

## Tema 3: Colectividades

- Colectividad microcanónica. Entropía. Limitaciones.
- Contacto con baño térmico. Potencial de van Hove. Colectividad canónica,  $\beta$ . Función de partición. Degeneración. Límites continuo y clásico. Operador densidad.
- Colectividad macrocanónica. Función de partición. Límite clásico.
- Teoremas de existencia. Límite termodinámico. Condiciones sobre el hamiltoniano.
- Densidad de energía libre. Estabilidad.
- Generalizaciones: sistemas cuánticos, plasmas, interacciones gravitatorias.
- Fluctuaciones. Fórmula de Einstein. Divergencias. Opalescencia crítica.
- Equivalencia macroscópica de colectividades.

La FE pasa de la descripción microscópica  $\rightarrow$  macroscópica en dos etapas:

1. mecánica ordinaria (como descripción microscópica)
  - + hipótesis ergódica (postulado I)
  - + hipótesis no-mecánica (postulado II)
    - $\rightarrow$  colectividad como modelo de sistema físico

ej, si II es postulado igual probabilidad a priori, se sigue de modo natural microcanónica como modelo de sistema conceptualmente más sencillo: aislado, que no interacciona con alrededores,  $E = \text{const}$
2. relacionar colectividad con física macroscópica; es el objetivo en esta tema:

A lo largo de las lecciones de este bloque desarrollamos otras colectividades a partir de la microcanónica y establecemos primera relación con física macroscópica.

También vamos a ver algunas propiedades fundamentales de las colectividades.

## Sistemas aislados: Colectividad microcanónica

Modelo para describir un sistema aislado, es decir, **no** interacción con el medio y puede caracterizarse por  $E = \text{const.}$  Idealización, muy difícil realización, no conveniente:

imposible evitar toda la interacción con exterior

$n^\circ$  microestados por unidad de energía es grande para sistemas con  $n^\circ$  de grados de libertad  $\nu$  grande ( $\Omega \sim \alpha^\nu$ ,  $\alpha = \mathcal{O}(1)$ , como veremos), luego pequeña incertidumbre en  $E$  cubre muchísimos microestados

$\implies$  conviene llamar **sistema aislado**:

- aquél para el que puede asegurarse macroscópicamente que

$$E \leq \text{energía} \leq E + \Delta E, \quad \Delta E \ll E$$

Suponemos también:

- encerrado en  $V \gg$  volumen molecular típico
- $\nu$  o  $n^\circ$  de partículas es muy grande  $\sim 10^{23}$

Entonces, hemos visto que la *teoría de colectividades* representa el sist mediante, en el caso clásico, una función densidad:

$$\rho(\alpha) = \begin{cases} 1/\Omega & \text{si } E \leq H(\alpha) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{en otro caso,} \end{cases}$$

con  $\Omega = \text{const}$  (independiente de  $\alpha$ ), sometida a la normalización:

$$\int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) = 1 \quad \implies \quad \Omega = \int_{\Gamma_{\text{accesible}}} d\alpha$$

o, en el caso cuántico, una matriz diagonal de elementos:

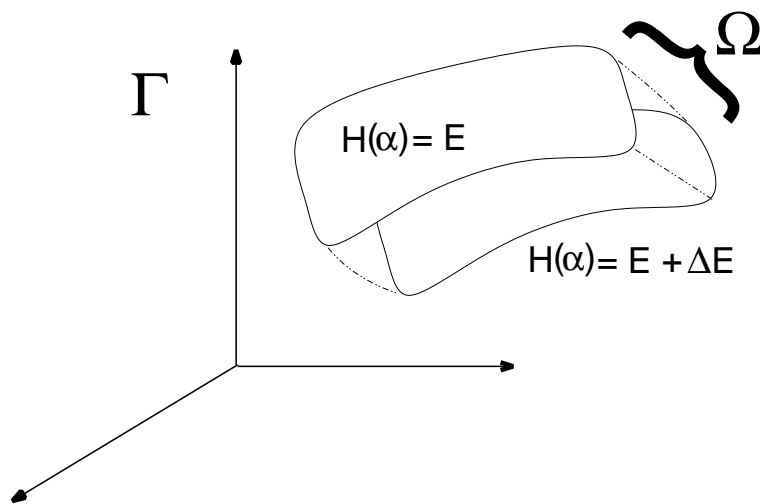
$$\rho_{mn} = \frac{1}{\Omega} a_m \delta_{mn}, \quad a_m = \begin{cases} 1 & \text{si } E \leq E_m \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{en otro caso,} \end{cases}$$

con

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_m \Omega^{-1} a_m = 1,$$

donde

- $m = n^\circ$  cuántico que caracteriza por completo el estado propio del sistema,
- $E_m =$  valor propio de la energía del sist en el estado  $m$
- $\Omega^{-1} a_m =$  probabilidad de encontrar al sistema en el estado  $m$ , de modo que  $\Omega = \sum_m a_m = \sum'_m 1$ , con esta suma extendida sólo a los estados  $E_m$  tales que  $E \leq E_m \leq E + \Delta E$ , luego
- $\Omega = n^\circ$  estados accesibles, es decir, los que satisfacen  $E \leq E_m \leq E + \Delta E$



Se sigue que  $\Omega$  depende de  $E$  y  $\Delta E$ , y puede depender paramétricamente de  $N$  y  $V$ :<sup>19</sup>

$$\Omega = \Omega(E, \Delta E; N, V) = \Omega(E, \Delta E)$$

<sup>19</sup>Viene a ser  $n^\circ$  de formas distintas de distribuir energía  $E$  entre  $N$  partículas, luego depende de  $E$  y  $N$  (y de  $\Delta E$ ). También de  $V$  pues  $E_m$  (o la suma  $\sum'_m 1$ ) es función de  $V$ .

