

Termodinàmica

Curs 2010/11

Marc Martínez Ferriz

Universitat Autònoma de Barcelona

19 de gener de 2011

Índex

1	Descripció dels sistemes microscòpics	5
1.1	Microstats i macrostats.	5
1.2	Col·lectivitats	6
1.3	Col·lectiu microcanònic	6
1.4	Aplicació al gas ideal	7
2	Principis de la termodinàmica	8
2.1	Equacions d'estat. Coeficients termodinàmics.	8
2.2	Treball	9
2.3	Primer principi. Energia interna	10
2.4	Capacitats calorífiques	12
2.5	El gas ideal	13
2.6	Segon principi	14
2.7	Equacions TdS	20
2.8	Connexió termodinàmica – Col·lectivitat microcanònica	21
2.9	Tercer principi	25
3	Potencials termodinàmics	25
3.1	Equació fonamental	25
3.2	Forma d'Euler de l'energia interna. Equació de Gibbs-Duhem	25
3.2.1	Funcions homogènies	26
3.2.2	Teorema d'Euler	26
3.3	Potencials termodinàmics	27
3.4	Relacions de Maxwell	29
3.5	Estabilitat	30
3.6	Teoria de fluctuacions d'Einstein	30
4	Col·lectivitat canònica	32

4.1	Funció de partició	32
4.1.1	Connexió termodinàmica - Mec. Estadística	34
4.1.2	Relació canònic - microcanònic	35
4.1.3	Sistema ideal	35
4.2	Teorema d'equipartició de l'energia	36
4.3	Sistemes quàntics	38
5	Transicions de fase	41
5.1	Diagrames P-V, P-T	41
5.1.1	Calor latent (o entalpia) de la transició de fase	44
5.2	Equilibri vapor - fase condensada	44
5.3	Punt crític	45
6	Gasos reals	47
6.1	Factor de compressibilitat. Desenvolupament del virial	47
6.2	Potencial d'interacció. Funció de partició configuracional	48
6.3	Equació de van der Waals	50
6.3.1	Factor de compressibilitat crític	52
6.4	Llei d'estats corresponents	52
6.5	Liquèfacció de gasos. Expansió de Joule. Efecte Joule-Kelvin	52
6.5.1	Expansió de Joule	52
6.6	Efecte Joule-Kelvin o Joule-Thompson	53
7	Col·lectivitat macrocanònica o grancanònica	54
7.1	Funció de partició	54
7.1.1	Aplicació al gas ideal monoatòmic	56
8	Estadístiques quàntiques	57
8.1	Funció de partició quàntica	58
8.2	Gasos ideals quàntics	60

8.2.1	Càlcul de $g(\mathcal{E})$	60
8.3	Gasos ideals quàntics a baixes temperatures	62
8.3.1	Gas de fermions a $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{0}$	62
8.3.2	Gas de bossons a $\mathbf{T} \rightarrow \mathbf{0}$	63
8.4	El límit clàssic	64
9	Radiació electromagnètica i sòlids	65
9.1	Densitat d'energia (u)	65
9.2	Distribució de Planck	65
9.3	Equacions d'estat de la radiació	68
9.4	Sòlid d'Einstein	70

1 Descripció dels sistemes microscòpics

1.1 Microstats i macrostats.

Podem estudiar un sistema macroscòpicament o microscòpicament. Fer el pas de magnituds macroscòpiques (M, P, T) a microscòpiques (N, \dots) és fàcil, però no a l'inrevés.

Microscòpicament tenim $\sim 10^{24}$ mol·lècules, per tant és quasi impossible estudiar-ho. Per fer el pas de descripcions microscòpiques a macroscòpiques haurem de recórrer a l'estadística.

En el cas microscòpic, necessitem conèixer l'Hamiltonià $H(\vec{q}, \vec{p})$. És a dir, tenim $6N$ variables per cada partícula $\Rightarrow 6 \cdot 10^{24}$ variables! No es pot tractar amb tantes variables sense recórrer a l'estadística. Quan unirem el sistema amb tantes variables mitjançant l'estadística, podrem treballar amb una magnitud (funció de partició) i treballar macroscòpicament (les mesures macroscòpiques són la temperatura, la pressió, el volum, etc...). Lògicament, el nombre de variables a estudiar macroscòpicament es redueix dràsticament. Per descriure-ho podrem fer-ho coneixent l'energia interna (U), el volum (V) i el nombre de partícules (N).

Aquestes variables macroscòpiques estaran relacionades a través d'una relació funcional: l'equació d'estat, tal i com enuncia el principi zero de la termodinàmica.

Per exemple, per un gas ideal:
$$\begin{cases} U = \frac{3}{2}NKT & \text{macroscòpic} \\ H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} & \text{microscòpic} \end{cases}$$

Hi ha dos tipus de variables termodinàmiques (en l'equilibri macroscòpic):

- **Variables extensives:** són aquelles en que la suma del valor de cada subsistema és el valor total del sistema. És a dir

$$N = \sum_{i=1}^m N_i, \quad V = \sum_{i=1}^m V_i, \quad U = \sum_{i=1}^m U_i, \dots$$

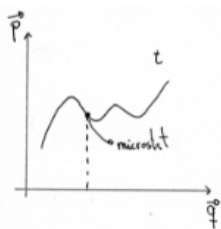
- **Variables intensives:** són aquelles que el valor de cada subsistema és el mateix que el del sistema. És a dir

$$T_i = T \quad \forall i, \quad P_i = P, \dots$$

Anem a definir què és un microstat i un macrostat. Un **microstat** és cadascun dels estats microscòpics del sistema. És útil fer la descripció en l'espai de fases Γ format per \vec{p} i \vec{q} . Si coneixem el valor de \vec{p} i \vec{q} de tot el sistema, coneixem un microstat.

Això és:

$$\int \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d\vec{p} d\vec{q} = 1, \quad \text{on} \quad d\vec{p} d\vec{q} = \prod_{i=1}^{3N} dp_i dq_i \quad (1.1)$$



Per altra banda, un **macrostat** és l'estat macroscòpic d'un sistema compatible amb el nombre de microstats (amb unes variables macroscòpiques determinades). És a dir, per un macrostat determinat, puc tenir molts microstats. La qüestió és, són tots igual de probables? Existeix una funció de densitat de probabilitat $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$ per cada microstat. Lògicament, aquesta densitat de probabilitat ha d'estar normalitzada.

Per saber el promig d'una funció A sobre una col·lectivitat, ho farem de la següent manera:

$$\langle A \rangle = \int d\vec{p} d\vec{q} A(\vec{q}, \vec{p}, t) \rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$$

i les fluctuacions vindran donades per la desviació estàndard $\sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$. Els sistemes que estudiarem són sistemes ergòdics. Un **sistema ergòdic** és aquell en què el promig sobre la col·lectivitat i sobre el temps coincideixen, és a dir, $\langle A \rangle_{col.lect} = \langle A \rangle_t$.

1.2 Col·lectivitats

En l'estudi microscòpic tenim les variables $\{\vec{p}, \vec{q}\}$, on cadascun dels vectors té $3N$ variables. Si coneixem totes les variables \vec{p}_i i \vec{q}_i , hi ha una densitat de probabilitat $\rho(\vec{q}, \vec{p})$. Hi ha diversos estats microscòpics que corresponen a un únic estat macroscòpic, com ja hem dit. És a dir, tot i que microscòpicament s'estan produint canvis, l'estat macroscòpic no varia. Aquesta idea és la de **col·lectivitat**. En aquest curs, n'estudiarem tres tipus (tot i que n'hi ha més):

- **Col·lectivitat microcanònica**: és un sistema que no està sotmès a fluctuacions, que està aïllat. O sigui que té fixades les variables macroscòpiques U , N i V .
- **Col·lectivitat canònica**: en aquest cas ja haurem de parlar d'un valor mig i de les seves fluctuacions. El sistema està a una temperatura fixada, això és, en contacte amb un reservori de calor. Les variables que el caracteritzen són T , N i V .
- **Col·lectivitat macrocanònica**: el sistema té fixades la temperatura i el potencial químic μ . Està en contacte amb un reservori de calor i un de partícules. Les variables característiques seran T , μ i V .

1.3 Col·lectiu microcanònic

Tenim un sistema completament aïllat. El seu estat macroscòpic ve definit per: E , N i V . En aquest cas, l'energia serà només deguda a la seva pròpia energia interna $E = U$. Per

tant, $E = H(\vec{p}, \vec{q})$. Quina és la probabilitat que diferents estats microscòpics corresponguin a un únic estat macroscòpic?

$$\left. \begin{aligned} \rho(\vec{p}, \vec{q}) &= 0 && \Leftrightarrow H \neq E \\ \rho(\vec{p}, \vec{q}) &= \frac{1}{\Omega(E, V, N)} && \Leftrightarrow E \leq H \leq E + dE \end{aligned} \right\} \rho(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \delta(E - H(\vec{p}, \vec{q}))$$

on $\Omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N}) \equiv$ nombre de microstats. Com que la densitat de probabilitat està normalitzada, equació (1.1), per definició, tenim que $\Omega(E, V, N) = \int \delta(E - H(\vec{p}, \vec{q})) d\vec{p} d\vec{q}$. Sigui:

$$\Gamma(E, V, N) \stackrel{def}{=} \int_{E_0}^E \Omega(E', V, N) dE' = \int d\vec{q} d\vec{p} \underbrace{\int_{E_0}^E \delta(E - H(\vec{p}, \vec{q})) dE'}_{\text{si } E_0 \leq E' \leq E \Rightarrow f = 1 \quad \text{si no, } f = 0}$$

Per tant:

$$\Gamma(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N}) = \int_{\mathbf{E}_0 \leq \mathbf{H} \leq \mathbf{E}} d\vec{q} d\vec{p} \quad \text{Volum fàsic} \quad (1.2)$$

(integral dels elements de volum de l'espai de fases comprès entre E_0 i E)

Aleshores:

$$\Omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N}) = \left(\frac{\partial \Gamma(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})}{\partial \mathbf{E}} \right)_{\mathbf{V}, \mathbf{N}} \quad \text{n}^\circ \text{ de microstats} \quad (1.3)$$

1.4 Aplicació al gas ideal

Tenim un gas ideal, aïllat, d' N partícules. El seu hamiltonià serà:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \geq 0$$

L'energia mínima E_0 del gas es dona quan tot està quiet $\Rightarrow E_0 = 0$.

Per tant $p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2 + \dots + p_{Nx}^2 + p_{Ny}^2 + p_{Nz}^2 \leq 2mE$. Geomètricament, correspon a l'interior d'una hiperesfera de radi $\sqrt{2mE}$, $3N$ -dimensional. Això és:

$$\Gamma(E, V, N) = \underbrace{\int dq_{1x} \int dq_{1y} \int dq_{1z}}_{\text{volum que pot recórrer la partícula 1}} \overset{(3N)}{\dots} \int dq_{Nx} \int dq_{Ny} \int dq_{Nz} \overset{(3N)}{\dots} \int dp_{Nx} \int dp_{Ny} \int dp_{Nz}$$

Aleshores, $\Gamma(E, V, N) = V^N \int dp_{1x} \overset{(3N)}{\dots} \int dp_{Nz}$ i per tant:

$$\Gamma(E, V, N) = V^N C 2mE^{3N/2}, \quad \text{on } C \text{ és una constant}$$

2 Principis de la termodinàmica

2.1 Equacions d'estat. Coeficients termodinàmics.

Equació d'estat: relació funcional entre les variables d'estat del sistema $\{P, T, V, N, \dots\}$ (fluids).

$$\Phi(P, T, V, N) = 0 \begin{cases} \text{empíricament} \\ \text{mecànica estadística} \end{cases}$$

La termodinàmica ens garanteix que $\exists \Phi(P, T, V, N) = 0$ (**lleï zero de la termodinàmica**).

A més d'aquesta equació d'estat, també ens diu que $\exists \varphi(U, T, V, N) = 0$

A l'equació $\Phi(P, T, V, N) = 0$ se li diu **equació tèrmica d'estat**.

A l'equació $\varphi(U, T, V, N) = 0$ se li diu **equació calòrica d'estat**.

Tot sistema es pot descriure a partir d'aquestes dues equacions.

Si enlloc de tenir un fluid tenim un sistema magnètic, enlloc de P tindríem \vec{H} i enlloc de V tindríem $\vec{M} \Rightarrow \exists \Phi(T, H, M, N)$ i $\exists \varphi(U, T, M, N)$.

En un sistema elàstic $P \rightarrow \tau$ i $V \rightarrow L$.

Per un gas ideal, l'equació tèrmica d'estat és: $PV = nRT$ ó $PV = Nk_B T$. Aquesta equació no conté informació sobre l'energia, el treball... L'equació calòrica d'estat pels gasos ideals és: $U = c \cdot NRT$, on c és $3/2$ per un gas monatòmic, etc. És a dir, l'equació calòrica depèn de l'estructura interna degut als graus de llibertat del sistema, ja que això afectarà directament al hamiltonià. Per caracteritzar be un sistema, a banda de les dues equacions d'estat, necessitem conèixer també els coeficients termodinàmics o funcions resposta.

• **Coeficients termodinàmics** Tenen a veure amb les variacions relatives entre les variables d'estat. Per un fluid, les variables són P, V, T (N no l'icloem ja que podem reescriure les expressions amb el volum específic $v = \frac{V}{N} \Rightarrow Pv = k_B T$). Quines variacions relatives podem tenir?

$$\left. \begin{array}{ll} \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P & \text{coef. de dilatació tèrmic} \\ k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T & \text{coef. de compressibilitat isotèrmic} \\ \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v & \text{coef. piezomètric} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Coeficients termodinàmics per un fluid} \\ \text{Es poden estudiar empíricament o} \\ \text{amb l'equació tèrmica d'estat} \end{array}$$

Coneixent l'equació d'estat puc conèixer els coeficients termodinàmics, però sabent els coeficients, puc conèixer l'equació d'estat? La resposta es sí, integrant, però he de determinar les constants d'integració amb informació adicional.

A més a més, els tres coeficients no són independents, Estan relacionats mitjançant el

teorema de reciprocitat: Si $\Phi(P, v, T) = 0$, aleshores:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -1$$

***Exemple:** Sigui $v = v(T, P)$. Aleshores:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP = \alpha v dT - k_T v dP \Rightarrow \frac{dv}{v} = \alpha dT - k_T dP$$

α i k_T poden dependre de T , P . El coeficient β no hi apareix a l'expressió, però utilitzant el teorema de reciprocitat:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P &= \alpha v \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T &= \frac{-1}{v k_T} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v &= \frac{1}{P \beta} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \alpha = P \beta k_T$$

on hem utilitzat que¹:

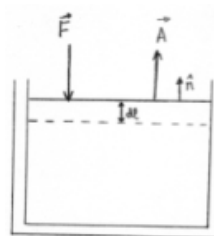
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}$$

2.2 Treball

En mecànica, $\delta W = -\vec{F} \cdot d\vec{r}$ (treball infinitesimal)².

En un fluid:

$$\vec{A} = A\hat{n} \text{ i } F = |\vec{F}| = P_{ext} \cdot A, \text{ i } \vec{F} = -P_{ext} \cdot \vec{A}.$$



$$\text{Per tant, } \delta W = -\vec{F} \cdot d\vec{r} = -P_{ext} A \underbrace{\hat{n} dl}_{-dl} = -P_{ext} \cdot A dl = -P_{ext} dV \begin{cases} \delta W \geq 0 \rightarrow \text{compressió} (dV \leq 0) \\ \delta W \leq 0 \rightarrow \text{expansió} (dV \geq 0) \end{cases}$$

Llavors:

$$W = - \int_{V, \text{camí}} P_{ext} dV \quad (\text{treball sobre un fluid})$$

Distingirem dues maneres de realitzar el treball:

→ **Procés brusc:** (irreversible) $W^{brusc} = -P_{ext} \Delta v$

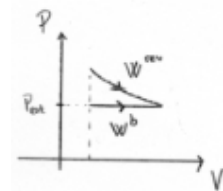
$$W^{rev} > W^{brusc} \Rightarrow \text{El treball és una funció del procés}$$

¹És important notar que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \neq \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_N$!!

²Quan posem δW enlloc de dW és per què δ no és una forma diferencial exacta.

→ **Procés quasiestàtic:** (apliquem un procés de compressió molt lentament)

El sistema passa de l'estat inicial al final per una successió d'estats d'equilibri. La pressió que mesuraríem del fluid en un procés quasiestàtic reversible serà:



$$P_{ext} = P(T, v) \implies W^{rev} = - \int P(T, v) dv \quad (\text{Àrea sota la corba P-V})$$

Això, matemàticament, és equivalent a dir que δW és una diferencial inexacta, és a dir, $\oint \delta W \neq 0$. O sigui que si escrivim $\delta W = M(x, y)dx + N(x, y)dy$ (forma diferencial exacta) tenim que: $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$

Un sistema amb 'f' graus de llibertat ('f' variables d'estat intensives, com T, P, H, τ) té 'f-1' formes de realitzar treball:

$$\delta W = \sum_{i=1}^{f-1} \underbrace{X_i}_{var.int} \cdot \underbrace{dY_i}_{var.ext}$$

X_i, Y_i són variables conjugades. Per exemple, $P \rightarrow V$, $H \rightarrow M$ (magnetisme), $\tau \rightarrow L$ (elàstic), $\sigma \rightarrow A, \dots$

2.3 Primer principi. Energia interna

$$E = \underbrace{E_{cin} + E_{pot}}_{\substack{\text{del sist. en general} \\ \text{(com un tot)}}} + U$$

L'energia interna (U) d'un sistema pot modificar-se si sobre aquest es fa un treball o be via calor (aplicant calor).

→ Experiència de Joule

Tenim un sistema aïllat (parets adiabàtiques, no pot intercanviar ni matèria ni energia) amb

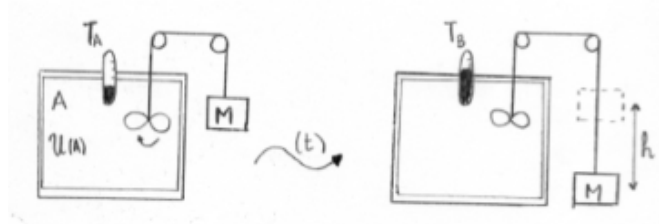


Figura 1: Experiència de Joule

un agitador al seu interior connectat a una massa que es deixarà caure una certa alçada h (Fig. 1). En aquest cas, la diferència entre l'energia interna final (estat B) i la inicial (estat A) és:

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

Ara repetim l'experiment però sense parets adiabàtiques, és a dir, el sistema pot intercanviar energia amb l'exterior, partint del mateix estat inicial i arribant al mateix estat final. Al poder intercanviar energia, l'alçada que haurà de caure la massa serà diferent ($h' \neq h$):

$$U(B) - U(A) = Mgh' = W_{A \rightarrow B} > 0$$

Si $Mgh > Mgh'$, és a dir, $h > h' \Rightarrow$ en el segon procés hem hagut de comunicar menys en energia per arribar al mateix estat final. És a dir, el sistema ha guanyat energia d'un altre lloc. Aquesta energia prové de l'exterior a través de les parets. Per tant, ha rebut calor el sistema ($Q_{A \rightarrow B} > 0$). Si $h < h' \Rightarrow$ el sistema ha cedit calor a l'exterior ($Q_{A \rightarrow B} < 0$).

En ambdós casos el sistema ha intercanviat calor. Per tant, en els dos experiments:

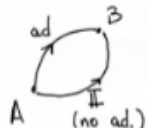
$$U(B) - U(A) = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B} \Rightarrow Q_{A \rightarrow B}^{II} = W_{A \rightarrow B}^{ad} - W_{A \rightarrow B}^{II} = Mg(h - h')$$

D'aquí en derivarem una llei de conservació de l'energia en forma diferencial ($dU = \delta W + \delta Q$).

• Primer principi

1. $\exists U$ funció d'estat (energia interna) i s'expressa en funció de dues funcions de procés, i que es conserva en sistemes aïllats ($dU = 0$).

