombre de dipòls magnètics. També hem de considerar l'energia interna  $U$ . En el cas particular dels sistemes paramagnètics la seva equació d'estat s'anomena *equació de Curie*.

**Exemple 1.4.** Els sistemes elàstics també són sistemes termodinàmics. Per una molla, l'equació d'estat és la *lleï de Hooke*, que depèn de la tensió, temperatura, etc.:  $F = -kx$ ,  $U = kx^2/2$ .

*Observació.* L'equació d'estat d'un sistema només ens dona informació de sistemes en equilibri termodinàmic, però no de sistemes que estan evolucionant d'un estat a un altre.

## Tipus de variables termodinàmiques

**Definició 1.3. Variables extensives:** el valor de la magnitud en el sistema és la suma dels valors en cadascun dels subsistemes (e.g. volum, energia, etc.).

**Definició 1.4. Variables intensives:** el valor és el mateix en el sistema i en tots els subsistemes (e.g. temperatura, pressió, etc.).

### 1.1 Descripció dels estats d'un sistema

Un cop feta la tria de variables, aquestes són les que controlen els **macroestats**, els estats macroscòpics del sistema. Aquests són estats d'equilibri i venen donats per valors fixos de les variables d'estat.

**Definició 1.5.** Un **microestat** és cadascun dels estats microscòpics del sistema, els quals han de ser compatibles amb les condicions del macroestat.

En el cas d'un gas, dependran de  $\vec{p}$  i  $\vec{q}$  de cada partícula.

**Exemple 1.5.** Si tenim spins en un camp magnètic  $\vec{H}$  que punxen en diferents direccions, i el nostre sistema té energia total  $E$ , la direcció concreta en la que apunta cada spin no està totalment determinada, sinó que totes les combinacions de direccions tals que l'energia total sigui  $E$  serà un microestat possible perquè són compatibles amb el macroestat.

Això implica que hi ha associada una densitat de probabilitat de que un microestat pugui existir, i en general no tots els microestats tenen les mateixes probabilitats d'existir. Aquesta densitat es denota  $\rho(\vec{q}, \vec{p})$ .

Les parelles de valors  $(\vec{q}, \vec{p})$  que configuren els microestats d'un sistema formen una hiper-superfície en l'**espai de fases**  $\Gamma$ . Per  $N$  partícules en 3D, aquest espai té dimensió  $\dim \Gamma = 6N$ .

Si coneixem l'Hamiltonià d'un sistema pels diferents valors de  $(\vec{q}, \vec{p})$ , podrem trobar l'energia del sistema com a magnitud macroscòpica, calculant el valor mig de  $H(\vec{q}, \vec{p})$  sobre tots els microestats possibles:

$$E = \langle H(\vec{q}, \vec{p}) \rangle = \int_{\Gamma} H(\vec{q}, \vec{p}) \rho(\vec{q}, \vec{p}) d\vec{q} d\vec{p} \quad (1.1)$$

## 1.2 Col·lectivitats

**Definició 1.6.** Les possibles “rèpliques” o configuracions internes d’un sistema compatibles amb el macroestat s’anomenen **col·lectivitats**. Són cada microestat compatible.

La Mecànica Estadística pretèn deduir les equacions d’estat dels sistemes. Per això s’usen diferents tipus de col·lectivitats, que parteixen de diferents hipòtesis:

- **Microcanònica:** suposem el sistema aïllat.
- **Canònica:** suposem el sistema en contacte (en equilibri) amb una font de calor (la qual cosa imposa temperatura fixa en el sistema).
- **Macrocanònica:** suposem el sistema en contacte amb una font de calor i un reservori de partícules (per la qual cosa també es conserva el potencial químic).

## 1.3 Col·lectivitat microcanònica

Les magnituds conservades en un sistema aïllat són  $E$ ,  $V$ ,  $N$ , si suposem el sistema fluid.

**Teorema 1.2. Principi d’equiprobabilitat a priori:** en un sistema aïllat tots els microestats són igualment probables.

Si  $\Omega$  és el nombre de microestats, la densitat de probabilitat dels microestats serà

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & H(\vec{q}, \vec{p}) = E \\ 0 & H(\vec{q}, \vec{p}) \neq E \end{cases} \Rightarrow \rho(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{\Omega} \delta(H(\vec{q}, \vec{p}) - E) \quad (1.2)$$

Hem d’imposar normalització integrant sobre tot l’espai de fases. El diferencial de volum, però, no pot ser tot el petit que vulguem, tenim una restricció quàntica imposada pel principi d’incertesa de Heisenberg:  $\Delta x \Delta p \gtrsim h$ . En un espai  $f$ -dimensional, s’escriu  $\Delta \vec{q} \Delta \vec{p} \gtrsim h^{f/2}$ . Com l’espai de fases és  $6N$ -dimensional, tindrem la restricció  $\Delta \vec{q} \Delta \vec{p} \gtrsim h^{3N}$ . Aleshores la condició de normalització dóna:

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma} \rho(\vec{q}, \vec{p}) \frac{d\vec{q} d\vec{p}}{h^{3N}} &= 1 \Rightarrow \\ \Rightarrow \int_{\Gamma} \frac{1}{\Omega} \frac{1}{h^{3N}} d\vec{q} d\vec{p} \delta(H(\vec{q}, \vec{p}) - E) &= 1 \Rightarrow \\ \Rightarrow \Omega(E, V, N) &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma} \delta(H(\vec{q}, \vec{p}) - E) d\vec{q} d\vec{p} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Aquest és el nombre de microestats del sistema com a funció de les variables conservades al macroestat. Per fer el càlcul definim una funció

$$\chi(E, V, N) = \int_0^E \Omega(E', V, N) dE' \quad (1.4)$$

de forma que tinguem

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\partial \chi(E, V, N)}{\partial E}. \quad (1.5)$$

Usant l'expressió (1.3) tenim

$$\begin{aligned} \chi(E, V, N) &= \frac{1}{h^{3N}} \int_0^E dE' \int_{\Gamma} \delta(H - E') d\vec{q} d\vec{p} = \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\Gamma} d\vec{q} d\vec{p} \int_0^E dE' \delta(H - E') = \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{0 \leq H \leq E} d\vec{q} d\vec{p}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Aquesta integral a l'espai de fases es fa només a l'interior de la hipersuperfície  $H(\vec{q}, \vec{p}) = E$ , i dóna el volum tancat per aquesta.

## 1.4 Gas ideal monoatòmic

L'Hamiltonià d'un gas ideal és l'energia cinètica, però hem de tenir en compte que per a gasos que no siguin monoatòmics s'ha de considerar molts termes: energia cinètica de translació, energia cinètica vibracional, energia cinètica de rotació, etc.

En el cas d'un gas ideal monoatòmic, l'Hamiltonià és

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}. \quad (1.7)$$

La hipersuperfície de la qual volem trobar el volum serà  $H(\vec{q}, \vec{p}) = E$ :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 &= 2mE \Rightarrow \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 &= p_1^2 + \dots + p_{3N}^2 = 2mE, \end{aligned} \quad (1.8)$$

que és una hiperesfera  $3N$ -dimensional amb radi  $\sqrt{2mE}$ . El volum d'una hiperesfera  $n$ -dimensional de radi  $R$  és

$$\frac{\sqrt{\pi^n}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^n, \quad (1.9)$$

llavors tenim

$$\chi(E, V, N) = \int d\vec{q} \int d\vec{p} = V^N \frac{\sqrt{\pi^{3N}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{3N/2}. \quad (1.10)$$

Aleshores, el nombre de microestats és

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\partial \chi(E, V, N)}{\partial E} \quad (1.11)$$



*Observació.* Hem calculat el nombre de microestats a partir de l'Hamiltonià del sistema, però això no ens ha dut a l'equació d'estat.

A nivell micro, podem trobar  $\Omega$  a partir de  $H(\vec{q}, \vec{p})$  gràcies a la Mecànica Estadística, però com passar del nombre de microestats a l'equació d'estat del sistema no ho podem fer sense tenir en compte propietats quàntiques del sistema, per la qual cosa hem de conèixer la funció d'ona  $\psi(x)$  del sistema.

Quànticament, els nivells energètics d'un sistema estan discretitzats, i això ens produeix una multiplicitat de microestats que hem de tenir en compte mitjançant raonaments combinatoris.

**Exemple 1.6.** Quants microestats té un sistema quàntic de dos nivells energètics amb  $N$  partícules?

La quantitat de microestats ha de dependre de les variables macroscòpiques. En aquest cas (considerant col·lectivitat microcanònica) tenim  $E$  i  $N$ , perquè  $T$  és constant i  $V$  no ens interessa, ja que els microestats no depenen de la posició de les partícules sinó del nivell energètic que ocupen.

Aleshores, microscòpicament tenim dos nivells energètics diferenciats:  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$ , amb  $N_1$  i  $N_2$  partícules respectivament. Tenim  $N = N_1 + N_2$  i  $E = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2$ . D'aquí podem trobar  $N_1$  i  $N_2$  en funció de  $E$ ,  $N$ ,  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$ . Aleshores, el nombre de combinacions que podem fer amb les partícules serà

$$\Omega = \frac{N!}{N_2!N_1!} = \frac{N!}{\dots},$$

que és una funció de les variables que hem mencionat.

Si permutem dues partícules idèntiques d'un sistema podem tenir dos casos: si són distingibles tindrem un nou microestat, i si són indistingibles no. Podem fer un total de  $N!$  permutacions en un sistema de  $N$  partícules.

**Definició 1.7.** Les **partícules idèntiques** poden ser

- **Distingibles:** estan localitzades,
- **Indistingibles:** no estan localitzades.

Per tant, en el càlcul de  $\Omega$  d'un sistema clàssic hem de dividir entre  $N!$  si les partícules que tractem són idèntiques i indistingibles.

## 2 Principis de la Termodinàmica

**Teorema 2.1. Principi zero:** existeix una funció d'estat que depèn de les variables d'estat del sistema.

## 2.1 Equació d'estat i coeficients termodinàmics

Considerem  $N$  constant perquè estem en un sistema aïllat. Aleshores, en el cas d'un fluid tenim una funció d'estat  $\phi(T, V, P) = 0$ . Per estudiar com varia una magnitud respecte d'una altra quan la tercera es manté constant fem variacions relatives:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

**Definició 2.1.** Cadascuna d'aquestes variacions relatives ens permet definir un coeficient termodinàmic diferent per un fluid:

$$\text{Coeficient de dilatació tèrmica: } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (2.1)$$

$$\text{Coeficient de compressió isotèrmica: } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (2.2)$$

$$\text{Coeficient piezomètric: } \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (2.3)$$

Tornant a la funció d'estat  $\phi(T, V, P) = 0$  podem aïllar la pressió i escriure-la com a funció de les altres variables:

$$P = P(V, T).$$

Aplicant la derivada total obtenim la següent expressió:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT = (*)$$

Podem fer el mateix pel volum a partir de la funció d'estat:

$$V = V(P, T) \implies dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT.$$

Substituint  $dV$  a l'expressió de  $dP$  obtenim

$$(*) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \right] + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

Passant tot a un costat arribem a l'equació diferencial

$$0 = \left[ 1 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP - \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dT$$

Suposant que  $P(V, T)$  és una funció "prou bona", és a dir, que compleix les condicions necessàries per tal de que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right]^{-1}$$

tenim que el primer sumand s'anul·la:

$$1 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0.$$

Per tant també s'ha d'anul·lar l'altre terme:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$$

**Teorema 2.2. Teorema de reciprocitat:** a partir de l'expressió anterior, aplicant la propietat de la derivada parcial inversa, tenim

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1} \quad (2.4)$$

Introduïnt ara els coeficients termodinàmics per un fluid arribem a

$$-\frac{1}{V\kappa_T}\alpha V \frac{1}{P\beta} = -1 \Rightarrow \boxed{\alpha = P\beta\kappa_T}$$

*Observació.* Recordem breument que si tenim una equació diferencial de la forma  $d\phi = M(x, y)dx + N(x, y)dy$  diem que és exacta  $\iff \frac{\partial M}{\partial y} = \frac{\partial N}{\partial x}$ .

Si ens fixem en l'expressió de  $dV$  amb els coeficients termodinàmics per un fluid, obtenim que

$$dV = -V\kappa_T dP + \alpha V dT \Rightarrow \frac{dV}{V} = -\kappa_T dP + \alpha dT,$$

la qual cosa ens diu que la part dreta de la igualtat és una equació diferencial exacta, perquè  $\frac{dV}{V}$  és una funció integrable. Com que és solució i té forma d'equació diferencial exacta, tenim la següent igualtat:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T}\right)_P}$$

## 2.2 Treball

**Definició 2.2.** Considerem un fluid dins d'un èmbol de volum  $V$ , on tenim un baròmetre que mesura la pressió  $P$  a la qual es troba el fluid. Si el fluid es troba a pressió  $P$ , definim el **treball** realitzat com

$$W = - \int P dV \quad (2.5)$$

amb el conveni de que  $W_{\text{compressió}} > 0$  i  $W_{\text{expansió}} < 0$ . En particular si apliquem una pressió externa  $P_{\text{ext}}$  el treball realitzat pel fluid és

$$W = - \int P_{\text{ext}} dV.$$

Si no hi ha fricció al fluid, la pressió mesurada coincideix amb la pressió externa,  $P = P_{\text{ext}}$ . Si hi ha fricció,  $P < P_{\text{ext}}$ .

*Observació.* La funció de treball  $W$  és una **funció de procés**, és a dir, depèn del camí sobre el qual es calcula la integral. Per tant, el treball realitzat des d'un estat  $A$  a un estat  $B$  serà diferent si el procés és reversible o no,

$$W_{A \rightarrow B}^{\text{rev}} \neq W_{A \rightarrow B}^{\text{irrev}}.$$

Per tant, el treball no és una funció d'estat.

**Definició 2.3.** Un **procés reversible** es pot revertir simplement invertint el sentit de les etapes intermitges. Això vol dir poder tornar pels estats que ha atravesat el sistema per passar de l'estat  $A$  fins al  $B$  en el sentit contrari.

*Observació.* Els processos reversibles han de ser **quasiestàtics**, és a dir, la trajectòria del sistema en el pla  $P - V$  ha d'estar formada per un conjunt infinit d'estats intermitjos. Aquesta és una condició necessària, però no suficient.

Una condició suficient perquè un procés sigui reversible és que, en qualsevol estat de la trajectòria, poguem “donar un pas enrere” simplement invertint la influència externa sobre el sistema.

*Exemple 2.1.* En el cas del fluid dins l'èmbol, disminuir la pressió ha de dur el sistema a l'estat anterior. No obstant, si hi ha fregament entre el pistó i el recipient, hi haurà una dissipació d'energia pel fregament i ja no podrem tornar al mateix estat per molt que disminuïm la pressió.

*Observació.* A la pràctica, els processos reversibles no existeixen.

### Treball en un procés reversible<sup>1</sup>

Com que el gas està en equilibri en cadascuna de les etapes infinitessimals, la pressió que marca el baròmetre és, en cada instant, la pressió de l'equació d'estat del gas:

$$W^{\text{rev}} = - \int P(V, T) dT. \quad (2.6)$$

### Treball en un procés irreversible<sup>2</sup>

Suposem que no hi ha dissipació d'energia, però el procés és brusc. El gas no està en equilibri en les fases intermitges, llavors no podem afirmar que la pressió interior i la exterior estiguin en equilibri i siguin la de l'equació d'estat. En aquesta situació el treball s'escriu com

$$W^{\text{brusc}} = -P_{\text{ext}} \Delta V, \quad (2.7)$$

on hem considerat un canvi brusc de volum a pressió constant ( $P_{\text{ext}}$ ).

### Tipus de treball

*Observació.* En general, el treball té la forma diferencial

$$dW = X dY. \quad (2.8)$$

La notació  $d$  s'usa per denotar el diferencial inexacte i així distingir-lo d'un diferencial exacte.

Les variables  $X, Y$  són les variables d'estat del sistema. Com que  $Y$  és funció de  $X$  i  $T$ :

$$dY = M(X, T) dX + N(X, T) dT,$$

---

<sup>1</sup>En el cas concret de l'èmbol

<sup>2</sup>Ídem.

**Taula 2.1:** Exemples de diferents tipus de treballs. La variable “força” és intensiva i la variable “desplaçament” extensiva. El símbol  $\sigma$  denota la tensió superficial i  $\mu$  la permitivitat magnètica.

Tipus	“Força”	“Desplaçament”	Treball
Fluid	$-P$	$V$	$-PdV$
Magnètic	$H$	$M$	$\mu HdM$
Superficial	$\sigma$	$A$	$\sigma dA$

i llavors podem escriure

$$dW = M'(X, T)dX + N'(X, T)dT \neq d\phi(X, T),$$

perquè, com ja hem dit, el diferencial del treball no és exacte. Si ho fos tindriem

$$W = \int dW = \int_A^B d\phi(X, T) = \phi(B) - \phi(A),$$

i el treball seria una funció d'estat perquè la seva integral no depèn del camí!

*Observació.* Les variables  $X$  i  $Y$  són **variables conjugades**. La variable  $X$  correspon a una magnitud intensiva i la  $Y$  a una extensiva (formen una parella de “causa-efecte”). Un sistema amb  $f$  graus de llibertat  $(T, P, H, \dots)$ , és a dir, amb  $f$  varibales intensives, té  $f - 1$  formes diferents de realitzar treball, perquè la temperatura no realitza treball. Per tant, el treball s'escriurà com

$$dW = \sum_i^{f-1} X_i dY_i. \quad (2.9)$$

*Exemple 2.2.* Suposem que el nostre sistema és una goma elàstica magnètica amb tensió superficial:

$$dW = \tau dL + \mu_0 H dM + \sigma dA.$$

*Observació.* L'equació tèrmica d'estat és una relació matemàtica entre la temperatura  $T$  i les variables conjugades del treball del sistema:  $\phi(T, X_i, Y_i) = 0$ .

## 2.3 Primer Principi

L'energia total d'un sistema es pot expressar com

$$E_{TOTAL} = E_c + E_p + U, \quad (2.10)$$

amb  $E_c$  i  $E_p$  les energies cinètica i potencial, respectivament, del sistema com un tot, i  $U$  l'energia interna del sistema associada als constituents,

$$U = \sum_i E_{C_i} + \sum_{\substack{i, j, \\ i \neq j}} V_i(r_j).$$

on  $\sum_i E_{C_i}$  és l'energia cinètica de cada partícula i  $\sum_{i, j, i \neq j} V_i(r_j)$  l'energia potencial d'interacció entre les partícules.

*Observació.* En condicions de laboratori, el sistema no es mou i es pot menysprear l'energia potencial perquè afecta per igual a totes les partícules. Per tant,  $E_{TOTAL} = U$ . Així, per conservació de l'energia, *l'energia interna  $U$  es conserva en tot sistema aïllat.*

L'experiència de Joule ens permet identificar els mecanismes de modificació de l'energia interna.

### Experiència de Joule

Considerem un recipient amb parets adiabàtiques amb un agitador connectat a una massa  $M$ . En un principi el sistema es troba en l'estat d'equilibri  $A$ . Si deixem caure la massa una certa alçada  $h$  a través d'un procés adiabàtic (sense intercanvi d'energia amb l'exterior), arribem a un nou estat d'equilibri  $B$ . Entre els dos estats només s'ha aplicat un treball al sistema, de manera que la variació d'energia interna del sistema ha de ser igual a aquest treball.

$$\Delta U^{ad} = W_{A \rightarrow B}^{ad} = Mgh > 0 \quad (2.11)$$

Així, en un procés adiabàtic,  $\Delta U^{ad} = W_{A \rightarrow B}^{ad}$ .

Repetim l'experiència, és a dir, volem anar del mateix estat inicial  $A$  al mateix estat final  $B$ , però sense parets adiabàtiques. Trobem que el treball necessari per fer-ho és diferent al d'abans. La nova alçada a la qual haurem de deixar caure la massa és  $h' \neq h$  i compleix:

$$\begin{cases} h' > h, & W' > W_{A \rightarrow B}^{ad} \\ h' < h, & W' < W_{A \rightarrow B}^{ad} \end{cases}$$

Anomenem  $W'$  al treball realitzat en un procés no adiabàtic. Com que el treball és diferent en ambdós casos, per conservació de l'energia, el sistema haurà intercanviat energia amb l'exterior. Aquesta energia s'anomena calor.

#### 2.3.1 Postulació del Primer Principi

**Definició 2.4.** Definim **calor** com l'energia intercanviada entre un sistema i l'exterior (o un altre sistema). Es denota per  $Q$ .

**Teorema 2.3. Primer Principi:**

$$\Delta U = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B} \quad (2.12)$$

Conseqüentment podem definir formalment la calor com

$$Q' = W_{A \rightarrow B}^{ad} - W'_{A \rightarrow B} \quad (2.13)$$

- En el cas  $h' > h$ , tenim  $Q < 0$ : el sistema ha cedit energia a l'exterior.
- En el cas  $h' < h$ ,  $Q > 0$ : el sistema ha absorbit energia de l'exterior.

En termes diferencials tenim una reformulació del primer principi.

**Teorema 2.4. Primer Principi.**

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W} \quad (2.14)$$

*Observació.* Tant  $Q$  com  $W$  tenen diferencials inexactes a les seves variacions infinitessimals.

En un procés adiabàtic:  $\delta Q = 0$ , la qual cosa implica que  $\delta Q \neq 0$  en altres processos  $\Rightarrow Q$  és una funció de procés (igual que  $W$ ).

**Teorema 2.5.** La suma de  $Q$  i  $W$ ,  $U$ , és una funció d'estat.

*Demostració.* Considerem un estat d'equilibri inicial  $A$  i un estat d'equilibri final  $B$ . Si seguim el procés adiabàtic d' $A$  a  $B$  tenim

$$\Delta U^{ad} = W_{A \rightarrow B}^{ad}.$$

Si seguim qualsevol altre procés, tenim

$$\begin{aligned} \Delta U' &= W'_{A \rightarrow B} + Q'_{A \rightarrow B} = W'_{A \rightarrow B} + W_{A \rightarrow B}^{ad} - W'_{A \rightarrow B} = \\ &= W_{A \rightarrow B}^{ad} = \Delta U^{ad}, \end{aligned}$$

on hem emprat la definició de  $Q$ .  $\Delta U$  no depèn del procés.  $U$  no és funció de camí  $\Rightarrow U$  és funció d'estat.  $\square$

*Observació.* Tant  $Q$  com  $W$  no són funcions d'estat sinó de procés, però la seva suma  $U$  és una funció d'estat.

*Observació.* En un experiment es pot mesurar  $\delta Q$  i  $\delta W$  però no  $dU$ . Calor i treball no són formes d'energia, sinó mecanismes de variació de l'energia interna.

## 2.4 Capacitats calorífiques

Recordem que  $\delta W = X dY$ .

**Definició 2.5.** Definim la **calorimetria** com la mesura de les capacitats calorífiques, és a dir, com la mesura de la resposta del sistema a la transferència de calor:  $\frac{\delta Q}{dT}$ .

A partir d'aquí definim la **capacitat calorífica** a  $X$  constant com

$$\boxed{C_X = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_X}, \quad (2.15)$$

i la capacitat calorífica a  $Y$  constant com

$$C_Y = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_Y. \quad (2.16)$$

Si escrivim la variació infinitesimal de treball com

$$dU = \delta Q + X dY \quad (2.17)$$

llavors

$$C_Y = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_Y = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y, \quad (2.18)$$

perquè a  $Y$  constant  $dY = 0$ .

*Observació.* En un laboratori es pot mesurar  $C_Y$ , la qual cosa ens dona informació indirecta de com varia l'energia interna.

Per altra banda

$$C_X = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_X = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_X - X \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X, \quad (2.19)$$

on hem emprat  $\delta Q = dU - X dY$ . L'expressió per  $C_Y$  implica que  $\exists U(T, Y)$  tal que

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y dT + \left( \frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T dY$$

llavors

$$\delta Q = dU - X dY = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T - X \right] dY,$$

i, per tant, derivant respecte de  $T$  a  $X$  constant,

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_X = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T - X \right] \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X.$$

Per tant

$$C_X = C_Y + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T - X \right] \left( \frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X \quad (2.20)$$

**Exemple 2.3.** Per un gas tenim que les variables del treball són  $X = -P, Y = V$ . Per tant, l'equació (2.20) queda com

$$C_P = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

d'on podem extreure l'equació tèrmica  $V(T, P)$  i l'equació calòrica  $U(V, T)$ . En el cas d'un *gas ideal* coneixem la relació  $PV = nRT$ . Per la llei de Joule definim gas ideal com un gas on l'energia interna només depèn de  $T$ :  $U = U(T)$ . La dependència vindrà donada per la composició molecular del gas.

$$C_P = C_V + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_V + nR \quad (2.21)$$

Aquesta equació es coneix com **Relació de Mayer d'un gas ideal**.

*Observació.* Si experimentalment mesurem  $C_P$  i  $C_V$  i  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V$ , llavors tindrem  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ ,  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ , i integrem l'equació

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

obtenim l'equació calòrica d'estat  $U(T, V)$ .



**Exemple 2.4.** *Equació de les adiabàtiques (reversibles) del gas ideal.* En un procés adiabàtic,  $\delta Q = 0$ . Considerem una expressió per  $\delta Q$ :

$$0 = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV = C_V dT + [0 + P] dV = C_V dT + \frac{nRT}{V} dV \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int \frac{dV}{V} = - \int \frac{C_V}{nRT} dT \Rightarrow \log V = \frac{-C_V}{nR} \log T + k.$$

En aquest cas  $C_V$  no depèn de  $T$  i pot sortir de la integral.

$$\Rightarrow V = kT^{\frac{C_V}{nR}} \Rightarrow T = kV^{\frac{nR}{C_V - C_V}} = kV^{\gamma-1},$$

on

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} \quad (2.22)$$

és l'índex adiabàtic.

## 2.5 Equilibri entre dos sòlids ideals

Suposem que tenim dos sòlids idèntics ideals a diferents temperatures. El fet que siguin ideals ens indica que l'energia només depèn de la temperatura:  $U = U(T)$ .

Si els posem en contacte i aïllem el conjunt, llavors els dos sòlids, al cap d'un cert temps, tindran la mateixa temperatura. Calculem quan val utilitzant el primer principi.

L'energia és una magnitud extensiva i es conserva en sistemes aïllats. A més, sabem que en els sòlids l'equació calòrica és  $U = CT$ , on  $C$  és una constant. Per tant:

$$U_0 = U_0^{(1)} + U_0^{(2)} = CT_1 + CT_2$$

$$U_f = U_f^{(1)} + U_f^{(2)} = 2CT$$

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

*Observació.* Aquest procés no és reversible, però el procés invers (i.e. partint de dos cossos a temperatura  $T$  i passar a que un té  $T_1$  i l'altre  $T_2$  amb  $T_1 > T_2$ , per exemple) no entra amb contradicció amb el Primer Principi.

