

2 Tema 2: Principios fundamentales y colectividades

2.1 Postulado fundamental de la mecánica estadística. Ejemplos clásico y cuántico. (Reif 2.1-2.4)

Tras haber revisado algunos conceptos estadísticos básicos, ahora podemos empezar con el objetivo principal del curso: la descripción estadística de sistemas de muchas partículas. La combinación de estas ideas con las leyes de la mecánica que describen la interacción y el movimiento de cada partícula nos llevara a formular la **mecánica estadística**.

Empecemos con una analogía muy simple, para luego repetir los pasos en un sistema más complejo. Consideremos un juego consistente en lanzar 10 dados sobre una mesa, los ingredientes necesarios para estudiar el problema son:

- Especificar en que consiste exactamente el **estado del sistema**. En este caso, sería el conocimiento de cada uno de los 10 valores que quedan en la cara de arriba de cada dado tras lanzarlos sobre la mesa.
- La **colectividad estadística**. Este ejemplo es totalmente determinista. Si conociéramos con precisión las posiciones y velocidades iniciales de los dados, y pudiéramos realizar un cálculo exacto de las trayectorias, podríamos predecir el resultado del lanzamiento. Como esto no es, en general, posible, nos tenemos que conformar con conocer la probabilidad de que se obtenga un determinado estado particular. Nuestro objetivo desde el punto de vista teórico es describir como obtener esa probabilidad a partir de postulados simples y fundamentales.
- **Postulado básicos sobre probabilidades a priori**. Para poder empezar, tenemos que postular algunas cosas básicas. Por ejemplo, que todos los dados son iguales, no están cargados, y la probabilidad de sacar cada uno de los números es por tanto $1/6$. Esto puede incluir otras cosas como que los dados se comportan igual si se lanzan a una hora u otra, o en lugar distinto. El postulado solo se puede comprobar experimentalmente a posteriori, a medida que realizamos más experimentos y nuestras predicciones se confirman podemos confiar más en la veracidad de estos, aunque técnicamente nunca lo podremos saber al 100%.

- **Cálculo de probabilidades.** Una vez adoptados los postulados, es simplemente cuestión de aplicar las leyes de la probabilidad para calcular la probabilidad de cualquier posible resultado del experimento.

Profundicemos ahora un poco más en cada uno de estos pasos, para un sistema de N partículas, con N muy grande.

NOTA: recordemos las definiciones de sistemas aislados (conserva energía total y número de partículas), sistemas cerrados (puede intercambiar energía pero no materia) y abiertos (puede cambiar todo).

- Especificación del **estado del sistema**. Si el sistema es clásico, el estado sería la posición y velocidad de todas y cada una de las partículas. En un sistema cuántico, el sistema está descrito por la función de onda que a su vez depende de una serie de coordenadas o momentos (generalizados), números cuánticos (incluyendo spin) etc. en un instante determinado. Esto describe completamente el sistema.

Definición: llamaremos estado microscópico o **MICROESTADO** a los estado descritos de esta forma.

- La **colectividad estadística**. Totalmente análogo al caso de los dados, pero con mucha más información.
- **Postulado básicos.** El único requerimiento que podemos hacer es que se cumplan las leyes de la física. Por ejemplo, en un sistema aislado del que conocemos su energía E , el estado debe de ser tal que la suma de todas las energías de las partículas sea igual a E . Pero puede haber multitud de microestados con la misma energía. El problema es pues asignar probabilidades a cada uno de los estados.

El **postulado fundamental de la mecánica estadística** dice que en **todo sistema aislado y en equilibrio**, cada uno de los microestados posibles es equiprobable.

- **Cálculo de probabilidades.** Una vez establecido el postulado fundamental, el cálculo de probabilidades es relativamente simple: se reduce a contar los microestados que satisfacen una determinada condición. Consideremos un sistema aislado y en equilibrio del cual sabemos su energía, comprendida entre E y $E + \delta E$. Denotemos por $\Omega(E)$ al número total de microestados de este sistema. Supongamos que una parte de

esos estados corresponden a un cierto valor y_k de un parámetro y , y denotaremos a esa cantidad de estados por $\Omega(E, y_k)$. La probabilidad de que ese parámetro tenga el valor particular y_k será simplemente:

$$P(y_k) = \frac{\Omega(E, y_k)}{\Omega(E)}.$$

Con esto, podemos por ejemplo calcular el valor medio del parámetro y en el sistema:

$$\langle y \rangle = \frac{\sum_k y_k \Omega(E, y_k)}{\Omega(E)},$$

o cualquier otro momento superior.