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

$$\Delta U_{A \rightarrow B}^{II} = Q_{A \rightarrow B}^{II} + W_{A \rightarrow B}^{II} = (W_{A \rightarrow B}^{ad} - W_{A \rightarrow B}^{II}) + W_{A \rightarrow B}^{II} = W_{A \rightarrow B}^{ad} = \Delta U_{A \rightarrow B}^{ad}$$


Per tant, vagi pel camí adiabàtic o pel camí 'II', $\Delta U_{A \rightarrow B}$ és el mateix $\Rightarrow U$ és una funció d'estat.

2. δW i δQ són diferencials inexactes, és a dir, són funcions de procés, però les podem convertir en diferencials exactes coneixent els factors integrants corresponents.

$$\int_A^B \delta W \neq W(B) - W(A), \text{ mentre que } \int_A^B dU = U(B) - U(A)$$

$$3. dU = \delta Q + \underbrace{\sum_{i=1}^{f-1} X_i dY_i}_{\text{formes de realitzar treball}} \quad \text{Per un fluid: } dU = \delta Q - PdV$$

2.4 Capacitats calorífiques

Són magnituds pròpies de la calorimetria, no de la termodinàmica. Mesuren la inèrcia al canvi de temperatura. Si la capacitat és baixa, quan li donem energia, el sistema té un increment gran de temperatura i viceversa. Aquestes serviran per establir un pont entre la calorimetria i la mecànica estadística.

Sigui un sistema amb variables conjugades $\underbrace{X}_{\text{int.}}$ i $\underbrace{Y}_{\text{ext.}}$ $\longrightarrow \delta W = X dY$

Es poden definir 2 capacitats calorífiques per cada grau de llibertat:

$$C_X = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_X ; C_Y = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_Y$$

Com que $dU = \delta Q + X dY$, en un procés a Y constant (és a dir, $dY = 0$) comporta que:

$$\mathbf{C}_Y = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y \implies \text{mesurant } C_Y \text{ puc obtenir variacions d}'U$$

$U(T, Y)$ ³ ens ho dóna la mecànica estadística, però si no, podem mesurar-ho al laboratori.

$$\begin{aligned} \text{Com que } U = U(T, Y) \Rightarrow dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y dT + \left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T dY \Rightarrow \\ \Rightarrow \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T dY - X dY \right] \end{aligned} \quad (2.1)$$

Per tant:

$$\begin{aligned} C_X &= \overbrace{\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_X}^{\text{calorimetria}} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y}_{C_Y} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T - X \right] \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X \Rightarrow \\ \Rightarrow \mathbf{C}_X - \mathbf{C}_Y &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial Y} \right)_T - X \right] \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X \end{aligned}$$

Per un fluid: (també serviria per camps magnètics si $X \mapsto \vec{H}, Y \mapsto \vec{M}$ o per d'altres molts sistemes)

$$X \mapsto -P, Y \mapsto V \implies \begin{cases} C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{cases}$$

³L'existència d' $U(T, Y)$ i de $X(T, Y)$ ens ho garanteix la llei zero de la termodinàmica (apartat 2.1).

2.5 El gas ideal

En un gas ideal, des del punt de vista termodinàmic, l'energia interna només depèn de la temperatura $U = U(T)$ i $PV = NRT$. L'equació calòrica d'estat depèn del tipus de gas ideal, és a dir, si és monoatòmic⁴, o diatòmic, etc., o sigui que hem de tenir en compte la seva estructura, mentre que l'equació tèrmica és la mateixa per tots ells.

El gas ideal és un comportament extrem de qualsevol gas, quan $P \uparrow\uparrow$ i/o $V \uparrow\uparrow$. Des del punt de vista microscòpic, per tant, es pot interpretar que les partícules no interactuen o si ho fan és de manera molt dèbil.

Per un gas ideal, tenim que la relació entre les capacitats calorífiques és:

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = P \frac{NR}{P} = NR \quad (\text{Relació de Mayer})$$

A continuació reexpressarem l'expressió (2.1) en certes condicions per un fluid:

→ En un procés isòcor (no hi ha treball):

$$\delta Q = C_V dT = dU \Rightarrow Q = \int C_V dT \rightarrow (\text{si } C_V = \text{cte} \Rightarrow Q = C_V \Delta T)$$

Si vull calcular δQ en funció de dT i dP o de dV i dP hem d'assumir en primer lloc que $\exists U(T, P)$ o $U(V, P)$, segons ens convingui més. Per exemple, si $U = U(P, V)$:

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV \Rightarrow \\ \Rightarrow \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] dV \end{aligned} \quad (2.2)$$

Si $U = U(T, P) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$ i com que $V = V(T, P)$ i agrupant termes tenim que:

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

Per un gas ideal, sabent que $U \propto C_V T = C_V \frac{PV}{NR}$ treiem utilitzant l'equació (2.2) que:

$$\delta Q = \frac{C_V T}{P} dP + \frac{C_P T}{V} dV$$

→ En un procés adiabàtic, $\delta Q = 0 \Rightarrow 0 = \frac{C_V T}{P} dP + \frac{C_P T}{V} dV$. Per tant, $\int \frac{C_V}{P} dP + \int \frac{C_P}{V} dV = 0$. Si les capacitats calorífiques són constants:

$$0 = \int \frac{C_V}{P} dP + \int \frac{C_P}{V} dV = C_V \ln P + C_P \ln V + \text{cte} \Rightarrow \ln(P^{C_V} V^{C_P}) = \text{cte} \Rightarrow PV^{\frac{C_P}{C_V}} = \text{cte}$$

⁴per un gas ideal monoatòmic, $U(T) = \frac{3}{2} NRT$.

Per tant:

$$PV^\gamma = \text{cte, on } \frac{C_P}{C_V} \stackrel{\text{not}}{=} \gamma \text{ (família d'adiabàtiques d'un g.i. monoatòmic)}^5$$

→ **Màquines tèrmiques** Són dispositius que treballen entre dos sistemes o més, rebent i/o cedint calor, i que realitzen un treball útil. En distingim 4 tipus:

- Motor tèrmic: Dispositiu per extreure'n un treball útil.

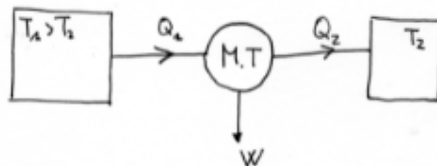


Figura 2: Motor tèrmic ($T_1 > T_2$).

El rendiment d'un motor tèrmic, Fig. 2, és: $\eta = \frac{W_{\text{util}}}{E_{\text{consumida}}}$, on $Q_1 = W + Q_2$ i per tant:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Com que els reservoris no varien la seva temperatura, la màquina té un rendiment il·limitat. Si els dos reservoris arribessin a l'equilibri ($T_1 = T_2$) la màquina deixaria de funcionar.

- Refrigerador: Dispositiu per refredar, com el seu nom indica, Fig. 3. Per conservació de l'energia: $Q_2 + W = Q_1 \Rightarrow \eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$
- Bomba de calor: És anàleg al refrigerador, però l'objectiu és augmentar la temperatura, no refredar.

$$\eta = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 - Q_2}$$

- Conversor: Transforma treball en calor⁶, Fig. 4.

2.6 Segon principi

Tenim dos sistemes a diferents temperatures i els posem en contacte i els aïllem. Amb el temps el sistema evoluciona fins arribar a la mateixa temperatura d'equilibri.

⁵Podem obtenir algunes relacions més de les adiabàtiques utilitzant l'equació tèrmica del gas ideal, com per exemple $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$.

⁶Una màquina que funcioni al revés no pot tenir $\eta = 1$, com es veurà amb el segon principi (2.6).

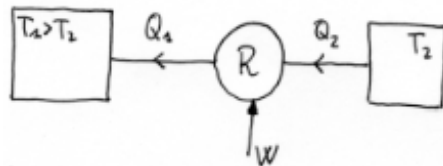


Figura 3: Refrigerador / Bomba de calor ($T_1 > T_2$).

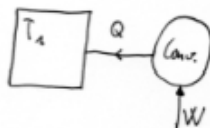


Figura 4: Conversor ($T_1 > T_2$).

- **Enunciat de Kelvin-Planck:** No existeix transformació cíclica⁷ que converteixi íntegrament calor en treball, és a dir, no existeix el motor tèrmic ideal.
- **Enunciat de Clausius:** No existeix transformació cíclica que transporti calor d'un cos fred a un cos calent sense consumir energia (treball).

- **Màquina de Carnot:** màquina tèrmica que funciona amb un cicle de Carnot.
 - **Cicle de Carnot:** Cicle format per 2 processos isotèrmics i 2 adiabàtics.

El rendiment de la màquina de Carnot és $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

→ **Teorema de Carnot:**

Entre tots els motors tèrmics que puguin treballar entre dos reservoris donats, la màquina de Carnot és la que més rendiment té.

Demostració:

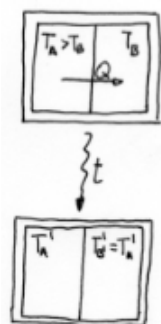
Sabem que $\eta_M \stackrel{not}{=} \eta = \frac{W}{Q_1}$ i $\eta_{MC} \stackrel{not}{=} \eta_c = \frac{W}{Q_1^c}$. Com que la màquina de Carnot és reversible comporta que pot treballar en els dos sentits amb el mateix rendiment. El conjunt, com es pot veure a la figura, no realitza treball. Per tant, degut a l'enunciat de Clausius del 2n principi tenim que $Q_1 - Q_1^c = Q_2 - Q_2^c > 0$ i per tant, $\frac{\eta_c}{\eta} = \frac{Q_1}{Q_1^c} > 1 \Rightarrow \eta_c > \eta$

→ **Corol·lari del teorema de Carnot:** totes les màquines tèrmiques reversibles que funcionin entre dos focus donats tenen el mateix rendiment (el de la màquina de Carnot).

$$\frac{\eta_c}{\eta_R} = \frac{Q_1^R}{Q_1^c} < 1 \Rightarrow \eta_c < \eta_R$$

Aleshores, segons el teorema de Carnot tenim que: $\eta_c = \eta_R = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$

⁷Si no treballa cíclicament sí que podria transformar tota la calor en treball.



Inicialment, $U = U_A^0 + U_B^0$. A l'estat final (equilibri) $U = U_A^f + U_B^f$. Com que el sistema està aïllat, $U^0 = U^f \stackrel{\text{not}}{=} U = \text{cte}$. Per tant, podem dir que $U_A^f = U_A^0 - Q$ i que $U_B^f = U_B^0 + Q$, és a dir, es compleix el primer principi ($dU = 0$ en sistemes aïllats), ja que $U_A^0 + U_B^0 = U_A^f + U_B^f$.

Ara fem un altre experiment: amb els dos sistemes a la mateixa temperatura, aïllats termodinàmicament, observem com evoluciona el sistema. Tornarà a l'estat inicial? A priori, segons el primer principi, seria possible, però sabem per experiència que això és impossible! Per tant, necessitem una llei per indicar el sentit dels processos.



Figura 5: Cicle de Carnot ($T_1 > T_2$).

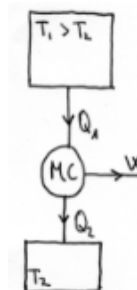


Figura 6: Màquina de Carnot ($T_1 > T_2$).

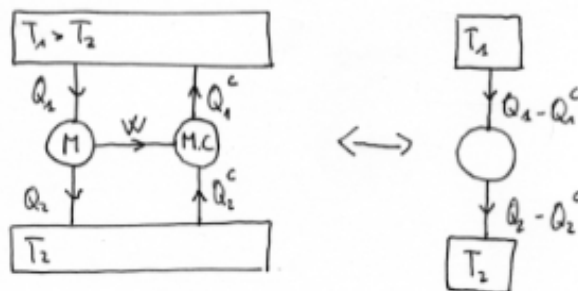


Figura 7: A l'esquerra: màq. de Carnot + màq. normal. A la dreta: conjunt. ($T_1 > T_2$).

Per tant, el rendiment d'una màquina reversible no depen dels detalls de la màquina, sinó de les fonts tèrmiques. És a dir, existirà una funció universal f tal que:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_2, T_1) = \frac{T_2}{T_1} \quad \forall \text{ màquina reversible}$$

Anem a estudiar aquesta funció:

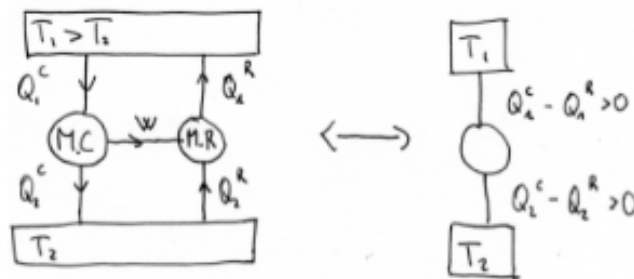
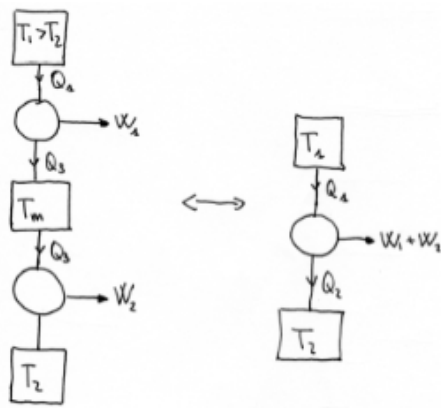


Figura 8: A l'esquerra: màq. de Carnot + màq rev. A la dreta: conjunt. ($T_1 > T_2$).



Entre el reservori a T_1 i el de T_m tenim que $\frac{Q_1}{Q_3} = f(T_1, T_m)$.
Entre el reservori a T_m i el de T_2 tenim que $\frac{Q_3}{Q_2} = f(T_m, T_2)$. D'altra banda, pel conjunt tenim que $\frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_2)$. Aleshores:

$$\frac{Q_1}{Q_3} \frac{Q_3}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2} = f(T_1, T_m) f(T_m, T_2) = f(T_1, T_2) \Rightarrow f(T_1, T_2) = \frac{g(T_1)}{g(T_2)} = \frac{T_1}{T_2}$$

És a dir, ara T és una magnitud termodinàmica degut a la universalitat del resultat, ja que és per qualsevol màquina reversible. Per tant, mesurant Q_1 i Q_2 tenim que:

$$\frac{T_{sist}}{T_{control}} = \frac{Q_1}{Q_2} \Rightarrow T_{sist} = \frac{Q_1}{Q_2} T_{control}$$

- **Teorema de Clausius**

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

- **Corol·lari del teorema de Clausius** Si el procés és irreversible $\Rightarrow \delta Q^{rev}$ (el resultat del teorema és vàlid per un sentit ($+\delta Q^{rev}$) i per l'altre ($-\delta Q^{rev}$) $\Rightarrow \oint -\delta Q^{rev} \leq 0$ i $\oint \delta Q^{rev} \leq 0 \Rightarrow$

$$\oint \delta Q^{rev} = 0$$

Per tant, podem definir una funció que en direm **entropia** que serà una diferencial exacte⁸:

$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T} \Rightarrow \oint dS = 0 \Rightarrow dS \text{ és diferencial exacte} \Rightarrow S \text{ és funció d'estat}$$

Què passa per un δQ en general (no reversible)? Per un procés entre els estats A i B podem anar-hi per un camí reversible i un altre que no ho és. Per tant:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_B^A \frac{\delta Q^{rev}}{T} + \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq - \int_B^A \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \int_A^B dS = S(B) - S(A)$$

És a dir, si el camí no és reversible, només tenim una cota superior:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$

En resum:

1. Existeix una funció d'estat, S (entropia), que és aditiva (ja que Q ho és).
2. En tot sistema aïllat l'entropia no pot decreixer, només pot augmentar ($\Delta S \geq 0$). Això ens marca la direccionalitat dels processos!
3. Si el sistema no està aïllat, s'ha de generalitzar. Suposem que el nostre sistema i el medi amb el qual interactua formen el que en direm l'univers termodinàmic. Aleshores és l'entropia de l'univers la que no pot decreixer ($\Delta S_U = \Delta S_{sist} + \Delta S_{medi}$)
4. Formulació conjunta del 1r i 2n principi: El primer principi diu que $dU = \delta Q + \delta W$. Puc determinar l'energia de dues formes:

$$dU^{rev} = \delta Q^{rev} + \delta W^{rev}; dU^{irr} = \delta Q^{irr} + \delta W^{irr}$$

Si el procés és reversible, $\delta W^{rev} = -PdV$,⁹ amb $P = P(T, V, N)$. Aleshores:

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \quad (\text{Equació de Gibbs})$$

Si hi ha intercanvi de partícules hem d'afegir el terme $+\mu dN$, on μ és el potencial químic.

⁸És el mateix que dir que $\frac{1}{T}$ és el factor integrant de δQ^{rev} (enunciat de Karatoy).

⁹Si hi ha més tipus de treballs a part dels de compressió i/o expansió, els afegim aquí.

5. Utilitzant l'equació de Gibbs, trobem el rendiment de la màquina de Carnot (figura 6, motor tèrmic):

$$Q_1 = Q_2 + W; \quad \Delta S_u = \Delta S_{F_1} + \Delta S_{F_2} + \Delta S_M \geq 0$$

Pels focus, utilitzant l'equació de Gibbs:

$$dU = TdS \rightarrow \int dS_{F_1} = \int \frac{dU}{T_1} \Rightarrow \Delta S_{F_1} = \frac{U}{T_1} = -\frac{Q_1}{T_1} \text{ (perd calor)}$$

Anàlogament,

$$\Delta S_{F_2} = \frac{Q_2}{T_2} \text{ (rep energia)}$$

Per tant:

$$\Delta S_u = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \underbrace{\Delta S_M}_{=0} \geq 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}$$

Si la màquina és reversible (agafem la igualtat d'aquesta última expressió i per tant, el rendiment de la màquina és:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Si la màquina és irreversible, aleshores:

$$Q_2 > \frac{T_2}{T_1} Q_1 = Q_2^{min}$$

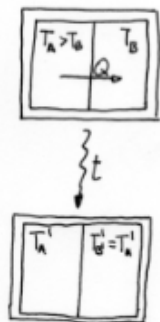
És a dir, la segona llei ens imposa una cota inferior per a la dissipació d'energia de la màquina. O sigui, no es pot fer que el calor cedit sigui tan petit com vulgui. Quin serà el treball mínim desaprofitat?

$$\begin{aligned} W^{max} = Q_1 - Q_2^{min} &\Rightarrow W^{max} = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \rightarrow W_{desaprof} = W^{max} - W = \\ &= Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) - Q_1 + Q_2 = Q_2 - \frac{T_2}{T_1} Q_1 = T_2 \underbrace{\left(\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1}\right)}_{\Delta S_u} \end{aligned}$$

Aleshores:

$$W_{desaprof} = T_2 \Delta S_u$$

6. Anem a veure un exemple sobre com el segon principi indica la direccionalitat dels processos (exemple a l'inici de l'apartat 2.6).



Per simplificar, considerem que els cossos A i B són rígids, o sigui que $\delta W = 0$ i que només hi ha interacció tèrmica $\Rightarrow U(T) = CT$. Considerem que tampoc hi ha intercanvi de partícules. En aquestes condicions, l'equació de Gibbs és $dU = TdS$. Pel procés I (el que marca la fletxa) tenim que:

$$dS^I = \frac{dU}{T} \rightarrow \begin{cases} \Delta S_A = \int \frac{dU_A}{T} = C \int_{T_A}^{T_f} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_A} < 0 \\ \Delta S_B = \int \frac{dU_B}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_B} > 0 \end{cases}$$

Per tant, $\Delta S_u^I = \Delta S_A + \Delta S_B = C \ln \frac{T_f^2}{T_A T_B} \geq 0$. Quant val T_f ? Per conservació de l'energia (1a llei): $U_0 = U_f$ (l'energia total, d'A i B junts). Per tant:

$$U_0^A + U_0^B = U_f^A + U_f^B \Rightarrow CT_A + CT_B = 2CT_f \Rightarrow T_f = \frac{T_A + T_B}{2}$$

Llavors:

$$\Delta S_u = C \ln \frac{T_f^2}{T_A T_B} = C \ln \underbrace{\frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B}}_{>1} \geq 0 \Rightarrow \text{Procés possible}$$

En canvi, pel procés II (en contra de la fletxa): $\Delta S_u^{II} = C \ln \frac{T_A T_B}{T_f^2} < 0 \Rightarrow \text{Procés impossible}$

2.7 Equacions TdS

Són equacions que ens permeten calcular ΔS_u . Es dedueixen directament de l'equació de Gibbs. Es demostren totes amb el mateix procediment, només canviant de variables conjugades. Volem trobar expressions del tipus:

$$TdS = \dots dT + \dots dV \Rightarrow dS = \dots \frac{dT}{T} + \dots \frac{dV}{T}$$

Partint de l'equació de Gibbs (2.3) obtenim que: $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$. Com que $U = U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow$

$$dS = \underbrace{\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left[\frac{P}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]}_{=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} dV^{10}$$

¹⁰Aquestes realacions matemàtiques són de gran utilitat experimental, ja que ens permeten calcular $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ amb aparells que existeixen (no existeix un aparell que mesuri l'entropia!).