## 2.6 Segon Principi

### Enunciat de Kelvin-Planck

*No existeix un procés cíclic en què es pugui convertir íntegrament calor en treball (no existeix el motor tèrmic ideal).*

**Definició 2.6.** Un **motor tèrmic** és una màquina que absorbeix calor d'una font calenta ( $Q_1$ ), la dissipa a una font freda ( $Q_2$ ) i realitza un treball útil ( $W$ ).

*Observació.* Com el rendiment del motor tèrmic és:

$$\eta = \frac{W}{Q_1}, \quad (2.23)$$

$$Q_1 = W + Q_2,$$

aquest enunciat ens assegura que  $\eta < 1$ .

### Enunciat de Clausius

*No existeix un procés cíclic en el qual es transfereixi energia des d'un focus fred a un de calent sense consum energètic (no existeix el refrigerador ideal).*

**Definició 2.7.** Un **refrigerador** extreu calor d'un focus fred i la cedeix a un focus calent, però necessita un consum efectiu de treball.

*Observació.* Aquests dos enunciat són equivalents.

### Màquina de Carnot

Una **màquina de Carnot** treballa amb **cicles de Carnot** (consisteix en dos processos isotèrmics i dos adiabàtics). És reversible.

**Teorema 2.6. Teorema de Carnot:** De totes les màquines que treballen entre dos focus de calor, la de Carnot és la que té un màxim rendiment.

*Demostració.* Tenim dos focus a temperatures  $T_1 > T_2$ . Considerem un motor tèrmic que extreu calor  $Q_1$  de  $T_1$  i que ho transforma en treball  $W$  i desprèn calor  $Q_2$  cap a  $T_2$ .

Afegim un màquina de Carnot inversa (es pot invertir perquè hem dit que és reversible) que, utilitzant el treball de la primera màquina  $W$  i calor extreta de la font a  $T_2$   $Q_2^c$ , envia  $Q_1^c$  cap a  $T_1$ .

Observem que els rendiments respectius són:

$$\eta_c = \frac{W}{Q_1^c}, \quad \eta = \frac{W}{Q_1}$$

Podem considerar una màquina que englobi les dues anteriors i llavors tenim que aquesta agafa  $Q_1 - Q_1^c$  de la font a temperatura  $T_1$  i desprèn  $Q_2 - Q_2^c$  cap a  $T_2$ . Per l'enunciat de Clausius, es necessari que  $Q_1 - Q_1^c \geq 0$  (i  $Q_2 - Q_2^c \geq 0$ ). Per tant,  $Q_1 \geq Q_1^c$  i  $\eta_c \geq \eta$ . □

**Corol·lari del Teorema de Carnot:** Si tenim un motor tèrmic reversible, llavors  $\eta_{rev} = \eta_c$ .

De fet es pot demostrar que aquest rendiment màxim és:

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (2.24)$$

A més per tota màquina reversible  $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ , així que el resultat que arribem és:

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.25)$$

Aquest resultat va marcar un canvi en el concepte de temperatura, fins aleshores no es va considerar la temperatura com a magnitud física.

A partir del descobriment de Carnot es va poder construir una escala termomètrica universal imaginant un termòmetre com a màquina de Carnot. Usaríem el sistema del qual volem saber la temperatura com a una de les fonts, i l'altre font seria un sistema amb temperatura coneguda (per exemple gel i aigua en equilibri). Mesurant els intercanvis de calor, es podria trobar la temperatura d'una a partir de l'anterior aplicant que  $T_1 = \frac{Q_1}{Q_2}T_2$ .

**Lema 2.1.** Quan un sistema experimenta un procés cíclic en el que interacciona amb  $n$  fonts de calor, es compleix que:

$$\sum_{i=0}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

on  $Q_i$  i  $T_i$  són la calor bescanviada amb la font  $i$  i la temperatura de la font  $i$  respectivament.

*Demostració.* Sigui  $\Upsilon$  el nostre sistema cíclic, i  $\Upsilon_{T_i}$  cada una de les fonts de calor amb les que interacciona. Suposem ara una font de calor a temperatura superior a totes elles  $\Upsilon_{T_0}$  ( $T_0 > T_i$ ,  $\forall i$ ). Assocïem cada font  $\Upsilon_{T_i}$  a una màquina de Carnot  $R_i$  que té  $\Upsilon_{T_0}$  com a font calenta. La calor que intercanvien  $\Upsilon_{T_i}$  i  $R_i$  és  $Q_i^R = -Q_i$ , és a dir la font  $R_i$  transfereix la calor que ve de la màquina al sistema  $\Upsilon$ .

Aleshores, com que en cada una tenim una màquina de Carnot, tindrem la relació següent:

$$\frac{T_0}{T_i} = \frac{Q_i^0}{Q_i^R} = \frac{Q_i^0}{Q_i} \quad (2.26)$$

Si estudiem ara el sistema sencer (el sistema  $\Upsilon$  amb les màquines  $R_i$ ), per construcció és un sistema cíclic que intercanvia calor únicament amb la font  $\Upsilon_{T_0}$ . La font  $\Upsilon_{T_0}$  envia  $Q_T = \sum_{i=0}^n Q_i^0$  de calor i fa un treball  $W_T = \sum_{i=0}^n Q_i^0 = Q_T$ . Si  $W_T > 0$  llavors viola el Segon Principi de la Termodinàmica, per tant  $W_T = \sum_{i=0}^n Q_i^0 \leq 0$ . Aplicant la relació entre temperatures i calors transferides de la màquina de Carnot demostrem el lema:

$$T_0 \sum_{i_0}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i_0}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

□

Com que la temperatura del sistema que intercanvia calor varia de forma continua (no fa salts discrets) podem estendre el resultat considerant que el procés es realitza interaccionant amb un nombre infinit de fonts de calor amb temperatures infintessimalment properes.

**Teorema 2.7. Teorema de Clausius:** En un procés cíclic la quantitat de calor infinitesimal  $\mathrm{d}Q$  bescanviada per un sistema dividida per la temperatura en la que es troba és menor o igual que zero. És a dir:

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T(Q)} \leq 0 \quad (2.27)$$

**Corol·lari 2.1.** Si el procés és reversible llavors  $\oint \frac{\mathrm{d}Q^{rev}}{T(Q^{rev})} = 0$

*Demostració.* Aplicant el Lema a la inversa canviaríem el signe del diferencial i per tant tindriem l'altra desigualtat.  $\square$

*Observació.* De fet es pot veure que en realitat és un si i només si.

**Definició 2.8.** Anomenem **entropia** a la funció d'estat  $S$  tal que  $\mathrm{d}S = \mathrm{d}Q^{rev}/T$ .

L'entropia és una funció additiva i extensiva. Com és funció d'estat,  $\mathrm{d}S$  és exacte. Llavors, si  $A$  i  $B$  són estats,  $\int_A^B \mathrm{d}S = S(B) - S(A)$ .

**Proposició 2.1.** En un procés irreversible tenim el següent:

$$\int_A^B \frac{\mathrm{d}Q^{irr}}{T} < S(B) - S(A). \quad (2.28)$$

*Demostració.* Prenem dos estats,  $A$  i  $B$ , i un procés cíclic tal que passem de  $B$  a  $A$  per un procés reversible i de  $A$  a  $B$  per un procés irreversible.

Sabem que per a tot procés cíclic  $\oint \mathrm{d}Q^{irr}/T(Q) \leq 0$ , si descomposem el procés cíclic de la següent manera i apliquem que l'entropia és funció d'estat en processos reversibles tenim el següent:

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T(Q)} = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q^{irr}}{T} + \int_B^A \frac{\mathrm{d}Q^{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q^{irr}}{T} + S(A) - S(B)$$

Per tant:

$$\int_A^B \frac{\mathrm{d}Q^{irr}}{T} < S(B) - S(A)$$

$\square$

*Observació.* L'entropia no pot créixer mai: en un sistema aïllat  $\Delta S \geq 0$ . Degut a això, és fàcil veure que  $\Delta S = 0$  en processos reversibles i  $\Delta S > 0$  en irreversibles.

## 2.7 Conseqüències del Segon Principi

1.  $\exists$  una funció d'estat ( $S$ ) additiva i extensiva.
2.  $S$  no es conserva en un sistema aïllat ( $\Delta S \geq 0, \Delta S_u > 0$ ).

### 3. Formalització conjunta del 1er i 2on Principi. Tenim que

$$dU = dQ + dW \Rightarrow dU = dQ^{rev} + dW^{rev}.$$

En el cas d'un fluid tenim que

$$dQ^{rev} = TdS, \quad dW^{rev} = -PdV,$$

i, per tant

$$dU = TdS - PdV$$

és vàlid per tot el procés d'un fluid en conjunt, però per separat els termes no són certs.

En el cas general recordem que  $dW^{rev} = \sum_i^{rev} X_i dY_i$ , per tant tenim que per un sistema qualsevol

$$dU = TdS + \sum_i^{rev} X_i dY_i \quad (2.29)$$

que es denomina l'equació de Gibbs.

4. **Direccionalitat dels processos.** Considerem un sistema a una temperatura  $T_2$  que conté un subsistema de temperatura  $T_1$  amb  $T_2 < T_1$ . Suposem que, per arribar a l'equilibri, el sistema calent transfereix calor al sistema fred per arribar tots dos a la mateixa temperatura  $T$ . Suposem a més que són cossos rígids, és a dir,

$$dU = dQ + dW = dQ.$$

Calculem l'entropia:

$$dS_1 = -\frac{dU}{T_1}, \quad dS_2 = \frac{dU}{T_2},$$

amb un '-' a  $dS_1$  perquè perd energia assumint la direccionalitat mencionada.

Estem fora de l'equilibri. Estudiem la variació infinitesimal des del moment en el que posem els sistemes en contacte:

$$dS_u = dS_1 + dS_2 = dU \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = dU \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) > 0.$$

Per tant veiem que es compleix el Segon Principi.

Si haguéssim suposat que el sistema fred perd energia cap al sistema calent, tindríem que  $dS_u < 0$ , pel que violaria el Segon Principi. Per tant, el Segon Principi ens indica la direccionalitat. Veiem-ho a l'exemple de dos cossos rígids idèntics en contacte.

**Exemple 2.5.** Recordem l'apartat 2.5, on tenim dos cossos rígids idèntics en contacte i observavem que la direccionalitat no violava el primer principi. També recordem que tenim que

$$U = CT \implies dS = \frac{dU}{T} = C \frac{dT}{T}.$$

Considerem els dos casos:

- El cos  $A$  està en un principi a 400K i el cos  $B$  a 200K. Després del procés ambdós cossos estan a 300K. Calculem l'entropia:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C \int_{400}^{300} \frac{dT}{T} + C \int_{200}^{300} \frac{dT}{T} = C \ln \left( \frac{9}{8} \right) > 0,$$

que compleix el Segon Principi.

- Ara ambdós estan a 300K en un principi, i després tenim el cos  $A$  a 400K i el cos  $B$  a 200K. Anem a veure la seva entropia:

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = C \int_{300}^{400} \frac{dT}{T} + C \int_{300}^{200} \frac{dT}{T} = -C \ln \left( \frac{9}{8} \right) < 0.$$

Viola el Segon Principi, tal i com esperàvem, i, per tant, no és possible.

5. **Motors.** Considerem una màquina tèrmica que rep calor  $Q_1$  d'una font tèrmica de temperatura  $T_1$ , la converteix en treball  $W$  i desprèn calor  $Q_2$  a una font tèrmica de temperatura  $T_2$ , amb  $T_1 > T_2$ . Anem a calcular la seva entropia:

$$\Delta S_u = \Delta S_{MT} + \Delta S_1 + \Delta S_2 = (*)$$

on  $\Delta S_{MT} = 0$  perquè la màquina treballa cíclicament i  $S$  és funció d'estat. A més no hi ha treball als focus, només hi ha calor,

$$\int dS = \int \frac{dU}{T} = \frac{\Delta U}{T} = \frac{Q}{T}.$$

Per tant,

$$(*) = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0.$$

Una màquina és reversible  $\iff \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$ . En qualsevol altre cas,  $\frac{Q_2}{T_2} > \frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow Q_2 > \frac{T_2}{T_1} Q_1 = Q_2^{min}$ , hi ha treball desaprofitat. Anem a calcular-ho:

$$Q_1 = W + Q_2 \Rightarrow W = Q_1 - Q_2 \Rightarrow W^{max} = Q_1 - Q_2^{min} = Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right).$$

Per tant el treball desaprofitat serà

$$W_{desapr.} = W^{max} - W = Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) - (Q_1 - Q_2) = Q_2 - Q_1 \frac{T_2}{T_1} = T_2 \Delta S_u.$$

## 2.8 Equacions TdS

Les equacions TdS són tres igualtats que relacionen  $TdS$  amb els diferencials de temperatura ( $dT$ ), pressió ( $dP$ ) i volum ( $dV$ ). Són molt importants perquè ens permeten trobar l'entropia a partir de coeficients mesurables. A continuació deduirem aquestes tres equacions en el cas d'un fluid.

En un fluid es compleix sempre la relació  $dU = TdS - PdV$ , per tant  $TdS = dU + PdV$ . L'energia interna només depèn de la temperatura i el volum:  $U = U(T, V)$ , així que el seu diferencial es pot escriure com  $dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ . Usant aquesta equivalència tindrem el següent:

$$TdS = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV.$$

Aquesta és la primera equació TdS, usant la definició de les constants per els fluids podem escriure l'equació anterior com:

$$TdS = C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV.$$

Per seguir treballant amb l'equació i deduir un altre resultat important ho tornarem escriure amb la notació sense constants i aïllarem  $dS$ .

$$dS = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV.$$

Com que l'entropia és exacte es compleix la igualtat

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{P}{T} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V \iff \\ \iff \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= -\frac{1}{T^2} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right] \end{aligned}$$

Simplifiquem i arribem a la igualtat següent:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P. \quad (2.30)$$

Aquesta igualtat és molt interessant perquè ens dona una condició que han de complir les equacions calòrica i tèrmica d'estat. Per calcular el primer terme fa falta l'equació calòrica i per calcular el segon la tèrmica.

**Exemple 2.6.** Podem deduir que l'energia interna d'un fluid ideal només depèn de la temperatura:  $U = U(T)$ . L'equació tèrmica d'estat és:

$$P = \frac{NRT}{V}$$

Per tant

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{TN R}{V} - P = 0$$

Per la relació (2.30)  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ , per tant no depèn de  $V$ . Usant la regla de la cadena podem veure que tampoc depèn de  $P$ :  $\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0$ . Així doncs l'energia interna només depèn de  $T$ .

Abans hem deduït una de les equacions  $TdS$ , d'una forma semblant podríem deduir les altres dues. Les tres equacions són:

$$TdS = C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV \quad (2.31)$$

$$TdS = C_P dT - \alpha V T dP \quad (2.32)$$

$$TdS = \frac{C_P}{\alpha V} dV + \frac{C_V \kappa_T}{\alpha} dP \quad (2.33)$$

Aquestes equacions contenen magnituds mesurables i controlables en un laboratori, que ens permeten calcular els canvis d'entropia i, per tant, conèixer la direccionalitat dels processos.

Recordem que havíem vist que

$$C_P - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Així arribem a la **Relació de Mayer per a tot fluid**

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{T \alpha^2 V}{\kappa_T}. \quad (2.34)$$

## 2.9 Connexió Termodinàmica-Mecànica Estadística

Ens proposem a trobar una relació entre l'entropia i el nombre de microestats,  $S = f(\Omega)$ . Intuitivament, quan major sigui el nombre de microestats, major serà l'entropia associada al sistema.

Recordem que tenim la relació:

$$dU = TdS$$

per un sistema rígid. Suposem que tenim dos sistemes en contacte, amb energies internes i entropies igual a  $U_1, S_1, U_2, S_2$ , respectivament, i aïllats de la resta de l'univers.

Llavors:

$$\begin{aligned} S(U_1, U_2) &= S_1(U_1) + S_2(U_2) \\ U &= U_1 + U_2 = \text{constant} \end{aligned}$$

Com en sistemes aïllats l'entropia només pot augmentar, quan arribem a l'estat d'equilibri,  $S$  tindrà un màxim.

Derivant respecte  $U_1$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial U_1} \right) &= \left( \frac{\partial S_1(U_1)}{\partial U_1} \right) + \left( \frac{\partial S_2(U_2)}{\partial U_1} \right) = \left( \frac{\partial S_1(U_1)}{\partial U_1} \right) + \left( \frac{\partial S_2(U_2)}{\partial U_2} \right) \left( \frac{\partial U_2}{\partial U_1} \right) = \\ &= \left( \frac{\partial S_1(U_1)}{\partial U_1} \right) + \left( \frac{\partial S_2(U_2)}{\partial U_2} \right) \frac{\partial}{\partial U_1} (U - U_1) = \left( \frac{\partial S_1(U_1)}{\partial U_1} \right) - \left( \frac{\partial S_2(U_2)}{\partial U_2} \right) = 0. \end{aligned}$$

Llavors

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) &= \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \Rightarrow T_1 = T_2 \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} &= \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V^{-1} = \frac{-1}{T^2 C_V} < 0, \end{aligned}$$

i, efectivament, obtenim un màxim de  $S$ .

D'aquí podem veure que si dos sistemes estan en equilibri, llavors tenen la mateixa temperatura.



Refem ara els càlculs des d'un punt de vista microscòpic, sabent que en un estat d'equilibri  $\Omega$  és màxim<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned}\Omega(U_1, U_2) &= \Omega(U_1)\Omega(U_2) \\ \left(\frac{\partial \Omega}{\partial U_1}\right) &= \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial U_1}\right) \Omega_2 - \left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial U_1}\right) \Omega_1 = 0 \\ \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial U_1} &= \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial U_2} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial U_1} (\ln \Omega_1) = \frac{\partial}{\partial U_2} (\ln \Omega_2)\end{aligned}$$

Comparant amb l'equació anterior, podem veure que:

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega}, \quad (2.35)$$

on la constant  $k_B$  s'anomena **constant de Boltzmann**.

Aplicant l'equació de Gibbs a un fluid,  $dU = TdS - PdV + \mu dN$ . Aïllant  $S$  tenim

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN.$$

A partir d'aquí podem deduir qualsevol de les equacions calòriques i d'estat d'un sistema donat. Per fer-ho, només hem de considerar, per exemple:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{per obtenir la calòrica} \quad (2.36)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{P}{T} \quad \text{per obtenir la d'estat} \quad (2.37)$$

**Exemple 2.7.** En el cas d'un gas ideal, teníem que el volum de l'espai de fases era

$$\chi(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} - 1\right)} (2mE)^{3N/2},$$

llavors

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\partial \chi}{\partial E} = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} - 1\right)} \frac{3N}{2} 2m(2mE)^{3N/2}.$$

Ara volem trobar, usant l'equació de Gibbs, que l'entropia de Boltzmann té la forma  $S = k_B \log(\Omega(U, V, N))$  (2.35).

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN,$$

igualant coeficients al diferencial total tenim

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{k_B}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial U}\right)_{V,N}, \\ \frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{k_B}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{U,N}, \\ \frac{\mu}{T} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = - \frac{k_B}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial N}\right)_{U,V}.\end{aligned}$$

<sup>3</sup>Hem suposat en un principi que la tendència de  $\Omega$  i la de  $S$  són similars: quants més microestats hi ha més gran serà la entropia. Això implica que si  $S$  és màxima a un estat d'equilibri, llavors  $\Omega$  també ha de tenir un màxim en l'estat d'equilibri.

Usant la primera de les equacions:

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \frac{k_B \times C \times 2m \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (2mU)^{3N/2-2}}{C \times (2mU)^{3N/2-1}} = k_B 2m \left(\frac{3N}{2} - 1\right) (2mU)^{-1} = \\ &= \frac{k_B}{U} \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \approx k_B \frac{3N}{2U},\end{aligned}$$

perquè  $N$  és el nombre de partícules del sistema i considerem que treballem en l'ordre d'unitats de mols. Aleshores

$$U = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (2.38)$$

*Observació.* Si  $n$  és el nombre de mols del sistema,  $N k_B = nR$ , on  $R$  és la constant dels gasos ideals.

Usem ara la segona igualtat:

$$\frac{P}{T} = \frac{k_B \times C \times N V^{N-1}}{C \times V^N} = \frac{k_B N}{V} \Rightarrow PV = N k_B T. \quad (2.39)$$

*Observació.* El problema de la col·lectivitat microcanònica és que cal calcular un volum de l'espai de fases, i si tenim moltes partícules és un hipervolum, la qual cosa pot complicar molt l'anàlisi. Altres col·lectivitats ens permetran trobar els mateixos resultats amb càlculs més senzills.

### 2.9.1 Entropia de Shannon

En Teoria de la informació existeix el concepte d'entropia de Shannon (1948):

$$S = -k_B \sum_n P_n \log(P_n). \quad (2.40)$$

Volem, a partir de l'expressió per l'entropia de Shannon, trobar l'entropia de Boltzmann (2.35) en la col·lectivitat microcanònica.

Com l'entropia de Boltzmann és per un sistema en equilibri, aquesta és màxima, llavors hem de maximitzar l'entropia de Shannon usant multiplicadors de Lagrange per trobar els valors de  $P_n$  que maximitzen l'entropia.

*Observació.* Si  $f(x_1, \dots, x_n)$  és una funció de  $n$  variables que volem maximitzar amb les condicions de tancament  $g_i(x_1, \dots, x_n) = 0$ , per  $i = 1, \dots, k$ , usem els multiplicadors de Lagrange  $\delta f = 0$ :

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^k \frac{\partial g_j}{\partial x_i} = 0, \quad \forall i \in \{1, \dots, n\} \quad (2.41)$$

Al nostre cas, hem de fer  $\delta S = 0$  amb la condició de tancament  $\sum_n P_n = 1$ . En la col·lectivitat microcanònica,  $P_n$  és la probabilitat de que el microestat  $n$  existeixi. Llavors, la suma ha d'estar indexada per tots els microestats del sistema:

$$g = \sum_{n=1}^{\Omega} P_n - 1.$$

Com només tenim una restricció, tindrem el sistema

$$\frac{\partial S}{\partial P_i} + \lambda \frac{\partial}{\partial P_i} \left( \sum_{n=1}^{\Omega} P_n - 1 \right) = 0 \quad \forall i \in \{1, \dots, \Omega\}. \quad (2.42)$$

Calculem:

$$\begin{aligned} 0 &= -k_B \sum_{n=1}^{\Omega} \left( \frac{\partial P_n}{\partial P_i} \log(P_n) + P_n \frac{1}{P_n} \frac{\partial P_n}{\partial P_i} \right) + \lambda \sum_{n=1}^{\Omega} \delta_{n,i} = \\ &= -k_B \sum_{n=1}^{\Omega} (\delta_{n,i} \log(P_n) + \delta_{n,i}) + \lambda = -k_B (\log(P_i) + 1) + \lambda \Rightarrow \\ &\Rightarrow P_i = \exp \left( \frac{\lambda}{k_B} - 1 \right). \end{aligned}$$

Aquest valor de  $P_i$  és independent de  $i$ , llavors tots els microestats són equiprobables (*Principi d'equiprobabilitat a priori*). Aleshores,

$$P_n = \frac{1}{\Omega}. \quad (2.43)$$

Si substituïm el valor trobat de  $P_n$  a l'entropia de Shannon (2.40) podem trobar el valor màxim:

$$S = -k_B \sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \log \left( \frac{1}{\Omega} \right) = k_B \sum_{n=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \log(\Omega) = k_B \log(\Omega),$$

que és l'entropia de Boltzmann (2.35).

*Observació.* En altres col·lectivitats canviarà  $P_n$ , però  $S$  sempre tindrà la mateixa expressió (2.40).

## 2.10 El límit $T \rightarrow 0$

El *Tercer Principi* de la Termodinàmica diu que un sistema mai pot assolir la temperatura  $T = 0$  K. Això s'explica mitjançant dos postulats:

1. **Postulat de Nernst:**  $T = 0$  és inaccessible. És a dir,

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0, \quad (2.44)$$

arribar a  $T = 0$  violaria el segon principi.

Per reduir la temperatura d'un sistema cal fer un procés adiabàtic seguit d'un isoterm. Aquest postulat ens diu que, fent un nombre finit d'aquests processos no podrem arribar a  $T = 0$ , per la qual cosa això és impossible a la pràctica.

2. **Postulat de Planck:** aquest postulat és més fort que el de Nernst. Diu que  $S \rightarrow 0$  quan  $T \rightarrow 0$ . Això implica el postulat de Nernst, però a més ens diu que, si  $T \rightarrow 0$ ,

$$\begin{aligned} C_P, C_V &\rightarrow 0, \\ \alpha &\rightarrow 0, \\ \kappa_T &\neq 0. \end{aligned}$$

Si  $C_V, C_P \rightarrow 0$  quan  $T \rightarrow 0$ , vol dir que quan ens aproximem a  $T = 0$ , per molta calor que extraïem del nostre sistema la variació de temperatura també tendirà a 0, per la qual cosa mai assolirem  $T = 0$ .

*Observació.* Un gas ideal no ha de complir aquest 3r principi, perquè no és un model físic que descriu comportaments d'un gas a temperatures baixes:

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T \Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk_B = \text{constant}.$$

Llavors no tendeix a 0 quan  $T \rightarrow 0$ .

Només podem exigir el compliment del 3er Principi a sistemes que estan preparats per descriure comportaments a baixes temperatures.

A més, el gas ideal es dedueix usant el marc de la Física Clàssica, amb  $H = p^2/2m$ , però si ens acostem a  $T = 0$  apareixen efectes quàntics. Llavors, hi haurà una temperatura a partir de la qual haurem de tractar quànticament un gas ideal.

## 3 Potencials termodinàmics

### 3.1 Equació fonamental

L'equació de Gibbs per un fluid (2.29) diu que  $dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^r \mu_k dN_k$ , on  $k$  són cadascun dels components químics diferents del sistema i  $\mu_k$  són els potencials químics d'aquests components, correspon a la forma diferencial d'una funció  $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ .

**Definició 3.1.** L'expressió en la qual l'energia interna  $U$  és funció de l'entropia  $S$ , les variables extensives que formen el treball (en el cas d'un fluid,  $V$ ; en el cas d'un sistema magnètic,  $M$ ; etc.) i el nombre de partícules  $N_i$  de cada component del sistema, s'anomena **equació fonamental en la representació de l'energia interna**.

*Observació.* El terme *fonamental* indica que aquesta equació conté totes les propietats del sistema: es poden deduir les equacions d'estat, els coeficients termodinàmics, informació sobre transicions de fase, etc.

El concepte de *representació* ens diu que, tot i que l'equació fonamental d'un sistema és única, es pot representar de diferents formes.

*Observació.* L'equació fonamental d'un sistema termodinàmic és molt difícil de trobar a un laboratori, en general.