Veamos algunos ejemplos prácticos:

- Considera un sistema de 3 partículas de spin $1/2$, de forma que el momento magnético solo puede tomar los valores $\pm\mu$ (up/down), situado en un campo magnético externo H . La energía de cada partícula tomará los valores $E_i = \pm muH$, dependiendo de su orientación. Discutir algunos casos según la energía total del sistema (estados accesibles, probabilidades, etc.).
- Considerar un volumen dividido en dos mitades (izquierda/derecha) en el que hay N partículas que no interaccionan y distinguibles. El número total de estados posibles será 2^N . Discutir de forma explícita el caso de $N = 4$
- Ejemplo de la caja partida en dos, pero con volumen y número de partículas distintos (V_1, V_2, N_1, N_2) aunque sujetos a las condiciones $V = V_1 + V_2$ y $N = N_1 + N_2$. Definimos $V_1 = pV$ y $V_2 = qV$, donde $p + q = 1$. El número total de microestados será

$$\Omega_{tot}(N_1, N_2, V_1, V_2) = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} V_1^{N_1} V_2^{N-N_1} = (V_1 + V_2)^N = V^N \quad (1)$$

- Discutir el ejemplo de un oscilador armónico clásico y repasar el concepto de espacio de fases en este contexto.

2.2 Entropía y Temperatura. (Reif 3.1-3.5)

Tras repasar algunas ideas básicas sobre probabilidad, e introducir el postulado fundamental de la Mecánica Estadística, vamos ahora a ver como a partir de estas ideas básicas podemos llegar a conclusiones muy generales sobre los sistemas macroscópicos y enlazar con la termodinámica.

2.2.1 Irreversibilidad y equilibrio.

Consideremos un sistema aislado del que conocemos su energía (entre E y $E+\delta E$), y denotemos por Ω el número total de estado **accesibles** del sistema. Es decir, estados que satisfacen una serie de ligaduras, que podemos indicar especificando los valores concretos de una serie de parámetros $y_1, y_2, \dots y_n$ que caracterizan el sistema a nivel macroscópico. Podemos pues escribir que el número de estado accesibles es

$$\Omega(y_1, y_2, \dots y_n)$$

que como siempre representa el número de estado accesibles en los que cada parámetro tiene valores entre y_i y $y_i + \delta y_i$. Inicialmente, cada uno de los Ω estados tiene la misma probabilidad. Supongamos ahora que quitamos algunas de las condiciones o ligaduras. Está claro que los estados que eran accesibles lo siguen siendo, pero puede que ahora tengamos accesibles nuevos estados, es decir, siempre se cumple $\Omega_f \geq \Omega_i$. Supongamos que $\Omega_f > \Omega_i$, inmediatamente tras liberar las ligaduras el sistema no puede estar en ninguno de los estados *nuevos*, por tanto el sistema sólo está ocupando una fracción $P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f}$ del total de estados accesibles Ω_f . Este sistema **NO está en equilibrio**. En el caso en que $\Omega_f \gg \Omega_i$, la probabilidad de encontrar al sistema en uno de los estados iniciales es muy baja. Por tanto, habrá una tendencia a que con el tiempo el sistema se reajuste y acabe con los distintos subsistemas de la colectividad en una situación donde estén distribuidos sobre todos los estados accesibles (anteriores y nuevos). Este proceso se llama alcanzar el (nuevo) equilibrio.

Si ahora intentamos reintroducir la ligadura, como los subsistemas estarán distribuidos sobre Ω_f , y es improbable que esté en uno de los Ω_i , el sistema no volverá a sus condiciones iniciales. Cuando esto sucede, diremos que el proceso es irreversible. Por otro lado, si sucede que $\Omega_f = \Omega_i$, entonces el proceso será reversible.

Puntos importantes a considerar:

- Todo se basa en probabilidades, la irreversibilidad es improbable, no imposible.
- No hemos hablado de tiempos de escala, habrá que ver en detalla la escala de tiempo para llegar al equilibrio y compararla con la del experimento. Si el experimento es mucho más rápido que el tiempo para llegar a equilibrio, es probable que nada cambie.

2.2.2 Distribución de energía entre sistemas en equilibrio.

Consideremos dos sistemas macroscópicos en contacto térmico, A y A' , con energía entre E y δE , y E' y $\delta E'$, y con estados accesibles $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$, respectivamente. Permitimos que los sistemas intercambien energía, pero el sistema total $A + A'$ es aislado, es decir $E^0 = E + E'$ permanece constante, por tanto podemos describir el sistema completamente especificando solo E , ya que $E' = E^0 - E$.