Com que trobarem que $S = S(T, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$.

Com que $S = S(T, V)$ és funció d'estat, dS és una diferencial exacte, la qual cosa comporta que:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V$$

Per tant, calculant les derivades parcials segones tenim que:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

Com que U també és funció d'estat, els termes amb derivades parcials segones sobre U s'anul·len (ja que són iguals) i obtenim:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{k_T}$$

És a dir,

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{k_T} dV \quad (\text{per un fluid})$$

Com a conclusió d'aquest resultat, cal notar que per un sistema, **l'equació tèrmica i la calòrica d'estat no són independents.**

A partir d'aquest càlcul podem deduir la relació entre C_V i C_P , anomenada relació de Mayer:

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \quad (\text{vist a l'apartat 2.4})$$

i combinant-la amb la relació que acabem de trobar,

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

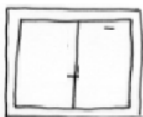
tenim que:

$$C_P - C_V = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}_{\alpha V} T \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}_{\frac{\alpha}{k_T}} = \frac{TV\alpha^2}{k_T} \quad (\text{Relació de Mayer per un fluid})$$

2.8 Connexió termodinàmica – Col·lectivitat microcanònica

Intentarem trobar a partir de la descripció dels estats microscòpics una descripció de l'estat macroscòpic. Estudiarem l'equilibri tèrmic¹¹ entre dos cossos. A cada cos li podem aplicar l'equació de Gibbs (2.3). Al ser un cos rígid, $dV = 0$ i $dN = 0$.

¹¹Si estudiem l'equilibri mecànic tindríem en compte dV , i per l'equilibri material apareixeria dN .



En aquest cas $dU = TdS \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU$. El cas general seria:

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

També, en general $S=S(U,V,N)$, per tant:

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}}_{1/T} dU + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}}_{P/T} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}}_{-\mu/T} dN$$

Tornant al nostre cas, on $dV = dN = 0$, calculem l'entropia de l'univers termodinàmic (format pels dos cossos, ja que estan aïllats de l'exterior):

$$S = S_1 + S_2 \Rightarrow dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1,N_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2,N_2} dU_2$$

Segons el primer principi ($dU = 0$) tenim que $dU = dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2$. Aleshores:

$$dS = \left[\underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1,N_1}}_{1/T_1} - \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2,N_2}}_{1/T_2} \right] dU_1$$

Sabem que S a l'equilibri només pot augmentar i que a l'equilibri, en una col·lectivitat microcanònica, l'energia interna ja no es transmet del cos 1 al 2 o viceversa. Per tant:

$$dS = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U_1}\right)_{eq} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2}\right)_{eq} < 0$$

dS val zero a l'equilibri perquè $dU_1 = dU_2 = 0$ (∅intercanvi d'energia interna) i $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0$, ja que a l'equilibri $T_1 = T_2$. Llavors:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2}\right)_{eq} = \frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1}\right)_V = -\frac{1}{T_1^2} \left(\frac{\partial T_1}{\partial U_1}\right)_V = -\frac{1}{T_1^2 C_V} < 0 \Rightarrow \boxed{C_V > 0} \text{ (cond. d'estabilitat)}$$

Això ens porta a veure que l'energia interna mínima necessària és la que tenim a l'equilibri. Més endavant ho veurem més detalladament.

Des d'un punt de vista microscòpic (aplicarem la col·lectivitat microcanònica al conjunt, calculant els seus microestats):

$$\Omega(E, V, N) = \Omega(E) = \Omega(E_1, E_2)$$

$E = E_1 + E_2 = ctt$. Com que $\Omega_1(E_1)$ i $\Omega_2(E_2)$ (microstats de cada sistema) són independents, podem aplicar el teorema de Bayes (d'estadística) i trobem que:

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)$$

$\Omega(E_1, E_2)$ ha de ser màxima a l'estat d'equilibri, ja que és quan tenim més probabilitats de tenir un microstat compatible amb el sistema.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega}{\partial E_1} = 0 &\Rightarrow \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \Omega_2 + \Omega_1 \underbrace{\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1}}_{=-1} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \Omega_2 = \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{1}{\Omega_1} \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_2} \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial E_1} (\ln \Omega_1)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial E_2} (\ln \Omega_2)_{V,N} \end{aligned}$$

Si ho comparem amb $\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1, N_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2, N_2}$ i tenim en compte que $U_i = E_i$, tenim finalment que:

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega(U, V, N)} \quad (\text{Fórmula de Boltzmann})$$

Ara ja tenim la relació entre el món microscòpic (Ω) i el món macroscòpic ($S(U, V, N)$).¹²

Totes les propietats termodinàmiques estan incloses en $S(U, V, N)$ (1r nivell d'informació). Coneixent els microstats podem trobar les equacions d'estat:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (\text{equació de Gibbs}) \quad (2.3)$$

D'altra banda:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN$$

Identificant termes:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial U}\right)_{V,N} \longrightarrow T(U, V, N) \quad (\text{eq. calòrica})$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_{U,N} \longrightarrow P(T, V, N) \quad (\text{eq. tèrmica})$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}\right)_{U,V} \longrightarrow \mu(T, V, N) \quad (\text{eq. material d'estat})$$

Per calcular el nombre de microstats, partíem del volum fàsic:

$$\Gamma(E, V, N) = \int_{0 \leq H \leq E} d\vec{q} d\vec{p} \longrightarrow \Omega(E, V, N) = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E}\right)_{V,N}$$

Hi ha dos aspectes que fins ara hem obviat:

¹²L'objectiu de tots aquests càlculs és que amb ells podem trobar les equacions d'estat (calòrica i tèrmica) que ens descriuen el sistema termodinàmic. Anàlogament, és com quan trobàvem les equacions de moviment d'un sistema mecànic amb el Hamiltonià a mecànica analítica.

1. Correcció quàntica: Quin és el volum més petit que puc determinar?

$$\Delta \vec{q} \cdot \Delta \vec{p} \geq h^{f/2}$$

on f és el nombre de graus de llibertat.

Per un espai tridimensional amb N partícules, $f = 6N$ ($3N$ graus de llibertat per les \vec{p} i $3N$ per les \vec{q}). Per tant, en aquest cas dividirem el nombre de microstats per h^{3N} .

En general, el nombre de microstats si tenim en compte els efectes quàntics queda com:

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{1}{h^{f/2}} \int_{0 \leq H \leq E} d\vec{q} d\vec{p}$$

2. Indistingibilitat de les partícules: Si les partícules són idèntiques, a l'hora de calcular el nombre de microstats aquest no es modifiquen quan canviem de posició dues partícules entre sí, mentre que si podem distingir les partícules sí que varia el nombre de microstats. El conjunt de permutacions que es poden fer és $N!$. Haurem de tenir això quan calculem el volum fàsic per eliminar els estats idèntics dividint per $N!$.

Per tant, si tenim en compte les dues correccions:

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{1}{h^{f/2} N!} \int_{0 \leq H \leq E} d\vec{q} d\vec{p}$$

→ **Aplicació al gas ideal monoatòmic: Com trobar equacions d'estat.**

L'hamiltonià és $H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}$. Per tant:

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

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

Per tant, utilitzant la primera equació de les que acabem de deduir a partir de la fórmula de Boltzmann tenim que:

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\ln \Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial U} \right)_{V, N} = \cdot = \frac{k_B}{E} \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) = \frac{k_B}{E} \frac{3N}{2}$$

Per tant,

$$U = E = \frac{3}{2} N k_B T$$

D'altra banda, partint de la segona equació tenim que:

$$\frac{P}{T} = k_B N \frac{V^{N-1}}{V^N} = k_B \frac{N}{V} \Rightarrow PV = N k_B T$$

2.9 Tercer principi

Està relacionat amb el comportament dels sistemes a baixes temperatures, i això té relació amb el comportament quàntic. Un model clàssic no complirà el 3r principi.

• Postulat de Nerst

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0 \iff \text{per arribar al zero absolut és necessari un nombre infinit d'etapes}$$

Dit d'una altra manera, no existeix un procés finit que porti un sistema a $T = 0$. Per tant, $T = 0$ és inaccessible. A més a més, c_V i $c_P \rightarrow 0$ quan $T \rightarrow 0$ i també $\alpha \rightarrow 0$, mentre que $k_T \not\rightarrow 0$

• Postulat de Planck

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (\text{no només } \Delta S \text{ sino } S!)$$

Com que $S = k_B \ln \Omega$, quan $T \rightarrow 0$ $\Omega \rightarrow 1$, és a dir, només hi ha un únic microstat possible quan $T \rightarrow 0$.

3 Potencials termodinàmics

3.1 Equació fonamental

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N) \Rightarrow U = U(S, V, N) \quad \text{equació fonamental (primer nivell d'informació)}$$

Si coneixem l'equació fonamental, podem conèixer les propietats d'un sistema. A partir de $U(S, V, N)$ podem deduir l'equació calòrica i tèrmica d'estat derivant ($U(T, V, N)$ i $P(T, V, N)$) (segon nivell d'informació). D'aquí puc obtenir les propietats del sistema (α, k_T, c_V, c_P) tornant a derivar (tercer nivell d'informació). Per tant, quan passem d'un nivell a un inferior perdo informació, ja que al derivar les constants es perden.

3.2 Forma d'Euler de l'energia interna. Equació de Gibbs-Duhem

A partir de l'equació fonamental $U(S, V, N)$ o el que és el mateix $S(U, V, N)$ anem a transformar-les per trobar altres representacions de les expressions d' U que siguin més fàcils d'obtenir experimentalment.

3.2.1 Funcions homogènies

Sigui $f(x_1, \dots, x_n)$ una funció homogènia de grau 'n' en totes les seves variables. Aleshores:

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^n f(x_1, \dots, x_n)$$

Les **variables extensives** són funcions homogènies de grau 1 (per definició).

Les **variables intensives** són funcions homogènies de grau 0.

Això ens porta a que totes les equacions d'estat han de complir els criteris d'homogeneïtat. Per exemple, per l'equació fonamental:

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

3.2.2 Teorema d'Euler

Sigui $f(x_1, \dots, x_s)$ una funció en que k variables són extensives i $s - k$ intensives. Aleshores si:

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_s) = \lambda^n f(x_1, \dots, x_s) \Rightarrow n f(x_1, \dots, x_s) = \sum_{i=1}^k x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}} \quad 13$$

Demostració del teorema d'Euler: Per una banda tenim que:

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_s)}{\partial \lambda} = n \lambda^{n-1} f(x_1, \dots, x_s)$$

D'altra banda, el diferencial de f és:

$$df = \sum_{i=1}^k \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_s)}{\partial (\lambda x_i)} d(\lambda x_i) + \sum_{i=k+1}^s \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_s)}{\partial x_i} dx_i$$

Per tant,

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_s)}{\partial \lambda} = \frac{1}{\lambda} \sum_{i=1}^k \frac{\partial f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k, x_{k+1}, \dots, x_s)}{\partial x_i} \underbrace{\frac{\partial (\lambda x_i)}{\partial \lambda}}_{=x_i} + \sum_{i=1}^s \frac{\partial f}{\partial x_i} \underbrace{\frac{\partial x_i}{\partial \lambda}}_{=0}$$

Igualant aquest resultat amb el primer, i per $\lambda = 1$ tenim el resultat buscat.

→ **Aplicació del teorema d'Euler:**

Sigui $U = U(S, V, N)$, amb $n = 1$. Aleshores, aplicant el teorema d'Euler tenim que:

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

¹³Quan posem $\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_{j \neq i}}$ significa la derivada parcial respecte la variable x_i amb la resta de variables constants ($x_{j \neq i} = \text{cst}$).

Amb l'equació de Gibbs:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P, \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu$$

Per tant,

$$\boxed{U(S, V, N) = TS - PV + \mu N} \quad (\text{Fórmula d'Euler de l'energia interna}) \quad (3.1)$$

Aleshores, si calculem dU a partir de la fórmula d'Euler i la igulem al de l'equació de Gibbs (2.3):

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

i per a què la fórmula d'Euler i la de Gibbs siguin compatibles és necessari que:

$$\boxed{SdT - VdP + Nd\mu = 0} \quad (\text{eq. de Gibbs-Duhem})$$

3.3 Potencials termodinàmics

Ens interessa canviar la representació de l'equació fonamental mitjançant la transformada de Legendre segons ens interressi. Al trobar diferents representacions, trobarem diferents potencials termodinàmics. La transformada de Legendre ens permet passar del Lagrangià al Hamiltonià i a l'inrevés. Quan fem $H = \dot{x}p - L$ estem fent una transformada de L.

→**La transformada de Legendre:** Tenim $y(x)$, fem $p = \frac{dy(x)}{dx} \Rightarrow x = x(p)$. Aleshores:

$$\mathcal{L}[y(\mathbf{x})] \stackrel{\text{not}}{=} \tilde{\mathbf{y}}(\mathbf{p}) = \mathbf{y}(\mathbf{p}) - \mathbf{x}(\mathbf{p}) \cdot \mathbf{p}$$

Propietat: la transformada de la transformada deixa la funció $y(x)$ tal i com estava la principi, sense destruir cap tipus d'informació:

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

En general, y pot dependre de més variables i poden ser extensives i intensives. Per tant:

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

Per exemple, ho farem amb $\mathcal{L}_V[U(S, V, N)]$. Passarem de la representació de l'energia interna a la representació del volum.

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

Per tant, sigui $\mathbf{H} \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{entalpia}$ = transformada de Legendre del volum.

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} + \mathbf{P}\mathbf{V}$$

Calculem el diferencial de l'entalpia: $dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP$. Per l'equació de Gibbs tenim que $dU = TdS - PdV + \mu dN$. Per tant:

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

A més a més, com que $H = H(S, P, N)$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,P} dN$$

Comparant termes dels diferencials de l'entalpia:

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

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

És a dir, podem obtenir l'equació fonamental en la representació de l'entalpia. Combinant les dos primeres relacions podem eliminar S i obtenir l'equació tèrmica d'estat.

També ens pot interessar obtenir $\mathcal{L}_S U(S, V, N)$:

$$\mathbf{F} \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{L}_S[U(S, V, N)] = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = U - TS \quad (\mathbf{Energia lliure de Helmholtz})$$

Tornem a calcular el diferencial de F i aplicarem l'equació de Gibbs:

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

Com que $F = F(T, V, N)$, tenim que:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \underbrace{P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}}_{\text{eq. tèrmica d'estat}}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

Ara ho farem per dues variables extensives:

$$G \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{L}_{S,V}[U(S, V, N)] = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} - V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,V} = U - ST + PV \quad (\mathbf{Energia lliure de Gibbs})$$

Anàlogament, $dG = dU - SdT - TdS + PdV - VdP = -SdT + VdP + \mu dN$. Com que $G = G(T, P, N)$ tenim que:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N}, \quad V = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N}}_{\text{eq. tèrmica}}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \quad (3.2)$$

Utilitzant la forma de l'energia interna d'Euler ($U = TS - PV + \mu N$) trobem que:

$$\mathbf{G} = \mu \mathbf{N} \iff \mu = \frac{\mathbf{G}}{\mathbf{N}}$$

on μ és l'energia lliure de Gibbs molar (el potencial químic).

L'últim potencial termodinàmic que representarem és:

$$\Phi \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{L}_{S,N}[U(S, V, N)] = U - S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} - N \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = U - TS - N\mu \quad \left(\begin{array}{l} \text{Potencial de Landau} \\ \text{o Gran-canònic} \end{array} \right)$$

Utilitzant la fomra de l'energia d'Euler un altre cop tenim que $\Phi = -\mathbf{PV}$.

De la mateixa manera que hem procedit amb els altres potencials: $d\Phi = dU - TdS - SdT - Nd\mu - \mu dN = -PdV - SdT - Nd\mu$ ¹⁴ i per tant:

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

3.4 Relacions de Maxwell

Són relacions que s'obtenen sabent que els potencials termodinàmics són funcions d'estat. Agafem la forma diferencial de l'energia lliure de Gibbs (equació 3.2) i apliquem el teorema de Schwarz (derivades segones creuades iguals):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \right]_{T,N} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} \right]_{P,N} \implies \\ \implies - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad \text{¹⁵Relació de Maxwell} \end{aligned}$$

Veient que per a cada potencial podem trobar tres relacions de Maxwell, com que tenim 5 potencials \implies 15 relacions de Maxwell (cada relació de Maxwell és un experiment!)

¹⁴Ho utilitzarem als gasos ideals quàntics.

¹⁵Podem mesurar experimentalment $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N}$, ja que $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = \alpha V$.

3.5 Estabilitat

Segons el 2n principi de la termodinàmica l'entropia S només pot augmentar. A l'equilibri tenim S_{max} , que és el mateix que dir que tenim energia mínima. Per tant, tots els potencials termodinàmics també seran mínims. Partint d'aquest fet, estudiarem l'estabilitat d'un sistema.

Si pertorbem un sistema (apliquem una fluctuació) en l'estat d'equilibri i aquest el recupera \rightarrow equilibri estable. En canvi, si no el recupera \rightarrow equilibri inestable.

Els criteris d'estabilitat que estudiarem seran per petites perturbacions.

- **Condicions d'estabilitat:**(a partir dels potencials termodinàmics)

$$\frac{\partial^2 \text{Potencial}}{\partial (\text{Var. Ext.})^2} \geq 0$$

$$\frac{\partial^2 \text{Potencial}}{\partial (\text{Var. Int.})^2} \leq 0$$

Si les segones derivades són zero, haurem d'estudiar el signe de la derivada quarta (seran estats metaestables).

Exemple: Energia lliure de Helmholtz (F)

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0 \implies -\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}\right]^{-1} = \frac{1}{Vk_T} \geq 0 \implies \boxed{k_T \geq 0}$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \implies -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{C_v}{T} \leq 0 \implies \boxed{C_V \geq 0}$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \mu^2}\right)_{T,V} \geq 0 \implies \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \geq 0$$

Quan es viola la condició d'estabilitat mecànica ($k_T \geq 0$) vol dir que el líquid està canviant de fase. Si un gas no viola aquesta condició, no pot canviar de fase. En canvi, la condició d'estabilitat tèrmica ($C_V \geq 0$) no es pot violar mai. No existeix cap sistema que la violi.

3.6 Teoria de fluctuacions d'Einstein

Ens servirà per trobar les variances de les fluctuacions. Partint de la fórmula de Boltzmann:

$$S(y) = k_B \ln \Omega(y), \text{ on } y = \{U, V, N\}^{16}$$

¹⁶Notem que les tres són variables extensives.