#### 3.1.1 Obtenció de les equacions d'estat (cas d'un fluid)

Tenim l'equació fonamental  $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ . Fem el diferencial:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} dN_i.$$

Si comparem amb l'equació de Gibbs per un fluid:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r}, \quad (3.1)$$

$$P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r}, \quad (3.2)$$

$$\mu_k = \left( \frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N_{i \neq k}}, \quad (3.3)$$

podrem extreure les expressions  $T(S, V, N_1, \dots, N_r)$ ,  $P(S, V, N_1, \dots, N_r)$  i  $\mu_k(S, V, N_1, \dots, N_r)$ . Aïllant  $S$  de  $T$  i substituïnt dins  $P$  tindrem l'equació tèrmica d'estat  $P(V, T, N_1, \dots, N_r)$ . Si substituïm  $S$  a l'equació fonamental per la seva expressió obtinguda a  $T$  podrem tenir l'equació calòrica d'estat  $U(T, V, N_1, \dots, N_r)$ .

*Observació.* Com veiem, tenim tres nivells d'informació en termodinàmica:

- Equació fonamental, passem (derivant) a:
- Equació calòrica  $U(T, V, N)$  i equació tèrmica  $P(T, V, N)$ , passem (derivant) a:
- Capacitats calorífiques i coeficients termodinàmics.

Cada cop que derivem perdem informació, perquè la integració necessària per fer el pas invers ens introdueix constants d'integració, per les quals ens cal informació que s'ha perdut al derivar.

## 3.2 Forma d'Euler de l'energia Interna: Equació de Gibbs-Duhem

### Funcions homogènies

**Definició 3.2.** Suposem que tenim una funció que depèn de moltes variables  $f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s)$  on  $x_i$  són variables extensives. Aleshores si  $f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r, y_1, \dots, y_s) = \lambda^n f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s)$  diem que  $f$  és una **funció homogènia de grau  $n$**  en les seves variables extensives.

**Exemple 3.1. Criteris d'homogeneïtat per les equacions d'estat:**

1. Les variables extensives com  $V, U, N, S, \dots$  són funcions homogènies de grau 1.
2. Les variables intensives com  $T, P, \mu, \dots$  són funcions homogènies de grau 0.

Com que  $U$  és variable extensiva  $\Rightarrow$  funció homogènia de grau 1. Per tant,

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N).$$

Com que  $P$  és variable intensiva  $\Rightarrow$  funció homogènia de grau 0. Per tant:

$$P(T, \lambda V, \lambda N) = P(T, V, N)$$

Les funcions homogènies compleixen l'anomenat **Teorema d'Euler**.

**Teorema 3.1.** Si  $f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s)$  és funció homogènia de grau  $n$ , llavors

$$nf(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s) = \sum_{i=1}^r x_i \left( \frac{\partial f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} \quad (3.4)$$

*Demostració.* Com que  $f$  és homogènia de grau  $n$ ,

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r, y_1, \dots, y_s) = \lambda^n f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s).$$

Calculem la seva derivada parcial:

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial \lambda} = n\lambda^{n-1} f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s). \quad (3.5)$$

Per tant

$$df = \sum_{i=1}^r \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial \lambda x_i} d(\lambda x_i) + \sum_{j=1}^s \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial y_j} dy_j.$$

Si derivem  $f$  respecte de  $\lambda$ , hem de tenir en compte que

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial (\lambda x_i)} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial x_i} \right)^{-1} = \frac{1}{\lambda} \frac{\partial}{\partial x_i} \\ \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda} &= \frac{\lambda \partial x_i + x_i \partial \lambda}{\partial \lambda} = \lambda \frac{\partial x_i}{\partial \lambda} + x_i \frac{\partial \lambda}{\partial \lambda} = x_i. \end{aligned}$$

Aleshores:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \lambda} (f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r, y_1, \dots, y_s)) &= \\ &= \sum_{i=1}^r \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial (\lambda x_i)} \frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda} + \sum_{j=1}^s \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial y_j} \frac{\partial y_j}{\partial \lambda} = \\ &= \frac{1}{\lambda} \sum_{i=1}^r \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial x_i} x_i + 0 = \frac{1}{\lambda} \sum_{i=1}^r \frac{\partial (\lambda^n f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s))}{\partial x_i} x_i = \\ &= \lambda^{n-1} \sum_{i=1}^r \frac{\partial f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial x_i} x_i. \end{aligned}$$

Ara, igualant aquest resultat a (3.5) tenim

$$\begin{aligned} \lambda^{n-1} \sum_{i=1}^r \frac{\partial f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial x_i} x_i &= n\lambda^{n-1} f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s) \Rightarrow \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^r \frac{\partial f(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s)}{\partial x_i} x_i &= nf(x_1, \dots, x_r, y_1, \dots, y_s). \end{aligned}$$

□

Aplicant el teorema d'Euler a la funció  $U(S, V, N)$ , que és una funció homogènea de grau 1, tenim que

$$U(S, V, N) = S \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} + V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} + N \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}.$$

Sabem que  $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}$ ,  $P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}$  i  $\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}$ , per tant  $U = TS - PV + \mu N$ . Si fem el diferencial de  $U$  tenim

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu,$$

però per altra banda, si usem l'equació de Gibbs (2.29) tenim

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Combinant aquestes dues expressions arribem a

$$\boxed{SdT - VdP + Nd\mu = 0}, \quad (3.6)$$

que és l'equació de **Gibbs-Duhem**.

### 3.3 Transformada de Legendre

La transformada de Legendre ens permetrà obtenir noves equacions fonamentals, es a dir, l'equació fonamental escrita en funció d'unes altres variables.

**Definició 3.3.** Definim la transformada de Legendre: si tenim  $y(x)$ , calculem  $p = \frac{dy}{dx}$  i d'aquí obtenim  $x(p)$ . Llavors la transformada de Legendre de  $y(x)$  és:

$$\mathcal{L}[y(x)] = y(x(p)) - x(p)p$$

Tant  $y(x)$  com  $\mathcal{L}[y(x)]$  tenen les mateixes propietats, no es perd cap tipus d'informació.

En varies variables, hem d'indicar quines variables transformen i quines no:

$$y(x_1, \dots, x_s), \quad p_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$$

Si només volem variar  $x_1, \dots, x_k$

$$\mathcal{L}_{x_1, \dots, x_k}[y(x_1, \dots, x_s)] = y(p_1, \dots, p_k, x_{k+1}, \dots, x_s) - \sum_{i=1}^k x_i p_i$$

Definim tot seguit diversos potencials termodinàmics:

#### 3.3.1 Entalpia

$$H(S, P, N) = \mathcal{L}_V[U(S, V, N)] = U - V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = U + PV = TS + \mu N \quad (3.7)$$

Calculem el seu diferencial:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial S} dS + \frac{\partial H}{\partial P} dP + \frac{\partial H}{\partial N} dN$$

$$dH = dU + PdV + VdP = -PdV + TdS + \mu dN + PdV + VdP = TdS + VdP + \mu dN$$

Observem que si mantenim P i N constants, tenim que

$$(dH)_{P,N} = TdS = dQ^{rev}$$

Derivant  $H(S,P,N)$  obtenim les equacions calòriques i tèrmiques:

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,N} \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} \quad \mu = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{P,S}$$

### 3.3.2 Energia lliure de Helmholtz

$$F(T, V, N) = \mathcal{L}_S[U(S, V, N)] = U - ST = -PV + N\mu \quad (3.8)$$

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N} dN$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT + \mu dN$$

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

### 3.3.3 Energia lliure de Gibbs

$$G(T, P, N) = \mathcal{L}_{S,V}[U(S, V, N)] = U - TS + PV = \mu N \quad (3.9)$$

Així, podem entendre  $\mu$  com l'energia lliure de Gibbs per partícula.

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial N} dN$$

$$dG = \mu dN - SdT + VdP = Nd\mu + \mu dN$$

Observem que hem retrobat l'equació de Gibbs-Dühem

Les equacions d'estat són:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \quad S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{N,T}$$



### 3.3.4 Potencial gran canònic o de Landau

$$\Phi(T, \mu, V) = \mathcal{L}_{S,N}[U(S, V, N)] = U - TS - \mu N = -PV \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} d\Phi &= \frac{\partial \Phi}{\partial T} dT + \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} d\mu + \frac{\partial \Phi}{\partial V} dV \\ d\Phi &= -PdV - SdT - Nd\mu \\ S &= -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_{\mu,V} \quad N = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}\right)_{T,V} \quad P = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{\mu,T} \end{aligned}$$

## 3.4 Relacions de Maxwell

Les relacions de Maxwell són unes relacions de derivades parcials que provenen de que l'energia interna i els potencials termodinàmics són funcions d'estat i, per tant, de que les seves derivades son diferencials exactes ( $dU, dF, dH, dG, d\Phi$ ).

**Exemple 3.2.** Considerem l'equació de Gibbs

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

Les derivades parcials creuades han de coincidir per ser una diferencial exacta:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N}; \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,S}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}.$$

**Definició 3.4.** Les relacions formades per les diferencials exactes i les derivades parcials es diuen **relacions de Maxwell**<sup>4</sup>.

*Observació.* Com tenim 5 diferencials exactes de 5 funcions de 3 variables, obtenim un total de 15 relacions de Maxwell.

**Exemple 3.3.** Considerem ara

$$dF = -PdV - SdT + \mu dN.$$

Una relació de Maxwell que podem extreure d'aquí és

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T},$$

on hem emprat la definició dels coeficients termodinàmics.

*Observació.* Les relacions de Maxwell estan relacionades amb els coeficients termodinàmics que són mesurables al laboratori, els quals ens permeten trobar les derivades parcials. Existeixen interpretacions físiques per aquestes entitats matemàtiques.

<sup>4</sup>Podeu trobar al campus virtual un pdf amb la llista sencera d'aquestes relacions.

**Exemple 3.4.** Calcula el canvi d'entropia d'un sistema a  $T$  constant en variar el seu volum ( $V_0 \rightarrow V_f$ ).

$$S(T, V) \Rightarrow dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV,$$

que conté una relació de Maxwell que podem usar. Aleshores

$$\Delta S = \int_{V_0}^{V_f} \frac{\alpha}{\kappa_T} dV,$$

on, a partir de  $P(V, T, N)$  podem trobar  $\alpha$  i  $\kappa_T$ . Hem calculat la variació d'entropia mitjançant una equació tèrmica en comptes de per una equació calòrica.

### 3.5 Condicions d'estabilitat

Un sistema arriba a l'equilibri quan la seva entropia és màxima i les magnituds intensives són iguals a tots els subsistemes.

**Teorema 3.2. Principi de Le Chatelier:** Quan allunyem un sistema del seu estat d'equilibri, aquest evoluciona espontàneament de nou cap al equilibri.

Aquest principi ens marca les condicions d'estabilitat.

- En un sistema aïllat: per a que el sistema torni a l'equilibri fa falta que  $S$  sigui màxim a l'equilibri (la pertorbació no ha de poder augmentar l'entropia). Això vol dir que

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0. \quad (3.11)$$

**Exemple 3.5.** Considerem l'entropia de la forma  $S(U, V)$ . Considerem ara l'entropia en l'estat virtual produït per la fluctuació que aportem,

$$S(U_{eq} + \delta U, V_{eq} + \delta V).$$

Aleshores la diferència amb l'estat d'equilibri ha de ser negativa:

$$\delta S = S(U_{eq} + \delta U, V_{eq} + \delta V) - S(U_{eq}, V_{eq}).$$

Expandim per Taylor:

$$\begin{aligned} \delta S = & S(U_{eq}, V_{eq}) + \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \delta U + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \delta V + \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_V (\delta U)^2 + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right) \delta U \delta V + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_U (\delta V)^2 + \dots - \\ & - S(U_{eq}, V_{eq}) \end{aligned}$$

Observem que  $\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = 0$  perquè estem a l'equilibri. Per tant

$$\delta^{(2)} S = (\delta U, \delta V) \begin{pmatrix} S_{UU} & S_{UV} \\ S_{UV} & S_{VV} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta U \\ \delta V \end{pmatrix} < 0, \quad S_{ij} = \frac{\partial^2 S}{\partial i \partial j}$$

Observem que la matriu es el Hessià de la funció. La condició  $< 0$  passa si i només si

$$\begin{cases} S_{UU} < 0 \\ S_{VV} < 0 \\ S_{UU}S_{VV} - S_{UV}^2 > 0 \end{cases}$$

Anem a veure què vol dir que  $S_{UU} < 0$ . Sabent que  $(\frac{\partial S}{\partial U})_V = \frac{1}{T}$ :

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_V = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0 \Rightarrow C_V > 0.$$

La condició  $C_V > 0$  s'anomena **condició d'estabilitat tèrmica**. Similarment si estudiem la condició  $S_{UU}S_{VV} - S_{UV}^2 > 0$  arribem a que  $\kappa_T > 0$ , que s'anomena **condició d'estabilitat mecànica**.

Si fem el canvi de base  $(\delta U, \delta V) \rightarrow (\delta(T^{-1}), \delta V)$ , el hessià té forma diagonal i amb aquestes dues condicions és suficient.

### 3.5.1 Criteris pràctics d'estabilitat termodinàmica

Per un sistema aïllat,  $S$  tendeix a ser màxima a  $U$  constant:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} < 0. \quad (3.12)$$

Això és equivalent a dir que  $U$  tendeix a ser mínima quan  $S$  és constant:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} > 0. \quad (3.13)$$

Ens demanem què passa si treballem amb un potencial que sigui una transformada de Legendre de  $U$ :  $U^* = U - PX$ , on  $X$  és una variable extensiva de  $U$  i  $P$  és la seva variable conjugada.

Els criteris d'estabilitat per  $U^*$  es basen en que

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} > 0 \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial X} > 0 \Rightarrow \frac{\partial X}{\partial P} < 0,$$

perquè  $P = \frac{\partial U}{\partial X}$ . Es pot demostrar que  $\partial U^* / \partial P = -X$ , aleshores tenim

$$\begin{aligned} -\frac{\partial^2 U^*}{\partial P^2} &> 0 \Rightarrow \\ \frac{\partial^2 U}{\partial P^2} &< 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

En definitiva

- Les derivades segones del potencial termodinàmic respecte les variables naturals extensives han de ser positives.

- Les derivades segones respecte les variables naturals intensives han de ser negatives.

*Observació.* En el cas que usem la entropia, com hem fet al principi d'aquesta secció, els criteris aniran a la inversa.

Hem de tenir en compte respecte quina variable derivem per conèixer el tipus d'estabilitat:

- Respecte de  $S$ : **estabilitat tèrmica**,
- Respecte de  $V$ : **estabilitat mecànica**.
- Respecte de  $N$ : **estabilitat material**.

## 4 Col·lectivitat canònica

Recordem que en la col·lectivitat canònica suposem que el sistema està en contacte amb una font de calor. Ara, l'energia serà una variable aleatòria de la qual volem saber el seu valor mig i fluctuacions.

Suposem que tenim dos sistemes aïllats amb hamiltonians  $H_1$  i  $H_2$  en contacte (després un d'ells adoptarà el rol de font de calor)

La densitat de probabilitat dels microestats és:

$$\rho(q_1, p_1, q_2, p_2) = \frac{1}{\Omega_t(E)} \delta[E - H] = \frac{1}{\Omega_t(E)} \delta[E - H_1 - H_2]$$

Calculem ara la densitat de probabilitats de microestats en el sistema 1

$$\begin{aligned} \rho(q_1, p_1) &= \int \rho(q_1, p_1, q_2, p_2) \frac{dq_2 dp_2}{h^{3N}} = \frac{1}{\Omega_t(E)} \int \frac{dq_2 dp_2}{h^{3N}} \delta[E - H_1 - H_2] = \\ &= \frac{1}{\Omega_t(E)} \Omega_2(E - H_1) \end{aligned}$$

Considerem que el sistema 2 és el reservori, i per tant té molta més energia que el sistema 1. Llavors:

$$E = E_1 + E_2 \approx E_2 \quad E \gg H_1$$

Treballem ara amb la funció  $\ln(\Omega_2(E - H_1))$ . Tenint en compte les relacions anteriors:

$$\ln(\Omega_2(E - H_1)) \approx \ln(\Omega_2(E)) - \frac{\partial \ln(\Omega_2(E))}{\partial E} H_1 = \ln(\Omega_2(E)) - \frac{1}{k_B T} H_1 = \ln(\Omega_2(E)) - \beta H_1,$$

on hem emprat que  $\frac{\partial S}{\partial E} = T$ , amb  $T$  és la temperatura del reservori. Per tant,

$$\Omega_2(E - H) \approx \Omega_2(E) e^{-\beta H}.$$

Obtenim així que la densitat del sistema és

$$\rho(q_1, p_1) = \frac{\Omega_2(E - H_1)}{\Omega_t(E)} = \frac{\Omega_2(E)}{\Omega_t(E)} e^{-\beta H_1(q_1, p_1)}.$$

Com que el terme  $\frac{\Omega_2(E)}{\Omega_t(E)}$  és constant, tenim que la densitat del sistema 1 és proporcional a l'exponencial,  $\rho(q_1, p_1) \propto e^{-\beta H_1(q_1, p_1)}$ . Normalitzant, tenim que la densitat de probabilitat que un sistema en contacte amb una font a temperatura  $T$  tingui un microestat  $\{q, p\}$  és:

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-\beta H(q, p)}}{\int dq dp e^{-\beta H(q, p)}}$$

**Definició 4.1.** Definim la **funció partició canònica Z**:

$$Z(T, V, N) = \int \frac{dq dp}{h^{3N}} e^{-\beta H(q, p)} \quad (4.1)$$

En termes de la funció partició, tenim

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-\beta H}}{h^{3N} Z}.$$

Llavors,

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \int dq dp H(q, p) \rho(q, p) = \frac{1}{h^{3N} Z} \int dq dp H(q, p) e^{-\beta H(q, p)} = \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \int \frac{dq dp}{h^{3N}} e^{-\beta H(q, p)} \right) = -\frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)_{V, N} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, N} \end{aligned}$$

D'aquí obtenim  $U(T, V, N)$ .

Calculem ara les fluctuacions:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{h^{3N} Z} \int dq dp H^2 e^{-\beta H} = \frac{1}{h^{3N} Z} \int dq dp \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (e^{-\beta H}) = \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right)_{V, N} \end{aligned}$$

Observem que:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = - \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V, N} = k_B T^2 C_V$$

A partir de la fluctuació que acabem de calcular construïm la fluctuació relativa de l'energia i la relacionarem amb el nombre de partícules  $N$ , la fluctuació relativa és:

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle}.$$

Per veure la relació que té amb el nombre de partícules, cal veure primer la relació entre  $C_V$  i  $N$ .

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Com que  $U$  depèn linealment de  $N$ ,  $C_V$  també en dependrà linealment. Per tant:

$$\frac{\sqrt{k_B T^2 C_V}}{\langle E \rangle} \sim \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Això ens indica que si tenim un sistema amb poques partícules, les fluctuacions de l'energia són molt grans (tindrem més incertesa).

*Observació.* De la mateixa manera que hem fet aquests càlculs per a l'energia, podríem trobar les fluctuacions de les altres magnituds extensives. Per exemple, amb un sistema connectat de forma isobàrica trobaríem les fluctuacions de volum. De fet, amb totes elles podríem arribar a veure que les fluctuacions creixen com  $1/\sqrt{N}$ .

Amb això arribem a una conclusió molt important: per estudiar macroscòpicament un sistema de forma precisa fa falta tenir moltes partícules.

Anem a buscar ara la relació entre el nombre de microestats ( $\Omega$ ) i la funció de partició canònica ( $Z$ ) usant la definició de  $Z$ :

$$Z = \int \frac{1}{h^{3N}} d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} = \int \frac{1}{h^{3N}} d\vec{q} d\vec{p} \int_0^\infty dE \delta(E - H) e^{-\beta E}.$$

Ara aplicant Fubini i usant la definició de Delta de Dirac tenim el resultat:

$$\int_0^\infty dE e^{-\beta E} \int \frac{1}{h^{3N}} d\vec{q} d\vec{p} \delta(E - H) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E, V, N) \Rightarrow$$

$$Z = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E, V, N)$$

(4.2)

*Observació.* Podem observar que el resultat obtingut és la Transformada de Laplace de  $\Omega(E, V, N)$ .

Finalment relacionarem també l'energia Lliure de Hemholtz ( $F$ ) amb el nombre de partícules ( $N$ ) usant la definició de  $F$ ,  $F = U - TS$  i la de  $S$ ,  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ :

$$U = F + TS = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = F + T \frac{\beta}{T} \left( \frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) \right]_T.$$

Observem que el pas de  $\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$  a  $\frac{\beta}{T}$  utilitzant la regla de la cadena i la definició de  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  és trivial:

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} = -\frac{\beta}{T} \frac{\partial}{\partial \beta}.$$

Si a aquest resultat li apliquem ara la relació entre  $U$  i  $Z$ ,  $U = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V$  tenim la igualtat següent:

$$-\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial \beta}(\beta F)\right].$$

Que implica que  $F = -k_B T \ln Z$ .

#### 4.1 Aplicació al gas ideal monoatòmic en un volum $V$

L'Hamiltonià d'un gas ideal monoatòmic és

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \frac{1}{2m}(\vec{p}_1^2 + \dots + \vec{p}_N^2).$$

Com  $\vec{p}_i^2 = p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2$ , podem posar també

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}.$$

Llavors, la funció de partició canònica és

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} = \frac{1}{h^{3N}} \int d\vec{q} d\vec{p} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right) = \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{q}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{q}_2 \dots \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{q}_N \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{p}_1 \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{p}_2 \dots \int_{\mathbb{R}^3} d\vec{p}_N \exp\left(-\frac{\beta}{2m}(\vec{p}_1^2 + \dots + \vec{p}_N^2)\right) \end{aligned}$$

Com les partícules no interactuen entre elles, no tenim termes creuats de  $\vec{p}$  i  $\vec{q}$ . Aleshores, podem separar l'exponencial com a producte i separar en producte d'integrals. També podem integrar les  $\vec{q}_i$  per separat perquè  $H$  no depèn explícitament d'elles.

*Observació.* Si considerem que les partícules tenen un volum, hem de tenir en compte que la 1a partícula té tot el volum accessible, la 2a tot el volum menys el de la 1a, etc. Això s'anomena *model de Clausius*.

Ara no tenim en compte exclusivitat en el volum, llavors

$$\int d\vec{q}_i = V \Rightarrow \int d\vec{q}_1 \int d\vec{q}_2 \dots \int d\vec{q}_N = V^N.$$

Per altra banda,

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}^3} \exp\left(\frac{-\beta \vec{p}_i^2}{2m}\right) d\vec{p}_i &= \int_V dp_x dp_y dp_z \exp\left(\frac{-\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right) = \\ &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\beta p_x^2/2m}\right]^3 = (2\pi m k_B T)^{3/2} \end{aligned}$$

També podem aprofitar la simetria esfèrica per obtenir el mateix resultat:

$$\int_{\mathbb{R}^3} e^{-\beta \vec{p}_i^2/2m} d\vec{p}_i = \int_0^\infty dp \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi \left( p^2 \sin \phi e^{-\beta p^2/2m} \right) = 4\pi \int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta p^2/2m} = (2\pi m k_B T)^{3/2}.$$

Aleshores:

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} = \left[ V \left( \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^3 \right]^N = \left( \frac{V}{\lambda(T)^3} \right)^N,$$

on hem definit

$$\lambda(T) \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}, \quad (4.3)$$

anomenada **longitud d'ona tèrmica de DeBroglie**.

Aquest paràmetre ens indica que cada partícula del nostre gas té associada una longitud d'ona  $\lambda$  depenent de la temperatura del gas. Llavors, cada partícula és un paquet d'ones amb longitud  $\lambda$ . Si cada partícula està separada una distància  $l$  de les altres, podem comparar les escales (distància interparticular vs longitud d'ona tèrmica):

- Si  $\lambda \lll l$  tenim un gas ideal clàssic. Usarem l'Estadística Clàssica, o de Maxwell-Boltzmann, pel seu tractament matemàtic.
- Si  $\lambda \gg l$  tenim un gas ideal amb efectes quàntics. Podem usar dos tipus d'estadístiques segons la simetria de les funcions d'ona:
  - Estadística de Bose-Einstein (per bosons, estats simètrics),
  - Estadística de Fermi-Dirac (per fermions, estats antisimètrics).

Una estimació de  $l$  és  $l \approx \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ .

*Observació.* Per  $N = 1$ ,  $Z_1 = V/\lambda^3$ . Llavors  $Z = Z_1^N$ . En sistemes ideals (on no hi ha potencial d'interacció entre partícules),  $H$  és només energia cinètica:  $Z = Z_1^N$  perquè  $H = H_1 + \dots + H_N$ . En aquests sistemes ideals hem de tenir en compte dues situacions possibles:

- Partícules distingibles (no idèntiques, o localitzades):  $Z = Z_1^N$ .
- Partícules indistingibles (idèntiques i no localitzades):  $Z = Z_1^N/N!$ .

Ara que tenim la funció de partició  $Z$ , volem calcular les funcions d'estat:

$$\begin{aligned} P &= k_B T \left( \frac{\partial \log Z}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \\ &= \frac{k_B T}{V^N} \lambda^{3N} \frac{N V^{N-1}}{\lambda^{3N}} = \frac{N k_B T}{V}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{A \beta^{-3N/2}} A \frac{3N}{2} \beta^{-3N/2-1} = \\ &= \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k_B T, \end{aligned} \quad (4.5)$$

on hem posat  $Z = A \beta^{-3N/2}$ .



## 4.2 Teorema de equipartició de l'energia

**Teorema 4.1.** Sigui  $x_i \in [p_1, p_2, \dots, p_{3N}, q_1, q_2, \dots, q_{3N}]$ ,  $i = 1, 2, \dots, 6N$ . Entones

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij} \quad (4.6)$$

En particular,

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij} = \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle.$$

*Demostració.*

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int dx_1 dx_2 \dots dx_{6N} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} = (*)$$

Observem que, si  $H = H(x_1, \dots, x_{6N})$ , aleshores

$$\frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_j} = -\beta e^{-\beta H} \frac{\partial H}{\partial x_j}.$$

Per tant

$$(*) = \frac{-1}{Z\beta} \int dx_1 \int dx_2 \dots \int dx_{i-1} \int dx_{i+1} \dots \int dx_{6N} \int dx_i \frac{\partial}{\partial x_j} (e^{-\beta H}) = (*)$$

Si ara considerem

$$u = x_i, \quad dv = dx_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_j} = dx_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \implies du = dx_i, \quad v = e^{-\beta H} \delta_{ij}.$$

Per tant

$$\int dx_i x_i \frac{\partial (e^{-\beta H})}{\partial x_j} = [x_i e^{-\beta H} \delta_{ij}] - \int e^{-\beta H} \delta_{ij} dx_i = - \int e^{-\beta H} \delta_{ij} dx_i,$$

perquè  $x_i e^{-\beta H} \delta_{ij}$  tendeix cap a 0 als extrems a avaluar ( $H$  creix amb  $|x_i|$ ). Tornant a la integral ens queda que

$$(*) = \frac{\delta_{ij}}{Z\beta} \int dx_1 \dots dx_{6N} e^{-\beta H} = \frac{\delta_{ij} Z}{Z\beta} = k_B T \delta_{ij}.$$

□

*Observació.* Hem suposat que existeix un Hamiltonià que depèn de les  $p$ 's i de les  $q$ 's, per tant hem suposat que el sistema és clàssic.