Denotemos por $\Omega^0(E)$ al número de estados accesibles por $A^0 = A + A'$ cuando A tiene una energía entre E y δE . La probabilidad de encontrar el sistema combinado en uno de estos estados será proporcional a $\Omega^0(E)$, $P(E) = C\Omega^0(E)$, o más explícitamente

$$P(E) = \frac{\Omega^0(E)}{\Omega_{tot}^0}$$

donde Ω_{tot}^0 es el total de estados accesibles a A^0 (sin restricciones, sin especificar E). Otra forma de definir la constante sería

$$\frac{1}{C} = \Omega_{tot}^0 = \sum_E \Omega^0(E) .$$

Si tenemos en cuenta que hemos fijado la energía total, podemos decir que

$$\Omega^0(E) = \Omega(E)\Omega'(E^0 - E)$$

y correspondientemente podemos decir que la probabilidad de que el sistema A tenga una energía alrededor de E es

$$P(E) = C\Omega(E)\Omega'(E^0 - E) .$$

Investiguemos un poco la dependencia de $P(E)$ con E . Sabemos que A y A' son sistemas con muchos grados de libertad, y por tanto $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$ crecen muy rápidamente con E y E' . Es decir, si aumentamos E , el factor $\Omega(E)$ crecerá muy rápidamente pero el factor $\Omega'(E')$ decrecerá también rápidamente. Como $P(E)$ es el producto de estos dos factores, habrá un máximo muy pronunciado en algún valor particular de E , y será muy estrecho ($\Delta E \ll E$). Para encontrar este máximo, podemos tomar logaritmos, es decir queremos resolver:

$$\frac{\partial \ln P(E)}{\partial E} = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial E} = 0 .$$

Como

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E' - E)$$

tenemos

$$\frac{\partial \ln P(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} = 0 .$$

Por conveniencia, llamemos

$$S = k \ln \Omega$$

donde k es una constante que ya determinaremos, y podremos asignar las unidades que convenga. Con esta definición, la condición de máxima probabilidad también se puede expresar diciendo que $S + S' =$ sea máxima.

Si ahora definimos la función $\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E}$, el máximo estará en la \tilde{E} tal que

$$\beta(\tilde{E}) = \beta'(\tilde{E}')$$

donde notamos que β^{-1} tiene dimensiones de energía. En función de S tenemos que

$$\beta = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} \equiv \frac{1}{kT}$$

donde hemos definido un último parámetro T , y el máximo corresponde a la condición $T = T'$.

2.2.3 Entropía y temperatura.

Repasemos a continuación lo que acabamos de decir, pero usando otros nombres ya conocidos. Tras poner en contacto los dos sistemas, si el número de partículas es grande, va a ser mucho más probable que evolucione de tal

forma que lleguemos a un máximo de probabilidad con energía $E = \tilde{E}$, y el valor de S en el nuevo sistema será:

$$S_f = S(\tilde{E}) + S'(E^0 - \tilde{E}) \geq S(E) + S'(E^0 - E).$$

Vale la pena enfatizar que no hay una razón a priori por la cual el primer sistema deba tener una energía fija una vez que está en contacto con el segundo sistema. Pero la gran cantidad de partículas involucradas significa que es abrumadoramente probable que se encuentre con energía \tilde{E} , que maximiza el número de estados del sistema combinado. Por el contrario, una vez estamos en este conjunto más grande de estados, es muy poco probable que el sistema vuelva a encontrarse en un estado con cualquier otra energía diferente de \tilde{E} . Es este simple hecho el responsable de toda la irreversibilidad que vemos en el mundo que nos rodea. Si ahora *llamamos entropía* a la función

$$S = k \ln \Omega,$$

e identificamos $k = 1.381 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ con la **constante de Boltzmann** k_B , vemos que esto no es otra cosa que la segunda ley de la termodinámica: "la entropía aumenta". Cuando se combinan dos sistemas, o, de manera equivalente, cuando se eliminan las restricciones de un sistema, el número total de estados disponibles se amplía enormemente.

Otra forma de razonar para llegar a la misma conclusión es la siguiente. Partiendo de dos hechos:

- La entropía es una variable extensiva, y por tanto si juntamos dos sistemas con S_1 y S_2 , el sistema total cumple $S = S_1 + S_2$.
- El número total de microestados cuando unimos dos sistemas con Ω_1 y Ω_2 es necesariamente $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$,

cual será la función $S(\Omega)$ que cumple estas condiciones ? La única solución es una función logarítmica, con una constante multiplicativa a determinar. Esta definición es conocida como la **entropía de Boltzmann**.

Como hemos visto, la segunda ley ha surgido exclusivamente de argumentos probabilísticos. Decimos, por ejemplo, que es "muy poco probable" que el sistema vuelva a su configuración inicial. Podemos pensar que esto nos deja un poco de margen. Quizás, a veces podemos tener suerte y encontrar contraejemplos. Seguramente de vez en cuando uno pueda encontrar el sistema en un estado con una energía diferente, pero de hecho, esto nunca

sucede. Cuando hablamos de 10^{23} partículas, la frase “altamente improbable” se puede sustituir por ridículamente improbable, para indicar una violación de la segunda ley. El número increíblemente grande de estados posibles en un sistema macroscópico significa que las violaciones ocurren solo en escalas de tiempo absurdas: exponenciales de exponenciales (mucho mayor que la edad del Universo). Por tanto, es una buena definición operativa emplear la palabra “nunca”.

