

Te
V84
1977

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

**BIBLIOTECA
DE LA
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA**

UNA INTRODUCCION A LOS ENSEMBLES
ESTADISTICOS EN LOS MODELOS MECANICOS
DE LA TERMODINAMICA

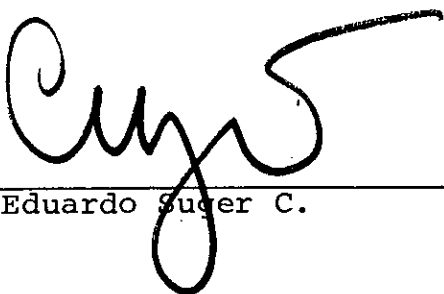
FRANK VOLKER HEILMANN

INVESTIGACION MONOGRAFICA PARA
OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE
LICENCIADO EN FISICA

GUATEMALA

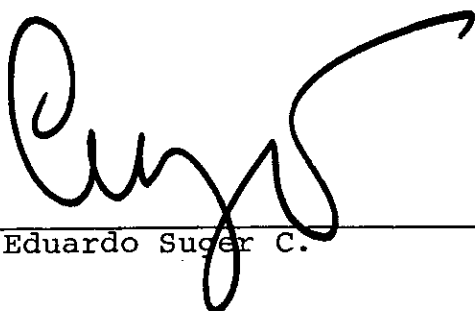
JUNIO 1977

Vo. Bo. del Asesor:

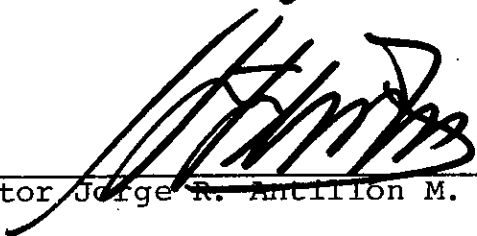
(f) 

Doctor Eduardo Sugar C.

Tribunal:

(f) 

Doctor Eduardo Sugar C.

(f) 

Doctor Jorge R. Antillon M.

(f) _____
Licenciado Oscar Castañeda T.

Mes de aprobación: julio de 1977.

EN PROFUNDO AGRADECIMIENTO
A TODOS LOS PROFESORES CATEDRATICOS
QUE ME GUIARON DURANTE MIS ESTUDIOS
UNIVERSITARIOS, ESPECIALMENTE A LOS
DOCENTES

DR. J. ANTILLON

LIC. C. CAJAS

DR. A. GILLOT

DR. E. SUGER

LE DOY LAS GRACIAS AL DR. E. SUGER
POR LA GRAN AYUDA PRESTADA DURANTE LA
ELABORACION DEL PRESENTE TRABAJO.

A LA AMISTAD ENTRE LOS PUEBLOS DE

GUATEMALA Y ALEMANIA

A MIS AMIGOS EN GUATEMALA

I INTRODUCCION

El presente trabajo monográfico pretende cumplir con los requisitos que exige la Universidad del Valle de Guatemala para la obtención del diploma en física.

Con el deseo de que sea de gran utilidad para el estudiante de mecánica estadística, la presentación del mismo se realizó en forma detallada, omitiendo lo menos posible en cuanto a operatoria. Tomando en cuenta que muchos textos recientes sobre la materia se dedican más que todo al estudio de la mecánica estadística desde el punto de vista cuántico y descuidan el aspecto clásico de la teoría, provocando así dificultades al estudiante, se omitió el tratamiento cuántico y se trató exhaustivamente la mecánica estadística clásica.

Este trabajo se basa fundamentalmente en las notas de las lecturas dadas por Wolfgang Pauli en 1959 en el Instituto Tecnológico Federal de Zurich, ETH, hechas por mi director de estudio, Dr. E. Suger C.

Un importante problema en física consiste en construir las propiedades macroscópicas de la materia como resultantes de una manipulación colectiva en su estructura atómica o sub atómica. El punto de salida es puramente mecánico, definido por las ecuaciones de Hamilton para un sistema de N masas

puntuales. Con estos pocos datos se desea obtener un cierto número de propiedades macroscópicas tales como la ecuación de estado, el calor específico, etc.

La dificultad esencial esta en el inmenso número de grados de libertad del sistema que uno trata de describir, lo que trae consigo la inaplicabilidad de los métodos corrientes de la mecánica por dos razones evidentes: las ecuaciones de movimiento para tantos grados de libertad forman un sistema demasiado complicado como para ser resuelto, e incluso conociendo estas ecuaciones, no servirían de nada debido al completo desconocimiento de las condiciones iniciales. Tenemos pues un problema con las siguientes propiedades: a) un número practicamente infinito de variables, b) demasiado poca información sobre sus valores actuales y c) las cantidades por calcular son macroscópicas y mucho menor en número que las variables originales.

La Mecánica Estadística persigue construir las funciones macroscópicas a partir de las funciones dinámicas definidas sobre el espacio fásico del sistema mecánico.

La Mecánica Estadística considera las situaciones de materia en equilibrio y fuera de equilibrio. En este traba-

jo, nos restringimos a evaluar las propiedades macroscópicas de la materia (e.d. de sistemas) en equilibrio.

CONTENIDO

	Pag.
I. Introducción	1
II. 1 Nociones Preliminares	4
2 Estadística en el Espacio- μ	6
III. El significado y el uso de Ensembles en Mecánica Estadística. Postulados	34
IV. 1 Fundamentos de Mecánica Estadística Clásica. Teorema de Liouville y Ensembles	46
2 El Ensemble Microcanónico	56
3 El Ensemble Canónico	63
4 El Ensemble Gran Canónico	81
5 Resumen	92
V. 1 Aplicación de la Estadística del Espacio- μ al gas ideal monoatómico	94
2 El gas ideal en el Ensemble Microcanónico	104
3 El gas ideal en el Ensemble Canónico	111
4 Aplicación sencilla del Ensemble Canónico	118
5 El gas ideal en el Ensemble Gran Canónico	121
6 El gas no ideal	124
VI. Conclusiones	142
VII. Apéndices	
A.1 Desarrollo de la ecuación (IV-2-15)	144
A.2 Desarrollo de la ecuación (IV-2-19)	145

B.1	Integral de Convolución	145
B.2	Teorema de Equipartición	152
B.3	Teorema de Euler	157
B.4	Fórmula de Sterling	159
VIII.	Bibliografía	161

II -1 NOCIONES PRELIMINARES

Se introducen a continuación algunos conceptos básicos necesarios para la comprensión de los temas siguientes.

Siempre que se hable de una partícula o molécula en este trabajo, se refiere a una masa puntual, (como modelo de una partícula real). Esto se hace para simplificar el estudio, ya que al describir la posición de una masa puntual en un Espacio Euclideo solamente se requieren tres datos (coordenadas, fig. II 1-1) que indican la posición del centro de masa e.d. de la masa puntual misma.

coordenadas de posición
 x, y, z

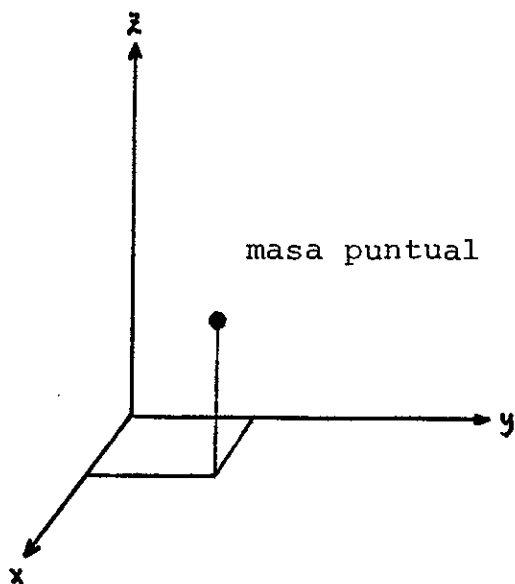


figura II-1-1

coordenadas de posición
 x, y, z, θ, ϕ

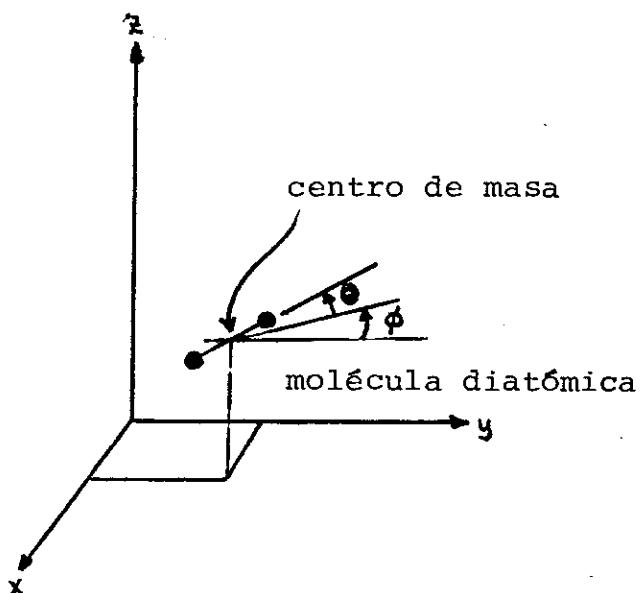


figura II-1-2

No intervienen así cantidades adicionales como por ejemplo dos ángulos que fijan la orientación del eje de una molécula diatómica en el espacio. Así ya tendríamos 5 coordenadas de posición (ver fig. II 1-2). De esta forma también se simplifica la expresión para la energía de movimiento de la partícula que es solamente la energía cinética. Si en cambio se estudian moléculas diatómicas, es necesario tomar en cuenta la energía de rotación de la molécula y la energía almacenada en una posible vibración entre los átomos de la misma.

Cabe considerar las coordenadas q_1, \dots, q_f como coordenadas de un punto en un espacio de f dimensiones, el espacio de configuración del sistema mecánico. A cada punto en el espacio de configuración corresponde una configuración de las partes del sistema. Cuando el sistema se mueve, el punto q_1, \dots, q_f describe una trayectoria en el espacio de configuración. Esta trayectoria representa la historia del sistema.

Si deseamos especificar a la vez la configuración y el movimiento de un sistema en un instante dado, hemos de dar las coordenadas y velocidades, o lo que es equivalente, las coordenadas y momentos. El espacio de $2f$ dimensiones cuyos puntos están determinados por las coordenadas y momentos $q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f$ se denomina espacio de las fases o espacio fásico del sistema mecánico. Cuando el sistema se mueve, el punto en el espacio fásico $q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f$ describe una trayectoria en dicho espacio.

II-2 ESTADÍSTICA EN EL ESPACIO μ

Esta estadística es aplicable a gases ideales clásicos no-cuánticos, debido a que los valores permitidos de E forman un "continuum". Esto quiere decir que el sistema puede tener una energía total E , cualquiera tal que $0 \leq E < \infty$. Esto es de suma importancia para poder introducir entre otros el concepto de densidad de energía que son esenciales para la física estadística. Si se tratara de estudiar gases ideales cuánticos, las energías totales E solo podrían tomar valores discretos, e.d. los valores permitidos de E formarían una "escala" cuantizada.

El Espacio- μ es el espacio físico de una partícula. La posición de una partícula en el espacio R^3 en cualquier instante queda especificada dando las coordenadas generalizadas q_1 , q_2 , q_3 (tres grados de libertad). Si a éstas les agregamos tres coordenadas de momento generalizados p_1 , p_2 , p_3 donde p_i es la i -ésima componente del momentum \bar{p} , obtenemos 6 cantidades numéricas para describir la partícula en un instante t dado. El espacio- μ tiene 6 dimensiones, por lo que una partícula en el espacio físico aparece como un punto en el espacio- μ .

Análogamente, N partículas (esto es un sistema de partículas) aparecen como N puntos en el espacio- μ como lo indica la fig. II-2-1, para el caso simplificado de N moléculas en una dimensión (e.d. un valor de p y otro para q por molécula).