Estudiarem la fluctuació entre $y, y + dy$. Fixem-nos en la probabilitat que $y \in (y, y + dy)$. Sabem que $P(y) \propto \Omega(y) = e^{\frac{S(y)}{k_b}}$. Llavors, quan estem a l'equilibri:

$$y = y_{eq} \implies S_{eq} = S_{max} = S(y_{eq}) \implies P(y_{eq}) = P_{max} \implies P_{max} \propto e^{\frac{S_{max}}{k_b}}$$

Aleshores,

$$\frac{P(y)}{P_{max}} = e^{\frac{S(y) - S_{max}}{k_B}}$$

Com que són petites fluctuacions podem expandir aquesta expressió en sèrie de Taylor al voltant de $y = y_{eq}$:

$$S(y) = \underbrace{S(y_{eq})}_{=S_{max}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{y=y_{eq}}}_{=0 \text{ (és un max)}} (y - y_{eq}) + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial y^2}\right)_{y=y_{eq}}}_{<0 \text{ (cond.estab.)}} (y - y_{eq})^2 + \dots$$

Per tant,

$$\begin{aligned} S(y) - S_{max} &= -\frac{1}{2} \left| \left(\frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right)_{y=y_{eq}} \right| (y - y_{eq})^2 \implies \\ \implies \frac{P(y)}{P_{max}} &= \exp \left[-\frac{1}{2k_B} \left| \left(\frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right)_{eq} \right| (y - y_{eq})^2 \right] \end{aligned}$$

Si ho comparem amb una distribució gaussiana, que té la forma següent:

$$\exp \left[-\frac{(y - y_{eq})^2}{2\sigma^2} \right]$$

Aleshores, comparant termes:

$$\sigma^2 = \langle (\Delta y)^2 \rangle = \langle y^2 \rangle - \underbrace{\langle y \rangle^2}_{=y_{eq}^2} = k_B \left| \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} \right|_{eq}^{-1}$$

Veiem que quan $\sigma \mapsto 0$ ens apareix la delta de Dirac, ja que $\lim_{\sigma \rightarrow 0} e^{\frac{-(y-y_{eq})^2}{2\sigma^2}} = 0$

Exemple: Tenim que $U = \langle E \rangle = E_{eq}$; aleshores:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B \left| \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{eq}^{-1} = k_B \left| \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,N}^{-1}$$

A partir de l'equació de Gibbs, sabem que

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV + \frac{\mu}{T} dN \implies \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \implies \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{T} \implies \\ \implies \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} &= -\frac{1}{T^2} \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N}}_{=C_V^{-1}} = \frac{-1}{T^2 C_V} \end{aligned}$$

Lavors, $\boxed{\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V}$

Veiem que a $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ hi apareixen C_V, k_B . Si féssim $\langle (\Delta V)^2 \rangle$ apareixeria k_T . Els coeficients termodinàmics s'anomenen funcions resposta perquè et mostren (t'indiquen) com respon el sistema a una fluctuació.

→ **Fluctuacions relatives.**

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

Totes les fluctuacions respecte l'equilibri depenen de $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Per això, com més gran és el nombre de partícules, menys fluctuació implicada veurem, ja que:

$$N \mapsto \infty \implies \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \implies \langle (\Delta E)^2 \rangle \rightarrow 0$$

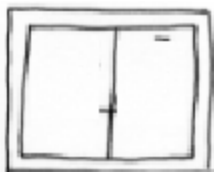
Això és important perquè per estudiar un sistema, si hi ha alguna fluctuació, depenent del nombre de partícules N obtindrem uns resultats més deterministes o menys.

4 Col·lectivitat canònica

4.1 Funció de partició

Ens permetrà lligar la termodinàmica i la mecànica estadística. Plantejem la col·lectivitat canònica com un camí alternatiu per arribar a obtenir les equacions fonamentals d'un sistema. Arribarem a les mateixes equacions que amb la col·lectivitat microcanònica, però d'una manera més fàcil (no ens caldrà calcular el nombre de microstats Ω): amb la funció de partició. Serà aquesta funció el lligam entre la mecànica estadística i la termodinàmica.

Sigui un conjunt aïllat format per 2 subsistemes.



Sistema 1: $H_1(\vec{q}_1, \vec{p}_1), 6N_1$ g.libertat, E_1

Sistema 2: $H_2(\vec{q}_2, \vec{p}_2), 6N_2$ g.libertat, E_2

Aleshores, la probabilitat que el sistema 1 i el 2 tinguin p i q donades és:

$$\rho(\underbrace{\vec{q}_1, \vec{p}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_2}_{6(N_1+N_2) \text{ variables}}) = \frac{1}{h^{3(N_1+N_2)} \Omega(E)} \delta(E - H) = \frac{1}{h^{3(N_1+N_2)} \Omega(E)} \delta(E - H_1 - H_2)$$

Anem a calcular $\rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1)$ independentment de quin sigui el microstat del sistema 2:

$$\rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1) = \int d\vec{q}_2 d\vec{p}_2 \cdot \rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_2) = \frac{1}{h^{3(N_1+N_2)} \Omega(E)} \int d\vec{q}_2 d\vec{p}_2 \cdot \delta(E - H_1 - H_2)$$

Com que:

$$\Omega_2(E_2) = \frac{1}{h^{3N_2}} \int d\vec{q}_2 d\vec{p}_2 \cdot \delta(E - H_2)$$

tenim que:

$$\rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1) = \frac{1}{h^{3N_1} \Omega(E)} \Omega_2(E - H_1)$$

Ara suposem que el sistema 1 \ll sistema 2. És a dir, el sistema 2 funcionarà com a reservori del sistema 1. Per tant, $E_1 \ll E_2 \implies E_2 \simeq E$. L'objectiu serà desenvolupar en sèrie de Taylor el $\ln \Omega_2(E - H_1)$:

$$\ln \Omega_2(E - H_1) \simeq \ln \Omega_2(E) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} \right) H_1$$

De la fórmula de Boltzmann tenim que $S_2 = k_B \ln \Omega_2 \implies \ln \Omega_2 = \frac{S_2}{k_B}$. Per tant,

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} \right) = \frac{1}{k_B} \underbrace{\left(\frac{\partial S_2}{\partial E} \right)}_{=1/T} = \frac{1}{k_B T} \stackrel{not}{=} \beta$$

on T és la temperatura del reservori. Prenent exponencials de l'expressió anterior tenim que:

$$\Omega_2(E - H_1) \simeq \Omega_2(E) \cdot e^{\frac{-H_1}{k_B T}}$$

Per tant, tenim que:

$$\rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1) = \frac{\Omega_2(E)}{\underbrace{h^{3N_1} \Omega(E)}_{=ctt}} \cdot e^{\frac{-H_1}{k_B T}}$$

És a dir, $\rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1) \propto e^{\frac{-H_1}{k_B T}}$. Si normalitzem la probabilitat:

$$\rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1) = \frac{e^{-\beta H_1}}{\int d\vec{q}_1 d\vec{p}_1 e^{-\beta H_1}} \text{ (densitat de probabilitat canònica)}$$

Si volem calcular U haurem de calcular el valor mig de l'hamiltonià H :

$$U = \langle H \rangle = \int d\vec{q}_1 d\vec{p}_1 \cdot H(\vec{q}_1, \vec{p}_1) \cdot \rho(\vec{q}_1, \vec{p}_1) = U(T, V, N)$$

A partir de la definició de densitat de probabilitat canònica definim la funció de partició com:

$$\mathcal{Z}(T, V, N) \stackrel{def}{=} \int d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})} \quad \text{(Funció de partició)}$$

També podem tenir en compte les correccions quàntiques i la indistingibilitat de les partícules dividint per h^{3N} i per $N!$.

Per tant,

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

Aleshores:

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

És a dir,

$$U(T, V, N) = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{V,N}$$

Podem trobar l'equació calòrica d'estat a partir de la funció de partició (partint de la col·lectivitat canònica). També podem calcular les fluctuacions. Sabem que $\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$. Calculem $\langle E^2 \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z} h^{3N} N!} \int d\vec{q} d\vec{p} \underbrace{e^{-\beta H} \cdot H^2}_{=\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{-\beta H}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \implies \\ \implies \langle (\Delta E)^2 \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{V,N}^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \underbrace{\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{V,N}}_{=-U} = - \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \\ &= - \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = - \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}}_{=C_V} \left(\frac{-1}{k_B T^2} \right)^{-1} \implies \\ &\implies \langle (\Delta E)^2 \rangle = C_V k_B T^2 \end{aligned}$$

4.1.1 Connexió termodinàmica - Mec. Estadística

$F = U - TS \implies dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT + \mu dN$. Per tant:

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_{\beta} = -k_B T^2 \frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta}$$

Per tant,

$$\left. \begin{aligned} U &= \left(\frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} \right)_{V,N} \\ \text{i com que } U &= - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{V,N} \end{aligned} \right\} \implies \mathbf{F} = -k_B T \ln \mathcal{Z}$$

A partir d'aquí, podem treure que $P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V} \right)_{T,N}$, etc..

4.1.2 Relació canònic - microcanònic

Com que $\mathcal{Z} = \frac{1}{h^{3N}N!} \int d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H}$ i $e^{-\beta H} = \int dE e^{-\beta E} \delta(E - H) \implies$

$$\implies \mathcal{Z} = \frac{1}{h^{3N}N!} \int d\vec{q} d\vec{p} \int dE e^{-\beta E} \delta(E - H) = \frac{1}{h^{3N}N!} \int dE \cdot e^{-\beta E} \int d\vec{q} d\vec{p} \cdot \delta(E - H)$$

Per tant:

$$\mathcal{Z} = \int_0^\infty dE \cdot e^{-\beta E} \Omega(E) \rightarrow \underline{\text{Transformada de Laplace del nombre de microstats}}$$

$$\text{on } \Omega(E) = \frac{1}{h^{3N}N!} \int d\vec{q} d\vec{p} \cdot \delta(E - H)$$

4.1.3 Sistema ideal

Si no hi ha interacció entre partícules, aleshores $H = \sum_{i=1}^N H_i$. Llavors, si les partícules són distingibles $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_1^N$ i si són indistingibles $\mathcal{Z} = \frac{\mathcal{Z}_1^N}{N!}$. És a dir,

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^{3N}} \int d\vec{q} d\vec{p} \cdot e^{-\beta \sum_i H_i}$$

Per exemple, sigui una gas ideal monoatòmic clàssic. El seu hamiltonià és:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N H_i, \quad \text{on } H_i = \frac{p^2}{2m}$$

Aleshores, la funció de partició per una partícula és:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_1 &= \frac{1}{h^3} \underbrace{\int dx \int dy \int dz}_{=V} \cdot \int dp_x \int dp_y \int dp_z \cdot e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} = \\ &= \frac{V}{h^3} \left[\int dp_x e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2} \right] \left[\int dp_y e^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2} \right] \left[\int dp_z e^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2} \right] = \frac{V}{h^3} \left[\int dp e^{-\frac{\beta}{2m}p^2} \right]^3 \end{aligned}$$

Per tant¹⁷,

$$\mathcal{Z}_1 = V \left(\frac{\sqrt{2mk_b T}}{h} \right)^3$$

Per tant, suposant que les partícules són indistingibles:

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{N!} \mathcal{Z}_1^N = \frac{V^N}{N!} \left[\frac{\sqrt{2\pi m k_b T}}{h} \right]^{3N}$$

¹⁷Hem utilitzat que $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$.

Si el gas no és monoatòmic, el que variarà és el hamiltonià. Per partícules poliatòmiques: $H = E_{cin} + H_{rot} + H_{vibr} + \dots$. La funció de partició es podrà escriure com el producte de les funcions per a cada tipus d'energia: $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{tras} \cdot \mathcal{Z}_{rot} \cdot \mathcal{Z}_{vibr} \dots$.

*Quin límit de validesa té aquest resultat? És a dir, quan els efectes quàntics són importants? Per determinar-ho, introduïrem el concepte de longitud d'ona tèrmica:

Longitud d'ona tèrmica de De Broglie:

$$\lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Podem utilitzar una estadística clàssica (o de Maxwell - Boltzmann) si la distància entre partícules $l \gg \lambda(T)$. Per estimar el valor de l ho farem sabent que $V \sim Nl^3 \implies l \sim \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$. Com es pot veure, els efectes quàntics dependran de la temperatura. Per a $T \downarrow \implies \lambda(T) \uparrow$. El gas ideal clàssic no verifica el 3r principi, però no passa res, ja que és clàssic i no es comporta bé a baixes temperatures. En canvi, si un model quàntic no el verifica sí que ens hem de preocupar.

4.2 Teorema d'equipartició de l'energia

Si $\vec{x} = \{\vec{q}, \vec{p}\} \stackrel{not}{=} \{x_1, \dots, x_{6N}\}$, aleshores:

$$\langle \mathbf{x}_i \frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}_j} \rangle = k_B T \delta_{ij}$$

Demostració:

$$\begin{aligned} \langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle &= \int d\vec{x} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \underbrace{\frac{e^{-\beta H}}{\mathcal{Z}}}_{\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \underbrace{\int d\vec{x} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H}}_{\frac{\partial(e^{-\beta H})}{\partial x_j} = -e^{-\beta H} \beta \frac{\partial H}{\partial x_j}} = \\ &= -\frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \int d\vec{x} x_i \frac{\partial(e^{-\beta H})}{\partial x_j} = -\frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \int dx_1 \dots dx_i \dots dx_j \dots dx_{6N} \cdot x_i \frac{\partial(e^{-\beta H})}{\partial x_j} \end{aligned}$$

Ens interessa saber calcular $\int dx_j x_i \frac{\partial(e^{-\beta H})}{\partial x_j}$ per parts:

$$\left. \begin{aligned} u = x_i \rightarrow du = dx_i = \frac{\partial x_i}{\partial x_j} dx_j = \delta_{ij} dx_j \\ dv = dx_j \frac{\partial}{\partial x_j}(e^{-\beta H}) \rightarrow v = e^{-\beta H} \end{aligned} \right\} \implies \int dx_j x_i \frac{\partial(e^{-\beta H})}{\partial x_j} = x_i e^{-\beta H} - \int e^{-\beta H} \delta_{ij} dx_j$$

Com que $x_i e^{-\beta H} \mapsto 0$ ja que $0 \leq H(x) < +\infty$. Per tant:

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \underbrace{\int dx_1 \dots dx_{6N} e^{-\beta H}}_{=\mathcal{Z}} \delta_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{\beta} = \delta_{ij} k_B T$$

- Conseqüències del teorema d'equipartició:

1. $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} N_f k_B T$

Com que $H = \sum_i \dot{q}_i p_i - L \implies \underbrace{H}_{=E_c+V} + \underbrace{L}_{=E_c-V} = 2E_c = \sum_i \dot{q}_i p_i$.

A més a més, $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \implies 2E_c = \sum_i p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$. Per tant:

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \frac{1}{2} \sum_i k_B T = \frac{1}{2} N_f k_B T$$

on $N_f \equiv$ n° de graus de llibertat

Exemple: per un gas ideal ($N_f = 3$) tenim que $H = E_c = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \implies$

$$\langle E_c \rangle = \langle H \rangle = U = \frac{3}{2} N k_B T$$

Exemple: sòlid cristal·lí (3 dimensions, N àtoms)

$$H_1 = \frac{p_i^2}{2m} + \frac{k}{2} q_1^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{k}{2} (x^2 + y^2 + z^2)$$

Per tant,

$$U = N U_1 = N \langle H \rangle = \frac{N}{2m} (\langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle) + \frac{Nk}{2} (\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle)$$

$$\langle p_x \frac{\partial H}{\partial p_x} \rangle = \langle p_x^2 \frac{1}{m} \rangle = k_B T \implies \langle p_x^2 \rangle = m k_B T = \langle p_y^2 \rangle = \langle p_z^2 \rangle$$

$$\langle x \frac{\partial H}{\partial x} \rangle = \langle k x^2 \rangle = k_B T \implies \langle x^2 \rangle = \frac{k_B}{k} T = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$$

Substituint:

$$U = \frac{N}{2m} 3m k_B T + \frac{N}{2} 3k_B T = 3N k_B T$$

• Límits del teorema d'equipartició. Els sistemes han de ser ergòdics i sistemes clàssics (energia distribuïda de forma contínua). Per saber si un sistema és o no quàntic, pel que fa a l'energia, mesurem $\Delta \mathcal{E}$ de 2 microstats. Si $\frac{\Delta \mathcal{E}}{k_B T} \ll 1 \implies$ sistema clàssic. Si no, és un sistema quàntic.

2. Teorema del Virial.

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \langle q_i \dot{p}_i \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \langle q_i F_i \rangle$$

on hem utilitzat que $\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i$. Per tant:

$$\langle E_c \rangle = -\frac{1}{2} \sum_i \langle q_i F_i \rangle = \frac{1}{2} N_f k_B T$$

→ Per un gas ideal: $3 - D$, N partícules

$$N_f = 3N \implies 3Nk_B T = -\frac{1}{2} \sum_i \langle q_i F_i \rangle \underbrace{=}_{\text{3a llei Newton}} P \oint \vec{q} d\vec{S} = P \int_V \nabla \cdot \vec{q} dV = 3PV$$

Per tant, obtenim $PV = Nk_B T$, que és l'equació tèrmica d'estat.

4.3 Sistemes quàntics

$$\mathcal{Z} = \int \Omega(E) \cdot e^{-\beta E} dE$$

Siguin $s \equiv$ l'estat quàntic o microstat, $E_s \equiv$ l'energia del microstat i $\rho(E_s) \equiv$ la probabilitat que el sistema estigui en un microstat d'energia E_s . Aleshores:

$$\mathcal{Z} = \sum_{E_s} g(E_s) e^{-\beta E_s} \quad \textbf{(Funció de partició quàntica sobre l'energia)}$$

on $g(E_s) \equiv$ degeneració de l'energia. Si la volem sobre els nivells energètics:

$$\mathcal{Z} = \sum_s e^{-\beta E_s} \quad \textbf{(Funció de partició quàntica)}$$

La probabilitat que un microstat estigui en un nivell d'energia E_s és:

$$\rho(E_s) = \frac{g(E_s) e^{-\beta E_s}}{\sum_{E_s} g(E_s) e^{-\beta E_s}} = \frac{e^{-\beta E_s}}{\sum_s e^{-\beta E_s}} = \frac{e^{-\beta E_s}}{\mathcal{Z}} \implies e^{-\beta E_s} = \mathcal{Z} \rho(E_s)$$

Anem a calcular l'entropia d'un sistema quàntic:

$$\text{Com que } F = U - TS \implies S = \frac{1}{T}(U - F)$$

$$\left. \begin{array}{l} U = \langle E \rangle = \sum_s \rho(E_s) E_s \\ F = -k_B T \ln \mathcal{Z} \end{array} \right\} \implies S = \frac{1}{T} \sum_s \rho(E_s) E_s + k_B \ln \mathcal{Z}$$

Com que

$$e^{-\beta E_s} = \mathcal{Z} \rho(E_s) \implies -\beta E_s = \ln \mathcal{Z} + \ln \rho(E_s) \implies E_s = -k_B T \ln \mathcal{Z} - k_B T \ln \rho(E_s)$$

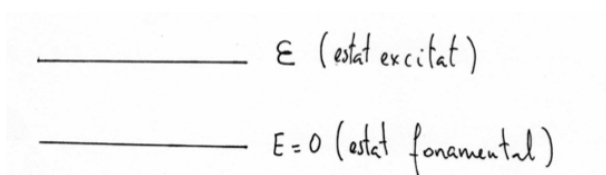
Per tant:

$$S = \frac{1}{T} \sum_{E_s} \rho(E_s) [-k_B T \ln \mathcal{Z} - k_B T \ln \rho(E_s)] + k_B \ln \mathcal{Z} =$$

$$= -k_B \ln \mathcal{Z} \underbrace{\sum_s \rho(E_s)}_{=1} - k_B \sum_s \rho(E_s) \ln \rho(E_s) + k_B \ln \mathcal{Z} \implies$$

$$S = -k_B \sum_s \rho(E_s) \ln \rho(E_s) \quad \text{Entropia de Gibbs o de Shannon}$$

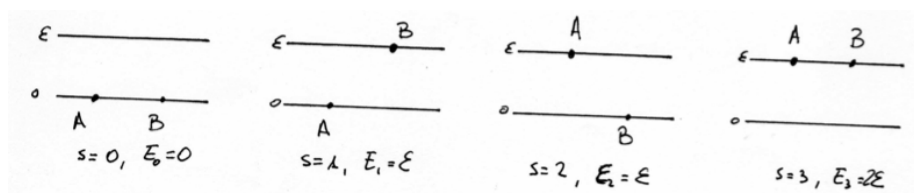
- **Exemple:** Sistema de dues partícules i dos nivells energètics.