## Entropía

Determinada  $\rho$ , se siguen promedios  $\langle b \rangle_{eq} = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha)$ . Pero  $\exists$  un método más directo de obtener información macroscópica a partir de la microscópica contenida en  $\rho$  o, equivalentemente, en  $\Omega$  :

- La Termodinámica (2º Principio) establece que, dado sistema aislado en cualquier estado, antes o después alcanzará un estado especial, único, el más sencillo (menos parámetros), caracterizado por tener la máxima entropía posible (compatible con las ligaduras).
- Otro hecho empírico íntimamente relacionado: todo cambio espontáneo hace que el sistema pase a un estado más probable; por lo que sabemos, esto quiere decir que sistemas tienen tendencia a pasar de forma espontánea a macroestados compatibles con un mayor nº de microestados, es decir,  $\Omega$  tiende a aumentar en dicho proceso.
- Esta situación sugiere íntima relación entre  $S$  y  $\Omega$ ,  $S = S(\Omega)$ , relación que puede desarrollarse con rigor. Pero no seguiremos aquí este camino. Nos basta ahora con saber que Boltzmann postuló, basándose en el argumento anterior y en otros hechos, que

$$S = k \ln \Omega + \text{const},$$

donde  $k = 1.380662 \times 10^{-23}$  J/°K ('cte. de Boltzmann').

- Esta relación es importantísima: conecta la descripción microscópica con el estado macroscópico del sistema. Puesto que  $S$  es potencial termodinámico, contiene toda la información macroscópica útil, luego ésta en  $\Omega$ . ¡El problema se reduce a calcular  $\Omega$ !



Planck rejected the statistical interpretation of the second law of thermodynamics developed by Ludwig Boltzmann (above) and tried, mistakenly, to justify irreversibility in terms of electrodynamics

Limitaciones:

**matemática:** cálculo  $\Omega$  prácticamente imposible, salvo “sistemas ideales”

$$\Omega = \sum_m a_m = \sum_{\substack{m \\ E \leq E_m \leq E + \Delta E}} 1 \quad ,$$

físicas:

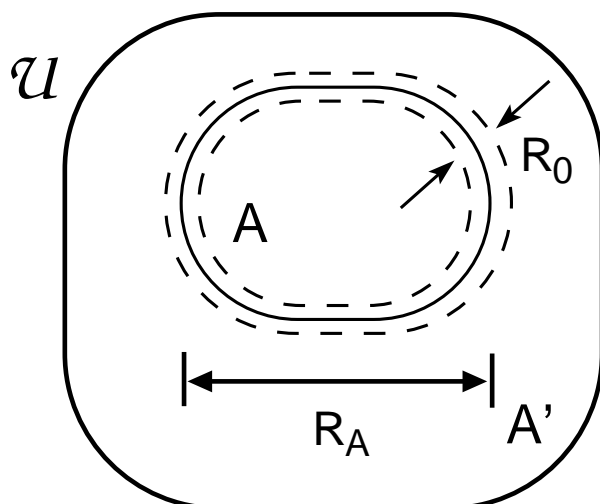
- sistemas aislados (no se consigue aislar del todo) son de interés en Mecánica, pero poco en otras partes de la Física, donde sistemas interaccionan con alrededores (intercambian energía y materia) e interesan:
  - leyes que gobiernan tales intercambios
  - condiciones equilibrio sistema-medio
- en laboratorio no puede controlarse  $E$ , pero  $T$  es parámetro accesible, pues se mide con termómetro y se controla con *baño térmico*
  - poco importante la naturaleza del baño, salvo que tenga gran capacidad calorífica, de modo que su  $T$  no varíe apreciablemente a pesar de intercambios de energía con sistema

**esta situación sugiere considerar, en lugar de un sistema aislado: sistema que interacciona con baño, en equilibrio a misma  $T$ , caso frecuente en práctica**

## Sistemas en equilibrio térmico: colectividad canónica

Sea sistema aislado  $\mathcal{U}$  (*universo*), en el que distinguimos parte,  $A$ , que interacciona con el resto,  $A'$ :

$$\mathcal{U} = A \cup A' \quad A \cap A' = \emptyset$$



$\mathcal{U}$  tiene energía  $E_{\mathcal{U}}$  y está en equilibrio, luego:

- puede describirse mediante una microcanónica
- sus propiedades son uniformes, de modo que  $A$  es similar a cualquier parte de  $A'$  (en escala de observación apropiada).

Supongamos también que todos los sistemas son macroscópicos, pero  $A' \gg A$  ( $N_{A'} \gg N_A \gg 1$ ). En definitiva, puede establecerse que:

$$N_A \rightarrow \infty, \quad V_A \rightarrow \infty, \quad \frac{N_A}{V_A} = \frac{N_{A'}}{V_{A'}} = n, \quad \frac{N_{A'}}{N_A} \rightarrow \infty.$$

Estamos pensando en que  $A'$  represente baño térmico en contacto con  $A$ . Las propiedades de un baño son irrelevantes: sólo importa que mantenga la  $T$ , absorbiendo fluctuaciones de  $E$ , para lo que, en un sentido, ha de ser mucho mayor que  $A$ , pero no hay que discutir su naturaleza, luego supondremos:  **$A$  y  $A'$  tienen la misma naturaleza.**

En estas condiciones:

$$E_{\mathcal{U}} = E_A + E_{A'} + H'_{AA'}$$

La interacción  $H'_{AA'}$  puede impedir que consigamos descripción de  $A$  independiente de  $A'$ , lo que obliga a considerar:

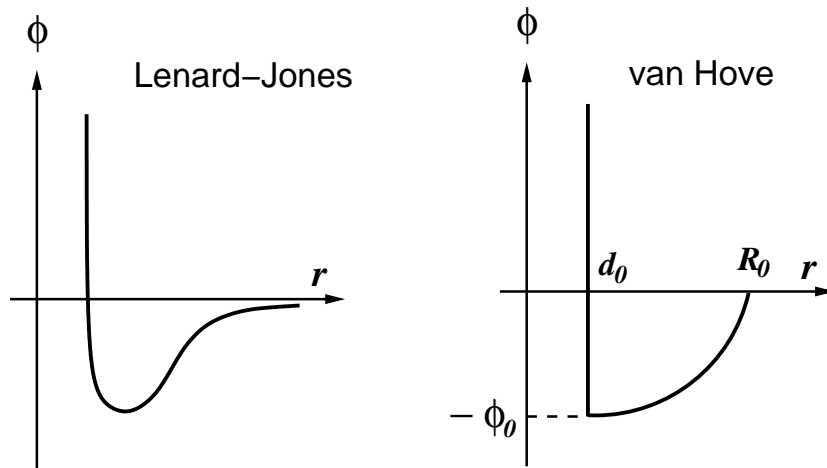
- Supondremos  $H'_{AA'}$ , suficiente para tener intercambio eficaz de energía que permita equilibrio mutuo A-A', pero relativamente despreciable frente a  $E_U$ , para tener  $E_U \approx E_A + E_{A'}$ ,
- Supondremos también
 
$$N_{A'} \gg N_A \implies E_{A'} \gg E_A \quad (\text{tienen la misma 'naturaleza'})$$