*Observació.* Estem fent un promig sobre les col·lectivitats (tots els possibles microestats compatibles amb el sistema). Aleshores, tots els microestats haurien d'haver estat accessibles en algun moment. Això vol dir que també podríem haver fet el promig temporal (sobre períodes de temps grans). Un sistema que compleix això es diu que té ergodicitat (el sistema és ergòdic).

En un sistema clàssic tenim la següent relació per a una partícula

$$H = \sum_i p_i \dot{q}_i - L \Rightarrow H + L = \sum_i^{f_k} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i},$$

amb  $f_k$  el nombre de graus de llibertat cinètics del sistema (traslació, rotació, ...). Per tant, si apliquem ara el teorema anterior tenim que

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \langle H + L \rangle = \frac{1}{2} \sum_i^{f_k} \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \sum_i^{f_k} 1 = \frac{f_k k_B T}{2}.$$

Aquesta és la *primera conseqüència del teorema d'equipartició de l'energia*. En un sistema ideal aïllat

$$H = E_c \Rightarrow \boxed{U = \langle H \rangle = \frac{f_k k_B T}{2}} \quad (4.7)$$

*Observació.* Si tenim  $N$  partícules, aleshores hem de multiplicar per  $N$ :  $U = N \frac{f_k k_B T}{2}$ .

Obtenim així l'equació calòrica del sistema sense passar per la funció de partició. Com a conseqüència de (4.7) tenim que

$$C_V = f_k \frac{k_B}{2}.$$

**Exemple 4.1.** Un gas monoatòmic o diatòmic tenen  $C_V$  diferents per la diferència en el nombre de graus de llibertat. La seva composició influeix en la magnitud macroscòpica. En el gas ideal monoatòmic tenim 3 graus de llibertat, per tant la seva energia interna és  $U = \frac{3}{2} k_B T$ .

**Exemple 4.2.** Considerem que tenim  $N$  oscil·ladors clàssics. El hamiltonià d'una partícula és

$$H_1 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k q^2 \Rightarrow U = N \langle H_1 \rangle,$$

amb

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle + \frac{k}{2} \langle q^2 \rangle.$$

Fem servir el teorema d'equipartició de l'energia per veure que

$$\begin{aligned} \left\langle p \frac{\partial H_1}{\partial p} \right\rangle &= \frac{1}{m} \langle p^2 \rangle = k_B T \Rightarrow \langle p^2 \rangle = m k_B T, \\ \left\langle q \frac{\partial H_1}{\partial q} \right\rangle &= k \langle q^2 \rangle = k_B T \Rightarrow \langle q^2 \rangle = \frac{k_B}{k} T. \end{aligned}$$

Obtenim que

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{2m} m k_B T + \frac{k}{2} \frac{k_B}{k} T = k_B T,$$

i, per tant, l'energia interna total és

$$U = N \langle H_1 \rangle = N k_B T.$$

### 4.3 Sistemes discrets quàntics

Fins ara, sempre hem considerat que l'energia és una funció contínua, que  $q$  i  $p$  poden adoptar valors de forma contínua.

Ara treballarem suposant que l'energia està quantitzada. Considerem l'entropia de Shannon:

$$S = -k_B \sum_s P_s \ln P_s.$$

$s$  fa referència a un microestat concret, una determinada distribució de les partícules en els estats quàntics i  $P_s$  fa referència a la probabilitat que el sistema estigui justament en el microestat  $s$  quan l'observem.

Imposem els lligams següents:

$$\begin{aligned} \sum P_s &= 1 \\ \langle E \rangle &= \sum E_s P_s \end{aligned}$$

Aquesta segona restricció es deguda a què tenim fixada la temperatura. Això comporta fluctuacions de l'energia.

Usarem els multiplicadors de Lagrange per maximitzar l'entropia de Shannon, amb les funcions de lligam

$$\begin{aligned} g_1 &= \sum P_s - 1, \\ g_2 &= \langle E \rangle - \sum E_s P_s. \end{aligned}$$

Així, tenim el sistema d'equacions

$$\frac{\partial S}{\partial P_i} + \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial P_i} + \lambda_2 \frac{\partial g_2}{\partial P_i} = 0 \quad \forall i$$

Per la definició de l'entropia de Shannon:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial P_i} &= -k_B \left[ \sum_s \frac{\partial P_s}{\partial P_i} \ln P_s + \sum_s P_s \frac{\partial \ln P_s}{\partial P_i} \right] = \\ &= -k_B \left[ \sum_s \delta_{s,i} \ln P_s + \sum_s \frac{P_s}{P_s} \delta_{s,i} \right] = \\ &= -k_B [\ln P_i + 1]. \end{aligned}$$

Les altres dues derivades són:

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_1}{\partial P_i} &= \sum_s \frac{\partial P_s}{\partial P_i} = 1 \\ \frac{\partial g_2}{\partial P_i} &= - \sum_s E_s \delta_{s,i} = -E_i \end{aligned}$$

Aleshores:

$$-k_B [\ln P_i + 1] + \lambda_1 - \lambda_2 E_i = 0 \quad \Rightarrow \quad P_i = ce^{-\frac{\lambda_2}{k_B} E_i}$$

La probabilitat que observem el microestat  $s$  és

$$P_s = \frac{e^{-\frac{\lambda_2}{k_B} E_s}}{\sum_s e^{-\frac{\lambda_2}{k_B} E_s}} = \frac{e^{-\frac{\lambda_2}{k_B} E_s}}{Z}$$

Ara substituïm per trobar la  $S$  màxima

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum \frac{1}{Z} e^{-\frac{\lambda_2}{k_B} E_s} \left[ -\ln Z - \frac{\lambda_2 E_s}{k_B} \right] = \\ &= -\frac{k_B}{Z} \left[ -Z \ln Z - \frac{\lambda_2}{k_B} \sum E_s e^{-\frac{\lambda_2}{k_B} E_s} \right] = \\ &= k_B \ln Z + \lambda_2 \frac{1}{Z} \sum E_s e^{-\frac{\lambda_2}{k_B} E_s} = k_B \ln Z + \lambda_2 U \end{aligned}$$

Si recordem que:

$$F = U - TS, \quad S = -\frac{F}{T} + \frac{U}{T}$$

llavors tenim que:

$$\begin{aligned} \lambda_2 &= \frac{1}{T}, \\ P_s &= \frac{e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}}, \\ F &= -k_B T \ln Z, \end{aligned}$$

on  $\sum_s e^{-\beta E_s} = Z$  és la funció de partició per a sistemes discrets.

El significat físic de  $P_s$  és la probabilitat de que, al observar, el sistema es trobi al microestat  $s$ , amb energia  $E_s$ . Hem vist que a la col·lectivitat canònica no tots els microestats tenen equiprobabilitat.

*Observació.* A vegades els estats quàntics estan degenerats. Si hi ha degeneració,

$$P_s = \frac{e^{-\beta E_s} g(s)}{\sum_s e^{-\beta E_s} g(s)},$$

on  $g(s) \equiv$  degeneració de l'estat  $s \equiv \#$  d'estats quàntics que tenen energia  $E_s$ . La mecànica quàntica ens ha de dir què valen  $E_s$  i  $g(s)$ .

La probabilitat de que un microestat tingui energia  $E_s$  és

$$P(E_s) = \frac{g(E_s) e^{-\beta E_s}}{\sum_{E_s} g(E_s) e^{-\beta E_s}}.$$

En aquest cas hem expressat la funció de degeneració en funció de l'energia. En aquest cas,  $g(E_s) = \Omega(E_s) = \#$  de microestats amb energia  $E_s$ .

*Observació.* Aquest és un tractament estadístic (amb estadística “clàssica”, és a dir, estadística de Maxwell-Blotzmann) d'un sistema quàntic discret. Aquest tipus de tractament s'anomena a vegades “tractament semi-clàssic” en oposició a un tractament quàntic amb estadística quàntica.

El tractament estadístic quàntic, Bose-Einstein i Fermi-Dirac, ens servirà per estudiar sistemes de bosons i fermions respectivament de forma més adient.

**Pas al continu:** passem d'un sistema discret a un continu, i.e. fem  $\Delta E \ll k_B T$  (la diferència d'energia entre diferents nivells es pot menysprear: suposem variació contínua). Llavors

$$\sum_s \rightarrow \frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p,$$

en el cas d'una sola partícula. A vegades, enlloc d'integrar sobre tot l'espai de fases, s'integra sobre tot l'espectre d'energies:

$$\frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p = \int g(E) dE.$$

Observem que  $g(E)$  és continu i ens indica el nombre de microestats per una partícula amb energia  $E$ , pel que podríem dir que la funció  $g(E)$  es defineix amb aquesta igualtat com *el Jacobinià del canvi de variable*. Aleshores,

$$Z_1 = \int g(E) dE e^{-\beta E} = \frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p e^{-\beta H(q,p)}$$

ens mostra que hi ha dues formes de trobar la funció de partició per a una partícula.

Si el sistema es tracta clàssicament (Maxwell-Boltzmann), aleshores  $Z = Z_1^N$ , si les partícules son distingibles o localitzables, o  $Z = Z_1^N/N!$ , per a partícules indistingibles i no localitzables.

En canvi, si fem estadística quàntica les partícules són sempre indistingibles. No podem dir que  $Z = Z_1^N$ .

**Exemple 4.3.** Calculem  $Z$  per un sistema de dues partícules  $A$  i  $B$ , on cada partícula pot estar en un de dos estats, o bé amb energia  $\varepsilon_1$  o bé  $\varepsilon_2$ .

Hem de distingir entre si les partícules obeeixen una estadística clàssica o quàntica.

a) Obeeixen l'estadística de Maxwell-Boltzmann:

- Partícules distingibles a priori.
- Poden compartir el mateix estat quàntic.

Anem a veure quin és el nombre de microestats, posem  $(\varepsilon_1, \varepsilon_2)$ :

$$(\overset{s_1}{AB}, \emptyset), (\overset{s_2}{A}, \overset{s_3}{B}), (\emptyset, \overset{s_4}{AB}), (\overset{s_4}{B}, \overset{s_4}{A}) \longrightarrow \Omega = 4.$$

Aleshores, considerem la taula següent:

$s$	$E_s$	$g(s)^{(*)}$	$P_s^{(**)}$
1	$2\varepsilon_1$	1	$e^{-2\beta\varepsilon_1}/Z$
2	$\varepsilon_1 + \varepsilon_2$	1	$e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}/Z$
3	$2\varepsilon_2$	1	$e^{-2\beta\varepsilon_2}/Z$
4	$\varepsilon_1 + \varepsilon_2$	1	$e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}/Z$

(\*) Si posem  $g$  en funció de  $s$ ,  $g(s) = 1 \quad \forall s$ , però en funció d' $E_s$ , tenim  $g(2\varepsilon_1) = 1, g(2\varepsilon_2) = 1, g(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = 2$ .

Per calcular  $Z$  podem fer la suma sobre  $s$  o sobre  $E_s$ :

$$Z = \sum_{s=1}^4 g(s) e^{-\beta E_s} = e^{-\beta E_1} + \dots + e^{-\beta E_4} = e^{-2\beta\varepsilon_1} + 2e^{-\beta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} + e^{-2\beta\varepsilon_2}.$$

Si ho fem mitjançant les  $E_s$ :

$$Z = \sum_{s=1}^4 g(E_s) e^{-\beta E_s} = e^{-2\beta\epsilon_1} + 2e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-2\beta\epsilon_2}.$$

(\*\*) Hem vist que  $P_s = e^{-\beta E_s} / Z$ .

Hem de tenir en compte que  $P(2\epsilon_1) = P_{s=1}$ , però  $P(\epsilon_1 + \epsilon_2) = 2P_{s=2}$ . Llavors veiem que es compleix que  $P(E_s) = g(E_s) e^{-\beta E_s} / Z$ .

*Observació.* Podem escriure  $Z = (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})^2$ . Això coincideix amb el fet que  $Z_1 = e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2}$ , i  $Z = Z_1^2$ .

Podem estudiar el límit per altes temperatures i per baixes temperatures (regulant la font de la col·lectivitat canònica).

Les probabilitats que tenim són:

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{e^{-2\beta\epsilon_1}}{(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})^2}, \\ P_4 &= \frac{e^{-2\beta\epsilon_2}}{(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})^2}, \\ P_2 = P_3 &= \frac{e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)}}{(e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})^2}. \end{aligned}$$

Com que  $\epsilon_1 < \epsilon_2$ , tenim que  $P_1$  és la probabilitat més gran. Ara fem els límits:

**Altes temperatures:** ( $\beta \ll 1$ )

Quan  $\beta \ll 1$  les exponencials ens queden totes iguals, aproximadament  $\frac{1}{4}$ :

$$P_1 \approx P_2 \approx P_3 \approx P_4 \approx \frac{1}{4}.$$

Per tant, tenim equiprobabilitat. Això es deu a que tenim prou energia per poder ocupar qualsevol configuració, l'entropia serà màxima:

$$S = -k_B \sum_s P_s \log P_s = -k_B \log \left( \frac{1}{4} \right) = k_B \log 4.$$

**Baixes temperatures:** ( $\beta \gg 1$ )

El microestat amb menor energia serà el més probable. Quan  $\beta \rightarrow \infty$ ,  $Z \approx e^{-2\beta\epsilon_1}$ , perquè  $\epsilon_2 > \epsilon_1$  i per tant la més significativa serà l'exponencial de  $\epsilon_1$ . Aleshores,  $P_1 \approx 1$  i  $P_2 \approx P_3 \approx P_4 \approx 0$  per conservació de la probabilitat.

En aquest cas l'entropia serà mínima.

$$S = -k_B \sum_s P_s \log P_s = -k_B \log 1 = 0.$$

Això concorda amb l'enunciat de Planck del tercer principi.

b) Suposem que obeeixen estadística quàntica.

- Bosons: tenim 3 microestats:

$$(2, 0), (1, 1), (0, 2)$$

perquè les partícules són indistingibles. Ara

$$Z = e^{-2\beta\epsilon_1} + e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} + e^{-2\beta\epsilon_2}.$$

Ara no podem posar  $Z = Z_1^2$ .

- Fermions: un sol microestat (partícules indistingibles):

$$(1, 1).$$

Llavors  $Z = e^{-\beta(\epsilon_1+\epsilon_2)} \neq Z_1^2$ .

**Exemple 4.4.** Partícula en una caixa de costat  $L$ .

El primer objectiu és trobar la quantificació de l'energia  $E_n$ . Podem aplicar les condicions d'ona estacionària a l'equació de De Broglie, o solucionar l'equació de Schrödinger estacionària.

Useu la primera forma:  $p = h/\lambda$  és el moment d'una partícula a la que s'associa una ona de longitud  $\lambda$ . La condició d'ona estacionària és  $\lambda n = 2L$  en aquest cas. Aleshores

$$\lambda_n = \frac{2L}{n}.$$

El vector  $\vec{p}$  té 3 components, llavors

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,$$

així que  $p_x = h/\lambda_x, p_y = h/\lambda_y, p_z = h/\lambda_z$  si suposem que la caixa és cúbica. Llavors

$$\begin{aligned} E &= \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} + \frac{1}{\lambda_z^2} \right) = \\ &= \frac{h^2}{2m} \left( \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{4L^2} \right) = \frac{h^2}{8L^2m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \end{aligned}$$

Podem escriure  $\vec{n} = n_x\hat{x} + n_y\hat{y} + n_z\hat{z}$  i tindrem

$$\boxed{E = \frac{h^2 n^2}{8L^2m}} \quad (4.8)$$

Aleshores

$$Z_n = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\beta \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} = \left( \sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2 n_x^2}{8mL^2}} \right)^3.$$

Aquesta sèrie no la podem sumar analíticament. Tenim dues formes de resoldre aquest problema:

1.- Pas al continu:  $n$  passa a ser una variable contínua:

$$\begin{aligned} Z_n &= \left[ \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2 n_x^2}{8mL^2}} dn_x \right]^3 = \left[ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta h^2}} 8mL^2 \right]^3 = \\ &= \frac{1}{8} \left( \frac{L}{h} \sqrt{\pi 8mk_B T} \right)^3 \stackrel{(L^3=V)}{=} \frac{V}{8h^3} (8m\pi k_B T)^{3/2} = \\ &= \frac{V}{h^3} (2m\pi k_B T)^{3/2}, \end{aligned}$$

que és el resultat que vam trobar.

*Observació.* Si considerem l'spin, hem de multiplicar per  $2s + 1$  (on  $s \equiv$  spin de la partícula), per tenir en compte la degeneració de l'energia dels microestats.

Aleshores, al fer el pas al continu hem recuperat exactament el gas ideal clàssic.

2.- Usar la degeneració de l'energia:

$$Z_1 = \int_0^\infty g(E) e^{-\beta E} dE.$$

El problema passa a ser trobar  $g(E)$  per un gas ideal, és a dir, trobar el # de microestats. Això es fa usant

$$\int \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} = \int g(E) dE.$$

Si posem  $E(q, p) = \frac{p^2}{2m}$ , i usant simetria esfèrica ( $d^3 p = 4\pi p^2 dp$ ):

$$\frac{V}{h^3} \int d^3 p = \frac{4\pi V}{h^2} \int p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3} \int 2mE \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE$$

on hem fet servir que  $p^2 = 2mE \Rightarrow dp = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2m}{E}} dE$ . Per tant tenim que

$$g(E) = \frac{4\pi V}{h^3} m^{3/2} \sqrt{2E}.$$

Usant  $g(E)$ , i integrant sobre  $E$  hem d'obtenir la mateixa  $Z$ .

#### Exemple 4.5. Oscil·lador harmònic clàssic i quàntic en 1D

Trobarem  $\langle E \rangle$  pels dos casos.

- a) **Clàssic:**  $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2$ . Per equipartició de l'energia,  $U = \langle E \rangle = k_B T$  (ho hem fet anteriorment). Podem arribar al mateix resultat per via de la funció de partició bàsica:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h} \int dx dp e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} kx^2 \right)} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\beta \frac{k}{2} x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \\ &= \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi}{k\beta}} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} = \frac{2\pi}{h\beta} \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{a}{\beta}. \end{aligned}$$

Aleshores  $\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T$ .

- b) **Quàntic:**  $E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Ara cada microestat diferent ens ve donat per una  $n$ , no hi ha degeneració, perquè considerem només una dimensió.

Aleshores

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)} = e^{-\frac{\beta \hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega n},$$

observem que és una progressió geomètrica i que  $|e^{-\beta \hbar\omega}| < 1$ , per tant convergeix a

$$\frac{1}{e^{\frac{\beta \hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar\omega}{2}}} = \frac{1}{\sinh \left( \frac{\beta \hbar\omega}{2} \right)}.$$



Llavors aplicant el resultat per trobar  $\langle E \rangle$  obtenim que:

$$\langle E \rangle = \frac{-1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \frac{\cosh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}{\sinh^2\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \frac{\hbar \omega}{2} = \frac{\cosh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)}{\sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)} \frac{\hbar \omega}{2}$$

Per tal de simplificar-ho ho podem escriure com

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar \omega}{2} \left( 1 + \frac{2e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}} \right) = \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\beta \hbar \omega} - 1} \right)$$

**Cas Temperatura molt alta:** ( $\beta \ll 1$ ) Fent Taylor a ordre 1 de l'expressió que acabem de trobar per  $\langle E \rangle$  suposant  $\beta \ll 1$  obtenim  $\langle E \rangle \approx \hbar \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\beta \hbar \omega} \right) \approx \frac{1}{\beta} = k_B T$ . Observem que és el mateix resultat que el cas clàssic, però això era d'esperar perquè a altes temperatures els efectes quàntics es poden menysprear respecte l'energia de l'oscil·lador.

**Cas Temperatura molt baixa:** ( $\beta \gg 1$ ) Llavors  $\langle E \rangle \approx \hbar \left( \frac{1}{2} + e^{-\beta \hbar \omega} \right)$ . Podem comprovar que aquest sistema sí que verifica el tercer Principi en l'enunciat de Planck (perquè l'hem dissenyat per baixes temperatures):

$$c_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = -(\hbar \omega)^2 \frac{1}{k_B} e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}} \rightarrow 0. \Rightarrow \\ \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0.$$

## 5 Sistemes ideals en l'estadística clàssica

### 5.1 Distribució de Maxwell-Boltzmann

En Termodinàmica, un sistema ideal és aquell on  $U = U(T)$ . En Mecànica Estadística això significa que les partícules no interaccionen entre elles (el Hamiltonià només té termes cinètics).

Veiem el cas del **gas ideal**: volem calcular la probabilitat de que una mol·lècula d'un gas ideal tingui una velocitat  $\vec{v}$ . Per la col·lectivitat canònica, sabem que

$$P(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}.$$

Si  $E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$ , la densitat de probabilitat que una partícula tingui velocitat  $\vec{v}$  és:

$$\rho(\vec{v}) \propto e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} \Rightarrow \rho(\vec{v}) = C e^{-\beta \frac{m}{2} v^2},$$

on  $C$  és la constant de normalització. Imposem normalització:

$$\int \rho(\vec{v}) d\vec{v} = 1,$$

on  $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ . Llavors, com  $\rho(\vec{v}) = C e^{-\frac{\beta m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$ :

$$\begin{aligned} 1 &= \int dv_x \int dv_y \int dv_z \rho(v_x, v_y, v_z) \Rightarrow \\ \Rightarrow C^{-1} &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m v_x^2}{2}} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m v_y^2}{2}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m v_z^2}{2}} dv_z \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m v_x^2}{2}} dv_x \right)^3 = \left( \frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

Per tant,

$$\rho(\vec{v}) = \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} = \rho(v_x, v_y, v_z)$$

La funció densitat del nombre de partícules a velocitat  $\vec{v}$  és:

$$\boxed{f(\vec{v}) = N \rho(\vec{v}) = N \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m}{2} v^2}} \quad (5.1)$$

que es coneix com a **Distribució de Maxwell-Boltzmann** (encara que sigui una densitat i per trobar el n° de partícules amb velocitat  $\vec{v}$  s'hagi d'integrar  $f(\vec{v})$ ).

## 5.2 Altres distribucions

### 5.2.1 Distribució de components

Ara calculem la densitat de probabilitat que una mol·lècula tingui component  $z$  de velocitat igual a  $v_z$ .

Per calcular-ho, hem d'integrar sobre tots els possibles valors de  $v_x$  i  $v_y$  la probabilitat trobada anteriorment

$$\rho(v_z) = \int dv_x \int dv_y \rho(\vec{v}) = \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{\beta m}{2} v_z^2} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta m v_x^2 / 2} dv_x \right)^2 = \sqrt{\frac{m\beta}{2\pi}} e^{-\frac{\beta m}{2} v_z^2}$$

La densitat de probabilitat per les components  $v_x$  i  $v_y$  es troben de manera anàloga.

El valor esperat de  $v_x$  és:

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x \rho(v_x) dv_x = 0$$

ja que la funció densitat és una funció parella, llavors  $v_x \rho(v_x)$  és senar. És clar que

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0.$$

En canvi,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \rho(v_x) dv_x \neq 0.$$

Podem calcular la integral, però usant el *Teorema d'equipartició de l'energia* tenim que

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{m}{2} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) = \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow \\ &\Rightarrow \boxed{\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} = \frac{1}{m\beta}}\end{aligned}$$

### 5.2.2 Distribució del mòdul

Volem calcular la densitat de probabilitat de que una mol·lècula tingui mòdul de velocitat  $v$ :  $\rho(v)$  on  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Volem relacionar  $\rho(v_x, v_y, v_z)$  amb  $\rho(v, \theta, \varphi)$ . Per fer el canvi de variables, hem de passar a esfèriques:

$$\begin{aligned}\rho(v, \theta, \varphi) &= \rho(v_x, v_y, v_z) \left| \frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(v, \theta, \varphi)} \right| = \rho(v_x, v_y, v_z) |v^2 \sin \varphi| = \\ &= \rho(v \sin \theta \cos \varphi, v \sin \theta \sin \varphi, v \cos \varphi) |v^2 \sin \varphi|\end{aligned}$$

Així,

$$\begin{aligned}\rho(v) &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\varphi \rho(v, \theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\varphi \sin \varphi v^2 \rho(v_x, v_y, v_z) = \\ &= \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} v^2 e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\varphi \sin \varphi = 4\pi \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} v^2 e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \boxed{\rho(v) = 4\pi \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} v^2 e^{-\beta \frac{m}{2} v^2}} \quad (5.2)\end{aligned}$$

Observem que aquesta distribució no és una gaussiana. En particular el valor esperat  $\langle v \rangle$  és menor que el valor  $v_{\text{mp}}$  amb més densitat de probabilitat.

### 5.3 Pressió

Volem trobar la pressió a partir de magnituds microscòpiques. Tenim una superfície  $A$  plana i volem mesurar la pressió que exerceix un gas sobre ella. Suposem que  $v_z$  és la component perpendicular a la superfície on xoquen les mol·lècules.

Hem de calcular el moment lineal bescanviat entre les partícules i la paret,  $\Delta p_z$ . Les altres components són 0, per isotropia.

Per una sola mol·lècula i suposant xocs elàstics:

$$\Delta p_z = mv_z - (-mv_z) = 2mv_z$$

perquè tenim que el moment després del xoc és oposat, per tant el moment total intercanviat és dues vegades el moment inicial  $mv_z$ .

Si tenim en compte totes les mol·lècules que xoquen sobre  $A$  amb la velocitat  $v_z$ :

$$\Delta p_z = 2mv_z \Delta N(v_z)$$

on  $\Delta N(v_z)$  és el nombre de mol·lècules que impacten en un àrea  $A$  a velocitat  $v_z$ . Per calcular-ho necessitem el nombre de mol·lècules per unitat de volum que porten velocitat  $v_z$ ,  $n(v_z)$  multiplicat pel “volum proper” (el volum en el qual es troben les partícules amb velocitat  $v_z$  i que al cap d’un temps  $\Delta t$  poden xocar sobre  $A$ ). Observem que

$$n(v_z) = \frac{N}{V} \rho(v_z).$$

Aleshores,

$$\Delta N(v_z) = n(v_z) A v_z \Delta t = \frac{N}{V} \rho(v_z) A v_z \Delta t.$$

Per tant, l’intercanvi de moment generat per les partícules amb una velocitat  $v_z$  concreta és:

$$\Delta p_z = \frac{N}{V} 2m \rho(v_z) A v_z^2 \Delta t$$

Si tenim en compte totes les  $v_z$  (positives), tenim

$$\Delta p_z = \frac{N}{V} 2m \Delta t A \int_0^\infty v_z^2 \rho(v_z) dv_z$$

Per tant, la força (perquè  $\frac{\Delta p_z}{\Delta t}$  té unitats de força) per unitat d’àrea és:

$$P = \frac{\Delta p_z}{A \Delta t} = \frac{2mN}{V} \int_0^\infty v_z^2 \rho(v_z) dv_z = \frac{mN}{V} \int_{-\infty}^\infty v_z^2 \rho(v_z) dv_z = \frac{mN}{V} \langle v_z^2 \rangle = \frac{N}{V} k_B T.$$

Hem arribat al resultat que vam obtenir amb Termodinàmica per un gas ideal.