Revisemos ahora la definición:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

que hemos introducido como una simple definición, que ahora vemos claramente que es la de **temperatura**. Pero, ¿es esta una buena definición? ¿está de acuerdo con la idea de temperatura que tenemos? ¿Por qué es la misma T que hace subir el mercurio?, ¿Por qué es la misma T la que nos hace gritar cuando colocamos la mano sobre una estufa caliente? Primero, observemos que T tiene las unidades correctas, cortesía de la constante de Boltzmann. Pero esa fue simplemente una elección de convención. Para entenderlo bien debemos pensar más detenidamente sobre el tipo de propiedades que esperamos. Describiremos esto con cierto detalle en las siguientes clases. Por ahora basta con describir la propiedad clave de la temperatura, que es la siguiente: supongamos que tomamos dos sistemas, cada uno en equilibrio y cada uno a la misma temperatura T , y los colocamos en contacto para que puedan intercambiar energía. Entonces ... no sucede nada, ya que hemos visto que la condición que maximiza la entropía es equivalente a la condición $T = T'$.

Supongamos ahora que reunimos dos sistemas a temperaturas ligeramente diferentes. Intercambiarán energía, pero la conservación de la energía total asegura que lo que el primer sistema cede, el segundo sistema lo recibe y viceversa ($\delta E = -\delta E'$). Si el cambio de entropía es pequeño, está bien aproximado por:

$$\begin{aligned} \delta S &= \frac{\partial S(E)}{\partial E} \delta E + \frac{\partial S'(E')}{\partial E} \delta E' = \\ &= \left(\frac{\partial S(E)}{\partial E} - \frac{\partial S'(E')}{\partial E} \right) \delta E = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \delta E \end{aligned} \quad (2)$$

Como la segunda ley nos dice que $\delta S > 0$, esto significa que si $T > T'$ entonces $\delta E < 0$ y la energía pasa siempre del sistema caliente al frío.

2.2.4 Colectividad microcanónica y entropía de Gibbs.

Consideremos un sistema **aislado** donde el único parámetro relevante es el volumen V , que contiene un número de partículas constante y su energía está fijada entre E y $E + \delta E$. Si denotamos la energía de un estado i por E_i , la probabilidad de encontrar al sistema en ese estado será $P_i = C$ si $E < E_i < E + \delta E$, donde C es una constante a determinar por normalización $\sum_r P_i = 1$, o $P_i = 0$ en cualquier otro caso. A una colectividad de este tipo la llamaremos **colectividad microcanónica**.

Consideremos una colectividad microcanónica con N copias de un sistema, donde todas las copias tienen la misma probabilidad P_i de estar en un estado i dado. Si N es grande, el número total de sistemas en el estado i será $n_i = NP_i$. Las formas posibles de ordenar estas N copias, de forma que tengamos n_1 en el estado 1, n_2 en el estado 2, etc. (hasta r posibles estados distintos) serán:

$$\Omega_N = \frac{N!}{n_1! \dots n_r!}. \quad (3)$$

Calculemos la entropía

$$S_N = k \ln \Omega_N = k \left(\ln N! - \sum_{i=1}^r \ln n_i! \right) \quad (4)$$

y usando la aproximación de Stirling ($\ln N! = N \ln N - N$) tenemos

$$\begin{aligned} S_N &= k \left(N \ln N - N - \sum_{i=1}^r (n_i \ln n_i - n_i) \right) \\ &= k \left(N \ln N - \sum_{i=1}^r n_i \ln n_i \right) = k \left(N \ln N - \sum_{i=1}^r NP_i (\ln N + \ln P_i) \right) \\ &= kN \ln N - kN \ln N \sum_{i=1}^r P_i - k \sum_{i=1}^r NP_i \ln P_i \\ &= -kN \sum_{i=1}^r P_i \ln P_i \end{aligned} \quad (5)$$

Esta es la entropía total de las N réplicas, por tanto la entropía de una de ellas es

$$S = -k \sum_{i=1}^r P_i \ln P_i \quad (6)$$

que se conoce como **entropía de Gibbs**. Esta definición tiene la misma forma que la **entropía de Shannon** en teoría de la información (sin la k , porque no es Física y no hay unidades), aunque normalmente se aplica a sistemas binarios (0 y 1) con probabilidades 0.5.