La naturaleza del hamiltoniano es esencial para poder suponer

$$E_U \approx E_A + E_{A'}, \quad E_{A'} \gg E_A$$

Lícito para los hamiltonianos usuales, que no involucren interacciones de alcance infinito, es decir que sean no-culombianos, pues si no  $H'_{AA'}$  involucraría los volúmenes de los dos sistemas. Para fijar ideas, supongamos de momento:

- $H = H_0 + H'$
- $H_0 = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}$ , representa el movimiento libre de partículas que no interactúan
- $H' = \sum_{i < j} \sum_{j=1}^N \varphi(r_{ij})$ , que puede tomarse como definición de  $\varphi$  y representa las interacciones *efectivas* entre partículas
- $\varphi$  realista es el de Lenard-Jones, pero por sencillez supongamos un **potencial de van Hove**, que tiene las 2 propiedades importantes de esta interacción efectiva realista: núcleo duro —impenetrabilidad— y atracción de corto alcance:





En estas condiciones, si

$$H'_V \equiv \text{energía potencial de interacción entre conjunto de moléculas encerradas en } V$$

se tiene:

$$H'_V \leq \underbrace{\left( \begin{array}{c} \text{n}^\circ \text{moléculas} \\ \text{en } V \end{array} \right)}_{N = \frac{N}{V}V = nV} \times \underbrace{\left( \begin{array}{c} \text{máximo n}^\circ \text{de moléculas dentro} \\ \text{alcance f atractiva de una dada} \end{array} \right)}_{\frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3}{\frac{4}{3}\pi d_0^3} = \frac{R_0^3}{d_0^3}} \times |\varphi_0|$$

esto es,

$$H'_V \leq \varphi_0 \times nV \times \frac{R_0^3}{d_0^3} \sim V$$

Además,  $H_0 \sim N \sim nV$ , luego

$$|E| = |H_0 + H'| \sim V \quad (\text{o tiene una cota de este orden}),$$

de donde se sigue

$$|E_A| \sim V_A, \quad |E_{A'}| \sim V_{A'},$$

que justifica  $E_{A'} \gg E_A$ . Por otra parte, para estimar  $|H'_{AA'}|$  notamos que, para un potencial de alcance limitado, sólo contribuyen partículas en corredor de anchura  $R_0$  (ver figura) luego

$$\frac{|H'_{AA'}|}{|E_A|} \sim \frac{V_{\text{corredor}}}{V_A} \sim \frac{R_A^2 R_0}{R_A^3} = \frac{R_0}{R_A} \sim \frac{R_0}{V_A^{1/3}} \begin{array}{l} \rightarrow 0 \\ V_A \rightarrow \infty \end{array}$$

**Para potenciales más realistas, tipo L-J, todavía es posible encontrar una cota superior que permite el mismo resultado; veremos qué condiciones ha de cumplir el potencial para que esto sea posible.**

Nos planteamos ahora el siguiente problema:

Sabiendo que  $\mathcal{U}$  puede representarse por la microcanónica, y suponiendo que el sistema A tiene estados propios caracterizados por  $r$  y valores propios  $E_r$ , ¿cuál es la probabilidad,  $p_r$ , de encontrar a A en microestado con valor propio de la energía  $E_r$ ?<sup>20</sup>

Notamos:

■  $\mathcal{U} \rightarrow E_{\mathcal{U}}, E_{\mathcal{U}} + \Delta E$  ( $\Delta E \ll E_{\mathcal{U}}$ ):  
 probabilidad de que esto ocurra =  $\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}; \Delta E)$

■  $A \rightarrow E_r$ : probabilidad =  $p_r$

■  $A' \rightarrow E_{A'} \equiv E_{\mathcal{U}} - E_r, E_{A'} + \Delta E$

$$E_A \ll E_{A'} \implies \left\{ \begin{array}{l} E_{A'} \approx E_{\mathcal{U}} \\ (\Delta E \ll E_{\mathcal{U}}) \end{array} \right\} \implies \Delta E \ll E_{A'}$$

probabilidad de que esto ocurra =  $\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - E_r; \Delta E)$  que es también el número de microestados de  $\mathcal{U}$  en los que A está en el estado con valor propio  $E_r$ .

En consecuencia:

$$p_r = \frac{\text{casos favorables}}{\text{casos posibles}} = \frac{\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - E_r; \Delta E)}{\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}; \Delta E)}$$

— las energías pueden suponerse variables continuas a efectos prácticos, pues la separación entre niveles es típicamente  $\sim \frac{1}{V^{2/3}}$  (=autovalores de una partícula en una caja cerrada)

—  $E_A \ll E_{A'} \implies E_r \ll E_{A'} \approx E_{\mathcal{U}}: E_r \ll E_{\mathcal{U}}$ ,

de modo que podemos desarrollar el numerador alrededor de  $E_{\mathcal{U}}$ .

Desarrollando el logaritmo, que es más conveniente y mejora convergencia, se tiene:<sup>21</sup>

<sup>20</sup>Sólo si  $H'_{AA'}$  es despreciable, las ecs. de Schrodinger para A y A' son prácticamente independientes y puede hablarse de estados estacionarios o cuasi-estac para A y A'.

<sup>21</sup>Se sigue lo mismo evitando aquí el logaritmo, por supuesto. Esto es,

$$\begin{aligned} \Omega(E_{\mathcal{U}} - E_r) &= \Omega(E_{\mathcal{U}}) + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right)_{E_{\mathcal{U}}}(-E_r) + \dots = \Omega(E_{\mathcal{U}}) - E_r \Omega(E_{\mathcal{U}}) + \dots \\ &= \Omega(E_{\mathcal{U}}) [1 - \beta E_r + \dots] = \Omega(E_{\mathcal{U}}) \exp(-\beta E_r). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln \Omega_{A'}(E_U - E_r) &= \ln \Omega_{A'}(E_U) + \left[ \frac{\partial \ln \Omega_{A'}(E)}{\partial E} \right]_{E=E_U} (-E_r) + \dots \\ &\simeq \ln \Omega_{A'}(E_U) - \beta E_r\end{aligned}$$

donde

$$\beta \equiv \left[ \frac{\partial \ln \Omega_{A'}(E)}{\partial E} \right]_{E=E_U} \quad (39)$$

En consecuencia,

$$\Omega_{A'}(E_U - E_r; \Delta E) \simeq \Omega_{A'}(E_U; \Delta E) e^{-\beta E_r}$$

y se sigue

$$p_r = \frac{\Omega_{A'}(E_U - E_r; \Delta E)}{\Omega_U(E_U; \Delta E)} \simeq \frac{\Omega_{A'}(E_U; \Delta E)}{\Omega_U(E_U; \Delta E)} e^{-\beta E_r} \equiv \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r}, \quad (40)$$

donde, según las definiciones, los parámetros  $Z$  y  $\beta$  son independientes de  $E_r$ , que se conoce como *distribución canónica* (para la energía) o **factor de Boltzmann**.