## 5.4 Efussió

Tenim  $\Delta N(v_z) = n(v_z) A v_z \Delta t$ , el nombre de partícules que col·lisionen amb l’àrea  $A$  i que porten velocitat  $v_z$ . Definim el **flux de partícules** que col·lisionarà contra l’àrea  $A$  com

$$J = \frac{\Delta N}{A \Delta t} \tag{5.3}$$

No podem tenir només en compte el mòdul de  $v_z$ , perquè hi ha partícules amb  $v_z$  que s’allunyen de la paret. Hem de considerar només  $v_z > 0$ . Llavors

$$\begin{aligned} J &= \int_{v_z > 0} n(v_z) v_z dv_z = \frac{N}{V} \int_{v_z > 0} \rho(v_z) v_z dv_z = \frac{N}{V} \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-\frac{\beta m}{2} v_z^2} v_z dv_z \\ &= \frac{N}{V} \left( \frac{m\beta}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{m\beta} = \frac{N}{V} \frac{1}{\sqrt{2\pi m\beta}} = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}, \end{aligned}$$

on hem substituït  $\rho(v_z)$  pel valor que hem trobat anteriorment.

Si fem un forat al recipient que conté el gas, d'àrea  $A$  petita, el gas sortirà a un ritme de  $J \cdot A$  partícules per unitat de temps. Si  $A$  és prou petita,  $J \cdot A$  serà petit, i podem considerar que el gas dins del recipient segueix en equilibri

Observem que  $J \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$ , on  $m$  es la massa de cada mol·lècula. Llavors  $J \propto \frac{1}{\sqrt{M_m}}$ , on  $M_m$  es la massa molar del gas.

Suposem que en el recipient tenim dos tipus de partícules,  $A$  i  $B$ , i fem un forat. Llavors

$$\boxed{\frac{J_A}{J_B} = \frac{\sqrt{M_m^B}}{\sqrt{M_m^A}}} \quad (5.4)$$

que es coneix com **Llei de Graham**.

**Exemple 5.1.** Considerem  $A = \text{H}_2$ ,  $B = \text{O}_2$ . Aleshores

$$\frac{J_{\text{H}_2}}{J_{\text{O}_2}} = \frac{\sqrt{M_m^{\text{O}_2}}}{\sqrt{M_m^{\text{H}_2}}} = \frac{\sqrt{32}}{\sqrt{2}} = 4 \Rightarrow J_{\text{H}_2} = 4J_{\text{O}_2}.$$

Aleshores el procés d'efusió ens serveix com un filtre per poder separar els dos tipus de partícules.

## 5.5 Sistemes Magnètics

El tractament que fins ara hem fet amb gasos, ara el farem per sistemes magnètics. En aquests sistemes, l'energia interna no es pot pensar com a conseqüència del moviment de les partícules, perquè en els sistemes magnètics les partícules no tenen per què estar en moviment. L'energia interna en aquests sistemes depèn de l'existència d'un camp magnètic  $\vec{H}$  i de l'alineació dels spins respecte de  $\vec{H}$ .

En conseqüència, hem d'incorporar el camp dins el sistema, perquè a la col·lectivitat microcanònica no podem considerar un conjunt aïllat de spins, ja que no tindriem "energia".

Per un gas tenim l'equació de Gibbs

$$dU = TdS - PdV.$$

Ara, en un sistema magnètic (considerant el volum  $V$  fix, i fixat a  $V = 1$  per simplicitat), hem d'afegir el treball del sistema magnètic:

$$dU_S = TdS + \mu_0 H dM. \quad (5.5)$$

En aquesta equació només hem considerat el treball d'imanació, però no estem tenint en compte l'energia de cada dipol magnètic pel fet d'estar dins un camp magnètic. L'energia interna total seria

$$U = U_S + E_P, \quad \text{amb } E_P = -\mu_0 \vec{H} \vec{M} = -\mu_0 H M,$$

on hem suposat  $H \parallel M$  perquè només ens interessa la component  $z$  de la imanació,  $M = N\mu_z$ , és a dir, agafem la projecció de  $\vec{\mu}$  sobre  $\vec{H}$ . Aleshores, l'equació de Gibbs en aquests sistemes s'escriu com

$$dU = dU_S + dE_P = TdS + \mu_0 H dM - \mu_0 H dM - \mu_0 M dH.$$

Per tant, l'equació de Gibbs pel sistema format per les partícules + el camp és

$$dU = TdS - \mu_0 M dH, \quad (5.6)$$

llavors l'equació fonamental seria

$$U(S, H).$$

D'aquí podem extreure les equacions d'estat

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_H, \quad -\mu_0 M = \left( \frac{\partial U}{\partial H} \right)_S,$$

les equacions tèrmiques

$$S(H, T), \quad M(H, T), \quad M(T, H),$$

i l'equació calòrica

$$U(H, T).$$

### 5.5.1 Capacitats calorífiques

Tenim la capacitat calorífica a imanació constant i la capacitat calorífica a camp constant:

$$C_M = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_M \quad C_H = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_H.$$

Si tenim en compte el primer principi  $dU = dQ - \mu_0 M dH$ , tenim

$$C_H = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_H = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_H, \quad (5.7)$$

$$C_M = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_M = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_M + \mu_0 M \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_M. \quad (5.8)$$

### 5.5.2 Coeficients termodinàmics

A partir de l'equació d'estat  $M(H, T)$  podem, per variacions, trobar tres coeficients termodinàmics. El més interessant és la **susceptibilitat magnètica**:

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T. \quad (5.9)$$

Aquest coeficient ens permet classificar els sistemes magnètics en dos grups principals:

- **Paramagnètics i ferromagnètics:**  $\chi > 0$ .

- **Diamagnètics:**  $\chi < 0$ .

Nosaltres ens centrarem en sistemes paramagnètics i ferromagnètics, i deixarem de banda els sistemes diamagnètics.

*Observació.* Els coeficients termodinàmics es denominen *funcions de resposta* del sistema, perquè informen sobre com el sistema respon als canvis externs.

En aquest cas,  $\chi$  ens informa de com respon el sistema a canvis en  $H$ . Si apliquem un camp  $H$  a un sistema de spins, apareix imanació tant en sistemes ferromagnètics com en paramagnètics.

Si el camp desapareix ( $H = 0$ ), un sistema paramagnètic passa a tenir els spins alineats de forma aleatòria, de forma que desapareixen (en promig) les interaccions entre aquests. En canvi, en un material ferromagnètic la imanació es manté constant.

Aleshores, podem establir un paral·lelisme entre els sistemes fluids i els sistemes magnètics:

- Ferromagnètics  $\longleftrightarrow$  gas real amb interacció,
- Paramagnètics  $\longleftrightarrow$  gas ideal.

**Exemple 5.2.** De la mateixa forma que passa a un gas real, en un sistema ferromagnètic es poden donar condicions en què es violen els principis d'estabilitat, amb la qual cosa es donen transicions de fase (llavors un sistema ferromagnètic es pot comportar com un paramagnètic en un determinat rang de  $T$  i  $H$ ).

### 5.5.3 Paramagnetisme clàssic

En un sistema de spins, l'energia potencial és  $E_P = -\mu_0 \vec{M} \vec{H}$ . Si tenim  $N$  spins idèntics:  $\vec{M} = N\vec{\mu}$ , llavors  $E_P = -\mu_0 N\vec{\mu} \vec{H}$ , aleshores per un sol dipol l'energia serà  $\varepsilon = -\mu_0 \vec{\mu} \vec{H}$ .

Col·loquem el sistema de referència de forma que  $\vec{H} = H\hat{z}$ , llavors diem

$$\begin{cases} \varphi &= \text{"angle azimuthal"}, \\ \theta &= \text{"angle polar"}. \end{cases}$$

Per tant,  $|\vec{\mu}| = \mu \cos \varphi$ , i tenim  $\vec{\mu} \vec{H} = \mu H \cos \varphi$ , és a dir,

$$\varepsilon = -\mu_0 \mu H \cos \varphi. \quad (5.10)$$

En un sistema paramagnètic no hi ha interacció entre els spins, per tant podem trobar la funció de partició per un sol dipol com

$$Z_1 = \int d\Gamma e^{-\beta \varepsilon}, \quad (5.11)$$

on  $d\Gamma$  indica que integrem sobre l'espai de fases. Però en aquest cas l'espai de fases no està format per les parelles  $(\vec{q}, \vec{p})$ , sinó pels angles  $\varphi$  i  $\theta$ , perquè cada parella  $(\varphi, \theta)$  ens dóna un microestat diferent. Aleshores, tindrem  $d\Gamma = d\Omega$ , on  $\Omega$  denota l'angle sòlid:

$$d\Omega = \sin \varphi d\varphi d\theta,$$

amb  $\varphi \in [0, \pi]$ ,  $\theta \in [0, 2\pi]$ . Per tant

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int d\Omega e^{-\beta\varepsilon} = \int_0^\pi \sin\varphi d\varphi \int_0^{2\pi} d\theta e^{\beta\mu_0\mu H \cos\varphi} = -2\pi \int_1^{-1} e^{\alpha x} dx = 2\pi \int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx = \\ &= \frac{2\pi}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}), \end{aligned} \quad (5.12)$$

on hem fet el canvi de variable  $x = \cos\varphi \Rightarrow dx = -\sin\varphi d\varphi$ , i hem definit el coeficient

$$\alpha = \beta\mu_0\mu H = \frac{\mu_0\mu H}{k_B T}. \quad (5.13)$$

La funció de partició pel sistema complet és simplement  $Z = Z_1^N$ .

Ara volem trobar informació termodinàmica a partir de la funció de partició que hem calculat, per la qual cosa usarem l'energia lliure de Helmholtz  $F = -k_B T \ln Z$ . Tenint en compte que  $F = U - TS$  i  $dU = TdS - \mu_0 M dH$ , trobem que en un sistema magnètic

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - \mu_0 M dH - TdS - SdT = -SdT - \mu_0 M dH.$$

Usant aquest diferencial total podem calcular les equacions d'estat:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_H, \quad -\mu_0 M = \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T.$$

També podem usar l'equació de partició per trobar l'energia interna d'un dipol:

$$U_1 = -\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta}\right)_H$$

Però com que el resultat al qual hem arribat és  $Z_1 = \frac{2\pi}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha})$ , passarem a derivar respecte  $\alpha$ :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \beta} &= \mu_0 \mu H \frac{\partial}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial}{\partial H} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial H} &= \beta \mu_0 \mu \frac{\partial}{\partial \alpha} \end{cases}$$

Ara sí calculem  $U_1$ :

$$\begin{aligned} U_1 &= -\mu_0 \mu H \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \alpha} = -\mu_0 \mu H \frac{\alpha}{2\pi} \frac{1}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \frac{\partial Z_1}{\partial \alpha} = \\ &= -\mu_0 \mu H \frac{\alpha}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \left( -\frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{\alpha^2} + \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{\alpha} \right) = \\ &= -\mu_0 \mu H \left( -\frac{1}{\alpha} + \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \right) = -\mu_0 \mu H \mathcal{L}(\alpha), \end{aligned} \quad (5.14)$$

on  $\mathcal{L}(\alpha)$  s'anomena **funció de Langevin**. L'energia interna del sistema serà l'equació calòrica d'estat:

$$U = NU_1 = -\mu_0 \mu H N \mathcal{L}(\alpha). \quad (5.15)$$



Ara busquem equacions tèrmiques d'estat:

$$\begin{aligned}
 M &= -\frac{1}{\mu_0} \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_T = \frac{N}{\mu_0} k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial H} \right)_T = \\
 &= \frac{N k_B T}{\mu_0} \beta \mu_0 \mu \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \alpha} = -\frac{N U_1}{\mu_0 \mu H} \mu = \frac{N}{\mu_0 H} \mu_0 \mu H \mathcal{L}(\alpha) = \\
 &= N \mu \mathcal{L}(\alpha).
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

En les dues últimes igualtats hem usat els resultats  $\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \alpha} = -\frac{U_1}{\mu_0 \mu H}$  i  $U_1 = \mu_0 \mu H \mathcal{L}(\alpha)$ .

*Observació.*  $\alpha$  és el quocient entre una energia d'origen magnètic i una energia d'origen tèrmic:

$$\alpha = \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T},$$

Per tant és adimensional. Com que estem en la col·lectivitat canònica, el focus de calor ens introdueix fluctuacions en l'energia: el camp extern tendeix a ordenar el sistema alineant els spins, mentre que l'energia tèrmica tendeix a desordenar-los. Per tant ens interessa l'estudi dels dos límits,  $\alpha \gg 1$ , i  $\alpha \ll 1$ .

*Observació.* La funció de Langevin compleix  $\mathcal{L}(\alpha) \rightarrow 1$  quan  $\alpha \rightarrow \infty$ .

**Cas  $\alpha \gg 1$ :**

Si  $\alpha \gg 1$  llavors  $\mu_0 \mu H \gg k_B T$ , el sistema d'spins és molt ordenat. La funció de Langevin tendeix a 1 i per tant  $U \approx -\mu_0 \mu H N = N \epsilon_1$  on  $\epsilon_1 = -\mu_0 \mu H$  és l'energia d'un dipol. Això vol dir que tots els dipols estan orientats en el sentit de  $\vec{H}$ . Pel que fa a la imanació,  $M \approx N \mu$ , que és el valor màxim al que la imanació pot arribar, anomenat **imanació de saturació**.

**Cas  $\alpha \ll 1$ :**

Si  $\alpha \ll 1$  llavors  $\mu_0 \mu H \ll k_B T$ . Usant Taylor:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}(\alpha) &\approx -\frac{1}{\alpha} + \frac{\left(1 + \alpha + \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{6}\right) + \left(1 - \alpha + \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{6}\right)}{\left(1 + \alpha + \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{6}\right) - \left(1 - \alpha + \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{6}\right)} = \\
 &= -\frac{1}{\alpha} + \frac{2 + \alpha^2}{2\alpha + \frac{\alpha^3}{3}} = \frac{1}{\alpha} \left( -1 + \frac{1}{2} \frac{2 + \alpha^2}{1 + \frac{\alpha^2}{6}} \right) \approx \\
 &\approx \frac{1}{\alpha} \left( -1 + \frac{1}{2} (2 + \alpha^2) \left( 1 - \frac{\alpha^2}{6} \right) \right) = \\
 &= \frac{1}{\alpha} \left( -1 + \frac{1}{2} \left( 2 - \frac{\alpha^2}{3} + \alpha^2 + o(\alpha^4) \right) \right) \approx \\
 &\approx \frac{1}{\alpha} \left( \frac{\alpha^2}{3} \right) = \frac{\alpha}{3}.
 \end{aligned}$$

Arribem a la **Llei de Curie** ( $M = C \frac{H}{T}$ ):

$$M = N \mu \frac{\alpha}{3} = \frac{N \mu^2 \mu_0}{k_B} \frac{H}{T}$$

De fet, en el gràfic  $\mathcal{L}(\alpha)$  vs  $\alpha$ ,  $M$  és una aproximació lineal de  $\mathcal{L}(\alpha)$  aprop del 0, ja que  $M \sim \alpha$ .

Mitjançant la  $S$  podem comprovar que aquest és el cas de màxim desordre dels spins:

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{U}{T} + k_B N \ln Z_1 = -\frac{\mu_0 \mu H N}{T} \mathcal{L}(\alpha) + k_B N \ln \left[ \frac{2\pi}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) \right].$$

Treballem-ho més:

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= -\frac{\mu_0 \mu H N}{k_B T} \mathcal{L}(\alpha) + N \ln \left[ \frac{2\pi}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) \right] \approx \\ &\approx -\alpha \mathcal{L}(\alpha) + N \ln \left[ \frac{2\pi}{\alpha} \left( \left( 1 + \alpha + \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{3} \right) - \left( 1 - \alpha + \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{3} \right) \right) \right] = \\ &= -\alpha \mathcal{L}(\alpha) + N \ln \left[ \frac{2\pi}{\alpha} \left( 2\alpha + \frac{\alpha^3}{3} \right) \right] = -\alpha \mathcal{L}(\alpha) + N \ln \left[ 4\pi \left( 1 + \frac{\alpha^2}{6} \right) \right] = \\ &= -\alpha \mathcal{L}(\alpha) + N \ln(4\pi) + \ln \left( 1 + \frac{\alpha^2}{6} \right) \approx -\alpha \mathcal{L}(\alpha) + N \ln(4\pi) + \frac{\alpha^2}{6} \end{aligned}$$

Llavors  $\frac{S}{k_B} \approx N \ln(4\pi) + \theta(\alpha^2)$ , perquè  $\mathcal{L}(\alpha)$  és lineal en  $\alpha$  si  $\alpha \ll 1$ , com hem vist. Per tant, a camp nul,

$$S_{H=0} = N k_B \ln(4\pi) = N k_B \ln(\Omega), \quad (5.17)$$

que és l'entropia deguda únicament al desordre dels spins. Llavors  $\Omega = (4\pi)^N$ , o sigui que els spins poden estar en qualsevol direcció de l'angle sòlid.

#### 5.5.4 Paramagnetisme quàntic

En el paramagnetisme quàntic, no totes les oscil·lacions del moment dipolar magnètic,  $\mu$ , són possibles. Tenim:

$$\mu_z = \mu \sigma_i \quad \text{amb} \quad i = 1, \dots, N \quad \text{i} \quad \sigma_i = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

En el cas d'electrons, es té

$$\mu = g \frac{e}{2m_e} L \quad (\text{Recordem que } L \text{ està quantitzat}), \quad (5.18)$$

$$\mu H = g \frac{eH}{2m_e} L_z = g \mu_B m_J, \quad (5.19)$$

on  $g$  és el **factor de Landé**<sup>5</sup> i  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  el **magnetó de Bohr**.

L'energia d'un dipol és  $\epsilon_1 = -\mu_0 \mu_z H = -\mu_0 \mu H \sigma_i$ .

**Exemple 5.3.** Considerem  $J = \frac{1}{2}$ . Els possibles valors de  $\sigma_i$  són -0.5 i 0.5. L'energia total del sistema serà

$$\epsilon = -\mu_0 \mu H \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

<sup>5</sup>Veure [http://en.wikipedia.org/wiki/Land%C3%A9\\_g-factor](http://en.wikipedia.org/wiki/Land%C3%A9_g-factor).

Calculem la funció partició del sistema:

$$Z = \sum e^{-\beta\epsilon} = \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} e^{\beta\mu_0\mu H(\sigma_1 + \dots + \sigma_N)} = \left( \sum_{\sigma_i} e^{\beta\mu_0\mu H\sigma_i} \right)^N = Z_1^N$$

Observem que la funció partició del sistema és la funció partició d'un dipol elevat a la N, tal i com era d'esperar, ja que estem en el cas paramagnètic i no hi ha interacció entre dipols.

Calculem l'energia i la imanació per un sistema de N dipols i  $J = \frac{1}{2}$ . Primer trobem una expressió més senzilla per la funció de partició canònica:

$$Z = \left( e^{\frac{1}{2}\beta\mu_0\mu H} + e^{-\frac{1}{2}\beta\mu_0\mu H} \right)^N = \left( e^{\alpha/2} + e^{-\alpha/2} \right)^N = 2^N \cosh^N \left( \frac{\alpha}{2} \right), \quad (5.20)$$

on  $\alpha = \beta\mu_0\mu H$ . Un cop tenim la funció de partició, calculem l'energia lliure de Helmholtz:

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln \left( 2 \cosh \left( \frac{\alpha}{2} \right) \right). \quad (5.21)$$

A partir d'aquí ja podem trobar l'energia del sistema:

$$U = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_H = -N\mu_0\mu H \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \alpha} = -N \frac{\mu_0\mu H}{2} \tanh \left( \frac{\alpha}{2} \right). \quad (5.22)$$

Ara calculem  $M$ . Sabent que

$$-\mu_0 M = \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_T$$

arribem a:

$$M = \frac{N}{\mu_0} k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_1}{\partial H} \right)_T = \frac{N}{\mu_0} k_B T \beta \mu_0 \mu \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \alpha} = N \frac{\mu}{2} \tanh \left( \frac{\alpha}{2} \right). \quad (5.23)$$

Tot seguit, calcularem  $U$  i  $M$  utilitzant probabilitats per comprovar que podem arribar als mateixos resultats. Sabem que l'energia d'un dipol només pot tenir els valors següents:

$$\epsilon = \begin{cases} \frac{\mu_0\mu H}{2}, & (\downarrow) \\ -\frac{\mu_0\mu H}{2}, & (\uparrow) \end{cases}$$

Llavors, les probabilitats de tenir un estat  $\uparrow$  i  $\downarrow$  són:

$$P(\uparrow) = \frac{e^{\frac{\beta\mu_0\mu H}{2}}}{Z_1}$$

$$P(\downarrow) = \frac{e^{-\frac{\beta\mu_0\mu H}{2}}}{Z_1}$$

Per tant, l'energia és

$$U = N \langle \epsilon_1 \rangle = N(\epsilon_{\uparrow} P(\uparrow) + \epsilon_{\downarrow} P(\downarrow)) = -N \frac{\mu_0\mu H}{2} \left( \frac{e^{\frac{\beta\mu_0\mu H}{2}}}{Z_1} - \frac{e^{-\frac{\beta\mu_0\mu H}{2}}}{Z_1} \right) =$$

$$= -N \frac{\mu_0\mu H}{2} \frac{e^{\frac{\alpha}{2}} - e^{-\frac{\alpha}{2}}}{2 \cosh \left( \frac{\alpha}{2} \right)} = -N \frac{\mu_0\mu H}{2} \tanh \left( \frac{\alpha}{2} \right).$$

Calculem ara  $M$ :

$$\langle M \rangle = N \langle \mu_z \rangle = N \mu \langle \sigma_i \rangle = \frac{N\mu}{2} \tanh\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

ja que

$$\langle \sigma_i \rangle = -\frac{1}{2}P(\downarrow) + \frac{1}{2}P(\uparrow) = \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{\alpha}{2}\right)$$

Ara podem estudiar els límits quan  $\alpha \gg 1$  i  $\alpha \ll 1$ :

- **Cas**  $\alpha \ll 1$ : representa el límit d'altres temperatures

$$\tanh\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{e^{\frac{\alpha}{2}} - e^{-\frac{\alpha}{2}}}{e^{\frac{\alpha}{2}} + e^{-\frac{\alpha}{2}}} \approx \frac{1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{8} - \left(1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{8}\right)}{1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{8} + \left(1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{8}\right)} \approx \frac{\alpha}{2 + \frac{\alpha^2}{4}} \approx \frac{\alpha}{2}$$

Per tant, retrobem la llei de Curie:

$$M \approx \frac{NH}{2} \frac{\alpha}{2} = \frac{N\mu^2 \mu_0 H}{4k_B T}.$$

Si calculéssim  $S(H, T)$  i imposéssim  $H = 0$ , hauríem d'obtenir  $S(0, T) = k_B N \ln 2$ , ja que quan  $\alpha \ll 1$ , els dipols estan apuntant en totes direccions i així  $\Omega = 2^N$ .

- **Cas**  $\alpha \gg 1$ : predomina el camp magnètic, tenim

$$M \approx \frac{N\mu}{2},$$

$$U \approx -N\mu_0 \frac{\mu}{2} H.$$

Veiem com procedir a calcular les equacions d'estat, donats  $N$  i  $E$ . Sabem que

$$\begin{aligned} N &= N_{\uparrow} + N_{\downarrow}, \\ E &= \epsilon_{\uparrow} N_{\uparrow} + \epsilon_{\downarrow} N_{\downarrow}. \end{aligned}$$

A partir d'aquí podem trobar  $N_{\uparrow}$  i  $N_{\downarrow}$  i calcular el nombre de microestats en funció de  $N$  i  $E$ :

$$\Omega = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - \frac{E}{\mu_0 \mu H}\right)! \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{\mu_0 \mu H}\right)!}. \quad (5.24)$$

Llavors, calculem  $\ln \Omega$ :

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= N \ln N - \frac{N}{2} \ln \left( \frac{N}{2} - \frac{E}{\mu_0 \mu H} \right) + \frac{E}{\mu_0 \mu H} \ln \left( \frac{N}{2} - \frac{E}{\mu_0 \mu H} \right) - \\ &\quad - \frac{N}{2} \ln \left( \frac{N}{2} + \frac{E}{\mu_0 \mu H} \right) + \frac{E}{\mu_0 \mu H} \ln \left( \frac{N}{2} + \frac{E}{\mu_0 \mu H} \right) = \frac{S}{k_B}. \end{aligned}$$

Així, ja tenim l'equació fonamental  $S(E, H)$ . A partir d'aquesta, podem trobar les d'estat:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_H \\ M &= \frac{T}{\mu} \left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_E \end{aligned}$$

## Paramagnetisme d'spin J enter

Considerem  $\epsilon_i = -\mu_0 \mu H \sigma_i$ ,  $\sigma_i = -J, \dots, J$ . La funció partició és:

$$Z = \sum_{\sigma_i=-J}^J e^{\beta \mu_0 \mu H \sigma_i} = 1 + \sum_{\sigma_i=1}^J e^{\beta \mu_0 \mu H \sigma_i} + \sum_{\sigma_i=1}^J e^{-\beta \mu_0 \mu H \sigma_i} = \frac{\sinh(\alpha(J+0.5))}{\sinh(\frac{\alpha}{2})}$$

Es pot arribar a  $U = -N\mu\mu_0 H J B_J(\frac{\alpha}{2})$ , on

$$B_J\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \frac{1}{J} \left( (J+0.5) \coth(\alpha(J+0.5)) - 0.5 \coth\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right)$$

La imanació queda

$$M = N\mu J B_J\left(\frac{\alpha}{2}\right).$$

Si  $\alpha \ll 1$ , tenim

$$M \approx \frac{N\mu^2 \mu_0 H}{3k_B T} J(J+1)$$

Observem que tornem a trobar la llei de Curie (amb diferent constant).

## 6 Transicions de fase

### 6.1 Diagrames P-V, P- $\mu$ , P-T

Si en les isoterms de P-V tenim un punt d'inflexió a la temperatura  $T_c$ , tindrem un punt crític on  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$ . En aquest punt es dona que

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T_c} \rightarrow \infty.$$

*Observació.* Recordem que les fluctuacions de l'energia són:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T C_V.$$

Les fluctuacions de variables termodinàmiques són les funcions resposta (capacitats calorífiques o coeficients termodinàmics). En el cas del volum  $\langle (\Delta V)^2 \rangle \sim \kappa_T$ . Si  $\kappa_T$  divergeix vol dir que les fluctuacions en la densitat en el punt crític són molt grans.