Podem tractar les partícules de dues maneres:

- Estadística clàssica o de Maxwell-Boltzmann (M-B), on les partícules són distingibles.
- Quànticament. Podem tenir dos casos: Bossons (indistingibles, es poden col·locar més d'una partícula en un mateix nivell d'energia) o fermions (indistingibles, però obeeixen el principi d'exclusió de Pauli).

a)



Per tant, sumant sobre microstats obtenim que:

$$\mathcal{Z}_{M-B} = \sum_{s=0}^4 e^{-\beta E_s} = 1 + e^{-\beta \mathcal{E}} + e^{-\beta \mathcal{E}} + e^{-2\beta \mathcal{E}} = 1 + 2e^{-\beta \mathcal{E}} + e^{-2\beta \mathcal{E}} = (1 + e^{-\beta \mathcal{E}})^2$$

Si fem el mateix però sumant sobre nivells energètics:

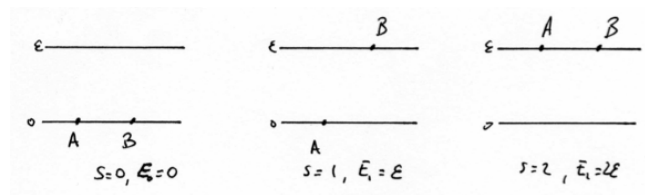
$$\mathcal{Z}_{M-B} = \sum_{E_s=\{0, \mathcal{E}, 2\mathcal{E}\}} g(E_s) e^{-\beta E_s} = 1 + 2e^{-\beta \mathcal{E}} + e^{-2\beta \mathcal{E}} = (1 + e^{-\beta \mathcal{E}})^2$$

$$\text{on } g(E_s) = \begin{cases} 1 & E_s = 0 \\ 2 & E_s = \mathcal{E} \\ 1 & E_s = 2\mathcal{E} \end{cases} \quad \text{D'altra banda, clàssicament sabem que } \mathcal{Z}_{M-B} = \mathcal{Z}_1^2. \text{ Com}$$

que una partícula té dos possibles microstats \implies

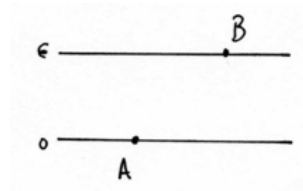
$$\mathcal{Z}_1 = \sum_{s=0}^1 e^{-\beta E_s} = 1 + e^{-\beta \mathcal{E}} \implies \mathcal{Z}_{M-B} = (1 + e^{-\beta \mathcal{E}})^2$$

b) Hi ha 3 microstats (A i B són indistingibles!):



$$\mathcal{Z}_B = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}$$

c) Hi ha 1 microstat, ja que no pot haver-hi dues partícules al mateix nivell energètic:



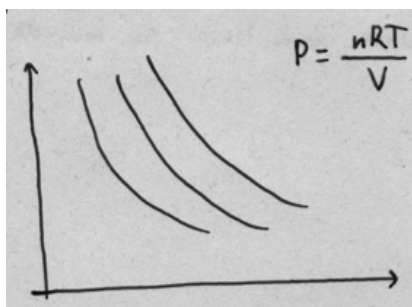
$$\mathcal{Z}_F = e^{-\beta\epsilon}$$

5 Transicions de fase

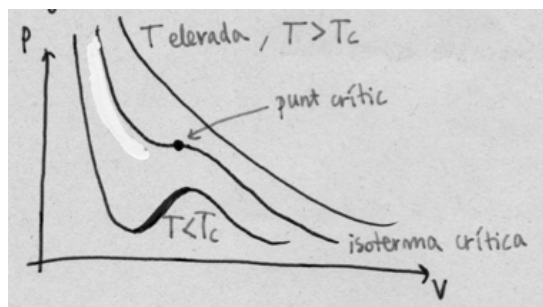
5.1 Diagrames P-V, P-T

Quan parlàvem de condicions d'estabilitat ens va aparèixer el terme *transició de fase*. Quan un sistema viola les condicions d'estabilitat es torna heterogeni (és a dir, hi ha parts amb una densitat i altres parts amb una altra). Quan la llum interfereix sobre ell, canvia d'aspecte (de fase). Per exemple, quan l'aigua es congela agafa un color blanquinós durant el canvi. Si representem isotermelesal pla P-V veurem quan hi ha transició de fase.

Per un gas ideal, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ sempre, és a dir, les isotermeles són monòtones decreixents. Com que $k_B = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T > 0 \implies$ les isotermeles són compatibles amb el gas ideal i a més a més no tenen transició de fase.



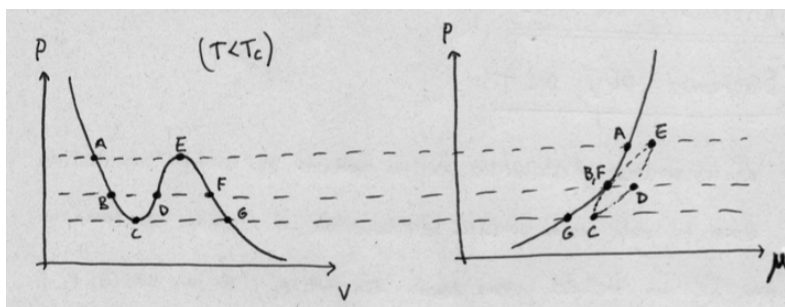
Per un gas real, a $T \uparrow \uparrow$ tenim el mateix que per un gas ideal. Però arriba un moment en que la isoterma té un punt d'inflexió. S'anomena isoterma crítica. La temperatura a la que succeeix això se li diu temperatura crítica T_c . Veiem que a $T < T_c$ el gas té una transició de fase, ja que el pendent de la corba és positiu i això comporta que $k_T < 0$.



Un sistema que tingui transició de fase ha de tenir una temperatura crítica, sinó, no hi ha transició de fase. A més, a la transició de fase P augmenta amb el volum $\implies k_T < 0$.

Anem a ampliar el dibuix:¹⁸

¹⁸Cal dir que hi ha diversos models per descriure un gas real (el de Van der Waals, etc.) on tenen en compte les interaccions entre mol·lècules.

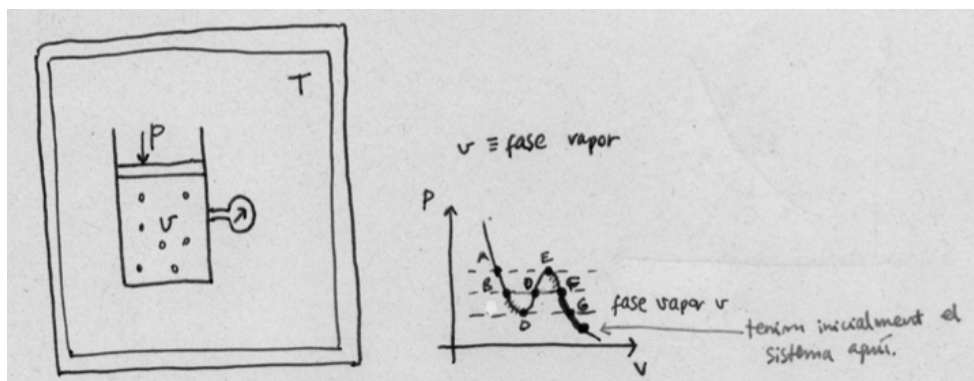


Estudiem les gràfiques per trams:

- CE: viola la condició d'estabilitat ($k_T < 0$), per tant tenim estats inestables i enlloc de dibuixar una línia hem de posar punts.

Mirant el diagrama $P - \mu$, els estats que fan GA són estables i els CE inestables (per això els dibuixem amb punts).

-BC ó EF: són estats que compleixen $k_T > 0$ però són metastables. Al tenir $k_T > 0$, els podem observar.



A l'estat F apareixerà la primera gota, ja que ara el gas (vapor) es refreda (expulsa calor) i es comença a convertir en líquid.

- BF: segment conodal, on hi ha la coexistència de líquid i vapor. Si fem l'experiment de forma molt fina, tenim:

- BC: líquid sobreescalfat, s'observa en una expansió, ja que s'ha d'anar des de B a C per l'isoterma.

Analitzant BF a l'altre diagrama, quan coexisteixen líquid i vapor tenim també equilibri material, ja que $m_l + m_v = \text{ctt}$ al llarg de tot el procés.

Un altre diagrama molt útil és P-T.

Ara seria interessant obtenir $P = P(T)$ per així aconseguir molta informació. En general,

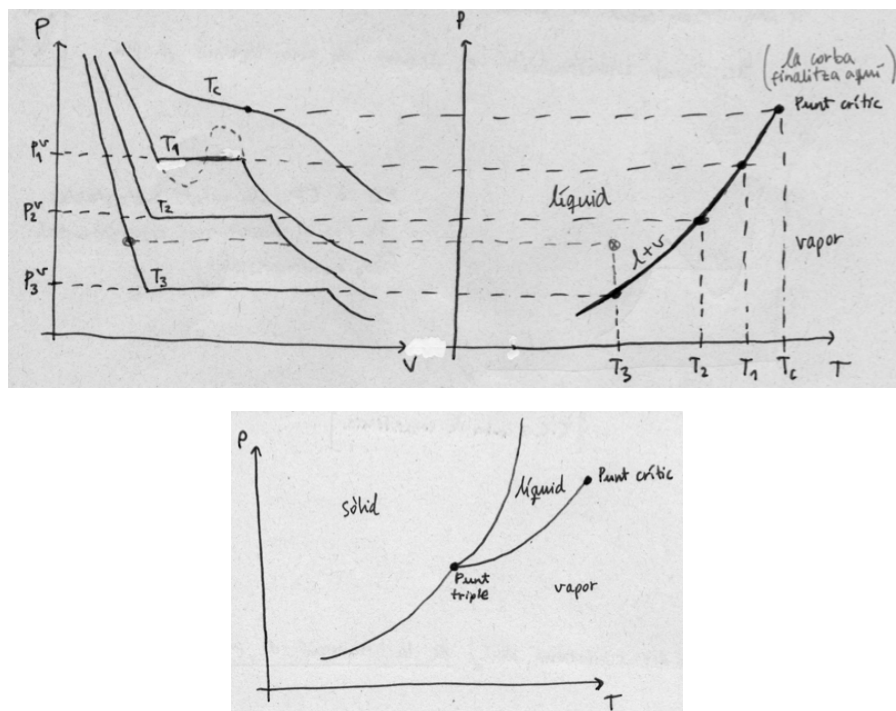


Figura 9: Completació del diagrama P-T.

però, només podrem obtenir $\frac{\partial P(T)}{\partial T}$ entre les fases α , β :

$$\begin{cases} \mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} & (i) \\ d\mu^{(\alpha)} = d\mu^{(\beta)} & (ii) \end{cases}$$

Evidentment, si coneixem $\mu(T, P)$ per cada fase, aleshores, calculant el diferencial de l'energia lliure de Gibbs (G):

$$dG = d(U - TS + PV) = dU - TdS - SdT + PdV + VdP = {}^{19}\mu dN - SdT + VdP$$

A més a més, com que $G = \mu N \Rightarrow dG = \mu dN + Nd\mu$. Per tant:

$$Nd\mu = -SdT + VdP \quad \Rightarrow \quad d\mu^{(\alpha)} = -s^{(\alpha)}dT + v^{(\alpha)}dP \quad (iii)$$

Aleshores, utilitzant (iii) a (ii) tenim que: $-s^{(\alpha)}dT + v^{(\alpha)}dP = -s^{(\beta)}dT + v^{(\beta)}dP$. Aïllant $\frac{\partial P}{\partial T}$ obtenim:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{C.C} = \frac{s^{(\alpha)} - s^{(\beta)}}{v^{(\alpha)} - v^{(\beta)}} \quad \text{Equació de Clapeyron}$$

on C.C. \equiv corba de coexistència.

¹⁹introduint l'equació de Gibbs

5.1.1 Calor latent (o entalpia) de la transició de fase

$$l = T(s^{(\alpha)} - s^{(\beta)})$$

Quan passem d'una fase menys condensada a una més condensada el sistema allibera energia, ja que trenca les forces intermoleculars.

$$\text{Tindrem: } \Delta s = \Delta s^{(\alpha)} + \underbrace{\Delta s_{\text{transició}}}_{\underbrace{s^{(\alpha)} - s^{(\beta)}}_{\frac{l}{T}}} + \Delta s^{(\beta)}$$

Aleshores, amb aquesta definició introduïda podem reescriure l'equació de Clapeyron (per l i Δv constants):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{C.C} = \frac{s^{(\alpha)} - s^{(\beta)}}{v^{(\alpha)} - v^{(\beta)}} = \frac{l}{T\Delta v}$$

Cal recordar que aquesta equació ens dona el pendent de les corbes del diagrama P-T.

Si integrem això obtenim:

$$P(T) = P_0 + \frac{l}{\Delta v} \ln \frac{T}{T_0}$$

El diagrama de fases de moltes substàncies s'ha trobat experimentalment i, en molts casos, s'han trobat pendents positius. Per exemple, pel canvi de fase de sòlid a vapor:

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{s^{(v)} - s^{(s)}}{v^{(v)} - v^{(s)}} = \frac{s^{(v)} - s^{(s)}}{\frac{1}{\rho^{(v)}} - \frac{1}{\rho^{(s)}}} = \rho^{(v)}\rho^{(s)} \frac{\overbrace{s^{(v)} - s^{(s)}}^{>0}}{\underbrace{\rho^{(s)} - \rho^{(v)}}_{>0}} > 0$$

Si canviem el sòlid per líquid, veiem que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{C.C} > 0$ també. Però què passa amb una transició de fase de líquid a sòlid? $s^{(l)} - s^{(s)} > 0$, però $\rho^{(s)} - \rho^{(l)}$ depèn de la substància. Per exemple, per l'aigua és $< 0 \implies \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{C.C} < 0$

5.2 Equilibri vapor - fase condensada

Recordem que $\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{l}{T(v^{(v)} - v^{(c)})}$. Si utilitzem les següents hipòtesis:

1. l constant²⁰

²⁰Si $l = l(T)$, alhora d'integrar no la podem treure de la integral, però no té més misteri. Ara be, si depèn d'altres paràmetres, la cosa es pot complicar.

2. $v^{(v)} \gg v^{(c)}$

3. la fase vapor es comporta com un gas ideal ($Pv^{(v)} = RT$)

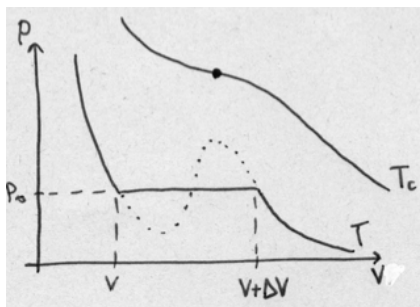
tenim que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial T} &= \frac{l}{T(v^{(v)} - v^{(c)})} \simeq \frac{l}{Tv^{(v)}} = \frac{Pl}{T^2 R} \Rightarrow \\ \Rightarrow \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} &= \frac{l}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{P}{P_0} = \frac{l}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_0}^T \Rightarrow \\ P(T) &= P_0 e^{\frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} \end{aligned}$$

D'altra banda, si trobem empíricament una relació del tipus $\ln P = A - \frac{B}{T}$, $A, B \in \mathbb{R}$, veiem que les hipòtesis són prou bones ja que hem obtingut una relació com la que hem trobat teòricament.

5.3 Punt crític

Recordem les isoterms del diagrama P-V.



Tenim que $P_0 = P(T, V)$, però en particular tenim també que $P_0 = P(T, V + \Delta V)$. Desenvolupant aquesta expressió en sèrie de Taylor al voltant de V :

$$P_0 = P(T, V) + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \theta [(\Delta V)^2]$$

Com que $P_0 = P(T, V)$ tenim que $0 = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \theta [(\Delta V)^2] \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + \theta [\Delta V] = 0$.
Si $T \mapsto T_c \Rightarrow \Delta V \mapsto 0 \Rightarrow$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{cond. al punt crític})$$

El punt crític és un estat d'equilibri estable. Anem a establir les condicions d'estabilitat:

$$F = U - TS \rightarrow dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT + \mu dN$$

La condició d'estabilitat, recordem, era que $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} > 0$. Com que $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N}$, però com acabem de veure, al punt crític val exactament zero. Per tant, per assegurar l'estabilitat haurem de mirar en les derivades d'ordre superior. Per assegurar que sigui un mínim haurem d'imposar que:

$$\left(\frac{\partial^3 F}{\partial V^3}\right)_{T,N} = 0 \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial^4 F}{\partial V^4}\right)_{T,N} > 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T=T_c} < 0$$

És a dir, en un punt crític s'ha de complir que:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{V}}\right)_{\mathbf{T}=\mathbf{T}_c} = \mathbf{0}; \left(\frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial \mathbf{V}^2}\right)_{\mathbf{T}=\mathbf{T}_c} = \mathbf{0}; \left(\frac{\partial^3 \mathbf{P}}{\partial \mathbf{V}^3}\right)_{\mathbf{T}=\mathbf{T}_c} < \mathbf{0}$$

Amb les dos equacions que tenim al punt crític podem determinar v_c i T_c (i per tant P_c també).

- Exemple: Gas de van der Waals.

L'equació del model de van der Waals és $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$. Per tant:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \frac{-RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \Rightarrow \frac{RT}{(v-b)^2} = \frac{2a}{v^3} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T &= \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \Rightarrow \frac{RT}{(v-b)^3} = \frac{3a}{v^4} \end{aligned}$$

Dividint la primera igualtat per la segona tenim que $v - b = \frac{2v}{3} \Rightarrow$

$$v_c = 3b \Rightarrow T_c = \frac{8a}{27Rb} \Rightarrow P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Ara ens interessa veure com es comporten les magnituds termodinàmiques al punt crític:

- $\Delta v = v^{(s)} - v^{(l)} \mapsto 0$
- $\Delta s = s^{(s)} - s^{(l)} \mapsto 0 \Rightarrow l = T \Delta s \mapsto 0$

Les funcions resposta, en canvi, creixent desorbitadament:

- $k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \mapsto \infty$
- $\alpha \mapsto \infty, c_p \text{ i } c_v \mapsto \infty$

Com s'interpreta això des del punt de vista estadístic? Doncs que les fluctuacions es desapareixen, ja que són proporcionals a les funcions resposta.²¹ És a dir, les fluctuacions divergeixen, i ho fan com a funcions del tipus $|T - T_c|^{-\gamma}$. Pel cas del gas de van der Waals, l'exponent crític γ ve donat per: $k_T = \frac{4b}{3R} |T - T_c|^{-1}$.

²¹Recordem que les fluctuacions varien com $k_B C_v T^2$.

6 Gasos reals

6.1 Factor de compressibilitat. Desenvolupament del virial

En aquest punt començarem a estudiar gasos que experimenten interaccions moleculars. El primer paràmetre que definirem és el **factor de compressibilitat (z)**:

$$z = \frac{v}{v^{id}}$$

on v^{id} és el volum que tindria el gas en les mateixes condicions si es comportés com un gas ideal.

Per tant, $z \rightarrow 1$ contra més ideal és el gas. A més a més, com que $v^{id} = \frac{RT}{P} \implies$

$$z = \frac{vP}{RT}$$

En el límit de baixes pressions (o grans volums) tots els gasos tendeixen a comportar-se com a gasos ideals.