Volveremos sobre el parámetro  $\beta$ , pero ya podemos anticipar que  $\beta = 1/kT$ , con  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  **la temperatura común a A y A'**.

## Función de partición canónica

El parámetro  $Z$  es conocido como **función de partición** (canónica) y es uno de los conceptos más importantes y útiles de la ME del equilibrio; de hecho, juega un papel similar a  $\Omega$ .

Puede calcularse intrínsecamente (por referencia sólo a A) si notamos que las probabilidades (40) han de estar normalizadas a la unidad,

$$\sum_r p_r = 1, \quad (41)$$

de donde

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (42)$$

con la suma extendida a **todos** los microestados, sin restricción alguna, al contrario que en  $\Omega(E, \Delta E) = \sum_r' 1$ , donde se suma sobre microestados con energía entre  $E$  y  $E + \Delta E$ .

De acuerdo con (42), se tiene la dependencia  $Z = Z(\beta, N, V)$ , puesto que el espectro  $\{E_r\}$  depende de los parámetros  $N$  y  $V$ . Sin embargo, no depende de la naturaleza del baño (o del mundo exterior) que aparecía en nuestro razonamiento: sólo depende de propiedades del sistema A en estudio.<sup>22</sup>

A partir de la distribución de probabilidad  $p_r$  puede construirse una matriz densidad que describa el sistema A con independencia del mundo exterior, a pesar de interactuar con él. En efecto, recordemos que A está en equilibrio termodinámico, lo que implica que ha de ser descrito por una colectividad *estacionaria*, es decir, representada por una matriz densidad diagonal de la forma

$$\rho_{rs} \equiv \langle r | \hat{\rho} | s \rangle = p_r \delta_{rs},$$

con  $\hat{\rho}$  el operador densidad y  $p_r$  la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado  $r$ . De acuerdo con (40),

$$\rho_{rs} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \delta_{rs}. \quad (43)$$

No siempre será fácil calcular  $\rho_{rs}$  o  $Z$  en las formas (43) y (42) que implican conocer los valores propios del hamiltoniano, es decir, resolver la ec. de Schrödinger para A, lo que es difícil en general. Sin embargo, estas expresiones pueden generalizarse a una representación arbitraria.<sup>23</sup>

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}, \quad Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}. \quad (44)$$

El operador así definido es, obviamente, el que caracteriza la colectividad que habíamos llamado *canónica*. En definitiva, el procedimiento seguido nos ha permitido ampliar el punto de vista inicial

<sup>22</sup>Con tal de que se verifiquen  $E_A \ll E_{A'}$  y  $E_U \approx E_A + E_{A'}$ , ( $H'_{AA'} \approx 0$ ).

<sup>23</sup>Notamos que la generalización (44) a una representación arbitraria no era posible con la colectividad microcanónica dada su forma singular. (44) supone una clara simplificación, puesto que permite utilizar en el cálculo cualquier conjunto ortonormal conveniente de funciones, calcular los elementos de matriz de  $\hat{H}$  en la base elegida, y buscar entonces, si es necesario, un método de aproximación para los cálculos explícitos.

a un caso que tiene un rango de aplicaciones mucho más amplio que el de la colectividad microcanónica introducida mediante un postulado.

Los valores medios de operadores vienen dados en esta nueva colectividad:

$$\langle \hat{b} \rangle = \text{Tr} \left( \hat{b} \hat{\rho} \right) = \frac{1}{Z} \text{Tr} \hat{b} e^{-\beta \hat{H}}, \quad (45)$$

de acuerdo con el método general.

Notemos que, para interpretar adecuadamente las fórmulas anteriores, por ejemplo, las que se refieren a la representación de energía, hay que notar que los sistemas de interés tienen, generalmente, niveles degenerados, es decir,  $\Omega_r$  microestados con el mismo valor  $E_r$  de energía. Esta **degeneración** ha de tenerse en cuenta en la suma en (42) sobre *todos* los estados. Es decir, aquella fórmula puede escribirse más explícitamente:

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

donde la suma es ahora sobre valores propios distintos  $E_r$ , y la probabilidad de que el sist esté en *cualquiera* de estos estados es  $P_r = Z^{-1} \Omega_r e^{-\beta E_r}$ , que juega el papel de *peso* del nivel degenerado  $E_r$  suponiendo que cada uno de los  $\Omega_r$  tiene la misma probabilidad.

Límite continuo (espectro continuo de valores propios)

Puesto que los sistemas de interés tienen muchísimos gdl encerrados en un  $V$  macrocópico (de hecho, la ‘caja’ no tiene dimensiones cuánticas, sino que nos interesa el *límite termodinámico*, en particular  $V \rightarrow \infty$ ), los valores  $E_r$  consecutivos están extraordinariamente próximos, de modo que hay de hecho *infinitos* niveles en cualquier intervalo razonable  $(E, E + dE)$ , y resulta conveniente y lícito considerar  $E$  como una variable continua. En este contexto,  $\Omega(E)$  juega el papel de **densidad de estados** alrededor de  $E$ , y se tiene  $p(E) dE \propto \Omega(E) e^{-\beta E} dE$  o, normalizando a la unidad:

$$p(E) dE = Z^{-1} \Omega(E) e^{-\beta E} dE,$$

donde la **función de partición** en este límite continuo es

$$Z(\beta) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E). \quad (46)$$

Esta expresión sugiere considerar formalmente a  $\beta$  como una variable compleja, con lo que la función de partición canónica se nos muestra como la transformada de Laplace de la densidad de estados  $\Omega(E)$ . La importancia de este hecho es notable. Por una parte, (46) establece una relación formal entre las colectividades microcanónica y canónica, lo que resulta esencial en el contexto del llamado “problema del límite termodinámico”.<sup>24</sup> Por otra parte, (46) permite calcular  $\Omega$  a partir de  $Z$  que, generalmente, es un problema más sencillo.