**Exemple 6.1.** Gas de Van der Waals:

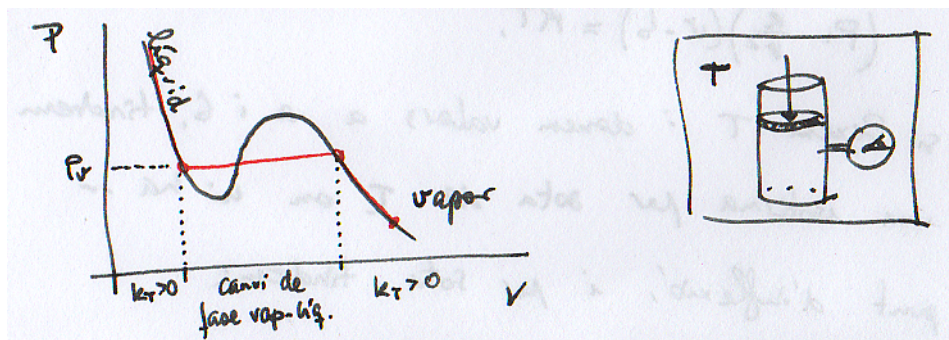
$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT. \quad (6.1)$$

Si fixem  $T$  i donem valors a  $a$  i  $b$ , tindrem una isoterma per sota de  $T_C$  (sota del punt d'inflexió) en la qual hi tindrem un màxim i un mínim, i aleshores tindrem punts de la corba on augmenta la pressió quan augmenta el volum (veure Figura 6.1). En aquests punts  $\kappa_T < 0 \Rightarrow$  no es satisfan les condicions d'estabilitat mecànica del sistema.

En aquesta situació tenim un canvi de fase.

*Observació.* L'existència de punt crític garanteix l'existència de transicions de fase (sense punt crític no n'hi poden haver).

**Exemple 6.2.** Gas real: Considerem un gas real en un dipòsit de vidre (conductor tèrmic) dins d'un bany de temperatura  $T$  (veure figura 6.1). Tenim un pistó per aplicar pressió al gas i un manòmetre que mesura la pressió del gas.



**Figura 6.1:** Diagrama  $P - V$  i representació del gas real en un èmbol.

Si augmentem la pressió, el volum disminueix seguint el recorregut de la isoterma, però arriba a un punt  $P_v$  (pressió del vapor) en què el sistema varia el volum però la pressió deixa d'augmentar, fins arribar a un volum en què la pressió torna a pujar. El segment on  $P$  és constant i hi ha coexistència de fases s'anomena **segment conodal**.

Observem la Figura 6.2. En els trams  $\overline{BC}$  i  $\overline{EF}$  tenim pendent negatiu  $\Rightarrow \kappa_T > 0$ , són estats estables, però no es donen a la pràctica. S'anomenen **estats metaestables**, perquè són estables per petites pertorbacions (però inestables si es donen pertorbacions més grans). L'estat  $\overline{EF}$  s'anomena **vapor sobrefredat** i el  $\overline{BC}$  s'anomena **líquid sobreescalfat**.

Si representem la mateixa isoterma en el pla  $\mu - V$  (part dreta de la Figura 6.2) podem veure que l'energia lliure de  $G$  és més petita que la de  $C$ , per la qual cosa observarem a la pràctica l'estat  $G$ . Els punts  $B$  i  $F$  tenen el mateix potencial químic:  $\mu_B = \mu_F \Rightarrow$  equilibri en potencial químic (material), pressió (mecànic) i temperatura (tèrmic).

En els trams  $\overline{BC}$  i  $\overline{EF}$  trobem els estats metaestables amb energia major que els trams  $\overline{BA}$  i  $\overline{FG}$ . A més, tenim el tram inestable  $\overline{CDE}$ , que no es pot realitzar.

Si ara mirem el diagrama  $P - T$  de la Figura 6.3 observem que en cada punt de la corba de coexistència tenim  $\mu_0 = \mu_e$ , com hem vist abans:

$$d\mu_v = d\mu_e, \quad d\mu = -sdT + vdP, \text{ amb } v = \frac{1}{\rho}.$$

Llavors

$$\left. \begin{aligned} d\mu^{(l)} &= -s^{(l)}dT + v^{(l)}dP \\ d\mu^{(v)} &= -s^{(v)}dT + v^{(v)}dP \end{aligned} \right\} \Rightarrow (s^{(v)} - s^{(l)})dT = (v^{(v)} - v^{(l)})dP \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \left( \frac{dP}{dT} \right)_{CC} = \frac{s^{(v)} - s^{(l)}}{v^{(v)} - v^{(l)}} \equiv \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (6.2)$$

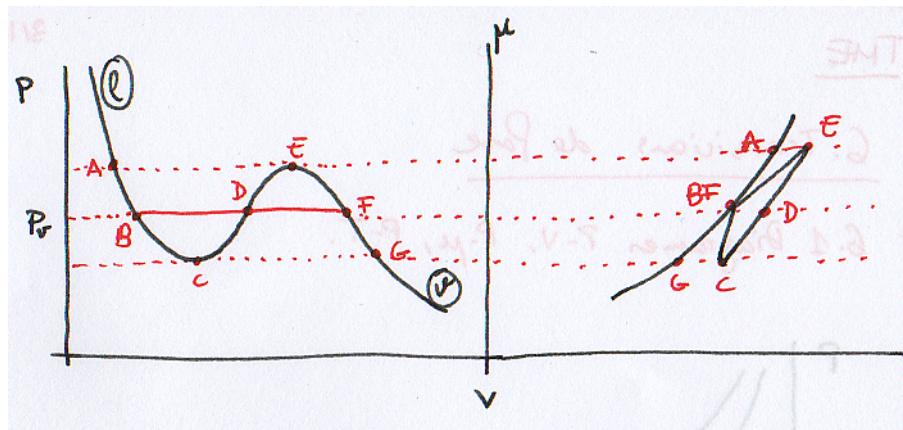


Figura 6.2:  $P$  i  $\mu$  en funció de  $V$ .

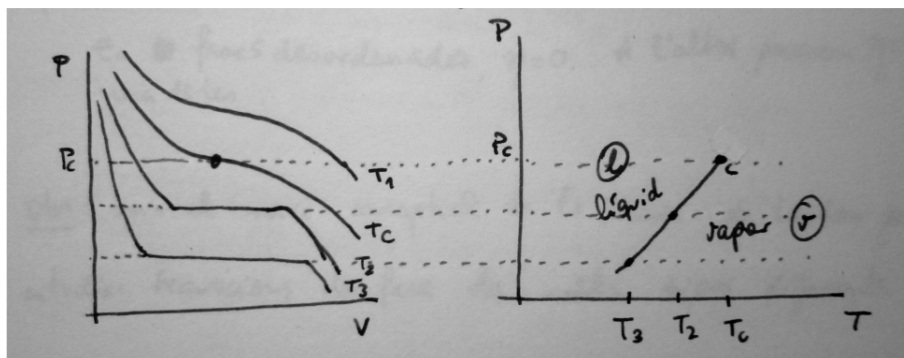


Figura 6.3:  $P$  en funció de  $V$  i  $T$ .

on el subíndex  $CC$  indica que és a la corba de coexistència. L'expressió (6.2) es coneix com **Equació de Clapeyron**. Aquesta equació només és vàlida sobre la corba de coexistència, i ens diu quina és la seva pendent.

A partir de l'equació de Clapeyron:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{CC} = \frac{T(s^{(v)} - s^{(l)})}{T(v^{(v)} - v^{(l)})} \equiv \frac{l}{T\Delta v}, \quad (6.3)$$

on hem definit la **calor latent (o entalpia) del canvi de fase**:

$$l \equiv T(s^{(v)} - s^{(l)}). \quad (6.4)$$

- Si  $l > 0$ , el pas és sòlid  $\rightarrow$  líquid  $\rightarrow$  gas (hem d'afegir calor per trencar els enllaços del sistema).
- Si  $l < 0$ , el pas és gas  $\rightarrow$  líquid  $\rightarrow$  sòlid (el sistema expulsa energia degut a la creació d'enllaços).

Definim la **pressió de vapor** i la **temperatura d'ebullició** com els punts de la gràfica  $P - T$  on es dona la transició de líquid a vapor. Observem que en tota la transició la pressió i la temperatura romanen constants.

**Proposició 6.1.** La **Construcció de Maxwell** ens diu que la pressió de vapor és l'altura en la corba  $P - V$  tal que el segment conodal divideix per la meitat les dues fases metastables, de manera que hi hagi la mateixa àrea per sobre que per sota.

*Demostració.* L'expressió diferencial del potencial químic és:

$$d\mu = -s dT + v dP$$

Integrem entre A i E (Figura 6.2) a banda i banda i observem que, si passem per la isoterma,  $dT = 0$ , perquè la temperatura és constant. Per tant,

$$\int_A^E d\mu = \int_A^E v dP$$

Com que A i E estan en equilibri de potencial (estan a la mateixa temperatura i pressió),  $\int_A^E d\mu = \mu_E - \mu_A = 0$ . Per tant  $\int_A^E v dP = 0$ . Dividim aquesta integral en 4 trams:

$$\int_A^E v dP = \int_A^B v dP + \int_B^C v dP + \int_C^D v dP + \int_D^E v dP = 0.$$

Observem ara que si invertim el gràfic podem veure amb la gràfica que justament  $-\int_B^A v dP + \int_B^C v dP = \int_A^E v dP = \int_E^D v dP - \int_C^D v dP$  i per tant es compleix la igualtat de les àrees.  $\square$

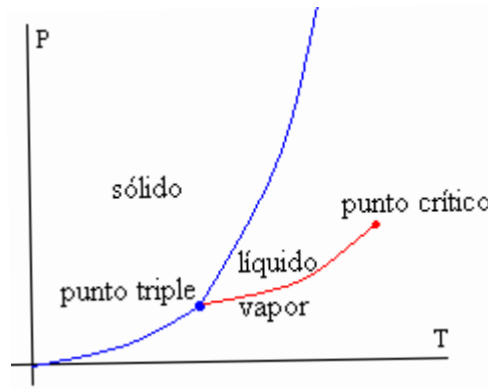
## 6.2 Corbes de coexistència

Per trobar les corbes de coexistència a priori hauríem d'integrar l'equació de Clapeyron (6.3), però  $l$  no és constant i  $\Delta v$  tampoc, així que seria complicat de calcular. Descartada aquesta

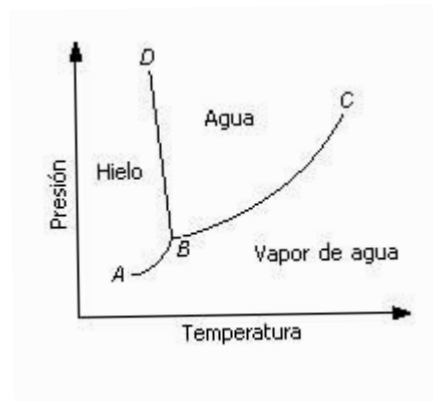


opció, podem buscar-ne alguna altra. Podríem fer-ho usant l'equació fonamental. Prenent  $\mu$ , ja que hem vist que en la coexistència  $\mu^{(l)}(T, P) = \mu^{(v)}$ . Aquesta és una bona manera de trobar les corbes de coexistència.

La majoria de substàncies tenen els diagrames de  $P - T$  següent:



Però n'hi ha d'altres que són una mica diferents (com l'aigua) i tenen la forma següent:



La diferència està en el pendent de la gràfica en la transició de líquid a sòlid. Usant l'equació de Clapeyron veurem de què depen,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{CC} = \frac{s^{(s)} - s^{(l)}}{v^{(s)} - v^{(l)}} = \frac{s^{(s)} - s^{(l)}}{\frac{1}{\rho^{(s)}} - \frac{1}{\rho^{(l)}}} = \frac{s^{(s)} - s^{(l)}}{\rho^{(l)} - \rho^{(s)}} \rho^{(s)} \rho^{(l)}$$

La majoria de substàncies tenen  $\rho^{(s)} > \rho^{(l)}$  i  $s^{(l)} > s^{(s)}$  (on  $\rho$  és la densitat) i per tant el pendent és positiu. L'aigua entre d'altres té  $\rho^{(s)} < \rho^{(l)}$  i per això té el pendent negatiu.

### 6.3 Punt crític

Punt crític és sinònim de transició de fase. Per tant, un gas ideal no té punt crític. Per tenir punt crític fa falta tenir un sistema amb interaccions entre les partícules que el formen.

Recordem que la isoterma crítica és aquella que compleix:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} &= 0 \\ \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T=T_c} &< 0 \quad \text{ja que el punt crític és estable}\end{aligned}$$

El que li succeïx al sistema en el punt crític és que  $\Delta S = 0$  i  $\Delta v = 0$ , on  $v$  és el volum específic. Com a conseqüència es té que

$$l = 0, \quad \kappa_T \rightarrow \infty, \quad \alpha \rightarrow \infty, \quad c_p, c_v \rightarrow \infty.$$

Ens interessa estudiar la divergència de les funcions resposta.

**Exemple 6.3.** Fem el cas del gas de van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Aïllant  $P$  obtenim:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Primer de tot trobem les coordenades del punt crític:  $P_c, v_c, T_c$ :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} &= 0 = -\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3} \Rightarrow \frac{RT}{(v - b)^2} = \frac{2a}{v^3} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} &= 0 = \frac{2RT}{(v - b)^3} - \frac{6a}{v^4} \Rightarrow \frac{2RT}{(v - b)^3} = \frac{6a}{v^4}\end{aligned}$$

Dividint les expressions obtenim:

$$\boxed{v_c = 3b}.$$

Substituint a una de les dues equacions anteriors, obtenim:

$$\boxed{T_c = \frac{8a}{27Rb}}$$

Ara, substituïm el volum i temperatura del pc a l'equació

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

i obtenim:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Veiem ara com es comporten les funcions resposta a prop del punt crític. Tenim  $v \approx v_c = 3b$ . Calculem primer  $\kappa_T$ :

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

D'abans sabem que:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

Per tant,

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{v} \frac{1}{\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c}} = -\frac{1}{3b} \frac{1}{\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2}} = \frac{1}{3b} \frac{1}{\frac{R}{4b^2} \left( T - \frac{8ab^2}{27b^3R} \right)} = \\ &= \frac{1}{3b} \frac{1}{\frac{R}{4b^2} (T - T_c)} = \frac{4b}{3R} \frac{1}{T - T_c}. \end{aligned}$$

Així,  $\kappa_T \sim |T - T_c|^{-1}$ . Es diu que la divergència es de *tipus lambda*.

Veiem ara la divergència de  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P.$$

Sabem que:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{R} \left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b), \\ \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_P &= \frac{1}{R} \left( P + \frac{a}{v^2} \right) - \frac{2}{R} (v - b) \frac{a}{v^3}. \end{aligned}$$

Així,

$$\alpha = \frac{1}{3b} \frac{1}{\frac{T}{2b} - \frac{4ba}{27b^3R}} = \frac{2}{3} \frac{1}{T - T_c}$$

Per tant,  $\alpha \sim |T - T_c|^{-1}$ .

Veiem ara  $c_p - c_v$ :

$$c_p - c_v = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T} \sim |T - T_c|^{-1}$$

*Observació.* Es pot demostrar que, en tots els sistemes que tenen punt crític, les seves funcions resposta divergeixen de forma  $|T - T_c|^{-\gamma}$ . En general és molt complicat trobar  $\gamma$ .

## 6.4 Transicions de fase contínues. Teoria de Landau

Enunciem la **classificació d' Ehrenfest de les transicions de fase**:

1. Transicions de fase de primer ordre (o discontinues). Les derivades primeres són discontinues i :

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

$$v^\alpha \neq v^\beta$$

$$S^\alpha \neq S^\beta$$

2. Transicions de fase de segon ordre (o contínues). Les seves segones derivades són discontinues. A més:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

$$v^\alpha = v^\beta$$

$$S^\alpha = S^\beta$$

$$\kappa_T^\alpha \neq \kappa_T^\beta$$

$$c_p^\alpha \neq c_p^\beta$$

Les més freqüents són les de primer ordre.

La diferència clau entre les dues és la calor latent. En les de primer ordre la calor latent no és 0. En les de segon ordre, la calor latent és 0.

La **teoria de Landau** permet agrupar les dues transicions. En les de segon ordre, es produeix el que es coneix com un trencament de simetria, com veurem més endavant.

#### 6.4.1 Teoria de Landau

La teoria de Landau és un marc teòric que ens permet caracteritzar les transicions de fase de 1r i 2n ordre. Es defineix un concepte, **paràmetre d'ordre** ( $\eta$ ), que permet distingir les de primer ordre de les de segon i que depèn de diferents variables en funció del tipus de transició de fase que s'estudia:  $v$ ,  $m$  (imaneació), etc.

En una de les fases desordenades s'imposa  $\eta = 0$ , mentre que en l'altra denotem el valor del paràmetre d'ordre per  $\eta = \eta^*$ .

*Observació.* Amb el marc conceptual de la Teoria de Landau podem estudiar transicions de fases de molts tipus diferents.

En la Teoria de Landau s'usa l'energia lliure de Helmholtz (molar) com potencial termodinàmic:

$$f(T, Y, \eta),$$

on  $Y$  es una variable extensiva del sistema. Podem escriure

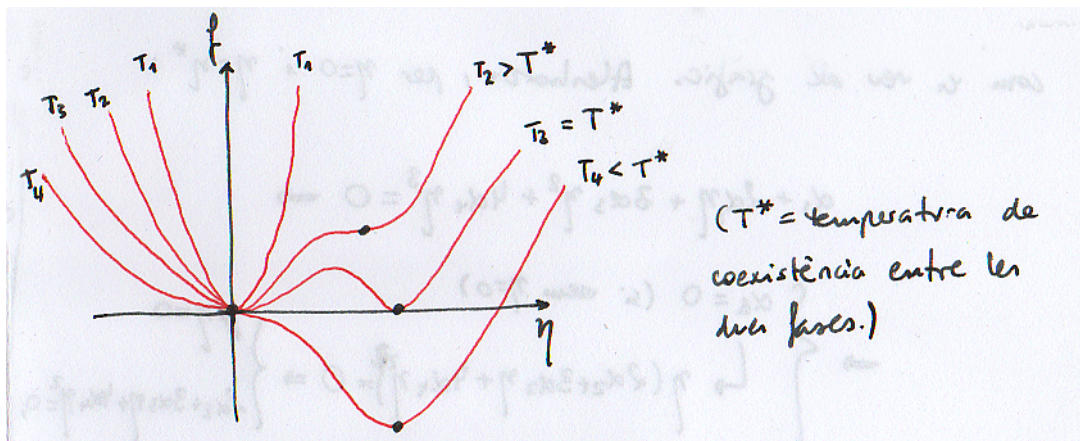
$$f(T, Y, \eta) = f_0(T, Y) + \alpha_1 \eta + \alpha_2 \eta^2 + \alpha_3 \eta^3 + \alpha_4 \eta^4. \quad (6.5)$$

La Teoria de Landau es basa en l'afirmació que podem descriure les transicions de fase de 1r i 2n ordre amb aquesta expansió de 4t ordre per  $\eta$ ,

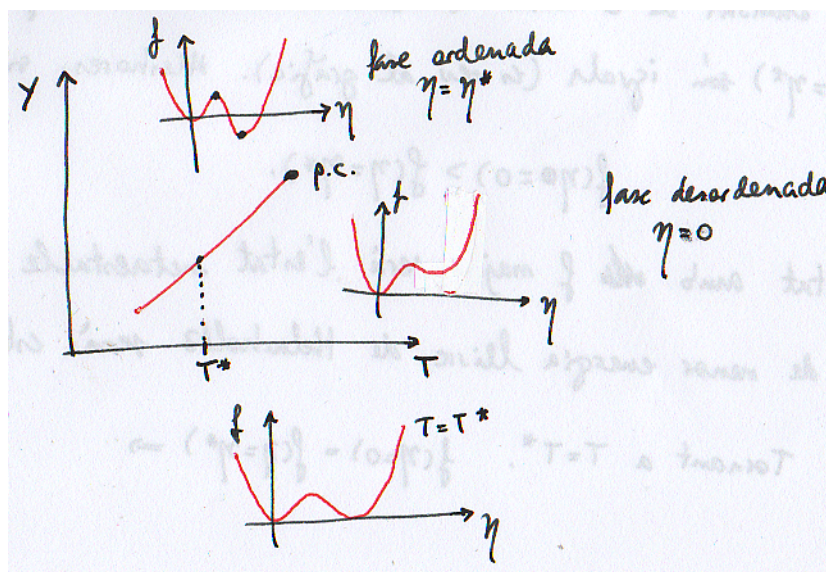
*Observació.* Els  $\alpha_i$  poden dependre de  $T$  i de  $Y$ , però no de  $\eta$ .

### Transicions de fase de primer ordre

Un dels estats d'equilibri correspon a  $\eta = 0$ . A la Figura 6.4 representem  $\eta$  per diferents temperatures. Si ho mirem en un diagrama de coexistència, obtenim la Figura 6.5.



**Figura 6.4:** Energia lliure de Helmholtz en funció del paràmetre d'ordre a diferents temperatures.



**Figura 6.5:** Representació d' $f$  segons la fase sigui ordenada o desordenada.

S'han de complir les condicions següents:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)_{\eta=\eta^*} = 0,$$

com es veu al gràfic. Aleshores, per  $\eta = 0$  i  $\eta = \eta^*$ :

$$\alpha_1 + 2\alpha_2\eta + 3\alpha_3\eta^2 + 4\alpha_4\eta^3 = 0.$$

Com ha de ser 0 en ambdós casos, tenim que

$$\alpha_1 = 0 \Rightarrow \eta(2\alpha_2 + 3\alpha_3\eta + 4\alpha_4\eta^2) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \eta = 0 \\ 2\alpha_2 + 3\alpha_3\eta + 4\alpha_4\eta^2 = 0 \end{cases}$$

Damunt de la corba de coexistència, en  $T = T^*$ :  $f(\eta = 0)$  i  $f(\eta = \eta^*)$  són iguals (es veu al gràfic). Aleshores, si  $T \neq T^*$ ,

$$f(\eta = 0) \neq f(\eta = \eta^*);$$

l'estat amb  $f$  major serà l'estat metaestable, i el de menor energia lliure de Helmholtz serà estable.

Tornant ara a  $T = T^*$ , tenim que

$$\begin{aligned} f(\eta = 0) &= f(\eta = \eta^*) \Rightarrow \\ \Rightarrow f_0 &= f_0 + \alpha_2\eta^{*2} + \alpha_3\eta^{*3} + \alpha_4\eta^{*4} \Rightarrow \\ \Rightarrow \alpha_2\eta^{*2} + \alpha_3\eta^{*3} + \alpha_4\eta^{*4} &= 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \alpha_2 + \alpha_3\eta^* + \alpha_4\eta^{*2} &= 0 \end{aligned}$$

Amb aquesta última expressió i la obtinguda de la derivada tenim dues equacions per  $\eta^*$ , de les quals obtindrem un valor per  $\eta^*$  i una condició addicional que s'ha de complir. Si sumem les dues equacions operant adequadament:

$$\alpha_3\eta^2 + 2\alpha_4\eta^{*2} = 0 \Rightarrow \boxed{\eta^* = -\frac{\alpha_3}{2\alpha_4}} ,$$

aleshores

$$0 = \alpha_2 + \alpha_3 \left(-\frac{\alpha_3}{2\alpha_4}\right) + \alpha_4 \left(-\frac{\alpha_3}{2\alpha_4}\right)^2 = \alpha_2 - \frac{1}{4} \frac{\alpha_3^2}{\alpha_4} \Rightarrow \boxed{\alpha_2 = \frac{\alpha_3^2}{4\alpha_4}}$$

**Conclusió:** en la Teoria de Landau, les transicions de 1r ordre es descriuen amb l'energia lliure de Helmholtz:

$$\boxed{\begin{aligned} f(T, Y, \eta) &= f_0(T, Y) + \alpha_2\eta^2 + \alpha_3\eta^3 + \alpha_4\eta^4, \\ \alpha_2 &= \frac{\alpha_3^2}{4\alpha_4}, \text{ amb } \left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right) = 0 \text{ per } \eta = 0, -\frac{\alpha_3}{2\alpha_4}, \quad \alpha_3 \neq 0. \end{aligned}}$$

*Observació.* Si tenim  $\alpha_3 = 0$ , aleshores  $\eta = \eta^* = 0$ , és a dir, només hi ha una sola fase, la desordenada (per exemple, un gas ideal). Això també es pot donar al punt crític, on les fases ordenades i desordenades es confonen.

Anem a veure com *calcular els calors latents de les transicions de fase*:

$$l = T\Delta s = T(s(\eta = 0) - s(\eta = \eta^*)).$$

Recordem que  $s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_Y$ . Llavors, si coneixem les  $\alpha_i$  pel nostre sistema, només hem de calcular  $s$  a partir de  $f$  i substituir el valor de  $\eta^*$ .

**Transicions de fase de segon ordre**

Ara considerem  $\alpha_3 = 0$ , perquè no volem tenir una transició de primer ordre. L'energia lliure de Helmholtz s'escriurà com

$$f(T, Y, \eta) = f_0(T, Y) + \alpha_1 \eta + \alpha_2 \eta^2 + \alpha_4 \eta^4.$$

Les condicions que hem d'imposar són les mateixes que per les transicions de primer ordre:

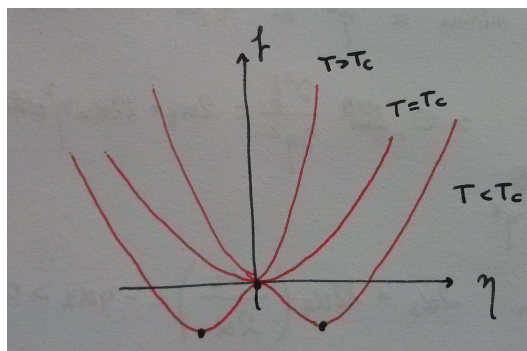
$$0 = \frac{\partial f}{\partial \eta} = \alpha_1 + 2\alpha_2 \eta + 4\alpha_4 \eta^3.$$

Substituint  $\eta = 0$  tenim la primera condició:  $\alpha_1 = 0$ .

Ara l'equació queda

$$\eta(2\alpha_2 + 4\alpha_4 \eta^2) = 0 \Rightarrow \begin{cases} \eta &= 0, \\ \eta^* &= \pm \sqrt{\frac{-\alpha_2}{4\alpha_4}}. \end{cases}$$

Per tant, tenim una fase ordenada i dues desordenades. En aquesta situació la representació de  $f$  respecte de  $\eta$  es pot veure a la Figura 6.6, on es pot observar que si  $T < T_c$  hi ha tres fases estables, com hem predit.