Espacio- μ

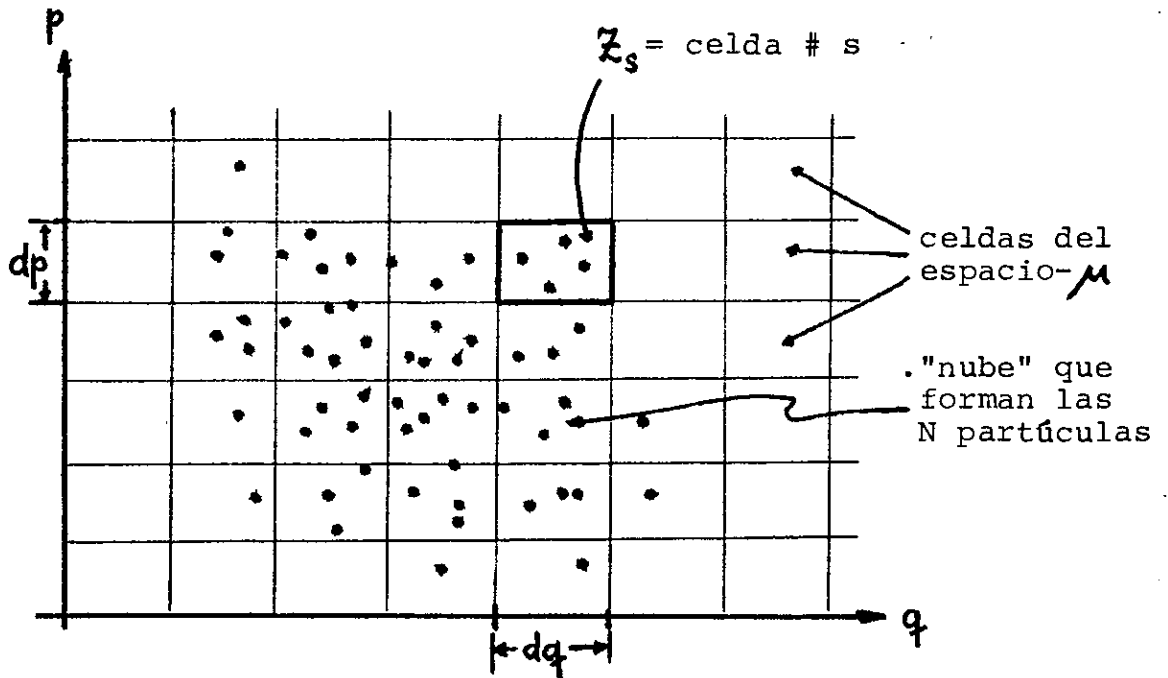


figura II-2-1

Se introduce ahora el Espacio Γ . Este espacio es el espacio fásico de N moléculas. En el espacio euclideo de 3 dimensiones, las posiciones de N partículas están descritas por $3N$ coordenadas de posición

$$\underbrace{q_1, q_2, q_3}_{\substack{\text{posición} \\ \text{part. 1}}}, \underbrace{q_4, q_5, q_6}_{\substack{\text{posición} \\ \text{part. 2}}}, \dots, q_{3N} \quad \text{etc.}$$

Similarmente existen $3N$ componentes de momenta (3 por partícula) para sumar $6N$ cantidades numéricas. De esta manera queda fijada la configuración del sistema y los momenta de las partículas en un instante t dado. El espacio Γ tiene $6N$ dimensiones, por lo que un sistema de N partículas en el espacio euclideo aparece como un punto en el espacio Γ .

Cuando un sistema aislado ($E=H=\text{constante}$) evoluciona en el tiempo según $q_i(t)$ y $p_i(t)$ (e.d. según la función de Hamilton) dadas las condiciones iniciales $q_i(0)$ y $p_i(0)$, entonces el punto en el espacio Γ correspondiente a este sistema describe una trayectoria fásica sobre el hiperplano $H = E$.

Desde ahora en adelante se usa la relación

$$f = 3 N \quad (\text{II-2-1})$$

donde f = número de grados de libertad del sistema. El espacio Γ tiene por lo tanto $2 f$ dimensiones.

Sea

$$H = H (q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \quad (\text{II-2-2})$$

la función de Hamilton de una molécula. Se asume también que no hay interacción entre las moléculas (por ejemplo colisiones). Esto parece ser, a primera vista, un postulado desventajoso para el desarrollo posterior de la teoría, ya que una ausencia de interacción implica que no tiene sentido hablar de una "distribución de equilibrio" de particular, la cual se desea obtener de la teoría. Sin embargo, podemos asumir que existe una distribución de equilibrio la que se obtiene después de un tiempo infinitamente grande debido a interacciones energéticamente tan débiles que carecen de importancia para el formalismo matemático.

El volumen Ω_s de la celda Z_s en el espacio- μ viene dado por:

$$\Omega_s = \int_{Z_s} dq_1 \dots dp_f dp_1 \dots dp_f \quad (\text{II-2-3})$$

Ω_s es invariante respecto a transformaciones canónicas, e.d. si q_i para a ser q'_i y p_i se vuelve p'_i con $i = 1, 2, \dots, f$, el volumen Ω'_s es:

$$\Omega'_s = \Omega_s = \int_{Z_s} dq'_1 \dots dq'_f dp'_1 \dots dp'_f$$

Se llama macroestado de un sistema de N moléculas a toda distribución en las celdas del espacio fásico. (ver fig.II-2-1). Sea

$$N_s = \text{número de moléculas en } z_s \quad \text{y}$$

$$\sum_s N_s = N \text{ el número total de moléculas consideradas.}$$

Notése que al definir un macroestado no se especifica qué moléculas están en cuál celda.

Un microestado del sistema queda definido además de las N_s por la especificación de cuales moléculas se encuentran en qué celda. Aquí se asume que las moléculas son diferenciables entre sí. Generalmente hay más microestados que macroestados. En particular, para un macroestado se tienen

$$\frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_s!} = N! \prod_s \frac{1}{N_s!} \text{ microestados} \quad (\text{II-2-4}).$$

Esto es, el número total de permutaciones de N moléculas, o sea $N!$ se divide entre las permutaciones de N_i moléculas en la i -ésima celda con $i=1,2, \dots, S$ que no contribuyen a la formación de un nuevo macroestado.

Además se asocia con cada macroestado una probabilidad relativa representada por

$$W(N_1, N_2, \dots, N_s) = N! \prod_s \frac{(\Omega_s)^{N_s}}{N_s!} \quad (\text{II-2-5})$$

Se nota que $W(N_1, N_2, \dots, N_s)$ depende de la distribución de las N moléculas sobre las s celdas. Como condición en las variables N_s se tiene

$$\sum_s N_s = N \quad (\text{II-2-6})$$

que es una forma de expresar la conservación del número de partículas. Una segunda condición exige que la energía en la celda Z_s tenga un valor determinado ϵ_s

$$\sum_s N_s \epsilon_s = E \quad \text{con } E = \text{constante} \quad (\text{II-2-7})$$

ϵ_s es el valor promedio de la función de Hamilton sobre la celda Z_s . Las celdas se consideran escogidas tan pequeñas, que la energía en una celda es constante.

Al usar aquí casi exclusivamente el signo de sumatoria (como en la condición anterior con las \mathcal{E}_s) en vez de integrales, se podría pensar que esto contradice a la hipótesis de que la estadística en el espacio μ no es aplicable a gases cuánticos, e.d. sistemas con niveles de energías bien definidos. Sin embargo, el uso de sumatorias se debe nada más que a la facilidad del cálculo y serán sustituidas por integrales posteriormente.

La meta inmediata es de encontrar el estado macroscópico (macroestado) más probable e identificar éste con el estado de equilibrio en sentido termodinámico, e.d. buscamos $\max W(N_1, \dots, N_s)$ ya que el máximo de probabilidad se encuentra cuando el sistema está en equilibrio. Por comodidad de cálculo se encuentra

$$\max (\log W)$$

Se puede hacer esto porque la función "log" es una función monótona creciente, lo cual implica que para la distribución más probable de las moléculas, la función W así como la función compuesta $\log W$ habrán ambas llegado a un valor máximo.

Recordando que encontrar un punto extremal de una función f es equivalente a pedir que la variación de f sea cero en éste punto. Con

$$\delta f = \frac{\partial f}{\partial N_1} \delta N_1 + \frac{\partial f}{\partial N_2} \delta N_2 + \dots = \sum_s \frac{\partial f}{\partial N_s} \delta N_s = 0$$

tenemos

$$\delta (\log W) = \sum_s \frac{\partial (\log W)}{\partial N_s} \cdot \delta N_s = 0 \quad (\text{II-2-8})$$

Sujeto a las restricciones

$$\sum_s \delta N_s = 0 \quad (\text{número de partículas cte.}) \quad (\text{II-2-9})$$

$$\text{y } \sum_s \epsilon_s \delta N_s = 0 \quad (\text{energía total constante}) \quad (\text{II-2-10})$$

las cuales son equivalentes a las expresiones (II-2-6) y (II-2-7) respectivamente. Antes de aplicar el método de multiplicadores de Lagrange al problema extremal, se debe estar consciente de la necesidad que las cantidades N_s sean muy grandes. De este modo las podemos considerar como variables continuas con respecto a ellas como en (II-2-8) adquieren sentido matemático. Sean entonces α y β los multiplicadores de Lagrange para las igualdades (II-2-9) y (II-2-10) respectivamente:

$$\frac{\partial (\log W)}{\partial N_s} \delta N_s + \beta \delta N_s - \alpha \epsilon_s \delta N_s = 0$$

El signo negativo del último término se debe a la realidad física para que la función de distribución que obtendremos pos

teriormente decrezca para $+\infty$. En otras palabras, si no haríamos el cambio al signo negativo, llegaríamos a que

$$\bar{N}_s \propto e^{+(\epsilon_s/kT)} \quad \text{en vez de} \quad \bar{N}_s \propto e^{-(\epsilon_s/kT)} \quad \text{siendo}$$

la última la distribución de Maxwell-Boltzmann y que coincide con el experimento.

Si simplificamos la ecuación anterior, tendremos:

$$\frac{\partial (\log W)}{\partial N_s} + \beta - \alpha \epsilon_s = 0 \quad (\text{II-2-11})$$

Analizamos ahora el primer sumando con ayuda de (II-2-5)

$$\begin{aligned} \log W &= \log \left[N! \prod_s \frac{(\Omega_s)^{N_s}}{N_s!} \right] \\ &= \log N! + \sum (N_s \log(\Omega_s) - \log(N_s!)) \end{aligned}$$

Derivando con respecto a N_s

$$\frac{\partial (\log W)}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} (\log N!) + \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_{j=1}^{\infty} N_j \log(\Omega_j) - \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_{j=1}^{\infty} \log(N_j!)$$

para $i = 1, 2, \dots, s$.

El primer miembro del lado derecho es cero para todos valores de i , mientras que el segundo y el tercero son diferentes de cero ssi $i \neq j$.

Así obtendremos s ecuaciones de la forma

$$\frac{\partial (\log W)}{\partial N_i} = \log(\Omega_i) - \frac{\partial}{\partial N_i} [\log(N_i!)]$$

Usando la fórmula de Sterling (ver apéndice A) podemos sustituir

$$\frac{\partial}{\partial N_s} (\log (N_s !)) \approx \log N_s$$

con lo que

$$\frac{\partial (\log W)}{\partial N_s} = \log (\Omega_s) - \log N_s$$

y sustituyendo la última expresión en (II-2-11), tenemos

$$\log (\Omega_s) - \log N_s + \beta - \alpha \epsilon = 0 \quad (\text{II-2-12})$$

Ahora se formula la pregunta: Cuál debe ser el número de partículas N_s en cada celda Z_s para que la probabilidad W de este estado sea máxima? Notamos así claramente que las N_s son nuestras incógnitas. Sea \bar{N}_s el valor de N_s que maximiza a W . Entonces tenemos con (II-2-12)

$$\log \frac{\bar{N}_s}{\Omega_s} = -\alpha \epsilon_s + \beta$$

Esto es
$$\bar{N}_s = \Omega_s \exp (-\alpha \epsilon_s + \beta) \quad (\text{II-2-13})$$

Si $\alpha = 1/kT$, entonces la relación anterior es la llamada distribución de Maxwell-Boltzmann. Ya que las relaciones

(II-2-6) y (II-2-7) son también válidas para el equilibrio, podemos reescribir las restricciones

$$\sum_s \bar{N}_s = N$$

$$\sum_s \bar{N}_s \epsilon_s = E$$

y

Para sustituir (II-2-13) en ellas para obtener

$$\sum_s \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s + \beta} = N \quad (\text{II-2-14a})$$

$$y \quad \sum_s \Omega_s \epsilon_s e^{-\alpha \epsilon_s + \beta} = E \quad (\text{II-2-14b})$$

Aquí podríamos calcular a los multiplicadores de Lagrange α y

β en la forma $\alpha = \alpha(N, E)$ y $\beta = \beta(N, E)$. Sin embargo nos conviene más de mantenerlos como parámetros útiles.

Definiremos la suma de estados ó función de partición

como:

$$\boxed{Z = \sum_s \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s}} \quad (\text{II-2-15})$$

Luego reescribimos la primera restricción de (II-2-14)

$$\sum_s \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s + \beta} = e^\beta z = N$$

así que

$$e^\beta = \frac{N}{z}$$

y sustituyendo esto en (II-2-13) llegamos a una expresión para las N_i que ya no contenga al parámetro β

$$\boxed{\bar{N}_s = \frac{N}{z} \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s}} \quad (\text{II-2-16})$$

Intentaremos demostrar a continuación que $\alpha = \alpha(T)$ es la temperatura absoluta del sistema considerado.

Consideremos dos sistemas con temperaturas diferentes T_1 y T_2 y cada uno por sí solo en equilibrio térmico, y están conectados por medio de un dispositivo que permita transmisión de calor exclusivamente (e.d. no hay intercambio de partículas). Entonces habrá un flujo de calor Q hasta que ambos sistemas lleguen a la misma temperatura T . En este instante decimos que los dos sistemas han alcanzado el equilibrio térmico.