Per trobar equacions d'estat de gasos reals començarem estudiant el **desenvolupament del virial**. És una manera d'obtenir equacions d'estat senzilles i vàlides per un bon rang de gasos. El que es preten és expressar z com a sèrie de potències de $\frac{1}{v}$ o de P :

$$\begin{aligned} z = \frac{vP}{RT} &= 1 + B_2(T)\frac{1}{v} + B_3(T)\frac{1}{v^2} + \dots \\ z &= 1 + \tilde{B}_2(T)P + \tilde{B}_3(T) + \dots \end{aligned}$$

L'equació d'estat d'un sistema és única $\implies \exists$ una relació entre els coeficients $B_i(T)$ i $\tilde{B}_i(T)$. Per trobar-la, aïllem P de la primera equació:

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{RTB_2}{v^2} + \frac{RTB_3}{v^3} + \dots$$

i ho substituïrem a la segona equació:

$$\begin{aligned} z = \frac{Pv}{RT} &= 1 + \tilde{B}_2 \left[\frac{RT}{v} + \frac{RTB_2}{v^2} + \dots \right] + \tilde{B}_3 \left[\frac{RT}{v} + \frac{RTB_2}{v^2} + \dots \right]^2 = \\ &= 1 + \tilde{B}_2 RT \frac{1}{v} + (RTB_2\tilde{B}_2 + R^2T^2\tilde{B}_3) \frac{1}{v^2} + \dots \end{aligned}$$

Per tant, igualant els coeficients d'igual exponent de v tenim que:

$$B_2(T) = \tilde{B}_2(T)RT; \quad B_3(T) = R^2T^2(\tilde{B}_2^2 + \tilde{B}_3)$$

És evident que quants més termes tinguem del desenvolupament del virial més precisió tindrem. No obstant, moltes vegades tallant la sèrie al primer terme ($B_2(T)$) ja tenim una descripció prou acurada del gas. Ara bé, quin és el significat físic del coeficient B_2 del desenvolupament del virial? Aquest coeficient conté tota la informació que correspon a la interacció mol·lecular, al tamany de les partícules, la distància entre elles, etc. (tot el que separa el comportament real de l'ideal)

El nostre objectiu serà intentar determinar el coeficient $B_2(T)$. De manera experimental podem trobar-lo fent:

$$z - 1 = B_2 \frac{1}{v} + B_3 \frac{1}{v^2} \implies v(z - 1) = B_2 + B_3 \frac{1}{v}$$

Per tant, si representem $v(z - 1)$ en funció de $1/v$ obtindrem B_2 on talli l'eix de les ordenades i B_3 amb el pendent de la recta.

En general, si representem $B_2(T)$ s'obté:

La temperatura T_B a la que el coeficient s'anul·la és coneix com temperatura de Boyle.

$$B_2 < 0 \implies P < P^{id} \implies \frac{v}{v^{id}} = \frac{Pv}{RT} = \underbrace{\frac{P}{RT/v}}_{=P^{id}} = \frac{P}{P^{id}} \implies v < v^{id}$$

Per tant, si $B_2 < 0 \implies$ el potencial d'interacció mol·lecular és atractiu, mentre que si $B_2 > 0 \implies$ el potencial és repulsiu. Quan $B_2 = 0$ el gas es comporta com un gas ideal.

6.2 Potencial d'interacció. Funció de partició configuracional

Seguim amb l'objectiu de trobar $B_2(T)$ de forma analítica. L'hamiltonià en aquest cas és:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

Per tant, \mathcal{Z}_{tot} ja no serà \mathcal{Z}_1^N . Ara tenim que:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{1}{h^{3N/2} N!} \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta H} = \\ &= \underbrace{\frac{1}{h^{3N/2} N!} \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \cdot e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}}}_{= \mathcal{Z}_{id}/V^N} \cdot \underbrace{\int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}}_{\stackrel{def}{=} \mathcal{Z}_u} \end{aligned}$$

Per tant, podem escriure \mathcal{Z} en termes de la funció de partició pel gas ideal:

$$\mathcal{Z} = \frac{Z_{id}}{V^N} \cdot \mathcal{Z}_u, \quad \text{on} \quad \mathcal{Z}_u = \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}$$

A \mathcal{Z}_u en direm funció de partició configuracional. Per calcular-la, anem a calcular primer el valor mig del potencial:

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle &= \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \cdot \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \underbrace{\frac{e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} e^{-\beta \Phi}}{\mathcal{Z} h^{3N} N!}}_{=\rho(\vec{p}, \vec{r})} = \\ &= \underbrace{\frac{1}{\mathcal{Z} h^{3N} N!} \int d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}}}_{=1/\mathcal{Z}_u} \cdot \underbrace{\int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta \Phi}}_{=-\frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta \Phi})} \Rightarrow \\ \Rightarrow \langle \Phi \rangle &= -\frac{1}{\mathcal{Z}_u} \frac{\partial \mathcal{Z}_u}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \mathcal{Z}_u) \Rightarrow \ln \mathcal{Z}_u = -\int_0^\beta \langle \Phi \rangle d\beta + C \end{aligned}$$

Com que: $\lim_{\beta \rightarrow 0} \mathcal{Z}_u = V^N \Rightarrow C = \ln V^N$. Per tant:

$$\ln \left(\frac{\mathcal{Z}_u}{V^N} \right) = -\int_0^\beta \langle \Phi \rangle d\beta$$

Si suposem que les interaccions intermol·leculars són binàries, és a dir, que el gas és poc dens, aleshores podem escriure el potencial d'interacció en funció del potencial d'un parell de partícules com $\langle \Phi \rangle = \underbrace{\frac{N(N-1)}{2}}_{\text{parelles de partícules que podem combinar}} \langle \Phi_1 \rangle \simeq \frac{N^2}{2} \langle \Phi_1 \rangle$. Per tant:

$$\langle \Phi_1 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln \mathcal{Z}_u^{(1)})$$

on $\mathcal{Z}_u^{(1)}$ és la funció de partició configuracional d'un parell de mol·lècules (la i i la j). Per tant, per definició tenim que:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_u^{(1)} &= \int d\vec{r}_i d\vec{r}_j e^{-\beta \Phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)}. \text{ Com que hi ha isotropia, definim } \vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j \Rightarrow \\ \Rightarrow \mathcal{Z}_U^{(1)} &= \int d^3r e^{-\beta \Phi(r)} \underbrace{=}_{-1+1} \underbrace{\int d^3r (e^{-\beta \Phi(r)} - 1)}_{\stackrel{\text{not}}{=} I(\beta)} + \int d^3r \end{aligned}$$

Per tant, $\mathcal{Z}_u^{(1)} = \mathbf{V}(1 + \frac{I(\beta)}{V})$. D'altra banda, $I(\beta) = 4\pi \int_0^\infty r^2 dr (e^{-\beta\Phi(r)} - 1) \sim r_0^3$, on r_0 és una distància intermol·lecular. És a dir que $I(\beta) \ll 1$ Aleshores:

$$\langle \Phi_1 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln V \left(1 + \frac{I(\beta)}{V} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(1 + \frac{I(\beta)}{V} \right) \simeq^{22} -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{I(\beta)}{V} \right) = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} I(\beta)$$

Per tant,

$$\langle \Phi \rangle = -\frac{N^2}{2V} \left(\frac{\partial I(\beta)}{\partial \beta} \right)$$

L'energia lliure de Helmholtz és:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln \mathcal{Z} = -k_B T \ln \left(\frac{\mathcal{Z}_{id} \cdot \mathcal{Z}_u}{V^N} \right) = \underbrace{-k_B T \ln \mathcal{Z}_{id}}_{=F_{id}} - k_B T \ln \left(\frac{\mathcal{Z}_u}{V^N} \right) =^{23} \\ &= F_{id} - \frac{k_B T N^2 I(\beta)}{2V} \quad (\text{eq. d'un gas amb interaccions binàries}) \end{aligned}$$

Ara anem a calcular P :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \underbrace{\left(\frac{\partial F_{id}}{\partial V} \right)_T}_{=P_{id} = \frac{Nk_B T}{V}} + \frac{k_B T N^2}{2V^2} I(\beta) \implies \frac{PV}{Nk_B T} = 1 - \frac{NI(\beta)}{2V}$$

Si ho comparem amb el desenvolupament del virial corresponent $\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + B_2(T) \frac{N}{V} + \dots$ tenim que:

$$B_2(T) = -\frac{I(\beta)}{2} = 2\pi \int_0^\infty r^2 dr (1 - e^{-\beta\Phi(r)})$$

6.3 Equació de van der Waals

En primer lloc, anem a calcular $B_2(T)$. Per fer-ho, suposarem l'estructura pel potencial $\Phi(r)$ que mostra la figura (que presenta una barrera de potencial a una distància σ de l'ordre del diàmetre de la mol·lècula) i que el règim de temperatures és clàssic, és a dir, que T no és molt baixa. És a dir que $\frac{\Phi}{k_B T} = \beta\Phi \ll 1 \implies e^{-\beta\Phi} \simeq 1 - \beta\Phi$. Per tant:

²²Si $\frac{I(\beta)}{V} \ll 1$ podem desenvolupar en sèrie de Taylor $\ln \left(1 + \frac{I(\beta)}{V} \right) \simeq \frac{I(\beta)}{V}$

²³ $\ln \left(\frac{\mathcal{Z}_u}{V^N} \right) \stackrel{def}{=} - \int_0^\beta \langle \Phi \rangle d\beta = \frac{N^2}{2V} \int_0^\beta \left(\frac{\partial I}{\partial \beta} \right) d\beta = \frac{N^2}{2V} I(\beta)$, ja que $I(0) = 0$.

$$B_2(T) = 2\pi \left[\int_0^\sigma r^2 dr + \int_\sigma^\infty r^2 dr \cdot \beta\Phi \right] = \underbrace{2\pi \frac{\sigma^3}{3}}_{\sim \text{volum molec.}} + \frac{2\pi}{k_B T} \underbrace{\int_\sigma^\infty r^2 \Phi(r) dr}_{<0, \text{ ja que } \Phi < 0}$$

Si definim els coeficients $\begin{cases} a = -2\pi \int_\sigma^\infty r^2 \Phi(r) dr > 0 \\ b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3, \text{ que és de l'ordre del volum de la mol·lècula} \end{cases}$

Aleshores:

$$\mathbf{B}_2(\mathbf{T}) = \mathbf{b} - \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{k}_B \mathbf{T}}$$

La temperatura a la qual $B_2(T)$ es fa 0 es diu temperatura de Boyle ($T_B = \frac{bk_B}{a}$).

Sabem que

$$\begin{aligned} \frac{PV}{Nk_B T} &= 1 + B_2(T) \frac{N}{V} + \dots = 1 + \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \frac{N}{V} \implies \\ \implies P &= \frac{Nk_B T}{V} + \frac{N^2 k_B T}{V^2} \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) = \frac{Nk_B T}{V} + bk_B T \frac{N^2}{V^2} - a \frac{N^2}{V^2} \end{aligned}$$

$$\text{És a dir, } P + a \frac{N^2}{V^2} = \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{bN}{V} \right) \implies \left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) \frac{V}{1 + \frac{bN}{V}} = Nk_B T$$

Ara be, $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$ és de l'ordre de la distància intermol·lecular (diguem-li l), i $b^{1/3}$ és de l'ordre del diàmetre mol·lecular (d). Per tant, $\frac{bN}{V} \sim \left(\frac{d}{l}\right)^3 \ll 1$ si el gas no és dens (és diluït, $d \ll l$). Per tant, podem desenvolupar per Taylor la següent expressió:

$$\begin{aligned} \frac{V}{1 + \frac{bN}{V}} &\simeq {}^{24} V \left(1 - \frac{bN}{V} \right) \implies \\ \left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN) &= Nk_B T \quad \text{(equació de van der Waals)} \end{aligned}$$

on el coeficient a és una correcció a la pressió deguda a la interacció intermol·lecular i el coeficient b és una correcció al volum deguda al diàmetre mol·lecular.

Cal comentar que pels gasos reals no tenim una única equació d'estat. Alguns els representarem amb l'equació de van der Waals o amb el desenvolupament del virial, o amb d'altres equacions d'estat. No diem que no existeixi una única equació d'estat per a tots els gasos, sinó que no s'ha trobat, ja que el principi 0 de la termodinàmica ens ho assegura.

²⁴ $\frac{1}{1+x} \simeq 1 - x + \dots$

6.3.1 Factor de compressibilitat crític

És un dels criteris que utilitzarem per saber si una equació d'estat s'ajusta a un gas o no:

$$z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c}$$

Experimentalment es troba que $0,25 < z_c < 0,35$.

Per l'equació de van der Waals, $v_c = 3b$, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$ i $P_c = \frac{a}{27b^2} \implies z_c = 0,375$, que és prou acceptable.

6.4 Llei d'estats corresponents

Dos o més gasos estan en estats corresponents quan els seus estats d'equilibri estan descrits per la mateixa equació d'estat en variables reduïdes. Una variable reduïda ve donada pel valor de l'estat crític:

$$\Pi = \frac{P}{P_c}, \theta = \frac{T}{T_c}, \Phi = \frac{v}{v_c}$$

Tots els gasos que tenen la mateixa equació d'estat cauen a la mateixa isoterma en variables reduïdes. A partir de $P = P(T, v)$ podem trobar $\Pi = \Pi(\theta, \Phi)$. Aquesta equació no dependrà de cap paràmetre per a gasos en estats corresponents. Si depèn d'algun paràmetre vol dir que no és una llei d'estats corresponents. Per exemple, per l'equació de van der Waals:

$$\theta = \left(\Pi + \frac{3}{\Phi^2}\right)(3\Phi - 1)$$

6.5 Liqüefacció de gasos. Expansió de Joule. Efecte Joule-Kelvin

6.5.1 Expansió de Joule

En primer lloc, comentar que és una expansió lliure, és a dir, el gas s'expandeix sobre el buit i per tant $\delta W = 0$, ja que $P_{ext} = 0$.

Quan alliberem el sistema de la lligadura (el "tope") el gas s'expandeix lliurement, que com ja hem dit comporta que $\delta W = 0$. A més a més, l'expansió és adiabàtica, ja que el gas està completament aïllat. Per tant, $\delta Q = 0$. Aleshores $dU = \delta Q + \delta W = 0 \implies U = \text{cst}$. Ens interessa conèixer el canvi de temperatura (ΔT) i d'entropia (ΔS) del sistema. Com que el sistema s'expandeix contra el buit implica que el procés és irreversible, ja que és impossible que es torni a comprimir tot sol. Per corroborar-ho, partim de l'equació de Gibbs:

$dU = TdS - PdV = 0 \implies dS = \frac{PdV}{T} \implies \Delta S = \int_{V_0}^{V_f} \frac{PdV}{T} > 0$, ja que $dV > 0$ en una expansió.

Per calcular ΔT definim el **coeficient de Joule** (μ_J):

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = {}^{25} = \frac{-1}{c_v} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = \frac{-1}{c_v} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right]$$

Aleshores, en funció del signe del coeficient de Joule sabrem si el gas es refreda, es calenta o es manté a la mateixa temperatura. Si $\mu_J < 0 \implies$ es refreda, mentre que si $\mu_J > 0 \implies$ es calenta i quan s'anul·la ni es calenta ni es refreda.

Per un gas ideal, $\mu_J = 0$, ja que $u = u(T) \implies$ en un procés a $u = ctt$ també ho serà $T = ctt$. En canvi, per un gas de van der Waals ($P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$):

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P = \frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2} \implies \mu_J = \frac{-a}{c_v v^2} < 0 \implies \text{es refreda}$$

En general, quasi tots els gasos reals es refreden (és a dir, $\mu_J < 0$) en una expansió de Joule. Finalment tenim que:

$$\Delta T = \int_{v_0}^{v_f} \mu_J dv$$

Pel gas de van der Waals:

$$\Delta T = \int_{v_0}^{v_f} \frac{-a}{c_v v^2} dv = \frac{a}{c_v} \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_0} \right)$$

6.6 Efecte Joule-Kelvin o Joule-Thompson

És una expansió que es realitza passant el gas per un estrangulament o pas estret (un envà porós per exemple, com a laboratori)

De la primera llei, tenim que $dU = \delta Q + \delta W$. Com que es tracta d'un procés adiabàtic, $\delta Q = 0$. Per tant:

$$\Delta U = W_{total} = W_{compr} + W_{exp} = -P_1(0 - V_1) - P_2(V_2 - 0) = P_1 V_1 - P_2 V_2 \implies$$

²⁵Aquí s'utilitza el teorema de reciprocitat: $\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u \overbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v}^{=c_v} \left(\frac{\partial v}{\partial u} \right)_T = -1$

$$\implies U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \implies H_1 = H_2 \implies \mathbf{H} = \mathbf{ctt}$$

Definim el coeficient de Joule-Kelvin com:

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = {}^{26} = \frac{-\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P}$$

Per conèixer aquestes derivades necessitem saber $H = H(T, P)$:

$$H = U + PV \implies dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP \implies H = H(S, P)$$

on hem utilitzat l'equació de Gibbs. Per tant, si conec $S = S(T, P)$ (de les equacions TdS), podré conèixer també $H(T, P)$:

$$TdS = C_P dT - \alpha TV dP \implies dH = \underbrace{C_P}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} dT + \underbrace{V(1 - \alpha T)}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T} dP$$

Per tant:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_P} \implies \mu_{JK} = \frac{V}{C_P}(\alpha T - 1)$$

Per un gas ideal, $\mu_{JK} = 0$. En aquest cas:

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} \mu_{JK} dP, \quad \Delta S = - \int \frac{V dP}{T} > 0$$

El coeficient de Joule-Kelvin en alguns condicions és positiu i en d'altres negatiu. No podem afirmar que sempre es refreda com hem dit amb l'expansió de Joule.

7 Col·lectivitat macrocanònica o grancanònica

7.1 Funció de partició

Tenim dos sistemes termodinàmics dels quals el sistema '2' funciona com a reservori de partícules i de temperatura (T i μ fixes). Per tant, podem aproximar l'energia global del sistema com $E = E_1 + E_2 \simeq E_2$ i el nombre de partícules $N = N_1 + N_2 \simeq N_2$.

Com feiem amb la col·lectivitat canònica (tema 4), calcularem en primer lloc la densitat de probabilitat:

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, N) = \frac{1}{h^{3N} \Omega(E)} \delta(E - H_1, N - N_1) = \dots = C(E, N) e^{\beta(-H + \mu N)}$$

²⁶Tornem a utilitzar el teorema de reciprocitat.

Normalitzant la densitat tenim finalment que:

$$\rho(\vec{q}, \vec{p}, N) = \frac{e^{-\beta H + \beta \mu N}}{\sum_{N=0}^{\infty} \int d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H + \beta \mu N}}$$

En conseqüència podem obtenir la **funció de partició grancanònica** (\mathcal{Q}):

$$\mathcal{Q}(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \int d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H}$$

En sistemes quàntics tindriem que $\mathcal{Q} = \frac{1}{N!} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_{E_s=0} e^{-\beta E_s}$.

El potencial grancanònic ($\Phi(V, T, \mu)$) ens permetrà connectar la mecànica estadística amb la termodinàmica. A partir de \mathcal{Q} podem calcular $\langle E \rangle$ i $\langle N \rangle$:

$$\begin{aligned} U = \langle E \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d\vec{q} d\vec{p} H(\vec{q}, \vec{p}) \cdot \rho(\vec{q}, \vec{p}, N) = \frac{1}{\mathcal{Q}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} e^{\beta \mu N} \int d\vec{q} d\vec{p} \underbrace{e^{-\beta H} H}_{= -\frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta H})} = \\ &= \frac{-1}{\mathcal{Q}} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} e^{\beta \mu N} \int d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H} \right]_{\beta \mu} = \frac{-1}{\mathcal{Q}} \left(\frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu} = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu} \end{aligned}$$

Procedint de la mateixa manera, podem calcular $\langle N \rangle$. Per tant, tenim que:

$$U = \langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu}, \quad \langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta}$$

Partint del potencial grancanònic tenim que

$$\Phi = -PV \implies d\Phi = -PdV - SdT - Nd\mu \implies N = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{V, T}$$

Comparant-ho amb l'expressió anterior de $\langle N \rangle$ concluïm que:

$$- \Phi = \ln \frac{\mathcal{Q}}{\beta} \implies PV = \ln \frac{\mathcal{Q}}{\beta} \quad (\text{connexió M.E - Termo}) \quad (7.1)$$

Ara anem a calcular $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ i $\langle (\Delta N)^2 \rangle$:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Q}}{\partial \beta^2} \right)_{\beta \mu, V} = \dots = k_B T^2 C_V$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Q}}{\partial (\beta \mu)^2} \right)_{\beta \mu, V} = \dots = \frac{N^2}{\beta V} k_T$$

Com ja hem anat comentat, les fluctuacions depenen de les funcions resposta (d'aquí el nom de funcions resposta). Les fluctuacions relatives de qualsevol magnitud susceptible de fluctuar sobre un sistema depenen de: $\sqrt{\frac{\langle (\Delta E)^2 \rangle}{\langle E^2 \rangle}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$. Quan el nombre de partícules és de l'ordre d'un mol (límit macroscòpic o termodinàmic) les fluctuacions són menyspreables.