2.3 Colectividad canónica. Función de partición. (Reif 6.1-6.2)

Hasta ahora nos hemos centrado en sistemas aislados, y hemos introducido la colectividad microcanónica que representa sistemas aislados en equilibrio. Entender estos sistemas es muy importante, ya que si tenemos un sistema que no está aislado siempre podremos considerar el sistema más su entorno y el conjunto será un sistema aislado. Aunque puede resultar muy complicado calcular el número total de microestados.

Consideremos ahora el caso de un sistema A que puede intercambiar calor con su entorno A' . La energía total del sistema $A_0 = A + A'$ será $E^0 = E_r + E'$ (como siempre, con variación entre E^0 y $E^0 + \delta E$). La energía del sistema A (digamos E_r) no está definida ya que podemos intercambiar energía con el entorno A' , que suponemos es mucho más grande (muchos más estados) que A .

Cuando A está en un estado definido r , el número de estados accesibles al sistema combinado $A^0 = A + A'$ será el número de estados accesibles a A' , para que su energía sea $E' = E^0 - E_r$ (en un rango δE), es decir

$$P_r = C' \Omega'(E^0 - E_r)$$

donde C' es una constante de normalización a determinar con la condición $\sum_r P_r = 1$. Si ahora tenemos en cuenta que el sistema A es mucho más pequeño que A' , tendremos que $E_r \ll E^0$, y podemos hacer la siguiente expansión:

$$\ln \Omega'(E^0 - E_r) = \ln \Omega'(E^0) - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)^0 E_r + \dots$$

donde el término

$$\beta \equiv \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right)^0$$

se evalúa a la energía fija $E' = E^0$, y por tanto es independiente de A y E_r , y va a representar la *temperatura* que caracteriza la reserva de energía A' ,

$$\beta = (kT)^{-1}.$$

Es decir, A' es tan grande que su temperatura no se ve afectada por un intercambio pequeño de energía con A . Por tanto, la probabilidad se puede escribir como:

$$P_r = C e^{-\beta E_r}$$

donde la constante C ha reabsorbido el factor constante $\ln \Omega(E^0)$, y la normalización de la probabilidad nos lleva a:

$$C^{-1} = \sum_r e^{-\beta E_r},$$

con lo cual

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}.$$

Al factor de normalización $Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$ se le llama **función de partición**.

Hemos llegado al resultado anterior con argumentos generales, sin demasiado rigor, pero el resultado es totalmente válido y se puede obtener de otras formas. Veamos una deducción alternativa.

Partimos de la expresión de la entropía de Gibbs

$$s = -k \sum_r P_r \ln P_r$$

y queremos ver como podemos maximizar la entropía (2ª ley), teniendo en cuenta dos ligaduras:

- Normalización de la probabilidad $\sum_r P_r = 1$,
- Energía media fija $\langle E \rangle = \sum_r P_r E_r = \text{const.}$

El método matemático para maximizar una función con ligaduras es el de los multiplicadores de Lagrange.

EJERCICIO: Aplicar el método de los multiplicadores de Lagrange para obtener la ecuación:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}.$$

Introducimos los multiplicadores α y β y planteamos la ecuación:

$$\frac{\partial}{\partial P_r} \left[\sum_r P_r \ln P_r + \alpha \left(\sum_r P_r - 1 \right) + \beta \left(\sum_r P_r E_r - \langle E \rangle \right) \right] = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial P_r \ln P_r}{\partial P_r} + \alpha + \beta E_r = 0 \quad (8)$$

$$\ln P_r + 1 + \alpha + \beta E_r = 0 \quad (9)$$

Y por tanto

$$P_r = e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_r}.$$

Ahora, usando la normalización

$$\sum_r e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_r} = 1$$

llegamos a

$$e^{(1+\alpha)} = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

y finalmente:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}.$$

EJERCICIO: Demostrar que

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$$

Para interpretar el significado físico del multiplicador de Lagrange β , reescribamos la entropía como

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad (10)$$

$$= -k \sum_r P_r \ln \left(\frac{e^{-\beta E_r}}{Z} \right) \quad (11)$$

$$= k \sum_r P_r (\beta E_r + \ln Z) \quad (12)$$

$$= k(\beta \langle E \rangle + \ln Z) \quad (13)$$

y tomemos variaciones de la entropía

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \langle E \rangle} \right) d\langle E \rangle + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta} \right) d\beta = k\beta d\langle E \rangle + k \left(\langle E \rangle + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) d\beta = k\beta d\langle E \rangle$$

Si recordamos la relación termodinámica:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$$

vemos clara la relación $\beta = (kT)^{-1}$. Además, si recordamos la expresión de la entropía para la colectividad microcanónica $S = k \ln \Omega$, podemos identificar β con

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial \langle E \rangle} \right)$$

2.4 Paramagnetismo. Cálculo de valores medios a partir de Z. (Reif 6.3-6.5)

2.4.1 Paramagnetismo.

Consideremos un material que contiene N átomos magnéticos en un cierto volumen en el seno de un campo magnético externo \vec{H} . Supongamos que cada átomo tiene spin $1/2$ (un electrón desapareado) y un momento magnético intrínseco μ , que solo puede estar paralelo o antiparalelo al campo externo aplicado. Veamos como calcular el valor medio del momento magnético $\langle \mu_H \rangle$ a una cierta temperatura T .