Consideremos a los sistemas inicialmente separados, entonces tenemos:

<u>Sistema 1:</u>	z'_1, z'_2, \dots, z'_s	(parcelamiento en celdas)
	$\Omega'_1, \Omega'_2, \dots, \Omega'_s$	(volumenes correspondientes)
	N'_1, N'_2, \dots, N'_s	(distribución de moléculas)

con las condiciones $\sum_S N'_S = N'$, y $\sum_S \epsilon'_S N'_S = E'$

En este sistema existe un parámetro α' ,

$$\frac{\partial}{\partial N'_S} (\log W') + \beta' - \alpha' \epsilon'_S = \log \Omega'_S - \log \bar{N}'_S + \beta' - \alpha' \epsilon'_S = 0$$

(II-2-17)

cuando el sistema se encuentra en equilibrio. En forma análoga para el

Sistema 2: $Z''_1, Z''_2, \dots, Z''_S$ (parcelamiento en celdas)

$\Omega''_1, \Omega''_2, \dots, \Omega''_S$ (volúmenes correspondientes)

$N''_1, N''_2, \dots, N''_S$ (distribución de moléculas)

con las condiciones $\sum_S N''_S = N''$, y $\sum_S \epsilon''_S N''_S = E''$

En este sistema existe un parámetro α'' , el cual satisface la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial N''_S} (\log W'') + \beta'' - \alpha'' \epsilon''_S = \log \Omega''_S - \log \bar{N}''_S + \beta'' - \alpha'' \epsilon''_S = 0$$

cuando el sistema se encuentra en equilibrio.

Al conectar los dos sistemas entre sí, nos podemos imaginar haber formado un sistema conjunto. En éste, las condiciones son

$$a) \quad \sum_S N'_S = N' \quad (II-2-19)$$

y

$$\sum_S N''_S = N''$$

que quedaron invariantes debido a la prohibición del intercambio de partículas y

$$b) \sum_s \epsilon_s' N_s' + \sum_s \epsilon_s'' N_s'' = E' + E'' = E \quad (\text{II-2-20})$$

donde E es la energía del sistema conjunto.

El macroestado más probable W del sistema conjunto es el producto de las probabilidades parciales de los sistemas separados W_1 y W_2 respectivamente

$$W = W' \cdot W'' = N_1'! N_2'! \dots N_s'! \prod_s \frac{\Omega_s^{N_s'}}{N_s'!} \prod_s \frac{\Omega_s^{N_s''}}{N_s''!}$$

En este caso $W = W(N_1', N_2', \dots, N_s', N_1'', N_2'', \dots, N_s'')$ y aplicamos el mismo procedimiento como en (II-2-11) para encontrar el máximo de la función W sujeta a las restricciones (II-2-19) y (II-2-20).

$$\delta(\log W) = \frac{\partial}{\partial N_s'} \log W' \delta N_s' + \frac{\partial}{\partial N_s''} \log W'' \delta N_s'' + \beta' \delta N_s' + \beta'' \delta N_s'' - \alpha [\epsilon_s' \delta N_s' + \epsilon_s'' \delta N_s''] = 0$$

Esta condición debe ser satisfecha para cualesquiera variaciones de $\delta N_s'$ y $\delta N_s''$. Esto nos sugiere que la suma de los términos con $\delta N_s'$ y la de los términos con $\delta N_s''$ deben ser cero independientemente. De un punto de vista matemático, esto quiere decir que la variación de la función W es una

combinación lineal de los $\delta N'_S$ y los $\delta N''_S$. Así pues

$$\frac{\partial}{\partial N'_S} \log W' + \beta' - \alpha \epsilon'_S = 0 \quad (\text{II-2-21})$$

y

$$\frac{\partial}{\partial N''_S} \log W'' + \beta'' - \alpha \epsilon''_S = 0$$

Si nos acordamos ahora de las ecuaciones (II-2-17) y (II-2-18) que obtuvimos al considerar cada sistema separadamente en equilibrio y decían

$$\frac{\partial}{\partial N'_S} \log W' + \beta' - \alpha' \epsilon'_S = 0 \quad (\text{II-2-17/18})$$

y

$$\frac{\partial}{\partial N''_S} \log W'' + \beta'' - \alpha'' \epsilon''_S = 0$$

y las comparamos con las ecuaciones (II-2-21), notamos en primer lugar que

$$\alpha = \alpha' = \alpha'' \quad (\text{II-2-22})$$

porque (II-2-21) y (II-2-17/18) deberían ser equivalentes.

(II-2-22) implica que el estado de equilibrio del sistema conjunto es idéntico con el estado de equilibrio de cada uno de

los sistemas aislados (e.d. antes de juntarlos), lo que nos

sugiere que α es una función de la temperatura,

$$\alpha = \alpha(T)$$

Estudiemos ahora los cambios isotérmicos y la entropía. La ocupación N_s de la celda número s que conduce a un máximo de probabilidad W esta dada por la ecuación (II-2-16). Vemos que \bar{N}_s depende hasta ahora de un solo parámetro, α .

La energía ϵ_s en la celda s depende del número de ocupación \bar{N}_s de dicha celda ya que cada molécula de las \bar{N}_s representa una cierta cantidad de energía. Entonce, como $\bar{N}_s = \bar{N}_s(\alpha)$ y $\epsilon_s = \epsilon_s(\bar{N}_s(\alpha))$ es claro que $\epsilon_s = \epsilon_s(\alpha)$.

Además, el experimento nos dice que la cantidad E_s depende de un parámetro exterior como por ejemplo el volúmen total del gas bajo consideración. Al haber una compresión del gas, cambia su volúmen y su temperatura, e.d. su energía ya que se ha hecho trabajo sobre él. Un cambio de energía total del gas, a su vez implica una diferente distribución de las N moléculas

en las celdas del espacio fásico y así obtendremos valores diferentes ϵ_s para las celdas. Sea λ este parámetro exterior, entonces

$$\epsilon_s = \epsilon_s (\alpha, \lambda)$$

y

$$\bar{N}_s = \bar{N}_s (\alpha, \lambda)$$

Es claro que $\epsilon_s = \epsilon_s (\alpha, \lambda)$ implica que la función de Hamilton también dependerá entre otros del mismo parámetro λ .

Si α tiene un valor definido, entonces para un valor dado de λ es evidente que también queda definida la cantidad \bar{N}_s .

Consideremos ahora una variación reversible de λ , e.d. una variación de λ de tal forma que $\bar{N}_s (\alpha, \lambda)$ va de un estado de equilibrio a otro y para la cual se cumple

$$\frac{\partial}{\partial N_s} \log \bar{W} + \beta - \alpha \epsilon_s (\lambda) = 0 \quad (\text{II-2-11})$$

en cada "instante" durante dicha variación, siendo \bar{W} la probabilidad de la distribución en el estado de equilibrio.

En forma análogo a \bar{N}_s , al variar λ cambia \bar{E} , la energía total del estado de equilibrio ya que según (II-2-7)

$$\bar{E} = \sum_s \bar{N}_s (\alpha, \lambda) \cdot \epsilon_s (\alpha, \lambda)$$

una variación de \bar{E} es entonces

$$\delta \bar{E} = \delta \left(\sum_s \bar{N}_s \epsilon_s \right)$$

y como la variación de una suma es la suma de las variaciones,

$$\delta \bar{E} = \sum_s \delta \bar{N}_s \cdot \epsilon_s + \sum_s \bar{N}_s \cdot \delta \epsilon_s$$

(II-2-22)

Esto es la 1a. Ley de la Termodinámica

$$\delta U = \delta Q + \delta W \quad \text{(II-2-23)}$$

Siendo \bar{E} el análogo al cambio de la energía interna.

La interpretación física de los dos términos del lado derecho de (II-2-22) es:

$$\sum_s \delta \bar{N}_s \epsilon_s = \delta Q_{\text{rev}} \quad \text{cantidad reversible de calor proporcionado al sistema}$$

$$\sum_s \bar{N}_s \delta \epsilon_s = \delta A \quad \text{trabajo mecánico realizado sobre el gas}$$

Si multiplicamos la ecuación (II-2-11) por $\delta \bar{N}_s$ y efectuamos una suma sobre s , obtenemos la definición de reversibilidad:

$$0 = \sum_s \left(\frac{\partial}{\partial N_s} \log W \right) \delta \bar{N}_s + \beta \sum_s \delta \bar{N}_s - \alpha \sum_s \epsilon_s \delta N_s \quad (\text{II-2-24})$$

Si un sistema de N partículas es sometido a fluctuaciones de las cantidades N_s , α , β , λ , pero de tal manera que se siga cumpliendo la ecuación (II-2-24), está garantizado que el sistema no abandonó el equilibrio térmico y por lo tanto que la variación de los parámetros anteriores fué reversible.

Usamos ahora la condición (II-2-9) para el caso de equilibrio y obtenemos

$$\sum_s \delta \bar{N}_s = 0$$

Con esto, el sumando central de la ecuación (II-2-24) se cancela y

$$\sum_s \left(\frac{\partial}{\partial N_s} \log W \right) \delta N_s = \alpha \sum_s \epsilon_s \delta \bar{N}_s$$

sustituyendo el lado derecho por su equivalente termodinámico,

$$\sum_s \left(\frac{\partial}{\partial N_s} \log W \right) \delta \bar{N}_s = \alpha \delta Q_{\text{rev}}^{\downarrow} \quad (\text{II-2-25})$$

Esta es la segunda ley de la termodinámica. Para verlo más claro, notemos que el lado izquierdo de (II-2-25) es un diferencial total, así que

$$\delta(\log W) = \alpha \delta Q_{\text{rev}}^{\downarrow} \quad (\text{II-2-26})$$

En termodinámica, el cambio infinitesimal de la entropía S en equilibrio viene dado por

$$d\bar{S} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{\downarrow}}{T}$$

Identificamos $\log \bar{W}$ esencialmente con la entropía \bar{S} y α con $1/kT$ para obtener

$$d\bar{S} = \frac{\delta(\log W)}{\alpha T} = k \delta(\log W)$$

donde la barra sobre W y S indican el estado de equilibrio,

e.d. \bar{W} es al valor de W del estado más probable.

Integrando obtendremos

$$\bar{S} = k \log \bar{W} + \text{cte.}$$

Al generalizar esta última expresión, que en el estado de equilibrio es compatible con la 2a ley de la termodinámica, a estados cualesquiera, obtenemos la definición de entropía de Boltzmann o también llamada relación de Boltzmann:

$$S = k \log W \quad (\text{II-2-27})$$

Consideremos nuevamente un pequeño trabajo hecho sobre el gas

$$\delta A' = \sum_s \bar{N}_s \delta \epsilon_s$$

sustituyendo el cambio de energía

$$\delta A' = \sum_s \bar{N}_s \frac{\partial \epsilon_s}{\partial \lambda} \delta \lambda = -\Lambda \delta \lambda \quad (\text{II-2-28})$$

donde

$$\Lambda = - \sum_s \bar{N}_s \frac{\partial \epsilon_s}{\partial \lambda}$$

Si por ejemplo $\lambda =$ volúmen del gas, entonces $\Lambda =$ presión p , e.d. Λ es la cantidad intensiva asignada a λ .

Trateremos de calcular Λ . Usaremos la definición de suma de estados (II-2-15) y la expresión (II-2-16),

$$-\Lambda \delta \lambda = \delta A' = \sum_s \bar{N}_s \delta \epsilon_s = \sum_s \frac{N}{Z} \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s} \delta \epsilon_s$$

Como ni N ni Z dependen de S

$$\frac{N}{Z} \sum_s \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s} \delta \epsilon_s = \frac{N}{Z} \left(\sum_s \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial \lambda} \right) \delta \lambda \quad (\text{II-2-29})$$

y según (II-2-16) tenemos

$$\frac{\partial Z}{\partial \lambda} = \sum_s \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s(\lambda)} (-\alpha) \frac{\partial \epsilon_s}{\partial \lambda}$$

e.d.

$$\sum_s \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s(\lambda)} \frac{\partial \epsilon_s}{\partial \lambda} = \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \cdot (-\alpha)^{-1}$$

y sustituyendo esto en (II-2-29)

$$-\Lambda \delta \lambda = \frac{N}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda} (-\alpha)^{-1} \right) \delta \lambda = \frac{N}{Z} \left(-\frac{1}{\alpha} \right) \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \delta \lambda$$

Finalmente multiplicamos por $-1/\alpha \lambda$ y aplicamos la función logaritmo al lado derecho para llegar a

$$\boxed{\Lambda = \frac{N}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \lambda} (\log Z)} \quad (\text{II-2-30})$$

que es la ecuación térmica de estado.

Para llegar a la ecuación calórica de estado, partimos nuevamente de la suma de estados y la derivamos con respecto de α .