**Figura 6.6:** Energia lliure de Helmholtz en funció del paràmetre d'ordre, per diferents temperatures del sistema.

*Observació.* La transició de segon ordre és una transició contínua, i.e. hem d'exigir continuïtat al punt crític. Per això, cal que (veient la Figura 6.6) a  $T = T_c$ ,  $\alpha_2 = 0$ , perquè volem que els tres estats estables coincideixin a  $\eta = 0$ .

Per altra banda, si  $T < T_c$ , cal que  $\alpha_2(T < T_c) < 0$ , perquè sabem que  $\alpha_4 > 0$  (ja que  $f \rightarrow \infty$  quan  $\eta \rightarrow \pm\infty$ ), i volem que  $\eta^* \in \mathbb{R}$ .

Aleshores, la proposta de funció més simple per  $\alpha_2$  a prop del punt crític és

$$\alpha_2(T, Y) = \alpha_0(T, Y)(T - T_c). \quad (6.6)$$

*Observació.* La condició de que a  $\eta^*$  tinguem mínims es satisfà automàticament quan imposem  $\alpha_2 < 0$ :

$$0 < \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=\eta^*} = 2\alpha_2 + 12\alpha_4(\eta^*)^2 = 2\alpha_2 + 12\alpha_4 \left( \frac{-\alpha_2}{2\alpha_4} \right) = -4\alpha_2.$$

Si  $\alpha_2 < 0$ , es compleix la condició.

Energia lliure de Helmholtz al voltant del punt crític per una transició de fase de segon ordre:

A prop del punt crític tindrem un desenvolupament en sèries de potències de  $f$  al voltant de  $\eta = 0$  o  $\eta = \eta^*$ , per  $T \geq T_c$  i  $T \leq T_c$  respectivament. Nosaltres considerarem només l'expansió fins ordre 0 (substituir a la funció el valor en el punt).

Si  $T \leq T_c$  tindrem

$$f(T, Y, \eta^*) = f_0 + \alpha_2 \left( \frac{-\alpha_2}{2\alpha_4} \right) + \alpha_4 \frac{\alpha_2^2}{4\alpha_4^2} = f_0 - \frac{1}{4} \frac{\alpha_2^2}{\alpha_4} = f_0 - \frac{\alpha_0^2}{4\alpha_4} (T - T_c)^2.$$

Per tant, tenim

$$f(T, Y, \eta) \simeq \begin{cases} f_0(T, Y) & \text{si } T \geq T_c, \\ f_0(T, Y) - \frac{\alpha_0^2}{4\alpha_4} (T - T_c)^2. & \text{si } T \leq T_c. \end{cases} \quad (6.7)$$

Observem que per  $T = T_c$  ambdós coincideixen.

Càlcul de la discontinuïtat de la capacitat calorífica al punt crític:

Experimentalment es veu que la capacitat calorífica d'un sistema és contínua amb  $T$ , però al punt crític d'una transició de fase de segon ordre es dona un salt  $(\Delta c_Y)_{T=T_c}$ . Volem trobar el valor d'aquesta discontinuïtat usant la Teoria de Landau. Podem calcular l'entropia del sistema com hem fet anteriorment<sup>6</sup>:

$$s = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_Y = \begin{cases} -\frac{\partial f_0}{\partial T}, & T \geq T_c \\ -\frac{\partial f_0}{\partial T} + \frac{\alpha_0^2}{2\alpha_4} (T - T_c), & T \leq T_c. \end{cases}$$

S'observa que  $s$  és contínua al punt crític. Ara podem calcular  $c_Y$  en cada cas tenint en compte que

$$c_Y = \frac{dq}{dT} = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_Y = \begin{cases} -T \frac{\partial^2 f_0}{\partial T^2}, & T \geq T_c \\ -T \frac{\partial^2 f_0}{\partial T^2} + \frac{\alpha_0^2}{2\alpha_4} T, & T \leq T_c. \end{cases}$$

Per tant, el valor de la discontinuïtat és

$$\boxed{(\Delta c_Y)_{T=T_c} = \frac{\alpha_0^2}{2\alpha_4} T} \quad (6.8)$$

## 6.5 Model d'Ising en l'aproximació de camp mig

El model d'Ising ens permet estudiar sistemes amb interacció d'una forma senzilla (per exemple és aplicable a les xarxes socials).

L'energia d'un sistema paramagnètic d'espins és, sense interacció,  $E = -\mu_0 \sum_{i=1}^N \sigma_i$ , on  $\sigma_i$  és el n<sup>o</sup> quàntic d'spin per a cada spin. Per afegir l'Hamiltonià d'interacció, hem de saber com són les interaccions entre els spins.

<sup>6</sup>Per simplicitat, suposarem que  $\alpha_0$  i  $\alpha_4$  són constants a prop del punt crític.



Aquest Hailtonià és desconegut, però hi ha diferents models que poden aproximar-lo. Nosaltres usarem el *model de Heisenberg*:

$$E = -\mu_0 H \sum_{i=1}^N \sigma_i - J \sum_{i \neq j} \sigma_i \sigma_j,$$

on les interaccions són binàries (es donen per parelles). Ara afegim una altra aproximació: el *camp mig*.

**Definició 6.1.** L'**aproximació del camp mig** consisteix en què cada spin veu la resta del sistema com spins que són el promig  $\langle \sigma \rangle$  de tots els spins del sistema<sup>7</sup>. Per a cada spin la interacció serà, doncs,  $z\langle \sigma \rangle$  on  $z$  és el n<sup>o</sup> de primers veïns (que estan “més a prop”) que té cada spin. La interacció total serà:

$$\sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \approx \frac{z}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i \langle \sigma \rangle,$$

(el factor  $\frac{1}{2}$  és per no comptar dos cops cada interacció).

Així doncs tindrem l'energia

$$E = -\mu_0 H \sum_{i=1}^N \sigma_i - \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \sum_{i=1}^N \sigma_i = -H_{\text{eff}} \sum_{i=1}^N \sigma_i,$$

on hem definit un camp efectiu  $H_{\text{eff}} = \mu_0 H + \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle$ . Conceptualment,  $H_{\text{eff}}$  ens diu que cada spin interacciona amb el cap  $H$  i amb un camp creat pels spins veïns. (En tot el plantejament hem suposat que el sistema és una xarxa homogènia d'spins on  $z$  és la mateixa per a tot spin). Mitjançant el Hamiltonià podem calcular la funció de partició del sistema:

$$Z = \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta H_{\text{eff}} \sum_{i=1}^N \sigma_i} = \left( \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\beta H_{\text{eff}} \sigma_i} \right)^N,$$

on hem canviat l'índex de  $\sigma_i$ , tenint en compte que cada un pot valer  $\pm 1$ , llavors tenim un producte de  $N$  vegades el mateix sumatori.

$$Z = (e^{\beta H_{\text{eff}}} + e^{-\beta H_{\text{eff}}})^N = \left[ 2 \cosh \left( \beta \mu_0 H + \beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \right) \right]^N.$$

Ara podem calcular l'equació fonamental del sistema

$$F = -k_B T \ln Z$$

### 6.5.1 Equació tèrmica

La imanació depèn de  $H$  i  $T$  ( $M = M(H, T)$ ), i es calcula usant el moment magnètic mig:

$$M = N \langle \mu \rangle = N \mu_0 \langle \sigma \rangle.$$

<sup>7</sup>En la col·lectivitat canònica, la font tèrmica induïx fluctuacions en l'energia i, per tant, en els spins. Cada un dels spins serà, doncs,  $\sigma_i = \langle \sigma \rangle + \delta \sigma_i$ , on  $\delta \sigma_i$  representa la fluctuació de cada spin respecte la mitja del sistema. En l'aproximació de camp mig negligim aquestes fluctuacions i considerem només l'spin mig  $\langle \sigma \rangle$ .

Per altra banda, usant l'equació fonamental:

$$\begin{aligned} M &= - \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_T = N k_B T \frac{1}{Z} \left( \frac{\partial Z}{\partial H} \right)_T = k_B T N \frac{2 \sinh(\beta \mu_0 + \beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle)}{2 \cosh(\beta \mu_0 + \beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle)} \beta \mu_0 = \\ &= N \mu_0 \tanh \left( \beta \mu_0 + \beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \right). \end{aligned}$$

D'aquí podem extreure la imanació mitja per dipol:

$$m = \frac{M}{N \mu_0} = \tanh \left( \beta \mu_0 + \beta \frac{Jz}{2} \frac{M}{N \mu_0} \right), \quad (6.9)$$

és a dir  $m = \tanh(\beta \mu_0 + \beta \frac{Jz}{2} m)$ . Aquesta equació no sempre es pot resoldre per  $m$ . En els punts en què no podem resoldre l'equació, això vol dir que es dona una transició de fase.

### 6.5.2 Transicions de fase

Anem a intentar resoldre l'equació tèrmica d'estat (6.9) en el cas concret en què  $J = 0$ . En aquesta situació,  $m = \tanh(\beta \mu_0 H)$ .

Necessitem trobar les condicions de canvi de fase del sistema. Per un sistema fluid, teníem que

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \rightarrow \infty$$

en el punt crític. En un sistema magnètic usarem la susceptibilitat magnètica

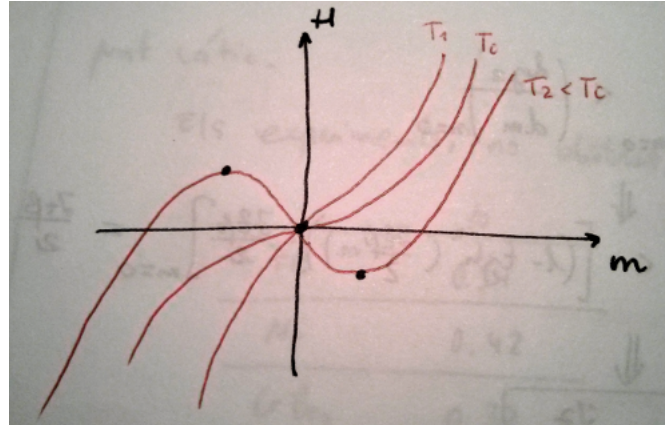
$$\chi = \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right).$$

Observem la Figura 6.7. En  $T = T_c$  tenim  $\chi \rightarrow \infty$ , com passa amb  $\kappa_T$ . Per  $T_1 > T_c$ , no es violen les condicions d'estabilitat. En canvi, per  $T_2 < T_c$  existixen punts d'inflexió. Això ens diu que hi ha zones on es violen les condicions d'estabilitat, aleshores hi haurà transició de fase.

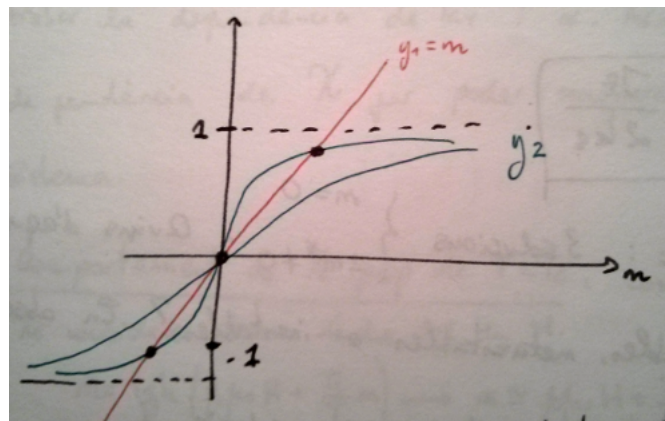
Un cop finalitzat l'estudi qualitatiu, podem usar l'equació d'estat per obtenir més informació. Diem  $y_1 = m$ ,  $y_2 = \tanh \left( \beta \mu_0 H + \frac{Jz\beta}{2} m \right)$ . Les representacions es poden veure a la Figura 6.8. Com podem observar, en funció de la pendent de la recta tangent a  $\tanh \left( \beta \mu_0 H + \frac{Jz\beta}{2} m \right)$  en  $m = 0$ , tenim o bé 1 punt de tall o bé 3 punts de tall.

La solució trivial de  $y_1 = y_2$  és  $m = 0$ , que ens proporciona un sistema paramagnètic. Veiem a partir de quin moment tenim tres solucions:

$$\begin{aligned} \left( \frac{dy_1}{dm} \right)_{m=0} &< \left( \frac{dy_2}{dm} \right)_{m=0} \Rightarrow 1 < \left[ \left( 1 - \tanh^2 \left( \frac{Jz\beta}{2} m \right) \right) \frac{Jz\beta}{2} \right]_{m=0} = \\ &= \frac{Jz\beta}{2} = \frac{Jz}{2k_B T} \Rightarrow T < \frac{Jz}{2k_B}. \end{aligned}$$



**Figura 6.7:** Imanació  $m$  en funció del camp per diferents temperatures. Veiem que per  $T > T_c$  no hi ha canvis de fase, mentre que si  $T < T_c$  sí hi ha una zona on es violen les condicions d'estabilitat



**Figura 6.8:** Diagrama per la resolució gràfica de l'equació  $m = \tanh(\beta\mu_0 H + Jz\beta m/2)$ . Hi ha una temperatura a partir de la qual apareixen dos punts de tall addicionals (a més de la solució trivial  $m = 0$ ).

És a dir, les tres solucions apareixen per temperatures prou baixes. Aquesta és la temperatura crítica, anomenada **temperatura de Courie**:

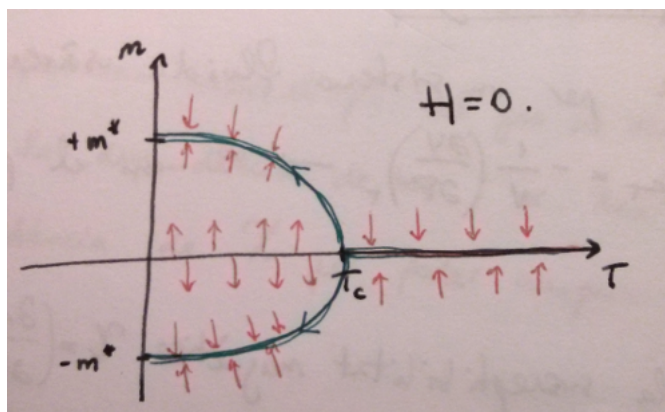
$$T_c = \frac{Jz}{2k_B}. \quad (6.10)$$

Per  $T < T_c$  tenim tres solucions:  $m = 0$ , i  $\pm m^* \neq 0$ . Anem a veure d'aquests estats seran estables, metaestables o inestables.

En absència de camp:

- Si  $T > T_c$ , aleshores  $m = 0$  és la única solució i  $\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_{m=0} > 0$ . El sistema és paramagnètic i estable.
- Si  $T < T_c$ , aleshores tenim tres solucions:  $m = 0$  amb  $\chi < 0$  i  $\pm m^*$  amb  $\chi > 0$ . És a dir, el sistema deixa de ser paramagnètic, perquè aquest estat es torna inestable, i apareixerà imanació permanent.

Per tant, en el pas de  $T > T_c$  a  $T < T_c$  hi ha una transició de fase de paramagnètic a ferromagnètic (a camp nul). Es pot representar el diagrama de bifurcacions d'aquest sistema (Figura 6.9).



**Figura 6.9:** Diagrama de bifurcacions per la transició de fase paramagnètic-ferromagnètic d'un sistema magnètic a camp  $H$  nul

Ara podem estudiar el sistema a prop del punt crític<sup>8</sup>. Tenim  $m = \tanh\left(\frac{Jz\beta}{2}m\right)$ , i podem aproximar  $\tanh(x) \approx x - x^3/3$  per  $x \rightarrow 0$ . Per tant,

$$m \approx \frac{Jz\beta}{2}m - \frac{1}{3}\left(\frac{Jz\beta}{2}\right)^3 m^3 \Rightarrow \frac{1}{3}\left(\frac{Jz\beta}{2}\right)^3 m^2 = -1 + \frac{Jz\beta}{2}.$$

Observem que  $T_c/T = Jz\beta/2$ . Llavors

$$m^2 = 3\left(\frac{T_c}{T} - 1\right)\frac{T^3}{T_c^3}.$$

<sup>8</sup>Seguim considerant  $H = 0$ .

Fem els canvis de variable  $t = (T - T_c)/T_c$ , llavors  $t + 1 = T/T_c$ . Aleshores

$$m^2 = 3 \left( \frac{1}{1+t} - 1 \right) (1+t)^3 = 3 [(1+t)^2 - (1+t)^3] \approx -3t$$

$$\Rightarrow m \approx \sqrt{3 \frac{T_c - T}{T_c}}, \quad (6.11)$$

agafant fins ordre 1 en  $t$ . Arribem a que, a prop del punt crític,

$$m \sim (T_c - T)^{1/2}, \quad \beta = \frac{1}{2}. \quad (6.12)$$

*Observació.* Aquest és el resultat d'aplicar el model d'Ising en l'aproximació del camp mig a un sistema magnètic en absència de camp. El resultat que hem obtingut és universal: tots els sistemes ferromagnètics es comportaran de la forma predita (prop del punt crític).

Experimentalment, no obstant, no es troba exactament  $\beta = 0.5$ , com mostra la taula següent:

Element	$\beta$ experimental
Fe	0.34
Ni	0.42
CrBr <sub>2</sub>	0.37

No obstant, és destacable com la simplicitat d'aquest model no ens ha impedit trobar una aproximació de  $\beta$  prou bona.

Quan vam trobar el punt crític del gas de van der Waals, vam trobar la dependència de  $\kappa_T$  i  $\alpha$ . Ara podem trobar la dependència de  $\chi$  per comparar amb aquest sistema.

Comportament de  $\chi$  a prop de  $T = T_c$ :

Com  $H$  serà molt petit, no considerarem termes d'ordre major que 1 en  $H$ .

$$m = \tanh \left( \beta \mu_0 H + \frac{T_c}{T} m \right) \approx \beta \mu_0 H + \frac{T_c}{T} m - \frac{1}{3} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 m^3,$$

$$\left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T \approx \beta \mu_0 + \frac{T_c}{T} \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T - \frac{1}{3} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 3m^2 \left( \frac{\partial m}{\partial H} \right)_T \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \chi \approx \beta \mu_0 + \frac{T_c}{T} \chi - \frac{1}{3} \left( \frac{T_c}{T} \right)^3 3m^2 \chi \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \chi \approx \frac{\beta \mu_0}{1 - \frac{T_c}{T} + m^2 \left( \frac{T_c}{T} \right)^3}.$$

Com coneixem la dependència de  $m$  en funció de  $T$  (equació (6.11)), podem distingir els dos casos següents:

- Si  $T < T_c$ : tenim  $m = 0$ . Aleshores

$$\chi \approx \frac{1}{T - T_c}. \quad (6.13)$$

- Si  $T < T_c$ : posem  $t = (T - T_c)/T_c$ , aleshores  $T/T_c = t + 1$ . Així, si intentem simplificar el denominador de l'expressió de  $\chi$ :

$$\begin{aligned} 1 - \frac{1}{t+1} + 3\frac{1}{(t+1)^2}(1 - (t+1)) &= 1 - \frac{1}{t+1} - \frac{3t}{(1+t)^2} = \\ &= \frac{t}{1+t} - \frac{3t}{(1+t)^2} \approx t(1 - t + \dots) - 3t(1 - t + \dots) = \\ &= -2t = 2\frac{T_c - T}{T_c}. \end{aligned}$$

Per tant,

$$\chi \approx \frac{\beta\mu_0 T_c}{2(T_c - T)} \approx \frac{1}{T_c - T}, \quad (6.14)$$

si ens trobem prop de  $T_c$  (ja que  $\beta = 1/(k_B T)$  i si  $T \sim T_c$ , desapareix la  $T_c$  del numerador).

És a dir, en ambdó casos  $\chi$  tendeix de la mateixa forma al punt crític:  $\chi \approx |T - T_c|^{-\gamma}$ , on  $\gamma = 1$ .  
*Observació.* La dependència de  $\chi$  respecte de  $T$  quan ens allunyem del punt crític no té per què ser igual pels dos costats.

A la pràctica, s'han trobat els següents valors per  $\gamma$  per diferents substàncies:

Element	$\gamma$ experimental
Fe	1.33
Co	1.21
Ni	1.35
CrO <sub>2</sub>	1.63
CrBr <sub>2</sub>	1.22

Resultats importants del model d'Ising en l'aproximació del camp mig (en camp nul):

A prop del punt crític,

$$\begin{aligned} m &\sim (T_c - T)^{1/2} \\ \chi &\sim |T - T_c|^{-1}. \end{aligned}$$

*Observació.* Ens falta esbrinar si la transició de paramagnètic a ferromagnètic és de primer o segon ordre. Per això, podem usar la teoria de Landau amb paràmetre d'ordre  $m$ .

Ordre de la transició paramagnètic-ferromagnètic:

L'energia lliure de Helmholtz és

$$f(T, m) = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left[ 2 \cosh \left( \frac{T_c}{T} m + \beta\mu_0 H \right) \right].$$

Aleshores, la transició de fase és de segon ordre perquè no hi ha terme cúbic. Per trobar el paràmetre d'ordre en l'estat desordenat, hem de fer el desenvolupament en sèrie de potències:

$$\ln(2 \cosh(x)) \sim \ln 2 + \frac{x^2}{2} - \frac{x^4}{12},$$

per tant

$$f(T, m) \approx -k_B T \ln 2 - k_B T \frac{1}{2} \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 m^2 + k_B T \frac{1}{12} \left( \frac{T_c}{T} \right)^4 m^4,$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial m} \right)_T = 0 \Rightarrow -k_B T \left( \frac{T_c}{T} \right)^2 m + \frac{k_B T}{3} \left( \frac{T_c}{T} \right)^4 m^3 = 0.$$

Una solució d'aquesta equació és  $m = 0$ , que correspon a la fase ordenada (sistema paramagnètic). L'altra solució és

$$m = \pm \frac{T}{T_c} \sqrt{3}.$$

## 7 Gasos reals

### 7.1 Factor de compressibilitat. Desenvolupament del virial

Definim el factor de compressibilitat,  $Z$ , com:

$$Z \equiv \frac{Pv}{RT}$$

on  $v$  és el volum específic. Observem que  $Z$  és una magnitud adimensional que es pot mesurar en el laboratori.

En el cas d'un gas ideal, tenim  $Z=1$ .

S'ha trobat que tots els gasos, quan  $P \rightarrow 0$  o  $1/v \rightarrow 0$ , es comporten com gasos reals.

Quan no estem en aquests casos, el factor de compressibilitat segueix una funció diferent en funció del gas en qüestió.

N'hi ha molts models per intentar descriure el comportament dels gasos reals.

Tots són de la forma:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \text{correccions al comportament ideal}$$

Les correccions es poden posar en forma de potències de  $P$  o de  $1/v$ .

Comencem per les potències de  $1/v$ :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B_2(T) \frac{1}{v} + B_3(T) \frac{1}{v^2} + \dots + B_{k+1}(T) \frac{1}{v^k} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} B_{k+1}(T) \frac{1}{v^k}$$

Els termes  $B_{k+1}(T)$  s'anomenen coeficients del virial.

Desenvolupem ara en potències de P:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \hat{B}_{k+1}(T) P^k$$

Els  $\hat{B}_{k+1}(T)$  també s'anomenen coeficients del virial.

Com l'equació d'estat és única, hi ha una relació entre els  $B_j(T)$  i els  $\hat{B}_k(T)$ .

Trobem-la:

$$P = \frac{RT}{v} + RTB_2(T)\frac{1}{v^2} + RTB_3(T)\frac{1}{v^3} + \dots$$

Utilitzant que tenim Z en potències de P i de 1/v, tenim:

$$1 + \frac{RTB_2}{v^2} \frac{v}{RT} + \frac{RTB_3}{v^3} \frac{v}{RT} + \dots = 1 + \hat{B}_2(T) \left( \frac{RT}{v} + \frac{RT}{v^2} B_2 + \frac{RT}{v^3} B_3 + \dots \right) + \hat{B}_3(T) \left( \frac{RT}{v} + \dots \right)^2$$

Així,

$$B_2(T) = \hat{B}_2(T)RT, \quad B_3(T) = RT \left( \hat{B}_2(T)B_2(T) + \hat{B}_3(T)RT \right)$$

Veiem com calcular el coeficients del virial en el gas de Van der Waals:

$$\begin{aligned} \left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) &= RT \Rightarrow P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \\ \Rightarrow \frac{Pv}{RT} &= \frac{v}{v - b} - \frac{a}{vRT} = \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{vRT} = 1 + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{v} + b^2 \frac{1}{v^2} \dots \end{aligned}$$

Així,

$$B_2(T) = b - \frac{a}{RT}$$

Per valors  $1/v$  relativament petits, el terme de correcció dominant és el  $B_2(T)$ .

Si  $B_2(T) < 0$ , ens indica que el potencial intermolecular és atractiu.

Si  $B_2(T) > 0$ , ens indica que el potencial intermolecular és repulsiu.

Si existeix un  $T_B$  tal que  $B_2(T_B) = 0$ , tenim que el gas té un comportament molt semblant al gas ideal, a aquesta temperatura.

$T_B$  és la temperatura de Boyle.

En general es que com a màxim hi ha una temperatura on  $B_2(T)$  s'anul·la, i per a  $T < T_B$ ,  $B_2(T) < 0$  i per  $T > T_B$ ,  $B_2(T) > 0$

Podem determinar experimentalment el coeficients  $B_2(T)$  i  $B_3(T)$ , de la manera següent.

Fixem una temperatura  $T'$ . Hem de mesurar  $v$  i  $Z$ , i llavors dibuixar  $v(Z-1)$  en funció de  $1/v$ .



Si fem una regressió lineal amb els punts obtinguts, llavors l'ordenada en l'origen és  $B_2(T')$  i la pendent és  $B_3(T')$ .

Variant la temperatura, podem obtenir  $B_2(T)$  i  $B_3(T)$

## 7.2 Potencial d'interacció. Funció de partició

Recordem que per un gas ideal, tenim que  $H = \sum_i p_i^2/2m$ , i així,

$$Z_{id} = \int \prod_{i=1}^N dp_i \int \prod_{i=1}^N dr_i e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} = V^N \int \prod_{i=1}^N dp_i e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}}$$

En gasos reals, tenim que  $H = \sum_i p_i^2/2m + \phi(r_1, \dots, r_N)$ , i llavors:

$$Z = \int \prod_{i=1}^N dp_i \int \prod_{i=1}^N dr_i e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \phi} = \frac{Z_{id}}{V^N} \int \prod_{i=1}^N dr_i e^{-\beta \phi} = \frac{Z_{id}}{V^N} Z_\mu$$

Calculem el valor esperat del potencial:

$$\begin{aligned} \langle \phi \rangle &= \int \prod_{i=1}^N dp_i \int \prod_{i=1}^N dr_i \rho(r_1, \dots, r_N) \phi(r_1, \dots, r_N) = \\ &= \frac{1}{Z} \int \prod_{i=1}^N dp_i \int \prod_{i=1}^N dr_i \phi e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \phi} = \\ &= \frac{Z_{id}}{V^N \frac{Z_{id}}{V^N} Z_\mu} \int \prod_{i=1}^N dr_i \phi e^{-\beta \phi} = -\frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial \beta} \end{aligned}$$

Només considerem interaccions binàries. Llavors, tenim

$$\langle \phi \rangle \approx \langle \phi_1 \rangle \frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2} \langle \phi_1 \rangle$$

on

$$\langle \phi_1 \rangle = \frac{\int dr_i dr_j e^{-\beta \phi(|r_i - r_j|)} \phi(|r_i - r_j|)}{\int dr_i dr_j e^{-\beta \phi(|r_i - r_j|)}} = -\frac{\partial \ln Z_\mu^1}{\partial \beta}$$

Calculem  $Z_\mu^1$ :

$$Z_\mu^1 = \int dr_i dr_j e^{-\beta \phi(|r_i - r_j|)} = \int d^3r e^{-\beta \phi} = \int d^3r (e^{-\beta \phi} - 1) + V = I(\beta) + V$$

on  $I(\beta)$  és la funció de Mayer.