Si consideramos un sólo átomo, tendremos dos posibilidades, con el spin paralelo o antiparalelo a \vec{H} . En el estado paralelo (+) la energía de magnetización del átomo es $\epsilon_+ = -\mu H$, mientras que en el estado antiparalelo (-) la energía de magnetización del átomo es $\epsilon_- = +\mu H$. Las probabilidades de encontrar al átomo en los estados (+) y (-) serán:

$$P_{\pm} = C e^{-\beta \epsilon_{\pm}} = C e^{\mp \beta \mu H}, \quad (14)$$

donde el estado más probable (menor energía) será el (+). Por normalización,

$$C = \frac{1}{e^{\beta \mu H} + e^{-\beta \mu H}}.$$

Calculemos el valor medio del momento magnético de un átomo:

$$\langle \mu_H \rangle = \mu P_+ + (-\mu) P_- = \frac{\mu e^{\beta \mu H} - \mu e^{-\beta \mu H}}{e^{\beta \mu H} + e^{-\beta \mu H}} = \mu \tanh(\beta \mu H)$$

y la magnetización total del sistema será:

$$M = \langle \mu_H \rangle N = N \mu \tanh(\beta \mu H).$$

Definamos $y = \frac{\mu H}{kT}$. Recordemos algunos límites asintóticos. Si $y \ll 1$, tenemos $\tanh(y) \approx y$ y por tanto $\langle \mu_H \rangle \approx \mu y$, mientras que si $y \gg 1$, tenemos $\tanh(y) \approx 1$ y por tanto $\langle \mu_H \rangle \approx \mu$. Recordemos que la susceptibilidad magnética se define como el coeficiente de la respuesta lineal (por tanto $y \ll 1$) a la aplicación de H , es decir

$$M = \chi_0 H$$

lo cual nos permite identificar $\chi = \frac{\mu^2 N}{kT}$, que va con la inversa de la temperatura (Ley de Curie). Por el contrario, a temperaturas muy bajas, tendremos que $M = N\mu$, independiente de la temperatura.

2.4.2 Molécula en un Gas ideal.

Consideremos un gas monoatómico a temperatura T (en un baño térmico) y en un volumen V . Supongamos que la densidad de partículas es muy pequeña de tal forma que la interacción entre moléculas es despreciable y por tanto la energía de cada partícula es solamente cinética.

$$E = \frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Ejercicio: calcular la separación entre partículas en el aire o en agua y compararla con el tamaño típico del átomo.

El volumen en espacio de fases de las partículas con posición entre \vec{r} y $\vec{r} + d\vec{r}$ y momentos comprendidos entre \vec{p} y $\vec{p} + d\vec{p}$ será:

$$d^3\vec{r} d^3\vec{p} \equiv dx dy dz dp_x dp_y dp_z ,$$

por tanto para calcular la probabilidad de que la molécula está en este rango de posiciones y momentos basta multiplicar el volumen en espacio de fases por el **factor de Boltzmann** $e^{-\beta E}$, con una constante de normalización. Es decir:

$$P(\vec{r}, \vec{p}) d^3\vec{r} d^3\vec{p} = C e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3\vec{r} d^3\vec{p}.$$

Notar que $P(\vec{r}, \vec{p}) = P(\vec{p})$ no depende de la posición, lo cual refleja el hecho de que hay ciertas simetrías (traslación, rotación, no hay un lugar ni dirección preferidas para la localización de la molécula). Si queremos calcular la distribución de momentos del conjunto de todas las partículas basta integrar sobre todas las posiciones posibles, esto es:

$$P(\vec{p}) d^3\vec{p} = C \int_V e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3\vec{r} d^3\vec{p} = C V e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3\vec{p}$$

o si preferimos, en términos de la velocidad

$$P(\vec{v}) d^3\vec{v} = C' e^{-\beta \frac{m\vec{v}^2}{2}} d^3\vec{v}$$

que es la famosa distribución de velocidades de Maxwell (volveremos a esto más en detalle en el siguiente Tema).

Cuestión: Razonar como cambia el resultado cuando introducimos otras contribuciones a la energía, por ejemplo gravedad (Ver problemas).