7.1.1 Aplicació al gas ideal monoatòmic

Comencem calculant l'equació calòrica d'estat:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int d\vec{q} d\vec{p} e^{-\beta H}}_{= \mathcal{Z}_{\text{canonic}}^{id} = \frac{1}{N!} \mathcal{Z}_1^N = e^{\mathcal{Z}_1 e^{\beta \mu}}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \frac{\mathcal{Z}_1^N}{N!} \implies \\ \implies \ln \mathcal{Q} &= e^{\beta \mu} \mathcal{Z}_1; \quad \mathcal{Z}_1(T, V) = \frac{V}{h^3} \int_0^{\infty} 4\pi \rho^2 d\rho e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \implies \\ \ln \mathcal{Q} &= e^{\beta \mu} \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} = e^{\beta \mu} \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

Per tant,

$$U = \langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu, V} = + e^{\beta \mu} \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \frac{1}{\beta^{5/2}} \frac{3}{2}$$

D'altra banda,

$$N = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, V} = e^{\beta \mu} \frac{V}{h^{3/2}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \ln \mathcal{Q}$$

Dividint les dues expressions tenim que $\frac{U}{N} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} k_B T \implies U = \frac{3}{2} N k_B T$.

Per calcular l'equació tèrmica d'estat utilitzarem el potencial grancanònic:

$$\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Q} = -PV \implies PV = k_B T \underbrace{\ln \mathcal{Q}}_{=N} = k_B T N$$

La col·lectivitat grancanònica ens servirà per estudiar sistemes quàntics (estadísticament).

8 Estadístiques quàntiques

Per estudiar estadísticament sistemes quàntics necessitarem conèixer les propietats de la funció d'ona, però no la funció d'ona en concret.

→ Principi d'identitat de partícules: Només són possibles aquells estats que no canviïn quan es permuten dues partícules indistingibles. Per tant, ens interessa saber quantes partícules estan en cada estat.

Suposem que tenim una funció d'ona $\psi_0 = \psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_m, \dots, \xi_N)$. Si permutem dos elements de posició (el k i l' m): $\psi_0 = \psi(\xi_1, \dots, \xi_m, \dots, \xi_k, \dots, \xi_N) \cdot e^{i\alpha}$. Si ara tornem a permutar els dos elements, hauríem de recuperar la funció d'ona inicial: $\psi_0 = \psi(\xi_1, \dots, \xi_k, \dots, \xi_m, \dots, \xi_N) \cdot e^{i2\alpha}$. Per tant, com que $e^{i2\alpha} = 1 \implies e^{i\alpha} = \pm 1$. És a dir, quan permutem dues partícules, la funció d'ona pot o no canviar de signe (ψ és simètrica o antisimètrica).

El 1940 Pauli va demostrar que les partícules que tenen spin enter tenen la funció d'ona simètrica, mentre que les que tenen spin semienter la tenen antisimètrica.

El teorema spin-estadística estableix dos tipus d'estadística per tractar els sistemes quàntics:

- **Estadística de Bose-Einstein (BE) (bossons)** → spin enter (per exemple fotons d'spin 1).
- **Estadística de Fermi-Dirac (FD) (fermions)** → spin semienter (per exemple neutrons, e^- , protons d'spin 1/2).

Quan tractem amb mol·lècules, com per exemple H_2, O_2, etc , hem de seguir la **regla d'Ehrenfest-Oppenheimer**: si la suma de protons, neutrons i electrons és parell \implies bosó, mentre que si és senar \implies fermió.

Pels fermions existeix el **principi d'exclusió de Pauli**, que diu que en un estat quàntic no pot haver-hi dos fermions iguals, el que comporta una restricció sobre la distribució dels fermions en els diferents nivells energètics²⁷. En canvi, els bossons no tenen aquesta restricció. Quan tots els bossons es troben en un mateix nivell energètic (cosa que només passa per sota d'una certa temperatura) dona lloc a la condensació de Bose-Einstein.

²⁷Aquest fenomen és el que dona lloc a l'origen de la taula periòdica

8.1 Funció de partició quàntica

$$\mathcal{Q} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\substack{\{n_s\} \\ N=\sum_s n_s}} e^{-\beta E(\{n_s\})}$$

on $s \equiv$ estat quàntic, $n_s \equiv$ nombre d'ocupació de l'estat quàntic $|s\rangle$, $\{n_s\} \equiv$ configuració d'un microstat, és a dir, $\{n_s\} = \{n_0, n_1, \dots, n_s\}$, on cada n_i indica el nombre de partícules a l'estat excitat i , i $E(\{n_s\}) = \sum_s n_s \mathcal{E}_s$, que depen de la configuració.

Anem a calcular $\sum_{\substack{\{n_s\} \\ N=\sum_s n_s}} e^{-\beta E(\{n_s\})}$: En primer lloc, tindrem en compte que:

$$\sum_{\substack{\{n_s\} \\ N=\sum_s n_s}} (...) = \sum_{n_0} \cdot \underbrace{\sum_{n_1} \cdot \dots \cdot \sum_{n_s}}_{N=n_0+n_1+\dots+n_s}$$

Per tant, quan calculem \mathcal{Q} tindrem que:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \cdot \sum_{\substack{\{n_s\} \\ N=\sum_s n_s}} = \sum_{N=0}^{\infty} \cdot \sum_{n_0} \cdot \sum_{n_1} \cdot \dots \cdot \sum_{n_s} = \sum_{n_0} \cdot \sum_{n_1} \cdot \dots \cdot \sum_{n_s}$$

Aleshores:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} &= \sum_{n_0} \cdot \sum_{n_1} \cdot \dots \cdot \sum_{n_s} e^{\beta\mu(n_0+n_1+\dots+n_s)} e^{-\beta(n_0\mathcal{E}_0+n_1\mathcal{E}_1+\dots+n_s\mathcal{E}_s)} = \\ &= \sum_{n_0} e^{\beta\mu n_0 - \beta n_0 \mathcal{E}_0} \sum_{n_1} e^{\beta\mu n_1 - \beta n_1 \mathcal{E}_1} \cdot \dots \cdot \sum_{n_s} e^{\beta\mu n_s - \beta n_s \mathcal{E}_s} = \prod_s \left(\sum_{n_s} e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)n_s} \right) \end{aligned}$$

És a dir,

$$\mathcal{Q} = \prod_s \left(\sum_{n_s} e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)n_s} \right)$$

→ Si tenim **fermions**: $n_s = \{0, 1\}$ (o hi ha una partícula o no n'hi ha cap, pel principi d'exclusió de Pauli). Per tant, $\mathcal{Q}_{FD} = \prod_{s=0} \left[\underbrace{1}_{n_s=0} + \underbrace{e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)}}_{n_s=1} \right] \Rightarrow \ln \mathcal{Q}_{FD} = \sum_s \ln [1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)}]$

→ Si tenim **bossons**: $n_s = 0, 1, \dots, N, \dots, \infty$. Per tant: $\mathcal{Q}_{BE} = \prod_s \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)n_s} =$ ²⁸
 $= \prod_s \frac{1}{1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)}} \Rightarrow \ln \mathcal{Q}_{BE} = - \sum_s \ln [1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)}]$

²⁸Si $e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)} \stackrel{def}{=} \alpha \Rightarrow \sum_{n_s=0}^{\infty} \alpha^{n_s} = \frac{1}{1-\alpha}$

En resum:

$$\ln \mathcal{Q}_{\{\text{FD}_{\text{BE}}\}} = \pm \sum_s \ln [1 \pm e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)}] \quad ^{29}$$

Ara anem a calcular el nombre mig de partícules $\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial \beta \mu} \right)_{\beta, V}$:
Com que $N = \sum_s n_s \Rightarrow \langle N \rangle = \sum_s \langle n_s \rangle$, on $\langle n_s \rangle$ és el nombre mig de partícules a un estat quàntic i ens interessa conèixer-lo per a calcular l'energia ($E = \sum \mathcal{E}_i n_i$).

$$\langle N \rangle = \pm \sum_s \frac{\pm e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)}}{1 \pm e^{-\beta(\mathcal{E}_s - \mu)}} = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_s - \mu)} \pm 1}$$

Per tant, $\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_s - \mu)} \pm 1}$.³⁰ Amb aquest resultat podem calcular $\langle E \rangle$:

$$U = \langle E \rangle = \sum_s \langle n_s \rangle \mathcal{E}_s = \frac{\mathcal{E}_s}{e^{\beta(\mathcal{E}_s - \mu)} \pm 1} \quad (\text{eq. calòrica d'estat})$$

A més a més, l'equació tèrmica d'estat serà $PV = k_B T \ln \mathcal{Q}$. Cada sistema quàntic vindrà caracteritzat per \mathcal{E}_s , que vindrà donada per la solució de l'equació d'Schrödinger i d'imposar les condicions de contorn que comporten una quantificació dels nivells energètics.

Per calcular la funció de partició \mathcal{Q} ens interessa canviar $\sum_s \rightarrow \int_0^\infty g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$, és a dir, passarem d'un espectre discret d'energies a un espectre continu, però per fer-ho haurem de tenir en compte la degeneració de l'energia ($g(\mathcal{E})$)³¹. Aleshores:

$$\ln \mathcal{Q}_{\{\text{FD}_{\text{BE}}\}} = \pm \int_0^\infty d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) \ln(1 \pm e^{-\beta \mathcal{E}} z), \text{ on } z = e^{\beta \mu}$$

$$N = \sum_s n_s \Rightarrow \langle N \rangle = \sum_s \langle n_s \rangle \rightarrow \int_0^\infty d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) \langle n(\mathcal{E}) \rangle = \int_0^\infty d\mathcal{E} \frac{g(\mathcal{E})}{z^{-1} e^{\beta \mathcal{E}} \pm 1}$$

$$U = \langle E \rangle = \sum_s \langle n_s \rangle \mathcal{E}_s \rightarrow \int_0^\infty d\mathcal{E} \frac{\mathcal{E} g(\mathcal{E})}{z^{-1} e^{\beta \mathcal{E}} \pm 1}$$

Aquest canvi de sumatori a integral és més vàlid contra més gran és el volum que ocupa el nostre sistema, o el que és el mateix, si el volum és molt petit, el canvi perdrà la seva validesa. Tanmateix, per calcular la integral necessitarem conèixer la degeneració de l'energia ($g(\mathcal{E})$), que la trobarem a partir de \mathcal{E}_s (quàntica).

²⁹També podem escriure-ho com: $\mathcal{Q}_{\{\text{FD}_{\text{BE}}\}} = \pm \sum_s \ln [1 \pm z e^{-\beta \mathcal{E}_s}]$, on $z \stackrel{\text{def}}{=} e^{\beta \mu}$.

³⁰Com ja hem anat posant, el signe + correspon a l'estadística de Fermi-Dirac, mentre que el signe - és per l'estadística de Bose-Einstein.

³¹Serà com el "jacobià" del canvi de variable.

8.2 Gasos ideals quàntics

8.2.1 Càlcul de $g(\mathcal{E})$

Suposem que tenim un sistema de partícules tancades en una caixa (pou de potencial cúbic) de costat L . Aleshores, la mecànica quàntica ens dona l'energia quantitzada:

$$\mathcal{E} = \frac{h^2}{8mL^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{n^2}, \text{ que és un octau d'esfera } (n > 0) \text{ a l'espai de les } n$$

En primer lloc passarem de $\sum_s \longrightarrow \int d^3n$:

$$\int d^3n = \frac{1}{8} 4\pi \int n^2 dn = \frac{\pi}{2} \int n^2 dn$$

Ara passarem de $dn \longrightarrow d\mathcal{E}$. A partir de l'expressió de \mathcal{E} tenim que:

$$\begin{aligned} d\mathcal{E} = \frac{2nh^2}{8mL^2} dn &\implies dn = \frac{8mL^2}{2nh^2} d\mathcal{E} = \frac{8mL^2}{2h^2} \underbrace{\left(\frac{8mL^2\mathcal{E}}{h^2} \right)^{-1/2}}_{=n} d\mathcal{E} \implies \\ &\implies n^2 dn = \frac{8mL^2}{2h^2} \left(\frac{8mL^2\mathcal{E}}{h^2} \right)^{1/2} d\mathcal{E} \end{aligned}$$

Finalment,

$$\begin{aligned} \sum_s &\longrightarrow \frac{\pi}{2} \frac{1}{2} \left(\frac{8mL^2}{h^2} \right)^{3/2} \int \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \int g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \implies \\ &\implies g(\mathcal{E}) = \frac{\pi}{4} \underbrace{L^3}_{=V} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{\mathcal{E}} \cdot (2\mathcal{S} + 1) \stackrel{\text{not}}{=} g_0 V \sqrt{\mathcal{E}} \quad (\text{degeneració de l'energia}) \end{aligned}$$

on \mathcal{S} és el nombre quàntic d'spin.

D'altra banda, recordem que a la col·lectivitat canònica teníem que:

$$\mathcal{Z}_q = \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_{E_s} \underbrace{\Omega(E_s)}_{\sim g(\mathcal{E})} e^{-\beta E_s} \text{ (sistema quàntic)}$$

$$\mathcal{Z}_c = \frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p e^{-\beta H} \text{ (sistema clàssic)}$$

Per tant, puc substituir $\sum_s \longrightarrow \frac{1}{h^3} \int d^3q d^3p \longrightarrow \int g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}$:

$$\sum_s \longrightarrow \textcolor{blue}{32} \frac{\overbrace{V}^{\int d^3q}}{h^3} 4\pi \int p^2 dp = 4\pi \frac{V}{h^3} 2m \int \frac{\sqrt{2m\mathcal{E}}}{2\sqrt{\mathcal{E}}} d\mathcal{E} = 4\pi \frac{V}{h^3} \sqrt{2} m^{3/2} \int \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E} \cdot (2\mathcal{S} + 1)$$

que és el mateix resultat de $G(\mathcal{E})$ al que hem arribat abans però des d'un altre punt de partida.

Ara anem a calcular la funció de partició:

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Q}_{\{BE\}} &= \pm \int_0^\infty d\mathcal{E} g(\mathcal{E}) \ln(1 \pm e^{-\beta\mathcal{E}} z) = \pm g_0 V \int_0^\infty \sqrt{\mathcal{E}} d\mathcal{E} \ln(1 \pm z e^{-\beta\mathcal{E}}) \underbrace{=}_{x=\beta\mathcal{E}} \pm g_0 \frac{V}{\beta^{3/2}} \int_0^\infty \sqrt{x} dx \ln(1 \pm z e^{-x}) \\ &\textcolor{blue}{33} = \frac{2g_0 V}{3\beta^{3/2}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{z^{-1} e^x \pm 1} \end{aligned}$$

Ara introduïrem la **integral de Fermi**:

$$f_n^\pm(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{z^{-1} e^x \pm 1}$$

Per tant,

$$\ln \mathcal{Q} = \frac{2}{3} \frac{g_0 V}{\beta^{3/2}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) f_{5/2}^\pm(z)$$

Amb la relació obtinguda de la connexió mecànic-estadística amb la termodinàmica per la funció de partició grancanònica (capítol 7.1), tenim que $\Phi = \frac{-1}{\beta} \ln \mathcal{Q} \implies PV = \frac{2g_0 V}{3\beta^{5/2}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) f_{5/2}^\pm(z)$. Per tant:

$$P = \frac{k_B T (2\mathcal{S} + 1)}{\lambda^3} f_{5/2}^\pm(z) \quad (\text{Eq.fonamental en representació de } \mu(P, T))$$

$$\text{on } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_b T_C}}.$$

³²Si $\mathcal{E} = \mathcal{E}(p) = \frac{p^2}{2m}$, aleshores $p = \sqrt{2m\mathcal{E}} \implies dp = \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{\mathcal{E}}} d\mathcal{E}$

³³Per parts: $u = \ln(1 \pm z e^{-x}) \implies du = \frac{\mp z e^{-x}}{1 \pm z e^{-x}}$ i $dv = \sqrt{x} dx \implies v = \frac{2}{3} x^{3/2}$. Per tant la integral queda com:

$$\frac{2}{3} x^{3/2} \underbrace{\ln(1 \pm z e^{-x})}_{=0} \Big|_0^\infty \mp \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{z^{-1} e^x \pm 1}$$

A partir d'aquí:

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial \beta} \right)_{\beta\mu, V} \stackrel{34}{=} \frac{3}{2} \beta^{-3/2} \dots = \frac{3}{2} PV$$

que és vàlid per qualsevol tipus de gas quàntic, ja siguin fermions o bossons.

$$\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial (\beta\mu)} \right)_{\beta, V} = z \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Q}}{\partial z} \right)_{\beta, V} = \dots = \frac{V(2\mathcal{S}+1)}{\lambda^3} f_{(3/2)}^{\pm}(z)$$

8.3 Gasos ideals quàntics a baixes temperatures

8.3.1 Gas de fermions a $T \rightarrow 0$

El que ens interessa estudiar a baixes temperatures és com s'ocupen els estats quàntics, com queden distribuïdes les partícules als diferents nivells d'energia.

Sabem que $\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_s - \mu)} + 1}$. A la Fig. 10 es veu la representació d'aquesta funció.

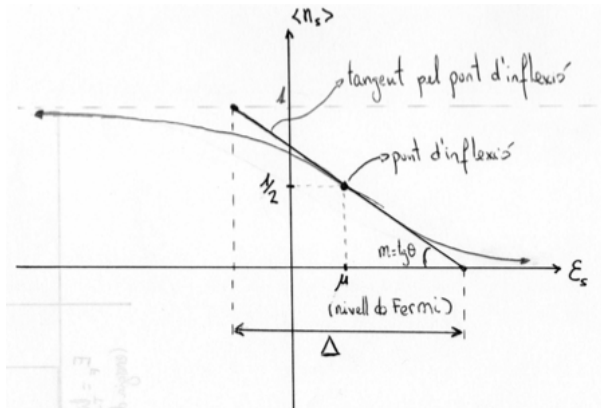


Figura 10: Ocupació dels nivells energètics.

El nivell de Fermi (μ) és l'energia de l'estat quàntic que per a una temperatura T fixada els estats d'energia superior a aquest són el 50% i l'altre meitat està per sota. Si T augmenta:

$$\frac{1}{\Delta} = m \text{ (pendent)} = \left| \frac{\partial \langle n_s \rangle}{\partial \mathcal{E}_s} \right|_{\mathcal{E}_s = \mu} = \frac{e^{\beta(\mathcal{E}_s - \mu)} \beta}{(e^{\beta(\mathcal{E}_s - \mu)} + 1)^2} \Big|_{\mathcal{E}_s = \mu} = \frac{\beta}{4} \simeq \frac{1}{k_B T}$$

Per tant, en el límit en que $T \rightarrow 0 \implies \Delta \rightarrow 0$ (Fig. 11)

És a dir, quan $T = 0$ els estats amb $\mathcal{E}_s > E_F$ estan desocupats, mentre que els estats amb $\mathcal{E}_s < E_F$ estan completament ocupats ($\langle n_s \rangle = 1$).

³⁴Com que $\beta\mu = ctt \implies f_n^{\pm}(z) = ctt$, ja que $z = ctt$.

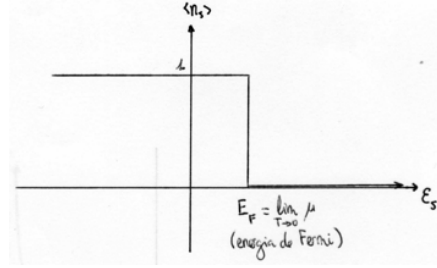


Figura 11: Límit quan $T \rightarrow 0$.