Recordando que ϵ_s no es función de α

$$\frac{\partial Z}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_s \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s} = - \sum_s \Omega_s (\epsilon_s) e^{-\alpha \epsilon_s}$$

Consideremos a

$$\frac{\frac{\partial Z}{\partial \alpha}}{Z} = \frac{- \sum_s \Omega_s \epsilon_s e^{-\alpha \epsilon_s}}{Z} = \frac{\partial}{\partial \alpha} (\log Z) \quad (\text{II-2-31})$$

Multiplicaremos ahora a la parte central y al lado derecho de (II-2-31) por N . Como N es una constante para la derivación con respecto de α , podemos escribir

$$\frac{N}{Z} \sum_s \Omega_s \epsilon_s e^{-\alpha \epsilon_s} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} (N \log Z) \quad (\text{II-2-32})$$

Pero

$$\frac{N}{Z} = e^{\beta}$$

Con lo que el lado izquierdo de (II-2-32) no es nada más que la energía E dada en la ecuación (II-2-14b)

$$\boxed{\bar{E} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} (N \log Z)} \quad (\text{II-2-33})$$

Esta es la ecuación calórica de estado.

Veremos ahora una relación muy importante entre una cantidad mecánica y una termodinámica, la conexión entre la suma de estados Z y la energía libre F . Partimos de la expresión

$$\log \bar{W} = \log \left(N! \prod_s \frac{\Omega_s^{\bar{N}_s}}{\bar{N}_s!} \right)$$

e.d.

$$\log \bar{W} = \log N! + \sum_s (\bar{N}_s \log \Omega_s - \log \bar{N}_s!) \quad (\text{II-2-32})$$

Como por Sterling tenemos

$$\log \bar{N}_s! = \bar{N}_s \log \bar{N}_s - \bar{N}_s + \text{términos de orden } 1/\bar{N}_s$$

obtenemos sustituyendo en (II-2-32)

$$\log \bar{W} = \log N! + \sum_s \bar{N}_s (\log \Omega_s - \log \bar{N}_s + 1) \quad (\text{II-2-33})$$

Recordemos que

$$\bar{N}_s = \frac{N}{Z} \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s}$$

y aplicando logaritmo

$$\log \bar{N}_s = \log \Omega_s + \log N - \log Z - \alpha \epsilon_s$$

y sustituyendo esto en (II-2-33)

$$\log \bar{W} = \log \bar{N}! + \sum_s \bar{N}_s (-\log N + \log Z + \alpha \epsilon_s + 1)$$

Si efectuamos la suma sobre s sobre cada sumando en el paréntesis y si ordenamos, nos da

$$\begin{aligned} \log \bar{W} = \log \bar{N}! - N(\log N - 1) + \\ + N \log Z + \alpha \bar{E} \end{aligned} \quad (\text{II-2-34})$$

ordenando vemos que los dos primeros sumandos del lado derecho de (II-2-34) se cancelan por la aproximación con la fórmula de Sterling

$$\log \bar{W} = N \log Z + \alpha \bar{E}$$

Después de multiplicar la ecuación por k y sabiendo que $\alpha k = 1/T$

$$k \log \bar{W} = kN \log Z + \frac{1}{T} \bar{E} = \bar{S}$$

Finalmente multiplicamos lo último por $-T$ y al ordenar términos

$$\bar{E} - T\bar{S} = - \frac{1}{\alpha} N \log Z \quad (\text{II-2-35})$$

Si nos recordamos de la termodinámica, teníamos

$$E - TS = F$$

donde F significa energía libre. Por lo tanto, por analogía, con la expresión (II-2-35) tenemos para la mecánica estadística

$$F = - \frac{1}{\alpha} N \log Z \quad (\text{II-2-36})$$

y según (II-2-30) vale poner

$$\Lambda = - \frac{\partial F}{\partial \lambda} \quad (\text{II-2-37})$$

Vale la pena mencionar un "recetario de operación" para la solución de problemas del espacio μ . En primer lugar se calcula la suma de estados Z . A continuación se pueden obtener la energía interna \bar{E} según la fórmula (II-2-31) y la energía libre F según (II-2-36). Como cuarto paso aplicamos (II-2-37) para obtener la ecuación térmica de estado y por último calculamos la entropía S usando la relación

$$S = - \frac{\partial}{\partial T} F \quad (\text{II-2-38})$$

III EL SIGNIFICADO Y EL USO DE ENSEMBLES EN MECANICA ESTADISTICA. POSTULADOS

Nuestro problema consiste en calcular propiedades macroscópicas a partir de propiedades microscópicas. La manera general de resolver esto, es introducir postulados, los cuales nos permiten proceder directamente con esta tarea en cuanto a propiedades termodinámicas mecánicas se refiere, e.d. propiedades como presión, energía, volúmen, número de partículas; cantidades que se pueden expresar en términos puramente mecánicos sin tener que introducir por ejemplo la temperatura. Las propiedades termodinámicas no-mecánicas son calculadas después apelando a la termodinámica misma. Ejemplos de cantidades no-mecánicas son temperatura, entropía energía libre, potencial químico, etc.

Consideremos la presión como variable típicamente mecánica. En principio, al desear de calcular la presión de un sistema termodinámico a partir de consideraciones moleculares, tendríamos que calcular (con ayuda de la mecánica cuántica o -posiblemente clásica) a la fuerza por unidad de area ejercida sobre una pared del recipiente, tomando en cuenta el cambio de estado del sistema completo con el tiempo. La fuerza misma sería una función del tiempo. Por lo tanto, tendríamos que cal-

cular un promedio temporal de la fuerza sobre un tiempo suficientemente largo como para eliminar o regularizar fluctuaciones, e.d. un tiempo tan largo para hacer el promedio temporal independiente por ejemplo del tiempo de inicio $t = t_0$ al promediar. Debido al enorme número de moléculas en un sistema típico y a que éstas interactúan (colisiones) mutuamente, un cálculo hipotético así no es factible ni en mecánica clásica ni cuántica.

Así nos vemos forzados a usar un procedimiento alternativo, el método de ensembles de Gibbs, basado en postulados que conectan al promedio temporal de una variable mecánica con el promedio sobre ensembles de la misma variable. La validéz de estos postulados radica en la coincidencia entre el experimento y las deducciones hechas a partir de estos postulados.

Antes de mencionar a los postulados, introduciremos el concepto de ensemble de sistemas. Un ensemble es una colección (mental) de un gran número N de sistemas, cada uno construido de tal manera que sea réplica en sentido termodinámico (macroscópico) de un sistema termodinámico patrón cuyas propiedades estamos investigando. (Veremos en el capítulo IV que

estos sistemas se diferencian solamente en una variable física a la vez, ya sea la entropía S , la energía E , el número de partículas N , etc.).

Supongamos, por ejemplo, que nuestro sistema de interés tiene un volumen V , un número de partículas N y está en contacto con un reservorio de calor a temperatura T . Las cantidades N, V, T son suficientes para determinar el estado termodinámico del sistema. En este caso, el ensemble consistiría de N sistemas, todos contruidos para duplicar el estado termodinámico (N, V, T) y condición (en contacto con reservorio) del sistema original. Aunque todos estos sistemas son idénticos desde un punto de vista macroscópico, no lo son todos a un nivel molecular. Esto es muy convincente si pensamos en el hecho de que hay un número extremadamente grande de estados cuánticos que son consistentes con un estado termodinámico dado. Esto es de esperarse, ya que las tres cantidades N, V, T son evidentemente inadecuadas para especificar un estado molecular (microscópico) detallado de un sistema conteniendo una cantidad de partículas del orden de 10^{23} .

En cada instante, en un ensemble construido por replicación de un sistema termodinámico dado en un cierto medio ambiente, muchos diferentes estados cuánticos de energía son representados por los sistemas del ensemble. En nuestro ejemplo de la presión, la presión instantanea calculada sería, en general, diferente en estos diferentes estados cuánticos. Esto lo vemos claramente pensando en un gas cuya energía total se compone nada más de las energías cinéticas de las moléculas (no existen fuerzas de interacción entre éstas). Diferentes estados cuánticos de energía se traducen entonces a diferentes velocidades promedio de las partículas y por consiguiente diferentes presiones de los gases. Así pues, el promedio de la presión sobre el ensemble es el promedio sobre los valores instantaneos de la presión en cada sistema, dando a cada sistema el mismo peso dentro del ensemble al calcular dicho promedio. Un promedio sobre ensembles como el de la presión puede calcularse para cualquier otra variable mecánica que pueda tener diferentes valores en los diferentes sistemas del ensemble.

Antes de dar los postulados, serán explicados en detalle los conceptos de promedio temporal, promedio sobre un sistema y

promedio sobre un ensemble.

Sea $f(q_1, \dots, p_f)$ alguna función de interés (p.e. energía cinética K de una o varias partículas, posición \bar{r} de una partícula u otra variable mecánica M de un sistema), entonces el promedio temporal de f entre los tiempos $t = 0$ a $t = \tau$ se define como

$$\bar{f}^t = \frac{\int_0^\tau f(q_1, \dots, p_f) dt}{\int_0^\tau dt} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(q_1, \dots, p_f) dt \quad (\text{III-1})$$

(El supraíndice t significa tiempo).

En el capítulo II vimos que un sistema de N partículas se representa en el espacio fásico Γ por medio de un punto.

Para \mathcal{N} sistemas del ensemble tendremos entonces \mathcal{N} puntos.

Si $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ (requisito indispensable para un ensemble) podemos introducir una densidad ρ de puntos (de los sistemas) en el espacio Γ , de tal forma que ésta ρ sea función del lugar en el que nos encontremos en dicho espacio, e.d. $\rho =$

$\rho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$. A esta densidad de puntos se les puede interpretar también como una densidad de probabilidad, e.d. una cantidad que me indica con que probabilidad encuentre yo un sistema del ensemble en cierto elemento de volumen $d\Omega$ del espacio fásico.

Además podemos especificar o caracterizar el ensemble, dando el número de sistemas

$$\rho(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f = \rho(q_1, \dots, p_f) d\Omega$$

en el elemento de volúmen $d\Omega$ del espacio. Entonces se dice que los \mathcal{W} sistemas estan representados en un sentido estadístico por el ensemble $\rho(q_1, \dots, p_f)$.

El promedio sobre un ensemble de una cantidad $f(q_1, \dots, p_f)$ se define como

$$\bar{f}^e = \frac{\int \rho(q_1, \dots, p_f) f(q_1, \dots, p_f) d\Omega}{\int \rho(q_1, \dots, p_f) d\Omega} \quad (\text{III-2})$$

donde el supraíndice e significa ensemble.

En (III-2) no hace falta usar la densidad de probabilidad normalizada, sin embargo la daremos a continuación por razones de interés y utilidad. La densidad de probabilidad normalizada de sistemas en el espacio fásico viene dada por

$$P(q_1, \dots, p_f) = \frac{\rho(q_1, \dots, p_f)}{\int \rho(q_1, \dots, p_f) d\Omega} \quad (\text{III-3})$$

Para visualizar mejor el significado de un promedio sobre un ensemble (III-2), calculemos un ejemplo elemental de dicho promedio.

Consideremos la coordenada x de cada una de las partículas de un sistema de N partículas y sea este sistema el número j de los sistemas de un ensemble. Supóngase que estamos interesados en el valor promedio de x sobre el ensemble, e.d. en \bar{x}^e . Entonces calculamos primero el promedio sobre un sistema (el sistema j) de la coordenada x :

$$\bar{x}_j = \frac{\sum_{i=1}^N 1 \cdot x_{ji}}{\sum_{i=1}^N 1} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji}$$

De estos promedios existen \mathcal{N} . Si los promediamos, obtenemos el promedio de x sobre los \mathcal{N} sistemas, e.d. el promedio sobre el ensemble

$$\begin{aligned} \bar{x}^e &= \frac{\sum_{j=1}^{\mathcal{N}} 1 \cdot \bar{x}_j}{\sum_{j=1}^{\mathcal{N}} 1} && \text{(III-4)} \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \bar{x}_j = \frac{1}{N\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^N x_{ji} \end{aligned}$$

Al comparar a (III-2) con (III-4) podemos hacer algunas observaciones interesantes. En primer lugar, la función de interés f en este caso es el promedio \bar{x}_j de cada sistema

$$f(q_1, \dots, p_f) = \bar{x}_j$$

Como segundo punto vemos que los números "1", que aparecen tan explícitamente en (III-4) e indican que al calcular \bar{x}^e le estamos dando igual peso a cada \bar{x}_j , equivalen a la densidad de probabilidad ρ en (III-2). Anticipándonos al segundo postulado y al teorema de Liouville (cap. IV), este resultado implica, al menos en este caso particular de nuestro ejemplo, que

$$\rho = \text{cte.}$$

Enunciaremos ahora nuestro primer postulado: El promedio temporal (sobre un tiempo muy largo) de una variable mecánica M del sistema termodinámico de interés es igual al promedio de M sobre el ensemble en el límite cuando $N \rightarrow \infty$, dado que los sistemas del ensemble replican el estado termodinámico y demás condiciones del sistema actual de interés. Esto es, podemos reemplazar un promedio temporal sobre un tiempo largo de un sistema (nuestro sistema "real" de interés) por un promedio instantáneo realizado sobre un gran número de sistemas (sistemas "imaginarios" o inventados, representantes del sistema "real" o sistema patrón. En otras palabras, si $\tau \rightarrow \infty$ en (III-2), entonces

$$\bar{f}^t = \bar{f}^e .$$

Hay que hacer énfasis en que el sistema termodinámico patrón debe encontrarse en equilibrio, si no, el promedio de M sobre el ensemble no será independiente del tiempo, aunque hagamos tender

a ∞ al infinito. Esto se entiende de la siguiente manera: al encontrarse el sistema patrón en equilibrio en todos los sistemas representativos (el ensemble), la cantidad física de la cual queremos calcular el promedio, digamos p.ej. la presión p , fluctúa alrededor de este valor promedio \bar{p} . Esto es, para un cierto número de sistemas representativos que tienen una presión de $p + \Delta p$ existe un número igual de sistemas que tienen en el mismo instante un valor $\bar{p} - \Delta p$ de la presión. Esto es válido para cualquier Δp (no demasiado grande) y al calcular el promedio \bar{p} de la presión en el ensemble, los efectos de las fluctuaciones positivas y negativas se contrarrestan, de manera que llegamos al valor \bar{p} para cualquier instante de tiempo que escojamos para efectuar el promedio sobre el ensemble. Si, en cambio, el sistema patrón y por lo tanto los sistemas representativos no se encuentran en equilibrio, entonces el valor de la presión en cada uno de los sistemas representativos disminuye o aumenta en el tiempo además de hacer fluctuaciones Δp . Esto hace que la presión promedio en cada uno de los sistemas representativos cambia con el tiempo y por lo tanto también el valor promedio sobre el ensemble \bar{p} es dependiente del tiempo.