---

<sup>24</sup>De hecho, tendremos finalmente que

$$A = -\beta^{-1} \ln Z,$$

donde  $A$  es el potencial termodinámico llamado energía libre de Helmholtz, que complementa la propuesta antes discutida de Boltzmann,

$$S = k \ln (c\Omega),$$

donde la entropía es otro potencial termodinámico. Los potenciales termodinámicos están relacionados mediante transformadas de Legendre, de modo que la transformada de Laplace que acabamos de descubrir cierra una relación fundamental entre las magnitudes  $S$ ,  $A$ ,  $\Omega$  y  $Z$ , relación que se discutiremos en la lección de equivalencia de colectividades y el límite termodinámico.

## Límite clásico

Por analogía formal podríamos escribir las expresiones clásicas correspondientes a las fórmulas cuánticas anteriores, para lo que hemos de reemplazar las sumas sobre estados dinámicos por integrales en el espacio de las fases. Por ejemplo, escribiríamos para la función densidad canónica:

$$\rho(\alpha) = \bar{Z}^{-1} \exp[-\beta H(\alpha)]$$

y la constante de renormalización sería

$$\bar{Z} = \int d\alpha \exp[-\beta H(\alpha)],$$

con la integral extendida a todo el  $\Gamma$  accesible al sistema.

Pero es obvio que  $\bar{Z}$  no puede ser el análogo de la cuántica  $Z$ , pues ésta es un  $n^o$  sin dimensiones mientras que  $\bar{Z}$  tiene dimensiones de (acción) $^\nu$ .<sup>25</sup> En efecto, esa analogía no está bien planteada. Es necesario usar el *principio de correspondencia* en la expresión cuántica, lo que requiere desarrollar  $Z$  en potencias de la constante de Planck.<sup>26</sup> Para  $\hbar$  pequeño, el término dominante para un sistema con  $N$  elementos es

$$Z = \frac{1}{h^\nu N!} \int d\alpha \exp[-\beta H(\alpha)],$$

y se sigue

$$\rho(\alpha) = \frac{1}{h^\nu N! Z} \exp[-\beta H(\alpha)].$$

El factor  $(h^\nu N!)^{-1}$  es consecuencia de la degeneración de un estado cuántico desde el punto de vista clásico. Es decir, los ‘estados clásicos’ se distribuyen con continuidad, sin que puedan contarse. Para determinar el análogo clásico de un estado cuántico, hay que

---

<sup>25</sup>Para los que sigan ciertos libros como referencia: notad que éste es el mismo problema que se plantea al analizar el concepto de entropía, es decir, al tratar de escribir un análogo clásico (esencialmente, la entropía de Gibbs) a partir del concepto cuántico riguroso de entropía enunciado por von Neumann. También es relevante en este contexto la paradoja de Gibbs sobre la no extensividad de la entropía y su efecto en la entropía de mezcla de dos gases ideales derivada clásicamente y la posterior corrección que da lugar a la ec. de Sackur-Tetrode (ver discusión en el Pathria)

<sup>26</sup>J.G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **44**, 31 (1933)

notar que éste sólo puede definirse con incertidumbres acordes con Heisenberg, es decir,  $\Delta q_i$  y  $\Delta p_i$  tales que

$$\prod_{j=1}^{\nu} \Delta p_i \Delta q_i \sim h^{\nu}.$$

Es decir, no pueden distinguirse dos puntos en  $\Gamma$  dentro de la misma celda de volumen  $h^{\nu}$ , lo que implica la *degeneración* indicada.<sup>27</sup> Por otra parte, las partículas idénticas se toman distinguibles en clásica pero indistinguibles en cuántica, lo que produce una *degeneración* adicional que deja el  $N!$  como traza (cualquier permutación de las  $N$  partículas corresponde al mismo estado cuántico, de forma que al pasar a integraciones sin restricciones estamos haciendo  $N!$  veces mas grande que si lo hicieramos cuanticamente, por lo que hay que dividir por ese número para un cálculo equivalente).

### Interpretación de $\beta$ .

Tenemos

$$p_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial E_r} \ln \left[ \sum_r e^{-\beta E_r} \right] \quad (47)$$

y queremos concluir acerca del significado de  $\beta$ .<sup>28</sup>

Con este objeto, sean  $A_1$  y  $A_2$  en contacto térmico mutuo y con los alrededores,  $A'$ , pero de modo que las energías de interacción sean relativamente despreciables (ya hemos visto en qué condiciones

---

<sup>27</sup>Por otra parte, como es sabido de otros contextos, aparece la constante fundamental cuántica  $\hbar$  en una expresión clásica debido a que, por convenio, cierta constante se toma unidad en el caso cuántico.

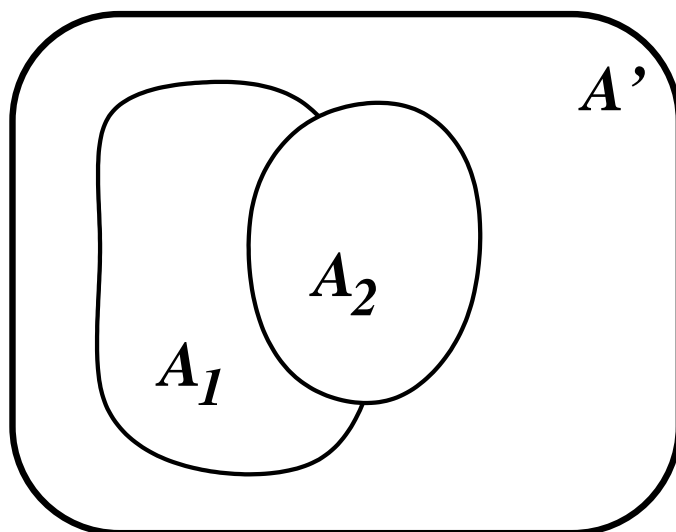
<sup>28</sup>Podemos comenzar notando

$$U \equiv \sum_r p_r E_r = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \sum_r e^{-\beta E_r} \right],$$

donde (de acuerdo con  $\equiv$ )  $U$  es la **energía interna** (macroscópica, promediada en el tiempo) del sistema dado en equilibrio o, alternativamente, la energía media de un miembro de la colectividad. Esta expresión indica que  $\beta$  ha de ser función de  $U$  y de  $\{E_r\}$  pero, dada la complejidad de esta dependencia funcional, no es posible resolver ni concluir más allá, y hemos de buscar una alternativa para llegar a comprender el significado de  $\beta$ .