És interessant saber quant val l'energia de Fermi (E_F) per cada sistema:

$$N = \sum_s \langle n_s \rangle = \int g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \langle n_s \rangle \stackrel{T=0}{=} \int_0^{E_F} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = g_0 V \int_0^{E_F} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} = \frac{2}{3g_0 V E_F^{3/2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow E_F = \left(\frac{3N}{2g_0 V} \right)^{2/3}$$

Definim la temperatura de Fermi mitjançant la relació $E_F \stackrel{def}{=} k_B T_F$

8.3.2 Gas de bossons a $T \rightarrow 0$

En primer lloc, introduïrem el concepte de **condensació de Bose-Einstein**: A partir d'una certa temperatura (T_C) els bossons comencen a caure a l'estat energètic fonamental.

Sabem que el nombre de partícules $N = \sum_s \langle n_s \rangle = \langle n_0 \rangle + \sum_{s=1} \langle n_s \rangle \stackrel{not}{=} N_0 + N_e$, on:

$$N_0 = \langle n_0 \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \mathcal{E}_0} - 1}$$

$$N_e = \int_{\mathcal{E}_0^+}^{\infty} g(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \mathcal{E}} - 1} \stackrel{35}{=} \int_0^{\infty} \frac{g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{z^{-1} e^{\beta \mathcal{E}} - 1} \stackrel{z \in [1, \infty)}{\leq} \int_0^{\infty} \frac{g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{e^{\beta \mu} - 1} = N_e^{max}(T)$$

és a dir, tenim un nombre màxim de bossons sobre l'estat quàntic a una certa temperatura. Aquest nombre ($N_e^{max}(T)$) és com un nombre de saturació a partir del qual hi haurà condensació. O sigui que si el nombre total de bossons $N > N_e^{max} \Rightarrow$ hi ha condensació. Si

³⁵ Agafem $\mathcal{E}_0 = 0$, $g(\mathcal{E}) = 0$, i si $\mathcal{E} = 0 \Rightarrow 0 = 0^+$

no, no n'hi ha. Tanmateix existeix una certa temperatura crítica on:

$$N = \int_0^{\infty} \frac{g(\mathcal{E}) d\mathcal{E}}{e^{\frac{\mathcal{E}}{k_B T}} - 1} \rightarrow T_C = \dots$$

Per un gas ideal de bossons sabem que:

$$N = \frac{V(2\mathcal{S}+1)}{\lambda^3} f_{3/2}^-(1); \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T_C}} \Rightarrow N = \frac{V(2\mathcal{S}+1)}{h^3} (2\pi m k_B T_C)^{3/2} f_{3/2}^-(1) \Rightarrow$$

$$T_C = \frac{h^3}{2\pi m k_B} \left[\frac{N}{V(2\mathcal{S}+1) f_{3/2}^-(1)} \right]^{2/3}$$

El nombre de bossons que condensen a l'estat fonamental és:

$$N_0 = N - N_e^{max}(T) = N - \frac{V(2\mathcal{S}+1)}{\lambda^3} f_{3/2}^-(1) = N - \frac{N\lambda^3(T_C)}{\lambda^3(T)} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \right]$$

8.4 El límit clàssic

Recordem que $\frac{N}{V} = \frac{2\mathcal{S}+1}{\lambda^3} f_{3/2}^{\pm}(z)$ i $P = \frac{k_B T (2\mathcal{S}+1)}{\lambda^3} f_{5/2}^{\pm}(z)$. Aquestes equacions tenen el rang de fonamentals. Ara anem a trobar el límit clàssic, que es dona quan $l \gg \lambda$ (on l és la distància entre mol·lècules). Aleshores:

$$l \sim \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \lambda \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \frac{N\lambda^3}{V} \\ = (2\mathcal{S}+1) f_{3/2}^{\pm}(z) < 1 \end{array} \right\} \Rightarrow f_{3/2}^{\pm}(z) < 1$$

on $f_{3/2}^{\pm}(z)$ és monòtona creixent amb z . Per tant, $z \ll 1$. Aleshores podem desenvolupar la funció de Fermi en sèrie de Taylor:

$$f_n^{\pm}(z) \simeq z \mp \frac{z^2}{2^n} + \frac{z^3}{3^n} \mp \dots \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{N}{V} = \frac{2\mathcal{S}+1}{\lambda^3} z \\ P = k_B T \underbrace{\frac{2\mathcal{S}+1}{\lambda^3} z}_{=N/V} = k_B T \frac{N}{V} \end{array} \right.$$

és a dir, retrobem l'equació d'estat del gas ideal clàssic. D'altra banda:

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \mathcal{E}_s} \pm 1} \underset{\substack{z \ll 1 \\ z^{-1} \gg \pm 1}}{\simeq} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \mathcal{E}_s}} = z \cdot e^{-\beta \mathcal{E}_s}$$

on es veu clarament que retrobem l'estadística clàssica de Maxwell-Boltzmann.

9 Radiació electromagnètica i sòlids

En aquest apartat considerarem les ones electromagnètiques com un gas de fotons. Quan ens referim a un gas tancat en un "recinte", a aquest recinte l'anomenarem cavitat. Les magnituds que són interessants d'estudiar són T i V . L'energia que tindrà un fotó és $\mathcal{E} = \hbar\omega$, i la velocitat de propagació d'aquest és $c = \frac{\lambda}{T} = \frac{\lambda\omega}{2\pi} \implies \omega = 2\pi\frac{c}{\lambda}$.

Els diferents fotons que estan a la cavitat poden tenir energies diferents³⁶, que depenen de la freqüència dels fotons.

9.1 Densitat d'energia (u)

Es pot definir per qualsevol sistema, però pels fotons aquesta és diferent per a cadascun d'ells. Per tant, haurem de parlar d'una **densitat espectral d'energia** (u_ω, u_λ). Com que ω, λ i \mathcal{E} estan relacionades entre sí, és el mateix dir u_ω que u_λ que $u_\mathcal{E}$.

L'objectiu és conèixer la distribució d'energia del sistema en funció de l'energia dels fotons quan la radiació està en equilibri.

9.2 Distribució de Planck

En primer lloc, anem a definir què vol dir que la radiació estigui en equilibri. Com ja sabem, hi ha tres tipus d'equilibris:

- Equilibri tèrmic, que s'assoleix quan el sistema arriba a $T = ctt$, moment en el qual no hi ha intercanvi d'energia entre les parets del recinte i les partícules del gas.
- Equilibri mecànic, que s'assoleix quan el sistema arriba a $P = ctt$.
- Equilibri material, que s'assoleix quan el sistema arriba a $N = ctt$.

En el gas de fotons no hi ha un veritable equilibri material, ja que quan els fotons col·lisionen amb la paret s'anihilen, però alhora la paret en crea un altre (que pot ser de diferents característiques). Per tant, no es conserva el nombre de partícules, sinó que fluctua constantment. nem a veure quines conseqüències té aquest fenomen.

Com que l'energia lliure de Helmholtz és $F = F(T, V, N)$, quan un sistema (en general) està en equilibri, T, V i N són fixes i en conseqüència $dF = 0$. Però en el cas del gas de

³⁶En el gas clàssic l'energia que tenen és $\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m}$.

fotons, com que no hi ha equilibri material, tindrem que:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} dN = \mu dN = 0 \iff \boxed{\mu = 0}$$

És a dir, per a que un **gas de fotons** estigui **en equilibri** és necessari que el **potencial químic** (μ) ha de se **zero**. El gas de fotons és un conjunt de bossons d'spin 0, aleshores utilitzarem l'estadística que coneixem de Bose-Einstein amb $\mu = 0$.

En resum, tracarem els fotons com bossons amb $\mu = 0$, $\mathcal{S} = 1$, amb energia $\mathcal{E} = \hbar\omega = cp$ i per tant $p = \frac{\hbar\omega}{c}$, i amb la funció de partició grancanònica $\ln \mathcal{Q} = - \sum_s \ln(1 - e^{\frac{-\hbar\omega}{k_B T}})$.

Per poder fer el pas del discret (\sum_s) al continu (\int) necessitarem conèixer la degeneració de l'energia ($g(\mathcal{E})$). Per tant, partint de $\int \frac{d^3q d^3p}{h^3} = \dots = \int g(\omega) d\omega$.³⁷ Aleshores:

$$\begin{aligned} \sum_s &\longrightarrow \int \frac{V}{h^3} d^3p \underbrace{=}_{\text{sim. esfèrica}} \int \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp \underbrace{=}_{\substack{p = \frac{\hbar\omega}{c} \\ d\omega = \frac{\hbar}{c}}} \int \frac{4\pi V}{h^3} \frac{\hbar^2 \omega^2}{c^2} \frac{\hbar}{c} d\omega \underbrace{=}_{2\pi\hbar=h} 2 \times \int \frac{4\pi V \omega^2}{c^2 (2\pi)^3} d\omega^{38} = \\ &= \int \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} \implies \mathbf{g(\omega) = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^2}} \end{aligned}$$

Ara ja podem calcular-ho tot. Per exemple:

$$u = \frac{U}{V} = \frac{1}{V} \sum_s \langle n_s \rangle \mathcal{E}_s = \frac{1}{V} \int_0^\infty g(\omega) d\omega \overbrace{\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}}^{=\langle n_s \rangle} \cdot \hbar\omega = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \int_0^\infty u_\omega d\omega$$

Per tant:

$$u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad \textbf{(Distribució de Planck)}$$

que és la densitat d'energia emesa per un cos negre. Ens indica l'energia per unitat de volum que emeten els fotons tancats en una cavitat en funció de la freqüència. Tanmateix, ens diu com es distribueix la densitat d'energia (Fig. 12).

En primer lloc, es veu clarament a Fig. 12 que si $\omega \uparrow \uparrow$ o $\omega \downarrow \downarrow \implies u_\omega \rightarrow 0$. D'altra banda, es poden destacar dues regions:

³⁷També podem calcular la degeneració en funció de l'energia ($g(\mathcal{E})$), del moment ($g(p)$), de la longitud d'ona ($g(\lambda)$). Ho farem en funció de la freqüència ($g(\omega)$) perquè ens interessa trobar la densitat espectral d'energies en funció de la freqüència de vibració.

³⁸El '2' de fora la integral surt de les dues possibles polaritzacions que pot tenir l'ona electromagnètica; és l'equivalent a la degeneració d'spin ($2\mathcal{S} + 1$) amb el gas ideal quàntic.

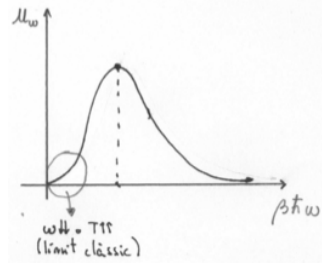


Figura 12: Límit quan $T \rightarrow 0$.

1. **Baixes freqüències o altes temperatures:** ens trobem el límit clàssic:

$$\hbar\omega \ll k_B T \implies \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1 \implies {}^{39}u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2} \frac{k_B T}{\omega\omega} = \frac{\omega^2 k_B T}{\pi^2 c^2} \sim \omega^2$$

és a dir, el primer tram de la Fig. 12 és pot aproximar per una paràbola. Aquesta distribució espectral ja era coneguda per Rayleigh-Jeans, però aquesta proposta ($\simeq \omega^2$) portava a la catàstrofe ultraviolada ja que \int_0^∞ divergeix.

2. **Altes freqüències o baixes temperatures:** En aquest cas, com que $\hbar\omega \gg k_B T \implies e^{\beta\hbar\omega} \gg -1 \implies$

$$u_\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot e^{-\beta\hbar\omega} \quad (\text{Distribució de Wien})$$

Aquesta distribució no presenta catàstrofe ultraviolada, ja que la integral no divergeix, doncs és una exponencial.

Un altre punt interessant és el màxim, que és funció de la temperatura. Per diferents temperatures el màxim es va movent. La llei que regeix aquest desplaçament se'n diu **Llei de Wien**.

Anem a reescriure u_ω en funció de la longitud d'ona λ , ja que ens interessa tenir-ho així per trobar la Llei de Wien, sabent que estan relacionats entre ells mitjançant $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$. Però s'ha d'anar amb compte, ja que el que és igual és:

$$u = \int_0^\infty u_\omega d\omega = \int_0^\infty u_\lambda d\lambda$$

i no $u_\omega = u_\lambda$!! Per tant, el que sí que és igual és $u_\omega d\omega = u_\lambda d\lambda$. Aleshores:

³⁹Aquí utilitzem l'aproximació de $(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1} \simeq \frac{k_B T}{\hbar\omega} = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$

$$u_\lambda = u_{\omega=\frac{2\pi\lambda}{c}} \cdot \underbrace{\left| \frac{d\omega}{d\lambda} \right|}_{=\frac{2\pi c}{\lambda^2}} = \frac{2\pi c}{\lambda^2} \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{(2\pi)^3 c^3}{\lambda^3} \frac{1}{e^{\frac{\beta \hbar c}{\lambda}} - 1} = 8\pi \frac{\hbar c}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{\beta \hbar c}{\lambda}} - 1}$$

Per tant, el màxim de u_λ es trobarà a $\frac{du_\lambda}{d\lambda} = 0$. Solucionant això es troba que:

$$\lambda_{\max} \cdot T = 2,9 \cdot 10^{-3} m \cdot K \quad (\text{Llei del desplaçament de Wien})$$

que ens dóna la longitud d'ona que emet la màxima radiació (energia) a una certa temperatura. A $T \uparrow \Rightarrow \lambda \downarrow \Rightarrow \mathcal{E} \uparrow$.

9.3 Equacions d'estat de la radiació

Ara no esperem que $U = U(T, V, N)$, ja que degut a l'anihilació el nombre de partícules N no es conserva. Per tant, la dependència de l'energia interna serà respecte les variables T i V :

$$U = U(T, V) = uV = V \int_0^\infty u_\omega d\omega = V \int_0^\infty \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} d\omega \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \underbrace{=}_{\substack{x=\beta \hbar \omega \\ dx=\beta \hbar d\omega}} V \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\beta^4 \hbar^4} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{=\pi^4/15}$$

Gràcies a aquest simple canvi de variable que hem utilitzat ($x = \beta \hbar \omega$) hem pogut treure fora de la integral la dependència amb la temperatura (β), i encara que no sabéssim quant val la integral, sabem que és una constant. Per tant, veiem com la dependència de l'energia interna amb la temperatura és $U(T) \sim T^4$. Per tant:

$$U = AVT^4 \Rightarrow u = \frac{U}{V} = \frac{4\sigma}{c} \cdot T^4 \quad (\text{Llei d'Stefan-Boltzmann})$$

Ara anem a calcular, a partir de la connexió grancanònica (eq. 7.1), una equació d'estat:

$$PV = \frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Q} = -k_B T \int_0^\infty g(\omega) d\omega \ln(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}) \stackrel{40}{=} -\frac{k_B T V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}) d\omega$$

Resolent aquesta integral es troba que $PV = \frac{1}{3}U = \frac{4\sigma V}{3c} T^4 \Rightarrow$

$$P = \frac{4\sigma}{3c} T^4 \quad (\text{Pressió de radiació})$$

⁴⁰Recodem que $g(\omega) = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3}$

En primer lloc, comentar que aquesta equació d'estat és $P = P(T)$, i no depèn del volum com normalment estem acostumats.⁴¹ Aquesta absència de la dependència amb V comporta que la capacitat calorífica a pressió constant (C_p) no existeixi, ja que $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$, però si P és fix, aleshores T també és constant $\implies \nexists C_p$.

D'altra banda, ens podríem preguntar quin rang té aquesta equació d'estat. Podríem pensar que és l'equació tèrmica (que ho és), però si ens hi fixem, veiem que l'hem obtingut directament de la connexió termodinàmica amb l'estadística (eq. 7.1), sense haver de fer cap derivada (és a dir, no hem perdut informació). Per tant, és una equació fonamental.

Ara volem calcular, per exemple, l'equació fonamental en la representació de l'entropia. Sabem que $S = S(U, V)$ ⁴¹. Partint de la forma d'Euler per l'energia interna (eq. 3.1) i utilitzant les dues equacions obtingudes (Llei d'Stefan i pressió de radiació) tenim que:

$$U = TS - PV \implies S = \frac{1}{T}(U + PV) = \frac{4\sigma VT^3}{c} + \frac{4\sigma VT^3}{3c} = \frac{16\sigma V}{3c} \underbrace{\left(\frac{cU}{4\sigma V} \right)^{3/4}}_{=T^3}$$

Una aplicació important d'aquests resultats és, per exemple, a l'astrologia. Com que l'entropia de l'univers no varia (és adiabàtic), aleshores $S = \frac{16\sigma V}{3c} T^3 \implies VT^3 = cte$.

Notem també que $P \sim T^4 \implies$ les equacions de les adiabàtiques són:

$$\left. \begin{array}{l} VT^3 = ctt \\ T \sim P^{1/4} \end{array} \right\} \implies VP^{3/4} = ctt \implies PV^{4/3} = ctt$$

Podríem pensar (equivocadament) que això es tracta d'un gas ideal amb coeficient adiabàtic $\gamma = 4/3$, però això no és així, ja que $\gamma \stackrel{def}{=} \frac{C_p}{C_v}$, i com que hem vist que $\nexists C_p$, no és possible que sigui d'aquesta manera.

Totes aquestes particularitats que hem vist de la radiació sorgeixen per la **no conservació** del nombre de fotons. Tot i no saber quants n'hi ha en un instant de temps, això no vol dir que no puguem calcular el nombre mig de fotons! Si volguéssim calcular això, només hem de fer (com sempre):

$$\langle N \rangle = \int g(\omega) d\omega \quad \langle n_s \rangle = \int_0^\infty \frac{g(\omega) d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

⁴¹La variable N no apareix ja que hem vist que és una magnitud que no es conserva.

9.4 Sòlid d'Einstein

El sòlid d'Einstein és un model de sòlid cristal·lí que es basa en tres hipòtesis:

1. Cadascun dels àtoms es comporta com un oscil·lador harmònic quàntic. La quantització de l'energia de l'oscil·lador ve donada per:

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

2. La freqüència de vibració és la mateixa per tots els àtoms.

Si tenim N oscil·ladors, la funció de partició serà $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_1^{3N}$. Per una partícula,

$$\mathcal{Z}_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\mathcal{E}_n} = e^{-\beta\frac{\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} = e^{-\beta\frac{\hbar\omega_E}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}} \quad 42$$

on ω_E és la freqüència d'Einstein amb la que vibren les partícules.

Amb l'energia lliure de Helmholtz tenim que $F = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -3Nk_B T \ln \mathcal{Z}_1$. Substituint el valor de trobat de \mathcal{Z}_1 :

$$F = 3Nk_B T \left[\frac{\hbar\omega_E}{2k_B T} + \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} \right) \right]$$

És interessant calcular la capacitat calorífica a volum constant del sòlid d'Einstein i evaluar els límits clàssic ($\hbar\omega_E \ll k_B T$) i quàntic ($\hbar\omega_E \gg k_B T$). L'expressió general és:

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1)^2}$$

Quan $T \rightarrow 0 \implies C_V \sim T^{-2} \cdot e^{-\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}$ (límit quàntic, baixes temperatures). Aquesta forma de tendir cap a zero no concorda amb el que diuen els experiments, és a dir, quan $T \rightarrow 0 \implies C_V \sim T^3$.

En canvi, a altes temperatures (límit clàssic), $C_V \rightarrow 3Nk_B$, que és un resultat correcte ja que compleix el teorema d'equipartició de l'energia (capítol 4.2). De totes formes, aquest resultat ja el van predir Dulong-Petit el 1919.

És a dir, el model d'Einstein funciona per temperatures prou elevades, però a baixes temperatures divergeix del comportament real. Hi ha altres models que sí que s'ajusten a baixes

⁴²Hem utilitzat que $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$ si $|x| < 1$

temperatures, com per exemple el model de Debye (que no tractarem), que considera que cada oscil·lador pot tenir una freqüència de vibració diferent, cosa que complicarà el càlcul ja que haurem de conèixer com estan distribuïdes les freqüències, calcular la degeneració de la freqüència, etc.