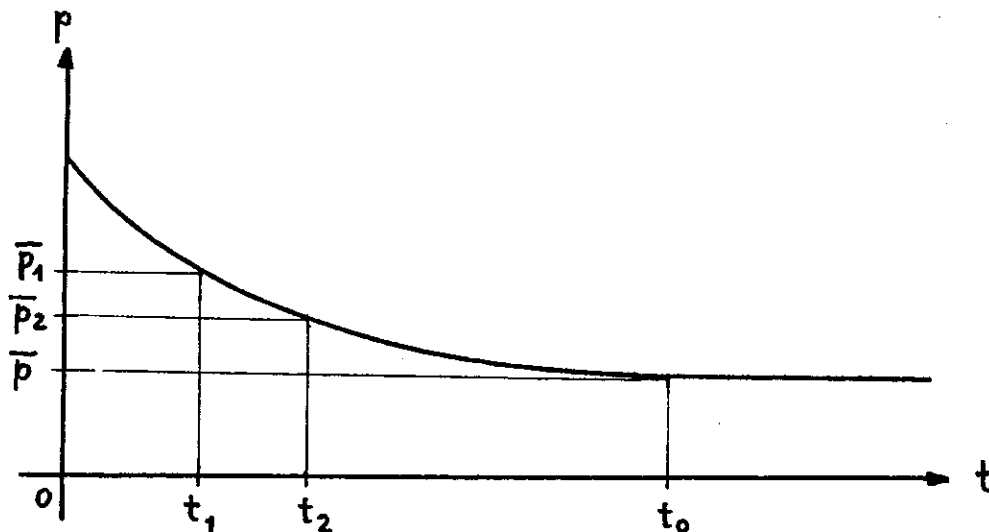


fig. III-1. Ejemplo en el que la presión de los sistemas patrón y representativos disminuye de $t = 0$ hasta $t = t_0$. Notamos que para diferentes tiempos (t_1 y t_2) existen diferentes valores promedios sobre el ensemble (\bar{p}_1 y \bar{p}_2). En t_0 han alcanzado un estado de equil. y solo tenemos un valor promedio \bar{p} , e.d. $\bar{p} \neq (+)$.

Acabamos de hablar de fluctuaciones pequeñas Δp en la presión en los sistemas representativos y en general pueden aparecer fluctuaciones así para otras cantidades mecánicas y termodinámicas de interés en un ensemble. Pero esto implica, que los sistemas representativos se encuentran en diferentes estados cuánticos de energía. Nuestro interés radica ahora en averiguar cuántos sistemas del ensemble se encuentran en cuál estado

cuántico, en otras palabras, qué probabilidad relativa de ocurrencia tiene un estado cuántico determinado. Este dato nos lo dará un segundo postulado: En un ensemble ($N \rightarrow \infty$) que representa a un sistema termodinámico aislado (e.d. un sistema con energía total cte.), los sistemas del ensemble están distribuidos uniformemente, esto es, con la misma probabilidad o frecuencia sobre todos los posibles estados cuánticos consistentes con los valores especificados de N , V y E . Esto significa que cada estado cuántico está representado en el ensemble por el mismo número de sistemas, o, lo que es equivalente, si escogemos un sistema del ensemble al azar, la probabilidad de encontrarlo en un determinado estado cuántico es la misma para todos los posibles estados cuánticos. Por esta razón, éste postulado también es conocido con el nombre de "Principio de igual probabilidad a priori".

Supongamos que tenemos un sistema aislado (energía cte.) al cual le son accesibles cierto número finito de estados cuánticos, llamemoslos estados "permitidos", en el espacio Γ . Estos estados cuánticos forman una superficie $H = E$. Si construimos un ensemble, estos estados son ocupados con igual frecuencia por los sistemas del ensemble debido al 2^o postulado.

Cada uno de los sistemas evoluciona en el tiempo, lo que significa que cada sistema pasa de un estado cuántico a otro durante el tiempo (permaneciendo sin embargo el número de sistemas por estado cte.).

Al calcular el promedio \bar{f}^e de alguna función f , lo haremos entonces sobre todos estos posibles estados cuánticos. Según el 1^{er} postulado, $\bar{f}^e = \bar{f}^t$, e.d. daría igual tomar un sistema nada más y evaluar el promedio temporal ($\tau \rightarrow \infty$) para obtener el mismo valor numérico anterior. Esto, sin embargo, exige que este último sistema "recorra" a todos los estados cuánticos permitidos dentro de un tiempo $\tau \rightarrow \infty$, e.d. la trayectoria física de este sistema cubre toda la superficie $H = E$ y se aproxima por lo tanto arbitrariamente cerca a cualquier punto del hiperplano durante este tiempo τ . Este último enunciado se conoce bajo el nombre de hipótesis de Ergódico.

IV - 1 FUNDAMENTOS DE MECANICA ESTADISTICA CLASICA. TEOREMA DE LIOUVILLE Y ENSEMBLES

Consideremos un sistema aislado del medio ambiente en cuanto a intercambio de materia y energía. A este sistema le asociamos una función de Hamilton $H = H(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ donde $f = 3N$ es el número de grados de libertad, como ya lo hemos visto en sección II-2. No tomaremos en cuenta aquí, que la función H también puede depender de un parámetro externo como - por ejemplo λ , al cual le podemos identificar con el volúmen.

La función de Hamilton representa una superficie de energía en el espacio fásico Γ ya que $H = E = \text{cte.}$ A cada estado del sistema corresponde un punto sobre esta superficie. Mientras que el sistema evoluciona en el tiempo, este punto recorre una trayectoria fásica según las ecuaciones de movimiento

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad ; \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (\text{IV-I-I})$$

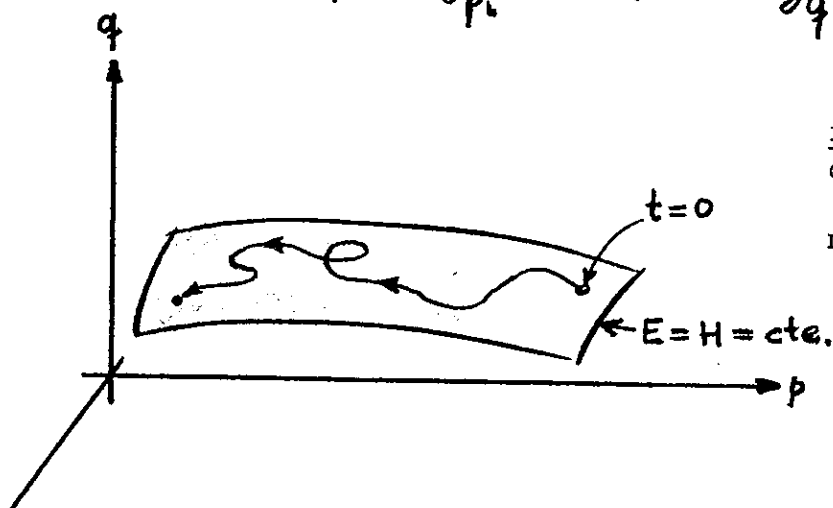


fig. (IV-I-I): Trayectoria de un punto en el espacio Γ asociado a un sistema en evolución.

Sea el vector $2f$ -dimensional $\bar{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{p}_f)$ la velocidad de un punto en el espacio Γ y sea

$$\text{grad } H = \left(\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_f} \right) = (-\dot{p}_1, \dots, \dot{q}_f)$$

también un vector, entonces obtenemos la siguiente información acerca de magnitud y dirección de \bar{v}

$$|\bar{v}| = |\text{grad } H| \quad \text{y} \quad \bar{v} \cdot \text{grad } H = 0$$

Así que los vectores \bar{v} y $\text{grad}H$ tienen siempre la misma magnitud y son perpendiculares.

Pensemos en un número tan grande de sistemas, cuyos puntos correspondientes en el espacio Γ al tiempo $t = 0$ se encuentran tan cercanos uno al otro en dicho espacio, que podemos caracterizar este ensemble de sistemas mediante una función de densidad, en el sentido que

$$\rho(q_1, \dots, p_f, t) dq_1 \dots dp_f$$

nos da la cantidad de sistemas que al tiempo t se encuentran en el elemento de volúmen $q_1, q_1 + dq_1; \dots; p_f, p_f + dp_f$ del espacio Γ . Podemos ahora considerar a (IV-I-I) como las ecuaciones de movimiento hidrodinámico para el flujo de este continuum $2f$ - dimensional.

Para este flujo hacemos uso de la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0$$

en analogía a la hidrodinámica tridimensional, la cual, al hacer uso de la identidad vectorial

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \rho + \rho \operatorname{div} \vec{v}$$

se convierte en

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \rho + \rho \operatorname{div} \vec{v} \quad (\text{IV-1-2})$$

Si introducimos al coeficiente diferencial substancial

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v} \cdot \operatorname{grad} \rho$$

obtenemos

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div} \vec{v} = 0 \quad (\text{IV-1-2a})$$

Las $2f$ componentes del vector de velocidad anteriormente introducido son

$$\vec{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_f)$$

con lo que

$$\operatorname{div} \vec{v} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right)$$

En base a las ecuaciones de Hamilton, (IV-1-1) podemos escribir

$$\sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i) \right) = \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial}{\partial q_i} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right] = 0$$

Por lo tanto $\text{div } \bar{v} = 0$ y como más arriba hemos visto que los vectores \bar{v} y $\text{grad } H$ son siempre perpendiculares, entonces si

$\rho = \rho(H)$ tenemos por (IV-1-2) que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Si expandemos el coeficiente diferencial substancial en (IV-1-2a), tenemos:

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0$$

Este importante resultado se llama Teorema de Liouville y significa en palabras que el flujo de nuestro ensemble en el espacio fásico es aquel de un fluido incompresible. Según (IV-1-2a) tenemos que $(D\rho/Dt) = 0$, lo cual implica que un observador que se mueve a una velocidad \bar{v} junto con el "fluido" observa siempre la misma densidad $\rho(q_1, \dots, p_f, t)$ en sus alrededores inmediatos.

Vemos ahora la gran utilidad y ventaja de haber construido el espacio fásico Γ por medio de la combinación del espacio de

configuración y del espacio de momentum. Si en vez de este último hubiésemos tomado al espacio de velocidades, la demostración del Teorema de Liouville no hubiera sido tan simple. Esta es entonces la razón del uso de las variables conjugadas posición y momentum.

Definimos ahora una medida invariante en el espacio , esto es

$$d\Omega = dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \quad (\text{IV-1-3})$$

Sobre la superficie de la energía $H = E$ también está definida una medida invariante. Sea G una región $(2f - 1)$ dimensional sobre $H = E$, entonces definimos la medida de G como

$$\mu(G) = \int_G \delta(E - H) d\Omega \quad (\text{IV-1-4})$$

donde $\delta(H - E) = \begin{cases} 1 & \text{si } E = H \\ 0 & \text{si } E \neq H \end{cases}$ es la función de Dirac.