Per tant,

$$-\frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial \beta} \approx -\frac{N^2}{2} \frac{\partial \ln Z_\mu^1}{\partial \beta}$$

$$\ln Z_\mu \approx \frac{N^2}{2} \ln Z_\mu^1 + C$$

Calculem quan val C:

$$\begin{aligned} \lim_{\beta \rightarrow 0} Z_\mu &= V^N \\ \lim_{\beta \rightarrow 0} Z_\mu^1 &= V \end{aligned}$$

Per tant,

$$C = \ln V^N - \frac{N^2}{2} \ln V$$

Llavors:

$$\ln \left( \frac{Z_\mu}{V^N} \right) \approx \frac{N^2}{2} \ln \left( \frac{Z_\mu^1}{V} \right) = \frac{N^2}{2} \ln \left( \frac{I(\beta) + V}{V} \right) = \ln \left( 1 + \frac{I(\beta)}{V} \right) \approx \frac{I(\beta)}{V}$$

Ara que tenim aquesta expressió de  $Z_\mu$  i utilitzant que  $F = -k_B T \ln Z$ , podem trobar  $B_2(T)$ :

$$\ln Z = \ln Z_{id} + \ln \left( \frac{Z_\mu}{V^N} \right) \approx \ln Z_{id} + \frac{N^2}{2V} I(\beta)$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = k_B T \left( \frac{\partial \ln Z_{id}}{\partial V} - \frac{N^2}{2V^2} I(\beta) \right) = \frac{k_B T}{v} - \frac{k_B T}{2v^2} I(\beta)$$

Així,

$$\begin{aligned} \frac{Pv}{k_B T} &\approx 1 - \frac{I(\beta)}{2v} \approx 1 + \frac{B_2(T)}{v} \\ B_2(T) &= -\frac{1}{2} I(\beta) = -2\pi \int r^2 dr \left( e^{-\beta \phi(r)} - 1 \right) \end{aligned}$$

### 7.3 Equació de Van der Waals

Desenvolupament del irial fins a primer ordre.

$$\frac{Pv}{k_B T} \approx 1 + B_2(T) \frac{1}{v},$$

on

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^\infty r^2 dr \left( e^{-\beta \phi(r)} - 1 \right),$$

on

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varphi(r) & r > \sigma \end{cases}$$

Si  $\varphi(r) > 0, \forall r \in [\sigma, \infty)$  i  $\frac{\varphi(r)}{k_B T} \ll 1$ , tenim

$$B_2(T) = 2\pi \int_0^r r^2 dr - 2\pi \int_\sigma^\infty r^2 dr \left( e^{\beta\varphi(r)} - 1 \right) = 2\pi \frac{v^3}{3} - 2\pi\beta \int_\sigma^\infty r^2 \varphi(r) dr = b - \frac{a}{k_B T},$$

on hem definit  $b \equiv \frac{2\pi v^3}{3}$  (de l'ordre del volum molecular del gas), i  $a \equiv 2\pi \int_\sigma^\infty r^2 \varphi(r) dr$  (que conté la informació de les interaccions mol·leculars). Per tant, el desenvolupament del virial ens queda

$$\frac{Pv}{k_B T} = 1 + \left( b - \frac{a}{k_B T} \right) \frac{1}{v} \Rightarrow P = \frac{k_B T}{v} + \frac{k_B T}{v^2} \left( b - \frac{a}{k_B T} \right) = \frac{k_B T}{v} \left( 1 + \frac{b}{v} \right) - \frac{a}{v^2},$$

Això implica que

$$P + \frac{a}{v^2} = \frac{k_B T}{v} \left( 1 + \frac{b}{v} \right) \Rightarrow \left( P + \frac{a}{v^2} \right) \frac{1}{1 + \frac{b}{v}} = \frac{k_B T}{v}.$$

Com que  $b \sim$  volum d'una mol·lècula i  $v \sim$  volum disponible per una mol·lècula,  $\frac{b}{v} \ll 1$ . Aleshores apliquem Taylor d'ordre 1 a  $\frac{1}{1 + \frac{b}{v}} \sim \left( 1 - \frac{b}{v} \right)$ . Per tant obtenim com a resultat l'equació de Van der Waals, que és la següent:

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) \left( 1 - \frac{b}{v} \right) = \frac{k_B T}{v} \Rightarrow \left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = k_B T.$$

*Observació.* Hi ha moltes equacions d'estat per gasos reals, i cadascuna s'ajusta bé per diferents gasos. No obstant, podem arribar a una espècie de comportament "universal" per tots els gasos reals.

## 7.4 Llei d'estats corresponents

Si reescrivim l'equació d'estat en funció de les variables reduïdes:  $\pi = \frac{P}{P_c}$ ,  $\theta = \frac{T}{T_c}$ ,  $\phi = \frac{V}{V_c}$ , on  $X_c \equiv$  valor crític de la variable  $X$ , obtindrem una equació independent dels paràmetres característics de cada gas real, i obtindríem una mena d'universalitat.

**Definició 7.1.** Quan dos o més gasos verifiquen la mateixa equació en variables reduïdes es diu que estan en estats corresponents.

Pel cas de l'equació de van der Waals, els valors crítics que hem trobat són:

$$\begin{cases} v_c &= 3b \\ P_c &= \frac{a}{27b^2} \\ xT_c &= \frac{8a}{27xRb} \end{cases}$$

Llavors passem de  $\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$  a  $\left( \frac{a}{27b^2} \pi + \frac{a}{9\Phi^2 b^2} \right) (3b\Phi - b) = R \frac{8a}{27Rb} \Phi$ . Després de treballar l'equació arribem a  $(3\Phi - 1) \left( \frac{\pi}{3} + \frac{1}{\Phi^2} \right)$ .

Ara podem escriure el factor de compressibilitat com  $z = \frac{Pv}{RT} \Rightarrow z_c = \frac{a}{27b^2} \frac{3b}{R} \frac{27bR}{8a} = \frac{3}{8}$ . Els resultats experimentals mostren que  $0.25 < z_c < 0.35$ .

## 8 Expansió de Joule. Procés de Joule-Thomson

Fenòmens irreversibles pel refredament de gasos.

### Expansió de Joule:

Joule va trobar que els gasos es refredaven sempre que s'expandia contra el buit. Per analitzar aquest procés convé definir un coeficient, el coeficient de Joule.  $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u$ .

Per la primera llei  $dU = \delta Q + \delta W$ , on  $\delta Q = 0$  i  $\delta W = 0$  perquè el procés és adiabàtic i l'expansió és lliure (contra el buit). No podem mesurar  $U$ , per tant apliquem el Teorema de reciprocitat:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_u \left(\frac{\partial v}{\partial u}\right)_T \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = -1 \Rightarrow \frac{-\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v} = -\frac{1}{c_v} \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right]$$

*Observació.* Per un gas ideal,  $u = U(T)$ , llavors  $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = 0$ , ergo  $\mu_J = 0$ . Però pels gasos reals, es comprova que en una expansió lliure, es refreda:  $\mu_J < 0$ .

El seu increment de temperatura és

$$\Delta T = - \int_{v_i}^{v_f} \frac{1}{c_v} \left( T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right) dv$$

i per fer el càlcul del canvi d'entropia usem l'equació de Gibbs:  $dU = TdS - PdV \Rightarrow TdS = PdV + dU \Rightarrow \Delta S = \int_{v_i}^{v_f} \frac{PdV}{T}$ .

Recordem que el nombre total de fotons no es conserva i que teniem la següent equació:

$$u = \frac{U}{V} = \int_0^\infty u_\omega d\omega = \int_0^\infty u_\lambda d\lambda$$

Farem servir la notació següent:

- Pels estats,  $s=1,2,\dots$
- Pel nombre de partícules a l'estat  $s$ ,  $n_s$
- Per l'energia associada a  $s$ ,  $\epsilon_s$
- L'energia total en una configuració  $R$  donada,  $E_R = \sum_s n_s \epsilon_s$
- Nombre de partícules,  $N = \sum_s n_s$

Calculem la funció partició:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} = \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta n_1 \epsilon_1} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} \dots = \prod_{s=1}^{\infty} \sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s} \end{aligned}$$

Aquí hem de saber amb quin tipus de partícules estem tractant.

Si treballem amb fermions, llavors  $n_s = 0, 1$ :

$$Z_f = \prod_{s=1}^{\infty} (1 + \epsilon^{-\beta\epsilon_s})$$

I així,

$$\ln Z_f = \sum_s \ln(1 + \epsilon^{-\beta\epsilon_s})$$

Si treballem amb bosons, llavors  $n_s = 0, 1, 2, \dots$

$$\sum e^{-\beta n_s \epsilon_s} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_s}}$$

I la funció partició queda de la forma:

$$Z = \prod_{s=1}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_s}}$$

I per tant, tenim:

$$\ln Z = - \sum_s \ln(1 - e^{-\beta\epsilon_s})$$

Només estudiarem els gasos de bosons.

Calculem ara el nombre mig de fotons a l'estat  $q$ .

Recordem que estem en el canònic i així:

$$\rho_R = \frac{e^{-\beta E_R}}{\sum_R e^{-\beta E_R}}$$

Així,

$$\begin{aligned} \langle n_q \rangle &= \sum_R n_q \rho_R = \frac{1}{Z} \sum_R n_q e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} = \\ &= \frac{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots n_q e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + \dots)}}{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + \dots)}} = \\ &= \frac{\sum_{n_q} n_q e^{-\beta n_q \epsilon_q} \prod_{s \neq q} e^{-\beta n_s \epsilon_s}}{\sum_{n_q} e^{-\beta n_q \epsilon_q} \prod_{s \neq q} e^{-\beta n_s \epsilon_s}} = \\ &= \frac{\sum n_q e^{-\beta n_q \epsilon_q}}{\sum e^{-\beta n_q \epsilon_q}} \end{aligned}$$

Per fer el sumatori del numerador, observem que:

$$\sum n_q e^{-\beta n_q \epsilon_q} = - \frac{\partial}{\partial(\beta\epsilon_q)} \sum e^{-\beta n_q \epsilon_q} = \frac{e^{-\beta\epsilon_q}}{(1 - e^{-\beta\epsilon_q})^2}$$

Per tant, el nombre mig de partícules a l'estat  $q$  és:

$$\langle n_q \rangle = \frac{\frac{e^{-\beta \epsilon_q}}{(1 - e^{-\beta \epsilon_q})^2}}{\frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_q}}} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_q} - 1}$$

Com tenim fotons, es compleix que  $\epsilon_q = \hbar \omega$  i així:

$$\langle n(\omega) \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}$$

Fins ara hem considerat els fotons com partícules

Ara considerarem els fotons com oscil·ladors quàntics:

$$\epsilon_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

La funció partició és:

$$Z = \sum e^{-\beta \hbar \omega (n + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2}}$$

I com:

$$\rho = \frac{e^{-\beta \hbar \omega n} e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{Z}$$

Així,

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \sum n \rho = \sum n \frac{e^{-\beta \hbar \omega n}}{Z} e^{-\beta \hbar \omega / 2} = \\ &= \frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{(e^{\beta \hbar \omega / 2} - e^{-\beta \hbar \omega / 2})^{-1}} \sum n e^{-\beta \hbar \omega n} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \end{aligned}$$

Observem que obtenim el mateix pels dos camins.

## 8.1 Degeneració de la freqüència

Fem el pas al continu:

$$\sum_n \rightarrow \int \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} = \frac{V}{h^3} \int 4\pi p^2 dp = \frac{V}{h^3} 4\pi \int \frac{\hbar \omega^2}{c^2} \frac{\hbar}{c} d\omega = \frac{4\pi V \hbar^3}{h^3 c^3} \int \omega^2 d\omega$$

Així, la degeneració en la freqüència és:

$$g(\omega) = 2 \cdot \frac{4\pi V}{(2\pi)^3 c^3} \omega^2 = \frac{V \omega^2}{c^3 \pi^2}$$

## 8.2 Distribució de Planck

Com vàrem veure,  $g(\omega) = \frac{V\omega^2}{c^3\pi^2}$ , i l'energia del sistema és  $U = \langle E \rangle = \sum_s \langle n_s \rangle \epsilon_s$ , on  $n_s$  és el nombre d'estats amb energia  $\epsilon_s$ . Podem passar al continu mitjançant el nombre d'ocupació  $\langle n_s \rangle \rightarrow \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$ .

Aleshores  $U = \int_0^\infty d\omega \omega g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V\hbar}{c^3\pi^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$ . Si dividim pel volum obtenim la densitat d'energia, que és la integral de la densitat espectral d'energies  $u_\omega$ . És a dir:

$$u = \int_0^\infty d\omega u_\omega$$

I per tant  $u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{c^3\pi^2 e^{\beta\hbar\omega} - 1}$ . Aquest resultat s'anomena distribució de Planck.

Abans que Planck arribés a aquest resultat, altres físics van aproximar la densitat espectral d'energies en funció de la freqüència. Wien va trobar el límit a altes freqüències, on  $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \gg 1$  i per tant  $u_\omega \approx \frac{\hbar}{c^3\pi^2} \omega^3 e^{-\beta\hbar\omega}$ . Rayleigh-Jean van trobar el límit a baixes freqüències, on  $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$  i per tant  $u_\omega \approx \frac{\hbar\omega^2 k_B T}{c^3\pi^2}$ .

Aquestes estudis estaven motivats perquè l'única informació que rebíem de les estrelles era la radiació que emetien, en aquest àmbit el descobriment del valor màxim de  $u_\lambda$  (desplaçament de Wien) va ser molt important.

### Llei de Wien

Els càlculs es fan en funció de la longitud d'ona:  $u_\lambda = u_\omega \frac{d\omega}{d\lambda}$ . Mitjançant la velocitat de la llum  $c$  arribem a la relació entre  $\lambda$  i  $\omega$ :  $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$  i per tant  $\frac{d\omega}{d\lambda} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2}$ .

La densitat espectral d'energies escrita amb longitud d'ona és, doncs,  $u_\lambda = \frac{(2\pi c)^4}{\lambda^5} \frac{\hbar}{c^3\pi^2} \frac{1}{e^{\frac{\hbar 2\pi c}{\lambda k_B T}} - 1}$ . Trobem el màxim de  $u_\lambda$  derivant respecte  $\lambda$  i igualant a 0. Es resol l'equació  $\frac{du_\lambda}{d\lambda} = 0$ :

$$\frac{-5\lambda^{-6}}{e^{\frac{\beta\hbar c}{\lambda}} - 1} + \frac{\lambda^{-5} e^{\frac{\beta\hbar c}{\lambda}}}{\left(e^{\frac{\beta\hbar c}{\lambda}} - 1\right)^2} \frac{\beta\hbar c}{\lambda^2} = 0$$

Sigui  $x = \frac{\beta\hbar c}{\lambda}$ , obtenim que:

$$x \frac{e^x}{e^x - 1} = 5 \Rightarrow x = 4,965$$

Per tant  $\lambda_{max} = \frac{\hbar c}{k_B T - 4.965} = \frac{2.9 \cdot 10^{-3}}{T} m$ .

Degut a això, van veure que la majoria de les estrelles tenen temperatura semblant al Sol, al igual que d'altres propietats (com la composició, si s'allunyen o s'apropen, etc.).

Si seguim a partir de la relació anterior i calculem l'integral:

$$\begin{aligned} u &= \frac{\hbar}{c^3 \pi^2} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \\ &= \frac{\hbar}{c^3 2\pi} \frac{1}{(\beta \hbar)^4} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \\ &= \frac{\hbar}{c^3 \pi} \frac{1}{(\beta \hbar)^4} (3! \zeta(4)) \end{aligned}$$

Per tant  $\frac{U}{V} = \frac{6\zeta(4)}{c^3 \pi^2 \hbar^3} (k_B T)^4$ . O sigui que obtenim la equació calòrica ( $U = U(V, T)$ ). La resta d'equacions d'estat les podem deduir mitjançant  $Z$ .

### 8.3 Equacions d'estat

Sabem que  $U = AVT^4$  i  $\ln Z = -\sum_{s=1}^\infty \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})$ , on  $s$  son els microestats. Si fem el pas al continu  $\sum_s \rightarrow \int_0^\infty g(\omega) d\omega$ , on

$$g(\omega) = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3},$$

llavors

$$\ln Z = - \int_0^\infty g(\omega) d\omega \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) = \dots$$

Un cop tenim aquest resultat podem escriure

$$F = -k_B T \ln Z = -\frac{V \pi^2}{45 c^3 \hbar^2} (k_B T)^4 \quad (8.1)$$

Un cop tenim l'equació fonamental en l'expressió de l'energia lliure de Helmholtz, podem trobar

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\pi^2}{45 c^3 \hbar^3} (k_B T)^4 \quad (8.2)$$

que és l'equació tèrmica d'estat. Veiem que  $P = P(T)$ , i  $P \sim T^4$ , no depèn del volum.

Una altra expressió per l'equació calòrica d'estat és, pel T. equiparticó,

$$U = \frac{\pi^2 V}{15 c^3 \hbar^3} (k_B T)^4 = 3PV.$$

Llavors per un procés adiabàtic ( $dS = 0$ )

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV = 3PdV + 3VdP \Rightarrow \\ \Rightarrow TdS &= 4PdV + 3VdP = 0 \Rightarrow 4PdV = -3VdP \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{3}{4} \frac{dV}{V} &= -\frac{dP}{P} \Rightarrow \frac{4}{3} \ln V = -\ln P + C \Rightarrow \\ \Rightarrow V^{4/3} P &= Cte. \end{aligned}$$

és l'equació de les adiabàtiques.



*Observació.*  $\frac{4}{3} \neq \gamma = \frac{C_P}{C_V}$ , és a dir, l'equació de les adiabàtiques no és  $V^\gamma P = Cte.$ , llavors el comportament és *com el d'un gas ideal amb  $\gamma = \frac{4}{3}$* , però aquest sistema no té  $\gamma = \frac{4}{3}$ !

Ara podem calcular l'entropia del gas de fotons: tenint en compte que  $F = U - TS = -PV$ :

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{3PV + PV}{T} = \frac{4PV}{T} \quad (8.3)$$

Quant val el potencial químic  $\mu$ ? En cap de les equacions que hem trobat fins ara apareix  $N$ . L'equació de Gibbs ens diu  $dU = TdS - PdV + \mu dN$ , però l'equació fonamental en la representació de  $F$  no té terme amb  $N$ , llavors en la representació d' $U$ , tindrem  $U = U(S, V) \Rightarrow \mu = 0$ . Anem a comprovar-ho:

$$G = U - TS + PV = U - TS - F = 0 \Rightarrow \mu = \frac{G}{\langle N \rangle} = 0.$$

## 9 Col·lectivitat Macrocanònica

Tenim dos sistemes, el nostre sistema a estudiar (1) i un reservori de partícules i energia (2). Això provocarà fluctuacions d' $E$ :  $N$ , però deixarà fixat  $T$  i  $\mu$ .

Quina es la probabilitat de que el sistema estigui en un microestat?

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, N_1) = \Omega_2(E_2, V_2, N_2) = \Omega(E - H_1, N - N_1),$$

hem omès  $V$  perquè no fluctua, i hem posat  $E = H_1 + E_2$  i  $N = N_1 + N_2$ . Suposem que  $E_2 \gg E_1$  i  $N_2 \gg N_1$ . Desenvolupem en sèrie de Taylor fins a primer ordre:

$$\ln \Omega_2(E_2, N_2) \simeq \ln \Omega_2(E, N) - \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} \right)_N H_1 - \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N} \right)_E N_1.$$

Recordem que  $dU = TdS + \mu dN$ ,  $dS = \frac{dU}{T} - \mu \frac{dN}{T}$ , per tant, com  $S = k_B \ln \Omega$ ,

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \right)_N, \\ \frac{-\mu}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_U = k_B \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_U. \end{aligned}$$

Aleshores

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, N_1) \sim e^{-\beta H + \beta \mu N}$$

sense normalitzar. Hem de normalitzar:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}} \rho(\vec{q}, \vec{p}, N) = 1,$$

llavors

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, N) = \frac{e^{-\beta H + \beta \mu N}}{Q} \quad (9.1)$$

on  $Q$  és la *funció de partició macrocanònica*:

$$Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}} e^{-\beta H + \beta \mu N} \quad (9.2)$$

L'energia interna és

$$\begin{aligned} U = \langle H \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}} \rho(\vec{q}, \vec{p}, N) H(\vec{q}, \vec{p}) = \\ &= \frac{-1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\beta H + \beta \mu N} H = \\ &\text{derivem respecte de } \beta \text{ mantenint } \beta \mu \text{ constant} \\ &= \frac{-1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\beta H + \beta \mu N} \right)_{\beta \mu} = \\ &= \frac{-1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu}, \end{aligned}$$

és a dir,

$$U = \frac{-1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu} \quad (9.3)$$

També calculem el nombre mig de partícules:

$$N = \langle N \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \int d\Gamma e^{-\beta H + \beta \mu N} N = \frac{1}{Q} \left( \frac{\partial Q}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta} = \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta}.$$

*Observació.* La funció de partició macrocanònica es pot posar en termes de la funció de partició canònica:

$$Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N) \quad (9.4)$$

on  $z \equiv e^{\beta \mu}$  = **fugacitat**.

**Exemple 9.1.** En un sistema ideal de partícules idèntiques,

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \Rightarrow Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N Z_1^N}{N!} = e^{e^{\beta \mu} Z_1(T, V)}.$$

**Relació entre  $Q$  i el potencial gran canònic:**  $\Phi(T, V, \mu) = -PV$ . Si calculem  $N$  a partir de  $\Phi$ :  $N = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_T$ . Per altra banda hem vist que  $N = \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial (\beta \mu)} \right)_{\beta} \sim \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \mu} \right)_T$ , llavors

$$\Phi = -k_B T \ln Q \quad (9.5)$$

és la forma de trobar l'equació fonamental en la representació del gran canònic a partir de  $Q$ .

Hem vist que en sistemes continus la funció de partició macrocanònica  $Q$  es calcula com  $Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d\vec{q}d\vec{p}}{h^{3N}} e^{\beta H(\vec{q}, \vec{p}) + \beta \mu N}$ .

En sistemes discrets tindrem  $Q(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta E_S + \beta \mu N}$ .

Apliquem l'entropia de Shannon  $S = -k_B \sum_{N,S} \rho(N, S) \ln(\rho(N, S))$  on  $\rho(N, S) = \frac{e^{-\beta E_S + \beta \mu N}}{Q}$ , per tant:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{N,S} e^{-\beta E_S + \beta \mu N} [-\beta E_S + \beta \mu N - \ln Q] \\ &= -k_B \sum_{N,S} \left[ -\frac{\beta E_S e^{-\beta E_S + \beta \mu N}}{Q} + \frac{\beta N e^{-\beta E_S + \beta \mu N}}{Q} - \frac{\ln(Q) e^{-\beta E_S + \beta \mu N}}{Q} \right] \\ &= k_B \sum_{N,S} E_S \frac{e^{-\beta E_S + \beta \mu N}}{Q} - k_B \beta \mu \sum_{N,S} N \frac{e^{-\beta E_S + \beta \mu N}}{Q} + k_B \ln(Q) \sum_{N,S} \frac{e^{-\beta E_S + \beta \mu N}}{Q} \end{aligned}$$

Fixem-nos amb els sumands que ens han quedat. Trobem que com que  $\rho = \frac{e^{-\beta E_S + \beta \mu N}}{Q}$  i per definició  $U = \langle E \rangle = \sum_{N,S} E_S \rho$ , per tant el primer sumand és  $k_B \beta U$ . També per definició de nombre de partícules el segon sumand és  $-k_B \beta \mu N$ . I en l'últim treient  $Q$  del sumatori perquè és constant i per definició de densitat de probabilitat, ens queda que  $\sum_{N,S} e^{-\beta E_S + \beta \mu N} = Q$  i per tant el tercer sumand és  $k_B \ln Q$ . Finalment doncs el que ens queda és que  $S = \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T} + k_B \ln(Q)$ . Si recordem la forma de Euler i aïllem  $S$  ens adonem que com que  $S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{\mu N}{T}$ , es pot deduir que  $\frac{PV}{T} = k_B \ln(Q)$ . Amb això connectem la termodinàmica amb la mecànica estadística, ja que  $-\Phi = PV = k_B T \ln(Q)$ .

Donem les equacions d'estat en forma diferencial:

$$\Phi = -PV = U - TS - \mu N \Rightarrow d\Phi = dU - TdS - \mu dN - Nd\mu = -PdV - SdT - Nd\mu$$

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

$$N = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{V, T}$$

## 9.1 Aplicació al gas ideal

Calculem la funció de partició macrocanònica:  $Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N, T, V)$ ,  $z = e^{\beta \mu}$

En un sistema ideal:

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{Z_1^N}{N!} = e^{z Z_1(T, V)}$$

Per tant substituint  $z = e^{\beta \mu}$  i  $Z_1 = V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$ ,  $\ln(Q) = e^{\beta \mu} V(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$ . Amb  $Q$  ja podem trobar les equacions d'estat.

Trobem l'equació tèrmica dividint  $PV = k_B e^{\beta\mu} V (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$  i  $N = k_B T \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial \mu} \right)_{T,V} = e^{\beta\mu} V (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$ :

$$\frac{PV}{N} = k_B T$$

Trobem l'equació calòrica dividint  $U = - \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial \beta} \right) = \frac{3}{2} e^{\beta\mu} V (2\pi m)^{\frac{3}{2}} \beta^{-\frac{5}{2}}$  i  $N = k_B T \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial \mu} \right)_{T,V} = e^{\beta\mu} V (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}$ :

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T$$

Per tant usant canònica o macrocanònica arribem a les mateixes equacions d'estat. Usar la macrocanònica acostuma a ser útil quan vulguem que aparegui  $\mu$  (en estudis de coexistència o canvis de fase, per exemple).

## 10 FI

Gràcies a tots per haver llegit els nostres apunts :D