puede estar justificado) y  $A_1+A_2+A'$  pueda considerarse como un sistema aislado describible en la microcanónica:



Sean  $\{E_r^{(1)}\}$  y  $\{E_s^{(2)}\}$  los niveles accesibles a  $A_1$  y  $A_2$ , respectivamente. La probabilidad conjunta de encontrar a  $A_1$  en  $r$  y a  $A_2$  en  $s$  es

$$p_{(r,s)} = \left( \frac{1}{Z_1} e^{-\beta_1 E_r^{(1)}} \right) \left( \frac{1}{Z_2} e^{-\beta_2 E_s^{(2)}} \right)$$

con

$$Z_i = \sum_r e^{-\beta_i E_r^{(i)}}, \quad i = 1, 2.$$

Pero también podemos considerar  $A = A_1 + A_2$  con energías  $E_n = E_r^{(1)} + E_s^{(2)}$  (despreciando las energías de interacción), en cuyo caso:

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_r^{(1)} + E_s^{(2)})}, \quad Z = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r^{(1)} + E_s^{(2)})}.$$

Ahora bien, si  $A_1$  y  $A_2$  están en equilibrio mutuo,  $p_{(r,s)} = p_n$ , luego necesariamente  $\beta_1 = \beta_2 = \beta$  (es decir, colectividades canónicas que representen sistemas en equilibrio mutuo han de tener el mismo  $\beta$ ) y, como corolario,  $Z = Z_1 \cdot Z_2$ .

Se sigue, de acuerdo con el Principio Cero, que  $\beta = \beta(\text{temperatura})$ , y esta función ha de ser universal, pues el argumento es independiente de la naturaleza de  $A_1$  y  $A_2$  (uno de los cuales puede ser un termómetro).

## Potencial canónico.

Definimos

$$A \equiv -\beta^{-1} \ln \left[ \sum_r e^{-\beta E_r} \right] = -\beta^{-1} \ln Z. \quad (48)$$

Puesto que  $A = f(\beta, \{E_r\})$ , se tiene

$$\begin{aligned} d(\beta A) &= \frac{\partial(\beta A)}{\partial \beta} d\beta + \sum_r \frac{\partial(\beta A)}{\partial E_r} dE_r && \text{usando (48):} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \sum_r e^{-\beta E_r} \right] d\beta + \sum_r \frac{\partial}{\partial E_r} \ln \left[ \sum_r e^{-\beta E_r} \right] dE_r \end{aligned}$$

y, usando (47) y la expresión de  $U$  en página 72,

$$= U d\beta + \beta \sum_r p_r dE_r.$$

Pero  $d(\beta U) = \beta dU + U d\beta \implies U d\beta = d(\beta U) - \beta dU$ , luego:

$$d(\beta A) = d(\beta U) - \beta dU + \beta \sum_r p_r dE_r$$

de donde:

$$d[\beta(U - A)] = \beta \left[ \underbrace{dU}_{\substack{\text{aumento} \\ \text{medio de} \\ \text{energía}}} - \underbrace{\sum_r p_r dE_r}_{\substack{\text{trabajo medio} \\ \text{sobre el exterior}}} \right]. \quad (49)$$

$\underbrace{\hspace{15em}}_{\text{sobre el sistema}}$

1<sup>er</sup> Principio: calor transferido desde el exterior  $\equiv dQ$

Para interpretar este resultado, consideramos un proceso con variaciones de  $T$  y  $\{E_r\}$ . Por ejemplo, el sistema (o, equivalentemente, cada uno de los miembros de la colectividad) está provisto de un ‘mecanismo’ (pistón, turbina, etc) manipulable que permite modificar los  $E_r$ . También podemos cambiar  $T$  acoplando al sistema con un baño a su misma  $T$ , cambiando ligeramente la  $T$  del conjunto, y volviendo a aislar al sistema (o a la colectividad) del baño. En estas condiciones cada término en nuestro resultado de arriba tiene la interpretación que allí se indica. Esto es, se tiene

$$d[\beta(U - A)] = \beta dQ \quad (50)$$

En consecuencia,  $\beta$  es el *factor integrante* para la transferencia de calor. Pero la termodinámica:  $1/T$  es el factor integrante *universal* asociado con cualquier suministro infinitesimal de  $Q$  hacia un sistema en equilibrio, no hay otra función de  $T$  con esta propiedad (que, de hecho, es la definición Kelvin de  $T$  absoluta), luego  $\beta = 1/kT$ , con  $k =$  constante universal.

Por otra parte, en tanto en cuanto  $dS = T^{-1}dQ$  (en procesos cuasiestáticos) se sigue de (50) que  $\beta(U - A) = Sk^{-1}$ , o bien  $A = U - TS$ , luego

$$A(N, V, T) = -kT \ln Z_N(V, T) \quad (51)$$

es la **energía libre de Helmholtz** de la Termodinámica (también denotada con la letra  $F$ ), y (51) representa una relación fundamental entre potencial termodinámico, que determina todo comportamiento observable relevante del sistema, y la propiedad microscópica  $\{E_r\}$ .

Corolarios:

■ Del potencial, se siguen magnitudes extensivas:

- energía libre de Gibbs:  $G = N\mu = A + PV$ ,  $\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N}$
- entropía:  $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$

- energía interna:  $U = Nu = A + TS = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$
- entalpía:  $H = A + TS + PV$

■ y magnitudes intensivas:

- presión:  $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = n^2 \left(\frac{\partial a}{\partial n}\right)_{N,T} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V}$
- $c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right) = \frac{1}{N} k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z$
- compresibilidad:  $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left[n \left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T\right]^{-1}$

■ Como consistencia de los argumentos al interpretar (49), notamos:

$$P = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = -\sum_r \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \frac{\partial E_r}{\partial V} = -\sum_r p_r \frac{\partial E_r}{\partial V}$$

esto es,  $PdV = -\sum_r p_r dE_r$  que, en efecto, representa el trabajo medio al cambiar los niveles  $\{E_r\}$  como consecuencia de un cambio de  $V$  a presión  $P$ .