2.4.3 Cálculo de valores medios (termodinámica) a partir de la función de partición.

Recordemos que hemos definido la función de partición como:

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$$

y que la energía media del sistema se puede escribir como

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} .$$

Repitiendo el truco matemático que ya se ha empleado varias veces, que consiste en notar que

$$\sum_r E_r e^{-\beta E_r} = - \sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_r} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta E_r} = - \frac{\partial}{\partial \beta} Z$$

podemos expresar

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} .$$

Analógamente podemos calcular momentos de orden más alto. Por ejemplo:

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z \end{aligned} \quad (15)$$

que nos permite calcular la dispersión como:

$$\begin{aligned} \langle \Delta E^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = - \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (16)$$

Notar que la dispersión es una cantidad definida positiva, por tanto $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \leq 0$ y $\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \geq 0$ (calor específico positivo).

Veamos otras relaciones interesantes de la función de partición y la termodinámica. Consideremos un sistema caracterizado por un parámetro externo x .

Si realizamos un cambio quasi-estático del parámetro y pasamos a $x + dx$, la energía del estado cambia en

$$\Delta_x E_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx .$$

Y el trabajo (generalizado) macroscópico realizado por el sistema debido a este cambio dx es el valor esperado de esta pequeña variación:

$$dW = \langle \Delta_x E_r \rangle = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial x} \right) dx}{Z} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx$$

donde hemos usado que

$$\sum_r e^{-\beta E_r} \left(\frac{\partial E_r}{\partial x} \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \sum_r e^{-\beta E_r}}{\partial x} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial x} .$$

Por ejemplo, si consideramos como fuerza generalizada la presión p y dx corresponde al cambio en volumen dV , el trabajo generalizado será:

$$dW = p dV = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV$$

y podemos identificar la presión como

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} ,$$

lo cual nos permite obtener la ecuación de estado.

Exploremos un poco más donde nos lleva este argumento. Si $E_r(x)$ depende de alguna variable externa x , $Z = \sum_r e^{-\beta E_r}$ depende formalmente de β y x y por tanto

$$\begin{aligned} d \ln Z &= \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx = -\langle E \rangle d\beta + \beta dW \\ &= \beta dW - d(\beta \langle E \rangle) + \beta d\langle E \rangle \end{aligned} \quad (17)$$

Es decir:

$$d(\ln Z + \beta \langle E \rangle) = \beta(dW + d\langle E \rangle) = \beta dQ$$

donde hemos usado el primer principio de la termodinámica (el calor aportado se reparte en cambiar la energía interna del sistema y el trabajo que realiza el sistema), y podemos identificar la entropía como

$$S = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle)$$

que es exactamente la expresión obtenida en la clase anterior.

Otra forma elegante de escribir la entropía es usar que $\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$ para reescribirla como:

$$S = k \left(\ln Z - \beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) = k \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$$

NOTA: Si recordamos la definición de la energía libre de Helmholtz $F = U - TS$ en termodinámica, e identificamos como siempre la U con la energía media del sistema $\langle E \rangle$, vemos inmediatamente que está directamente relacionada con la función de partición como:

$$F = -kT \ln Z .$$

Con esto, recuperamos las conocidas relaciones $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ y $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

Para terminar, comprobemos que si reinterpretemos los cálculos en términos de probabilidades es todo consistente. La probabilidad de estar en un estado con E_r es $P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z}$, y la energía media $\langle E \rangle = \sum_r P_r E_r$. En un proceso cuasiestático, la energía media cambia o bien porque cambian las energías de los estados, o bien porque cambian sus probabilidades:

$$d\langle E \rangle = \sum_r E_r dP_r + \sum_r P_r dE_r .$$

El trabajo realizado por el sistema será $dW = -\sum_r P_r dE_r$, así que podemos usar $dQ = d\langle E \rangle + dW$ para identificar $dQ = \sum_r E_r dP_r$. Es decir, cuando absorbemos calor, la energía de cada estado no cambia, lo único que cambia es que se modifican las probabilidades de encontrar los estados en ciertas energías.

2.5 La colectividad macrocanónica. (Reif 6.9-6.10)

2.5.1 Comentario sobre la colectividad microcanónica vs. canónica.

Las colectividades microcanónica y canónica son distribuciones de probabilidad diferentes. Esto significa que generalmente tienen diferentes entropías. No obstante, en el límite de un gran número de partículas, $N \rightarrow \infty$, todos los observables físicos, incluida la entropía, coinciden en estas dos distribuciones. Echemos un vistazo más de cerca a cómo funciona esto.