La medida de G también la podemos escribir como

$$\mu(G) = \int_G d\mu(\mathcal{P}) = \text{"volumen" de } G \quad (\text{IV-1-5})$$

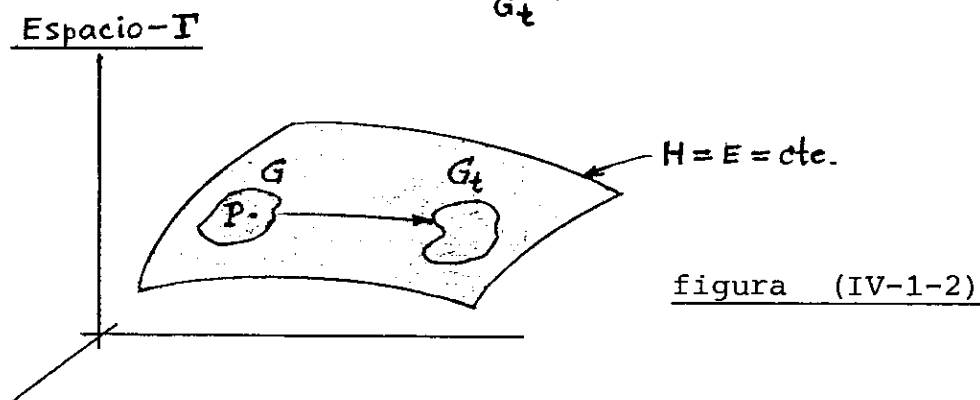
donde P es un punto del hiperplano de energía $H = E$ y además $P \in G$. Consideremos las trayectorias fásicas que pasan a través de puntos de G . Una de estas trayectorias viene dada por

$$\xi(t) = \varphi(t, \xi^0)$$

donde $\xi^0 = \varphi(t, \xi^0)$ es la condición inicial.

También la región G cambia con el tiempo a una región G_t , (fig. (IV-1-2)). La medida para esta última región es

$$\mu(G_t) = \int_{G_t} d\mu(P) \quad (\text{IV-1-6})$$



Demostraremos ahora mediante el teorema de Liouville, que

$$\mu(G) = \mu(G_t)$$

esto es

$$\int_G \delta(H-E) \prod_s dp_s \prod_s dq_s = \int_{G_t} \delta(H-E) \prod_s dp_s \prod_s dq_s$$

e.d. la región G de cierto volumen $d\Omega$ cambia de forma en el tiempo pero el volumen $d\Omega$ en sí permanece constante.

Consideremos una región V en el espacio Γ , suficientemente pequeña para que $\rho(q_1, \dots, p_f, t)$ sea uniforme en V (e.d. independiente de p_1, \dots, q_f en V). El número de puntos ΔN en V es independiente de t si V evoluciona de acuerdo a las ecuaciones de Hamilton,

$$\frac{d}{dt}(\Delta N) = \frac{d}{dt} \left(\rho \int_V d\Omega \right) = \left[\frac{d\rho}{dt} \right] \int_V d\Omega + \rho \left[\frac{d}{dt} \int_V d\Omega \right] = 0$$

Debido al teorema de Liouville, el primer término del lado derecho es cero; luego

$$\frac{d}{dt} \int_V d\Omega = 0$$

Ya que de los pequeños volúmenes V de la última ecuación pueden ser unidos un número arbitrario para formar un volumen grande, ésta ecuación vale para cualquier volumen V .

Durante el tiempo t tenemos una transformación 1 a 1 del hiperplano de energía en sí mismo. Sea T_t esta transformación, entonces

$$T_t : E_T \longrightarrow E_T$$

Un punto P pasa a ser después del tiempo t

$$P_t = T_t P$$

y como

$$G_t = \left\{ P_t / P_t = T_t P \quad \forall P \in G, G \subset E_\Gamma \right\}$$

tenemos que

$$G_t = T_t G$$

Este conjunto $\{T_t\}$ de transformaciones del espacio E_Γ en sí mismo tiene la estructura de un grupo, pues vale escribir (ver figura (IV-1-3))

$$T_{t_1} \cdot T_{t_2} = T_{t_1+t_2}$$

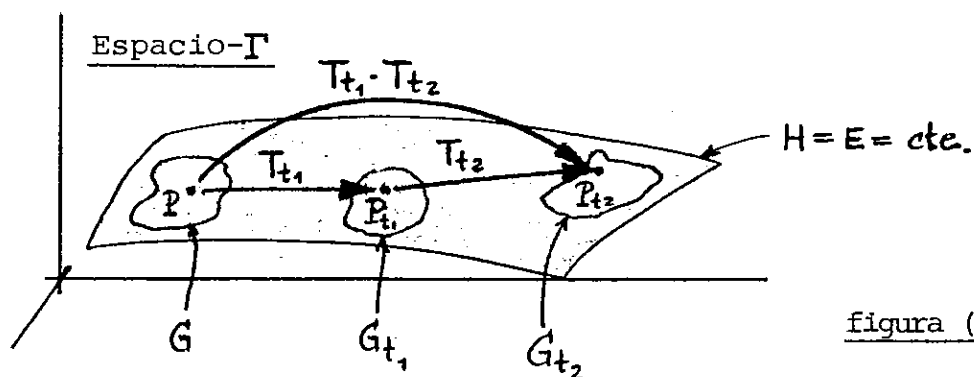


figura (IV-I-3)

Vamos a considerar funciones definidas sobre la superficie de energía E de la forma

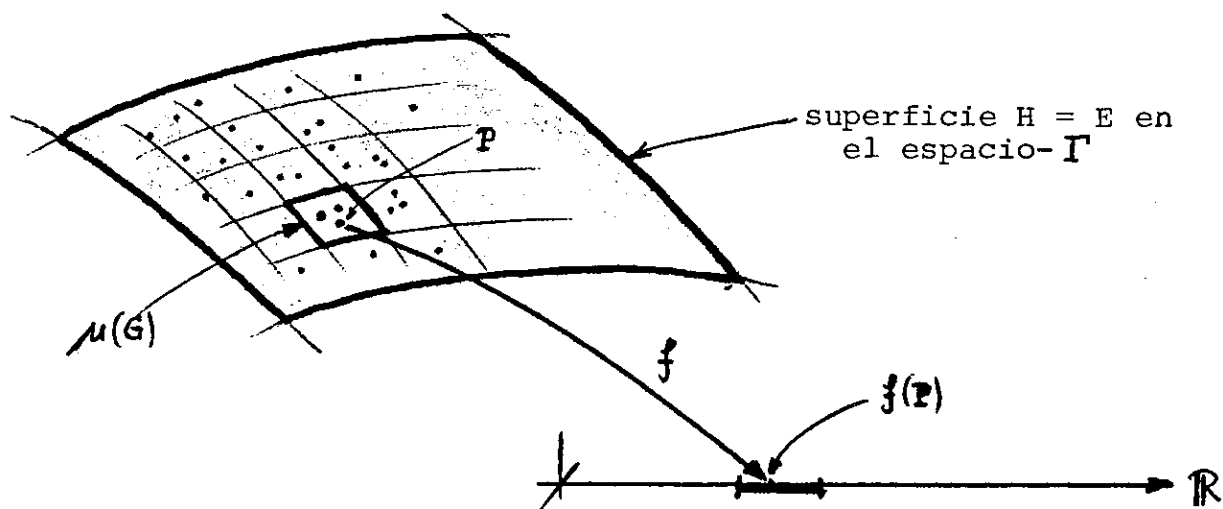
$$f: E_\Gamma \longrightarrow \mathbb{R} \quad \text{ver fig. (IV-I-4)}$$

e.d. $\forall P \in E_\Gamma, \exists f(P) \in \mathbb{R}$

Así pues, el punto $P \in E_{\mathbf{I}}$ tiene cierta "cualidad", la cual se la asignamos por medio del valor de la función $f(P)$.

Como en todo el espacio está definida la transformación T_t , ésta induce una transformación en la función f , entendiendo por $f_t(P)$ a $f(T_t P) = f(P_t)$, e.d. f evaluado en P_t y recordamos el hecho que el grupo $\{T_t\}$ conserva la medida (por el teorema de Liouville), podemos escribir

$$\int f_t(P) d\mu(P) = \int f(P) d\mu(P) \quad (\text{IV-I-7})$$



La pequeña área (G) sobre $H = E$ se transforma en un intervalo sobre el eje real por medio de la función f .

Entendemos por un Ensemble Estadístico a una distribución de probabilidad W en el espacio fásico Γ con la cual serán calculados valores promedio de funciones definidas en este espacio. La conexión con las cantidades termodinámicas se dará, como hemos visto en el capítulo III, por promedios temporales de las funciones $f(P)$ (ver ecuación III-1).

En el presente trabajo estudiaremos a tres ensembles estadísticos:

- a) el ensemble microcanónico para el caso de un sistema aislado con N, V y energía E dados.
- b) el ensemble canónico para el caso de un sistema isotérmico cerrado con N, V y temperatura T dados.
- c) el ensemble gran canónico para el caso de un sistema isotérmico abierto con V, T y potencial químico dados.

Ya sabemos, que un ensemble está constituido por un número muy grande de sistemas idénticos termodinámicamente, que son distinguibles entre sí por una cantidad variable solamente. Así, para los ensembles arriba mencionados, estas variables son la entropía S , la energía E y el número de partículas N respectivamente.

A continuación comenzaremos a tratar al primero de estos ensembles y luego introduciremos conceptos termodinámicos.

IV - 2 EL ENSEMBLE MICROCANONICO

El ensemble microcanónico es un ensemble estadístico cuya densidad de probabilidad está dada por

$$P(q_1, \dots, p_f, E, \lambda) = \frac{\delta(E-H)}{\int_{\Gamma} \delta(E-H) d\Omega} \quad (\text{IV-2-8})$$

donde $d\Omega = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$

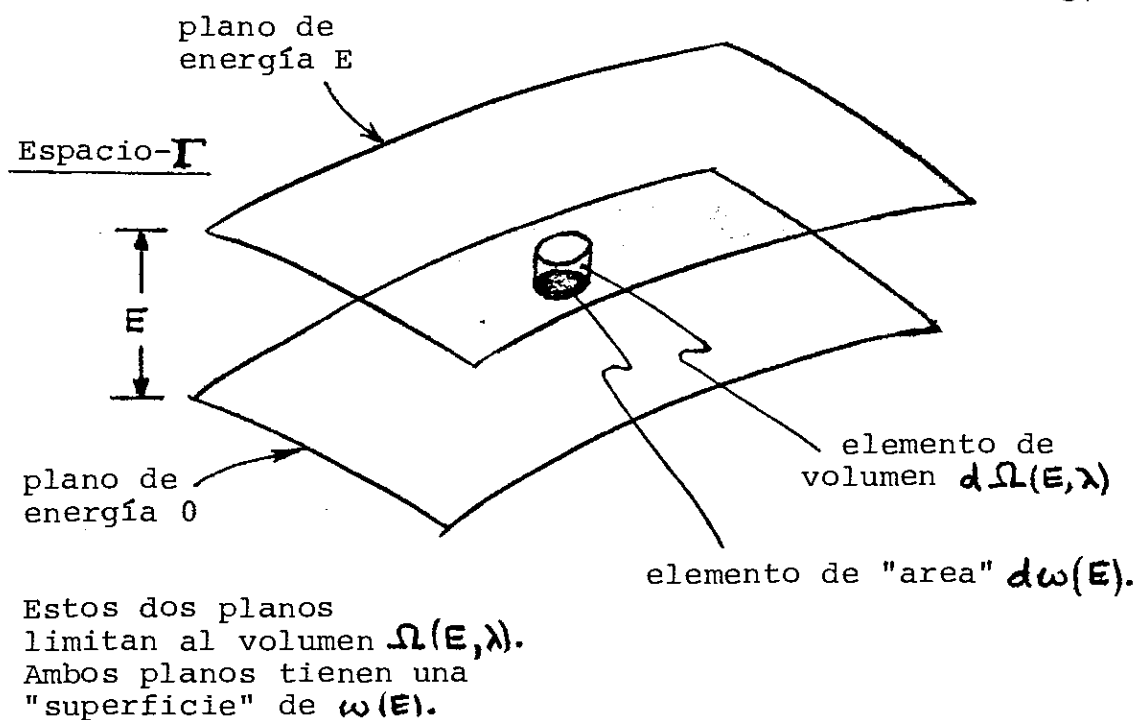
$$y \quad \delta(E-H) = \begin{cases} 1 & E=H \\ 0 & E \neq H \end{cases}$$

y λ representa un parámetro externo. Es claro que H también depende de λ , $H = H(q_1, \dots, p_f, \lambda)$. Exigimos además que $H \geq 0$.

$$\text{Sea} \quad \omega(E) = \frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial E} \quad (\text{IV-2-9})$$

el "área" de la superficie de energía $H = E$ de manera que

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial E} &= \omega(E) = \\ &= \int \delta(E-H) d\Omega = \int d\mu_E(P) \end{aligned} \quad (\text{IV-2-10})$$



Todos los sistemas del ensemble se encuentran entre los dos planos de energía de la figura, e.d. todos los estados cuánticos accesibles al sistema termodinámico patrón están localizados entre estos dos hiperplanos.

figura (IV-2-1)

Según (IV-1-9)

$$\Omega(E, \lambda) = \int_0^E \omega(E') dE' \quad (\text{IV-2-11})$$

donde el límite "0" de la integral representa a la barrera in-

ferior de la energía, e.d. la energía normada en cero.