■ Notamos también:

$$p_r = e^{-\beta E_r} (\sum_r e^{-\beta E_r})^{-1} \implies \ln p_r = -\beta E_r - \ln \underbrace{\left(\sum_r e^{-\beta E_r}\right)}_Z.$$

Por otra parte,

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= \beta(U - A) = \beta \sum_r p_r E_r + \ln Z \left( \underbrace{\sum_r p_r}_{=1} \right) \\ &= \sum_r p_r (\beta E_r + \ln Z) = -\sum_r p_r \ln p_r. \end{aligned}$$

Es la **entropía canónica** o **entropía de Gibbs**:

$$S = -k \sum_r p_r \ln p_r$$

- El que la  $k$  del formalismo canónico es precisamente la **constante de Boltzmann** se sigue, por ejemplo, comparando la expresión que uno obtiene en este formalismo para la presión de un *gas ideal*,  $PV = NkT$  con la ley de los *gases perfectos* (ver discusión en lecciones más adelante),  $PV = n_M RT$ . Esta comparación implica  $k = R/N_A$ , que coincide con el valor de la constante de Boltzmann.

**CONCLUSIÓN: Se ha introducido una nueva colectividad sin necesidad de postulados o hipótesis adicionales!**



## Sistemas en equilibrio material: Colectividad Macrocanónica

La canónica ( $N, V, T$  fijos) es preferible a la microcanónica ( $N, V, E$ ) por:

- extrema dificultad para tratar en la práctica con sistemas totalmente aislados, así como para medir y controlar la  $E$  de un sistema macroscópico.

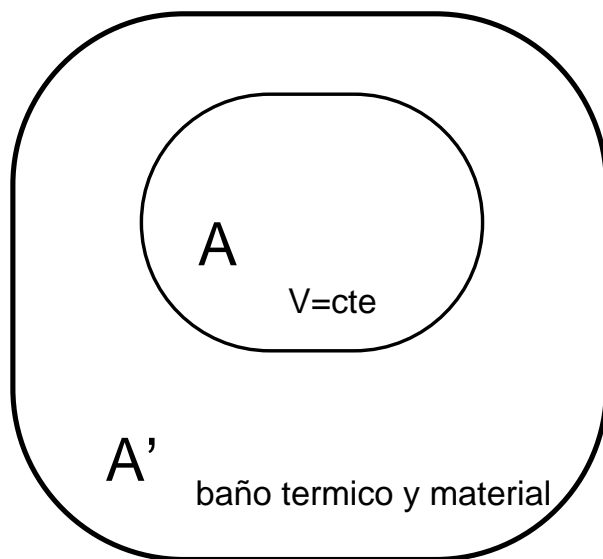
Esto sugiere cambiar  $E$  por  $\langle E \rangle \equiv U$ , que se controla a través de la  $T$ , que es más fácil de controlar (Si trabajamos en la colectividad isobárico-isoterma ( $N, P, T$ ) se sustituye  $V$  por  $\langle V \rangle$  que viene controlado por la  $P$ , esto si sólo hay equilibrio mecánico)

- es más interesante estudiar el caso de un sistema que intercambia  $E$  con su entorno; interesan las leyes que gobiernan este intercambio
- resulta un tratamiento matemático más sencillo, lo que se traduce en un mayor rango de aplicaciones

Pero la canónica tiene semejantes limitaciones. Ejemplo, es difícil medir  $N$ , debido a problemas con método experimental y por intercambios con entorno (por ejemplo si tenemos sistemas con más de un componente): aunque hay intercambio de partículas su valor medio  $\langle N \rangle$  es fijo y una variable relevante, es decir, la que determinan las condiciones del sistema, y notar que este valor medio puede controlarse mediante  $\mu$ .

En definitiva, se trata de considerar un formalismo  $(V, T, \mu)$ , que es el **macrocanónico** (o *grancanónico*). La primera consecuencia es que ahora hay que estudiar la estadística de las variables  $E$  y  $N$  (en lugar de sólo  $E$ ), lo que puede hacerse como en la canónica, es decir, suponer un sistema A inmerso en un gran baño A' con el que

puede intercambiar  $E$  y  $N$ , estando el conjunto aislado:



Sea  $\mathcal{U} = A + A'$  caracterizado por  $E_{\mathcal{U}}$  y  $N_{\mathcal{U}}$  en la microcanónica. A y A' en equilibrio mutuo intercambiando  $E$  y  $N$ , en cuyo caso la termodinámica exige mismas  $T$  y  $\mu$ . Sea A con  $V = \text{const}$ . Sea la energía de interacción A-A' despreciable frente a  $E_{\mathcal{U}}$ , pero suficiente para garantizar equilibrio, lo que impone condiciones sobre  $H$  y sobre la forma de A que se discuten en otro sitio.

Cuando A está en  $(E_s, N_r)$ , A' está en  $(E'_s, N'_r)$  tales q:

$$E_s + E'_s = E_{\mathcal{U}} = \text{const}, \quad N_r + N'_r = N_{\mathcal{U}} = \text{const}, \quad (52)$$

$E_{\mathcal{U}}$  está bien determinado salvo una cierta imprecisión  $\Delta E$  (microcanónica) y  $N_{\mathcal{U}}$  está perfectamente determinado (por ejemplo aislando el sistema con paredes impermeables)

Notamos que  $E_s = f(N_r)$  y  $E'_s = f(N'_r)$ . Por otra parte,  $A' \gg A$  para que absorba fluctuaciones 'sin notarlo', luego  $E_s$  y  $N_r$  han de ser pequeños:

$$\frac{E_s}{E_{\mathcal{U}}} = 1 - \frac{E'_s}{E_{\mathcal{U}}} \ll 1, \quad \frac{N_r}{N_{\mathcal{U}}} = 1 - \frac{N'_r}{N_{\mathcal{U}}} \ll 1. \quad (53)$$

En estas condiciones, por extensión trivial de los argumentos para la canónica (problema), la probabilidad de que, en un instante dado,