La función de partición Z es una suma sobre muchos estados, y puede que muchos de ellos tengan la misma energía E_i . Representamos el número de microestados accesibles con la misma energía (factor de degeneración) por $\Omega(E)$, así pues

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{E_i} \Omega(E_i) e^{-\beta E_i}.$$

El factor de degeneración $\Omega(E_i)$ es una función que crece muy rápidamente con la energía, mientras que el factor de supresión de Boltzmann decrece muy rápidamente (ambos con factores exponenciales con N). Por tanto, la suma sobre todas las E_i estará completamente dominada por el valor del máximo:

$$\frac{\partial}{\partial E} [\Omega(E) e^{-\beta E}]_{E=E^*} = 0$$

y la función de partición puede ser muy bien aproximada por

$$Z \approx \Omega(E^*) e^{-\beta E^*}.$$

Por la misma razón, tendremos que $\langle E \rangle = E^*$ y podemos demostrar que la entropía en la colectividad canónica está muy bien aproximada por

$$S \approx k \ln \Omega(E^*).$$

En el límite de baja temperatura $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$, solo contribuirá al sumatorio el estado fundamental con energía E_0 (y llamemos Ω_0 al número de estados con E_0). Por tanto

$$S = k(\ln Z + \beta \langle E \rangle) \approx k(\ln[\Omega_0 e^{-\beta E_0}] + \beta E_0) = k \ln \Omega_0,$$

que no es más que la tercera ley de la termodinámica: en el límite de baja temperatura la entropía tiende a un valor constante bien definido y que no depende de los parámetros del sistema.

2.5.2 La colectividad macrocanónica (o gran canónica).

Antes de pasar a las aplicaciones, hay un último formalismo que tenemos que introducir. Esto surge en situaciones en las que existe alguna otra cantidad conservada que restringe los estados accesibles al sistema. El ejemplo más común es simplemente el número de partículas N en el sistema. Otro ejemplo es la carga eléctrica Q . Centraremos el razonamiento sobre el número de partículas a continuación, pero todos los comentarios se pueden aplicar a cualquier otra cantidad conservada.

Tanto en la colectividad canónica como la microcanónica, solo debemos considerar estados que tienen un valor fijo de N . Ahora haremos explícita esta dependencia y escribimos

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N).$$

Hemos obtenido relaciones como $1/T = \partial S / \partial E$ y $p = T \partial S / \partial V$, pero si ahora permitimos al sistema variar N (intercambiar partículas con una reserva mucho mayor), también podremos derivar respecto a N . Veamos a donde llegamos si permitimos esta variación.

Podemos plantear exactamente igual el método de los multiplicadores de Lagrange pero introduciendo una nueva ligadura, que $\langle N \rangle = \sum_r P_r N_r$. Esto es, plantear las ecuaciones:

$$\frac{\partial}{\partial P_r} \left[\sum_r P_r \ln P_r + \alpha \left(\sum_r P_r - 1 \right) + \beta \left(\sum_r P_r E_r - \langle E \rangle \right) + \lambda \left(\sum_r P_r N_r - \langle N \rangle \right) \right] = 0 \quad (18)$$

$$\frac{(\partial P_r \ln P_r)}{\partial P_r} + \alpha + \beta E_r + \lambda N_r = 0 \quad (19)$$

$$\ln P_r + 1 - \alpha + \beta E_r + \lambda N_r = 0 \quad (20)$$

Y por tanto

$$P_r = e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_r - \lambda N_r}.$$

Ahora, usando la normalización

$$\sum_r e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_r - \lambda N_r} = 1$$

llegamos a

$$e^{(1+\alpha)} = \sum_r e^{-\beta E_r - \lambda N_r}$$

y finalmente:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r - \lambda N_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r - \lambda N_r}} = \frac{e^{-\beta E_r - \lambda N_r}}{\mathcal{Z}}.$$

Ahora la entropía sigue siendo

$$S = k \frac{\partial(T \ln \mathcal{Z})}{\partial T}$$

Si renombramos el parámetro $\lambda = -\beta\mu$ por comodidad, tenemos

$$\mathcal{Z} = \sum_r e^{-\beta(E_r - \mu N_r)}$$

obtenemos el resultado para la energía media:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle$$

donde el número medio de partículas puede extraerse aparte como:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu}$$

Si nos fijamos un poco, veremos inmediatamente que la nomenclatura μ no ha sido casual, todas las relaciones termodinámicas conocidas se recuperan simplemente identificando μ con el potencial químico. En particular, recordemos que $\mu = \partial F / \partial N|_{T,V} = -T \partial S / \partial N|_{T,V}$.

Todo lo que hemos hecho en temas anteriores se puede repetir análogamente, por ejemplo, la dispersión:

$$\Delta N^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}$$

Cuando se introduce el potencial químico como variable adicional en termodinámica, se suele definir el potencial gran canónico

$$\Phi = F - \mu N$$

que por otra parte no es nada más que la transformada de Legendre de F , para cambiar de variable N a μ . Es decir, suele ser conveniente trabajar con $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$ como variables. Se puede demostrar fácilmente que

$$\Phi = -kT \ln \mathcal{Z}.$$