En otras palabras, si las energías de los sistemas del ensemble se encuentran en el intervalo E_1 y E_2 con E_1, E_2 , entonces

construiremos una nueva escala para obtener

$$E'_1 = E_1 - E_1 = 0 \quad \text{y} \quad E'_2 = E_2 - E_1 = E \quad \text{respectivamente.}$$

También podemos escribir

$$\Omega(E, \lambda) = \int_{H < E} \Theta(E-H) d\Omega \quad (\text{IV-2-11a})$$

donde

$$\Theta(E-H) = \Theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x \leq 0 \end{cases}$$

se llama la función característica de la región donde $H < E$.

Esto efectivamente es compatible con lo que hemos desarrollado anteriormente, pues si derivamos a (IV-2-11a) con respecto de la energía,

$$\frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial E} = \int \frac{\partial}{\partial E} \Theta(E-H) d\Omega$$

pero $\frac{\partial}{\partial E} \Theta(E-H) = \delta(E-H)$ con lo que

$$\frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, \lambda) = \int \delta(E-H) d\Omega = \omega(E)$$

Así, llegamos (IV-2-9).

Regresando pues, tenemos que la probabilidad con la que calculamos promedios de funciones es

$$P(q_1, \dots, p_f, E, \lambda) = \frac{\delta(E-H)}{\omega(E)} \quad (\text{IV-2-12})$$

En este ensemble microcanónico podemos observar solamente a estados de equilibrio.

Tenemos entonces que, con la suposición de un sistema de transformación métrica, el valor promedio temporal de una cantidad se identifica con el valor promedio de esta cantidad que se forma con ayuda de la densidad de probabilidad (IV-2-12).

Consideremos variaciones reversibles de E y de λ .

Para variaciones en λ , la función de Hamilton varía en

$$\delta H = \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda$$

Definimos ahora como trabajo externo hecho sobre un sistema debido a la variación de λ al valor medio de δH obtenido por medio de la densidad de probabilidad P

$$\delta A' = \int_{\Gamma} P \delta H d\Omega = \int_{\Gamma} P \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda d\Omega = -\Lambda \delta \lambda \quad (\text{IV-2-13})$$

donde λ es la cantidad conjugada para Λ .

Además

$$\delta Q_{\text{rev}}^{\leftarrow} = \delta E - \delta A^{\leftarrow}$$

(por el primer axioma de la termodinámica)

Introducimos esta expresión en la integral

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{rev}}^{\leftarrow} &= \int (\delta E - \delta A^{\leftarrow}) P d\Omega \\ &= \int \left(\delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda \right) \frac{\delta(E-H)}{\omega(E)} d\Omega \end{aligned} \quad (\text{IV-2-14})$$

Pero $\omega(E)$ es constante con respecto a esta integración.

Si multiplicamos y dividimos a (IV-2-14) por $\Omega(E, \lambda)$ y recordamos que

$$\Omega(E, \lambda) = \int \Theta(E-H) d\Omega$$

tenemos

$$\delta Q_{\text{rev}}^{\leftarrow} = \frac{\Omega(E, \lambda)}{\omega(E)} \cdot \frac{\int (\delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda) \delta(E-H) d\Omega}{\int \Theta(E-H) d\Omega}$$

Pero

$$\frac{\int (\delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda) \delta(E-H) d\Omega}{\int \Theta(E-H) d\Omega} = \delta \cdot \log \Omega(E, \lambda)$$

(el cálculo detallado se encuentra en el apéndice A.1)

$$\text{Así} \quad \delta Q_{\text{rev}}^{\downarrow} = \frac{\Omega(E, \lambda)}{\omega(E)} \delta \log \Omega(E, \lambda) \quad (\text{IV-2-15})$$

Ahora identificamos a

$$\frac{\Omega(E, \lambda)}{\omega(E)} = kT \quad (\text{IV-2-16})$$

donde k es la constante de Boltzmann.

Recordamos a la definición termodinámica de entropía

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}^{\downarrow}}{T}$$

Si combinamos las ecuaciones (IV-2-15) y (IV-2-16), obtenemos

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}^{\downarrow}}{T} = k \delta \log \Omega(E, \lambda)$$

donde identificamos al lado derecho de esta igualdad con la entropía $\Sigma(E, \lambda)$ calculada a partir del ensemble microcanónico

$$\boxed{\Sigma(E, \lambda) = k \log \Omega(E, \lambda)}$$

(IV-2-17)

Acabamos de reconstruir la termodinámica, pues ahora es fácil llegar a las ecuaciones de estado,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E} [k \log \Omega(E, \lambda)] &= k \frac{\frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial E}}{\Omega(E, \lambda)} = \\ &= k \frac{\omega(E)}{\Omega(E, \lambda)} = k \cdot \frac{1}{kT} = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

Luego

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E, \lambda) = \frac{1}{T}} \quad (\text{IV-2-18})$$

Esta es la ecuación calórica de estado.

Si derivamos a (IV-2-17) con respecto a la variable λ , obtenemos

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial \lambda} \Sigma(E, \lambda) = \frac{\Lambda}{T}} \quad (\text{IV-2-19})$$

que es la ecuación térmica de estado. (En el apéndice A.2 se encuentra el camino algebraico para llegar a ella.)

IV - 3 EL ENSEMBLE CANONICO

Consideremos dos sistemas energéticamente acoplados débilmente por medio de un dispositivo transmisor de calor. Exigimos que el intercambio calórico se realice sin pérdida de calor en la transmisión. Supongamos además que los dos sistemas tienen igual número de moléculas (e.d. igual número de grados de libertad $f_1 = f_2$) $N_1 = N_2$. Sin embargo se permite que $E_1 \neq E_2$.

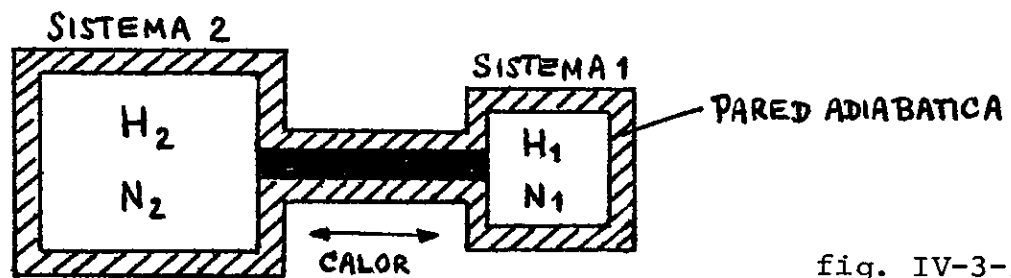


fig. IV-3-1

En resumen, los sistemas están caracterizados por:

	Sistema 1	Sistema 2
energía	E_1	E_2
coordenadas, momenta	q_1, \dots, p_{f_1}	Q_1, \dots, P_{f_2}
función de Hamilton	$H_1(q_1, \dots, p_{f_1})$	$H_2(Q_1, \dots, P_{f_2})$

La función de Hamilton de los dos sistemas acoplados es

$$H = H_1 + H_2 \quad (\text{IV-3-1})$$

Análogamente, existe una división de la energía de la forma

$$E = E_1 + E_2$$

Tenemos este derecho de sumar directamente a los Hamiltonianos y las energías de los dos sistemas porque supusimos interacción débil entre ellos. De no ser así hubiésemos tenido que escribir

$$E = E_1 + E_2 + E_{int} \quad \text{donde el último término se refiere a}$$

la energía de interacción y contiene las coordenadas de los dos sistemas.

Consideremos a estos dos sistemas acoplados como elementos de un ensemble microcanónico en el espacio Γ' de $2f_1 + 2f_2$ dimensiones (este es el número total de grados de libertad de los sistemas, $f_1 = 3N_1$; $f_2 = 3N_2$).

El elemento de volúmen

$$d\Omega_1 d\Omega_2 = dq_1 \dots dp_{f_1} dQ_1 \dots dP_{f_2} \quad (\text{IV-3-2})$$

situado en la "cáscara" de energías

$$E \leq H_1 + H_2 \leq E + \delta E$$

es directamente proporcional a la probabilidad P de encontrar a las coordenadas y momenta de ambos sistemas en dicho elemento de volúmen (IV-3-2). A cada sistema le corresponde en el espacio fásico Γ' un volúmen sobre la superficie energética.

Sean estos volúmenes

$$\omega_1(E) \quad \text{y} \quad \omega_2(E)$$

Para el volúmen total vale escribir

$$\omega(E) = \int_{\Gamma'} \delta(E-H) d\Omega_1 d\Omega_2 \quad (\text{IV-3-3})$$

Por lo tanto, la probabilidad normalizada de encontrar a los dos sistemas juntos en un determinado elemento de volúmen

$d\Omega_1, d\Omega_2$ en Γ' es

$$P d\Omega_1, d\Omega_2 = \frac{\delta(E-H) d\Omega_1, d\Omega_2}{\int \delta(E-H) d\Omega_1, d\Omega_2}$$

e.d.

$$P d\Omega_1, d\Omega_2 = \frac{\delta(E-H) d\Omega_1, d\Omega_2}{\omega(E)} \quad (\text{IV-3-4})$$

Si en cambio nos interesamos solamente en las probabilidades referentes al sistema 1, tendremos que integrar sobre las coordenadas

del sistema 2 de tal forma, que esta integración sea compatible con lo que queremos obtener. Al fijar q_1, \dots, p_{f_1} , entonces la parte de la distribución total microcanónica que aún queda accesible al sistema 2 es

$$E - H_1 \leq H_2 \leq E + \delta E - H_1$$

Así la probabilidad $W(q_1, \dots, p_{f_1}) dq_1 \dots dp_{f_1}$ de que el sistema 1 se encuentre en el intervalo $dq_1 \dots dp_{f_1}$ del espacio fásico Γ' es

$$W(q_1, \dots, p_{f_1}) dq_1 \dots dp_{f_1} = \frac{\int_{E-H_1 \leq H_2 \leq E+\delta E-H_1} dQ_1 \dots dP_{f_2}}{\int \delta(E-H) d\Omega_1 d\Omega_2} dq_1 \dots dp_{f_1}$$

e.d.

$$= \frac{\int d\Omega_2}{\omega(E)} d\Omega_1 \quad (\text{IV-3-5})$$

También la podemos escribir usando la delta de Dirac

$$W(q_1, \dots, p_{f_1}) d\Omega_1 = \int P d\Omega_2 d\Omega_1 = \frac{\int \delta(E-H) d\Omega_2}{\omega(E)} d\Omega_1 \quad (\text{IV-3-6})$$

donde

$$\delta(E-H) = \delta(E-H_1-H_2) = \begin{cases} 1 & E-H_1 \leq H_2 \leq E+\delta E-H_1 \\ 0 & \text{de otra manera} \end{cases}$$

Si introducimos la variable auxiliar para integración

$$E' = E - H_1 \quad (\text{IV-3-7})$$

podemos escribir según (IV-2-10)

$$d\Omega(E, \lambda) = \omega(E, \lambda) dE = \int \delta(E' - H) d\Omega(E', \lambda) dE$$

con lo que podemos escribir a (IV-3-6) como

$$W(q_1, \dots, p_{f_1}) d\Omega_1 = \frac{\omega_2(E')}{\omega(E)} d\Omega_1 \quad (\text{IV-3-6a})$$

Analizamos el denominador $W(E)$ y tenemos según (IV-3-3)

$$\omega(E) = \int_{I'} \delta(E - H_1 - H_2) d\Omega_1 d\Omega_2$$

según (IV-3-7)

$$\omega(E) = \int dE' \int \delta(E - E' - H_2) d\Omega_2 \int \delta(E' - H_1) d\Omega_1$$

Obtenemos así la integral de convolución (ver apéndice B.1)

$$\omega(E) = \int \omega_2(E - E') \omega_1(E') dE'$$

lo que comúnmente se escribe en la forma

$$\omega(E) = (\omega_2 * \omega_1)(E)$$

Si sustituimos esto en (IV-3-6a), tenemos

$$W(q_1, \dots, p_{f_1}) d\Omega_1 = \frac{\omega_2(E')}{(\omega_2 * \omega_1)(E)} d\Omega_1 \quad (\text{IV-3-6b})$$

es otra manera de escribir a la misma probabilidad (IV-3-6).