A esté en un estado con  $(E_s, N_r)$  es

$$p_{r,s} = \frac{\overbrace{\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - E_s, N_{\mathcal{U}} - N_r; \Delta E)}^{\substack{\text{n}^\circ \text{ config de } \mathcal{U} \text{ en las q} \\ \text{A está en } (E_s, N_r)}}}{\underbrace{\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}; \Delta E)}_{\substack{\text{n}^\circ \text{ total microestados} \\ \text{accesibles a } \mathcal{U}}}}$$

(53) sugiere desarrollar este numerador (o su logaritmo) y quedarnos sólo con los 1<sup>os</sup> términos:

$$\ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - E_s, N_{\mathcal{U}} - N_r) \simeq \ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}})$$

$$-E_s \left( \frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{\substack{E = E_{\mathcal{U}} \\ N = N_{\mathcal{U}}}} - N_r \left( \frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial N} \right)_{\substack{E = E_{\mathcal{U}} \\ N = N_{\mathcal{U}}}}$$

Sabemos que  $\beta = (kT)^{-1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{\substack{E = E_{\mathcal{U}} \\ N = N_{\mathcal{U}}}}$ , y definimos  $\mu$  tal que

$$-\beta\mu = \left( \frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial N} \right)_{\substack{E = E_{\mathcal{U}} \\ N = N_{\mathcal{U}}}},$$

con lo que, exigiendo normalización  $\sum_{r,s} p_{r,s} = 1$ , se tiene

$$p_{r,s} = \frac{\exp(-\beta E_s + \beta\mu N_r)}{\sum_{r,s} \exp(-\beta E_s + \beta\mu N_r)}$$

Hemos de demostrar que el parámetro  $\mu$  es precisamente el *potencial químico* (o la densidad de energía libre de Gibbs) de la Termodinámica, y que —en las condiciones de arriba— ha de tomar el mismo valor en A y A' (equilibrio químico). Con este objeto, sean A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> en contacto térmico y material entre sí y con un baño. Procediendo igual que en la canónica (problema) se demuestra la tesis.

Alternativamente, puede argumentarse (menos rigurosamente): Si hacemos variaciones infinitesimales a  $V$  constante en  $\Omega = \Omega(N, V, E)$  y usamos las definiciones arriba de  $T$  y  $\mu$ :

$$d(\ln \Omega) = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} dE + \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{V,E} dN = \frac{1}{kT} dE + \frac{\mu}{kT} dN,$$

pero  $S = k \ln \Omega$ ,<sup>29</sup> que implica  $k^{-1} dS = d(\ln \Omega)$ , luego

$$dS = T^{-1} dE - \mu T^{-1} dN \quad \longrightarrow \quad dE = T dS + \mu dN$$

que, comparada con la relación termodinámica  $\implies \mu$  es el potencial químico.

## Función de partición macrocanónica

Por extensión procedimiento canónico, la *f de partición* relevante es aquí:

$$\Xi = \sum_{r,s} \exp(-\beta E_s + \beta \mu N_r)$$

y el **operador densidad macrocanónico**, cuyos elementos diagonales en una ‘representación adecuada’ son las densidades  $p_{r,s}$ , es

$$\hat{\rho} = \Xi^{-1} \exp(-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N})$$

‘representación adecuada’: aquélla en la que el  $\hat{H}$  (con vp’s  $E_r$ ) y el **ope número** de partículas,  $\hat{N} = \hat{a} \hat{a}^\dagger$ , definido como en *formalismo 2ª cuantización* tal que  $\hat{N} \varphi = N_r \varphi$  (con vp’s  $N_r = 0, 1, 2, \dots$ ), sean diagonales;  $\hat{\rho}$  representa entonces colectividad estacionaria.

En representación arbitraria:

$$\Xi = \text{Tr} \exp(-\beta \hat{H} + \beta \mu \hat{N}),$$

ee, suma sobre los valores propios de  $\hat{H}$  y  $\hat{N}$  en la forma usual.

Si definimos la **fugacidad** (o, para los químicos, actividad)  $z \equiv e^{\beta \mu}$ :

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_s \exp(-\beta E_s + \beta \mu N_r) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N),$$

<sup>29</sup>Aceptada cuando queda demostrada (en otra parte del programa) la “equivalencia macroscópica de las colectividades”.

con  $Z(T, V, 0) \equiv 1$ , que establece relación fundamental entre dos funciones de partición:  $\Xi$  no es sino un desarrollo polinómico infinito de potencias de la fugacidad y con coeficientes que son las funciones de partición canónicas para sistemas con  $N = 0, 1, 2, \dots$  partículas.

Límite clásico

Como en la canónica, se sigue del principio de correspondencia. La densidad de probabilidad de encontrar  $N$  partículas en posiciones dadas es

$$\rho(\alpha) = \frac{1}{h^\nu N!} \Xi^{-1} \exp[-\beta H_N(\alpha) + \beta \mu N]$$

y la función de partición clásica:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^\nu N!} \int d\alpha \exp[-\beta H_N(\alpha)]$$

donde los factores han sido interpretados en otra parte.

### Potencial macrocanónico.

Escribiendo  $\alpha \equiv -\beta\mu$ , se tiene enseguida:

$$U = \langle E \rangle \equiv \frac{\sum_{r,s} E_s \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{\sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(V, z, T)$$

$$N(V, z, T) = \langle N \rangle \equiv \frac{\sum_{r,s} N_r \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)}{\sum_{r,s} \exp(-\alpha N_r - \beta E_s)} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(V, z, T)$$

El *potencial macrocanónico* de la Termodinámica es  $\mathcal{F} = A - G$ . En FE suele usarse  $-\mathcal{F} = J(V, z, T) = G - A = A + PV - A = PV$ , es decir, salvo un volumen, coincide con la presión:

$$J(V, z, T) = VP(T, \mu).$$

Este potencial satisface:

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

de modo que

$$\frac{\partial J}{\partial \mu} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi$$

y se sigue la relación fundamental<sup>30</sup>

$$P(T, \mu) = \frac{kT}{V} \ln \Xi(V, T, \mu).$$

Notamos que se ha ‘escamoteado’ el planteamiento inicial que proponía calcular promedios  $\langle b \rangle \propto \int d\alpha b(\alpha) \rho(\alpha)$ . Resulta que toda la información relevante está contenida en las normalizaciones o funciones de partición, lo q simplifica notablemente el problema: no es necesario buscar  $b(\alpha)$  para cada caso y calcular todos los promedios  $\langle b \rangle$  que interesen.

---

<sup>30</sup>Puede verse que la constante aditiva de integración no aparece.