Otra cantidad de interés es la probabilidad de encontrar a la energía E_1 del sistema 1 en el intervalo entre E_1 y $E_1 + \delta E_1$

es

$$\begin{aligned} W(E_1) \delta E_1 &= \int_{E_1 \leq H_1 \leq E_1 + \delta E_1} W d\Omega_1 \delta E_1 \\ &= \int W \delta(H_1 - E_1) d\Omega_1 \delta E_1 \\ &= \frac{1}{(\omega_2 * \omega_1)(E)} \int \omega_2(E - E_1) \delta(H_1 - E_1) d\Omega_1 \delta E_1 \end{aligned}$$

Como por definición (IV-2-10)

$$\int \delta(H_1 - E_1) d\Omega_1 = \omega_1(E_1)$$

y $\omega_2(E - E_1) \delta E_1$ no se ve afectado por la integración sobre Ω_1 , obtenemos

$$W(E_1) \delta E_1 = \frac{1}{(\omega_2 * \omega_1)(E)} \omega_2(E - E_1) \omega_1(E_1) \delta E_1 \quad (\text{IV-3-8})$$

Preguntamos ahora por el valor más probable de la energía E_1 , e.d. el valor de E_1 que maximiza a $W(E_1)$. Si nuestros dos sistemas bajo consideración representan cuerpos macroscópicos, esperamos que en el estado de equilibrio la energía total E disponible se reparte de tal manera, que las temperaturas de los dos sistemas se igualen. Calculemos, pues,

$$\frac{\partial W(E_1)}{\partial E_1} = 0$$

Usando la regla de la cadena y recordando que la energía total $E = E_1 + E_2$ es constante con respecto a la diferenciación, esto nos da

$$-\frac{\partial \omega_2}{\partial E_1} \omega_1 + \frac{\partial \omega_1}{\partial E_1} \omega_2 = 0$$

$$\frac{\frac{\partial \omega_1}{\partial E_1}}{\omega_1} = \frac{\frac{\partial \omega_2}{\partial E_1}}{\omega_2}$$

esto es

$$\frac{\partial}{\partial E_1} \log \omega_1(E, \lambda) = \frac{\partial}{\partial E_1} \log \omega_2(E, \lambda) \quad (\text{IV-3-9})$$

Si multiplicamos ambos lados por k y nos acordamos de que la entropía viene dada por

$$S(E, \lambda) = k \log \omega(E, \lambda)$$

tenemos de (IV-3-9)

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_1}$$

En nuestro caso, el cambio de energía δE_1 consiste en un cambio de calor δQ_1 debido a que no se hace trabajo sobre el sistema 1. Por otro lado, el cambio de calor del sistema 1 es igual al del sistema 2 (lo que gana uno lo pierde el otro ya que ambos sistemas juntos están envueltos en paredes adiabáticas.).

Así pues,

$$\delta E_1 = |\delta Q_1| = |\delta Q_2|$$

Como

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

Efectivamente, $W(E_1)$ es máxima cuando $T_1 = T_2$.

Supondremos ahora que el sistema 2 es mucho mayor que el sistema 1, en vista de que

$$N_2 \gg N_1 \quad \text{e.d.} \quad f_1 \gg f_2$$

Por lo tanto, para todos los posibles estados de los 2 sistemas tendremos siempre

$$E_2 \gg E_1$$

y también $H_1 \ll E = E_1 + E_2$ (IV-3-10)

Calculamos entonces a $\log W(q_1, \dots, p_{f_1})$

$$\begin{aligned} \log W &= \log \left[\frac{\omega_2(E - H_1)}{(\omega_2 * \omega_1)(E)} \right] \\ &= -\log(\omega_2 * \omega_1)(E) + \log \omega_2(E - H_1) \end{aligned}$$

desarrollando con respecto de H_1

$$\begin{aligned} &= -\log(\omega_2 * \omega_1)(E) + \log \omega_2(E) - \\ &\quad - H_1 \frac{\partial}{\partial E} \log \omega_2(E) \Big|_{E=H_1} + \\ &\quad + \frac{1}{2} H_1^2 \frac{\partial^2}{\partial E^2} \log \omega_2(E) \Big|_{E=H_1} - \dots \quad (\text{IV-3-11}) \end{aligned}$$

El cuarto miembro en (IV-3-11) lo despreciamos por (IV-3-10).

Analizamos al tercer miembro,

$$\begin{aligned} & -H_1 \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E} (k \log \omega_2(E)) = \\ & = -H_1 \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E} S_2 \Big|_{E=H_1} = \\ & = -H_1 \frac{1}{kT} = -\alpha H_1 \end{aligned}$$

Así, sustituyendo en (IV-3-11) y modificando

$$\begin{aligned} \log W &= \log \frac{\omega_2(E)}{(\omega_2 \times \omega_1)(E)} - \alpha H_1 \\ W &= e^{-\alpha H_1} e^{\log [\omega_2(E)/(\omega_2 \times \omega_1)(E)]} \end{aligned} \quad (\text{IV-3-12})$$

Obtenemos entonces para la probabilidad de encontrar al sistema 1 (el pequeño) en el volumen $d\Omega_1$ a

$$W(q_1, \dots, p_{f_1}) d\Omega_1 = e^{-\alpha H_1(q_1, \dots, p_{f_1})} \frac{d\Omega_1}{Z(\alpha)} \quad (\text{IV-3-13})$$

donde identificamos a

$$\frac{1}{Z(\alpha)} = e^{\log [\omega_2(E)/(\omega_2 \omega_1)(E)]} \quad (\text{IV-3-14})$$

como factor de normalización.

La distribución (IV-3-13) define al ensemble canónico.

$$W(q_1, \dots, p_f) = \frac{\int_{E_1 \leq H_1 \leq E_1 + \delta E_1} e^{-\alpha H_1} d\Omega_1}{Z(\alpha)} = 1 \quad (\text{IV-3-13a})$$

exige que

$$Z(\alpha) = \int_{E_1 \leq H_1 \leq E_1 + \delta E_1} e^{-\alpha H_1} d\Omega_1 \quad (\text{IV-3-15})$$

El sistema 2 sirve como termostato (reservoir de calor) para el sistema 1. Sin embargo, nos "olvidamos" en el momento del sistema 2 y simplemente decimos que el sistema 1 está a temperatura constante. Así podremos omitir el índice 1 en los siguientes cálculos.

Analícemos más a fondo la expresión (IV-3-15)

$$\int e^{-\alpha H_1} d\Omega_1 = \int e^{-\alpha H_1} dE \int \delta(E - H) d\Omega = \int e^{-\alpha E} \omega(E) dE$$

Aquí hacemos una interesante observación: La suma de estados $Z(\alpha)$ es la transformación de Laplace del volúmen $\omega(E)$

de la superficie de energía.

$$\boxed{Z(\alpha) = TL(\omega(E)) = \mathcal{L}\{\omega(E)\}} \quad (\text{IV-3-16})$$

Introduciremos ahora una entropía $S(E, \lambda)$ en el ensemble microcanónico. Tenemos entonces dos entropías asignadas a cada sistema que son S y Σ definidas por

$$S(E, \lambda) = k \log \omega(E, \lambda) \quad (\text{IV-3-17a})$$

y

$$\Sigma(E, \lambda) = k \log \Omega(E, \lambda) \quad (\text{IV-3-17b})$$

Para muchos sistemas vale

$$\Sigma(E, \lambda) - S(E, \lambda) = \mathcal{O}(\log N) \quad (\text{IV-3-18})$$

donde $\mathcal{O}(\log N)$ quiere decir términos de orden $\log N$.

Esto no tiene demostración, sin embargo, podemos hacer un ejemplo considerando al gas ideal monoatómico. Tenemos según

(IV-2-16) y usando la ecuación calórica del gas ideal

$$\omega(E, \lambda) = \frac{\Omega(E, \lambda)}{E} \cdot \frac{3N}{2}$$

Aplicamos logaritmo natural y usamos (IV-3-17)

$$\Sigma(E, \lambda) - S(E, \lambda) = \log \left(\frac{2E}{3N} \right)$$

Así que la diferencia entre las entropías es del orden de $\log \frac{2E}{3N}$ con lo que se justifica el uso de la ecuación

(IV-3-17a). Como

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T_2} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \frac{1}{T_1}$$

También vale escribir

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right)$$

Nos restringimos ahora a sistemas normales, e.d. sistemas para los cuales Σ y S son casi iguales. Entonces usamos (IV-3-16) haciendo la sustitución

$$\omega(E) = \exp \left[\frac{S(E)}{k} \right]$$

con lo que

$$\chi(\alpha) = \int e^{-\alpha E} \omega(E) dE = \int e^{-\alpha E + \frac{1}{k} S(E)} dE \quad (\text{IV-3-19})$$

El integrando de la última integral posee un valor máximo alto y angosto. Consideremos el máximo del exponente

$$-\alpha E + \frac{1}{k} S(E)$$

esto es
$$-\alpha + \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} = 0 \Rightarrow \alpha = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} \quad (\text{IV-3-20})$$

Sin embargo, para un sistema normal tenemos

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

(Esta temperatura T es la que se determina del ensemble microcanónico para un solo sistema).

Para demostrar que se trata de un máximo, calculemos la segunda derivada

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} &= \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{\frac{\partial E}{\partial T}} = \\ &= -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{c} \end{aligned} \quad (\text{IV-3-20a})$$

donde "c" es el calor específico.

Así

$$\frac{1}{k} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{kT^2 c} < 0$$

salvo que $c = \infty$. Efectivamente existe un máximo en el punto α dado por (IV-3-20).

Expresemos

$$E = E_0 + \Delta$$

y desarrollemos en $Z(\alpha)$.

Entonces

$$e^{-\alpha E} = e^{-\alpha E_0} \cdot e^{-\alpha \Delta} \quad (\text{IV-3-21a})$$

$$\text{y } e^{\frac{1}{k} S(E)} = e^{\frac{1}{k} S(E_0)} \cdot e^{\frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E=E_0} \Delta} \cdot e^{\frac{1}{k} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} \Delta^2} \dots \quad (\text{IV-3-21b})$$

Todos los términos conteniendo $E_0 = \text{cte.}$ no se ven afectados por la integración con respecto de E . Sustituyendo (IV-3-21a/b)

en (IV-3-19)

$$Z(\alpha) = e^{-\alpha E_0} \cdot e^{\frac{1}{k} S(E_0)} \cdot \int e^{-\alpha \Delta} \cdot e^{\frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E=E_0} \Delta} \cdot e^{\frac{1}{k} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{E=E_0} \Delta^2} dE \quad (\text{IV-3-22})$$

Pero

$$e^{\frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E=E_0} \Delta} = e^{\frac{1}{k} \cdot \frac{1}{T} \Delta} = e^{\alpha \Delta}$$

por lo que el integrando de (IV-3-22) se reduce a la tercera exponencial solamente. Introducimos una nueva variable de integración Δ/E cuyo diferencial viene dado por

$$d\Delta = E \cdot d\left(\frac{\Delta}{E}\right)$$

Obtenemos así

$$Z(\alpha) = e^{-\alpha E_0 + \frac{1}{k} S(E_0)} \cdot E \cdot \int e^{-\frac{1}{2} \frac{E^2}{kT^2 c} \frac{\Delta^2}{E^2}} \cdot d\left(\frac{\Delta}{E}\right) \quad (\text{IV-3-23})$$

Recordamos la distribución gaussiana

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x-\mu)^2}{\sigma^2}} dx$$

donde σ es la varianza y $\mu = \text{cte.}$ es el valor de x que marca el máximo de la distribución. Vemos que en (IV-3-23) la varianza viene dada por

$$\frac{kT^2 c}{E^2}$$

La integral

$$\int e^{-\frac{1}{2} \frac{E^2}{kT^2 c} \frac{\Delta^2}{E^2}} d\left(\frac{\Delta}{E}\right) = \sqrt{2\pi \frac{kT^2 c}{E^2}}$$

Luego

$$Z(\alpha) = e^{-\alpha E_0 + \frac{1}{k} S(E_0)} \sqrt{2\pi} \sqrt{kT^2 c} \quad (\text{IV-3-24})$$

Identificamos ahora

$$E_0 - TS(E_0) = F \quad (\text{IV-3-25})$$

donde F es la energía libre. Debido a que el calor específico c es aproximadamente del orden de magnitud del número de partículas N (como ejemplo pensemos en el gas ideal con $\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} NkT \right) = \frac{3}{2} Nk = c$), podemos escribir a (IV-3-24) como

$$\log Z(\alpha) = -\alpha F + \mathcal{D}(\log N) \quad (\text{IV-3-26})$$

La energía E_0 misma es del orden de N por lo que de (IV-3-25) y (IV-3-26) resulta

$$|\alpha F| \gg \mathcal{D}(\log N)$$

Esto también se hace evidente usando números razonables: Sea por ejemplo $N = 10^{23}$, entonces $\log N = 53$ solamente. Es claro que toda esta idea falla si $c = \infty$. Así identificamos

$$\boxed{Z(\alpha) = e^{-\alpha F}} \quad (\text{IV-3-27})$$

La ecuación calórica de estado se obtiene a partir de

(IV-3-25)

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial T} = -S}$$

(IV-3-28)

y la ecuación térmica de estado la podemos escribir como

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial \lambda} = -\Lambda}$$

(IV-3-29)

donde λ y Λ son cantidades canónicas conjugadas.

Explícitamente, la función energía libre la obtenemos usando (IV-3-13)

$$W(q_1, \dots, p_f) = e^{-\alpha H(q_1, \dots, p_f)} \frac{1}{Z(\alpha)}$$

con (IV-3-27)

$$W(q_1, \dots, p_f) d\Omega = e^{-\alpha H} \cdot e^{\alpha F} d\Omega$$

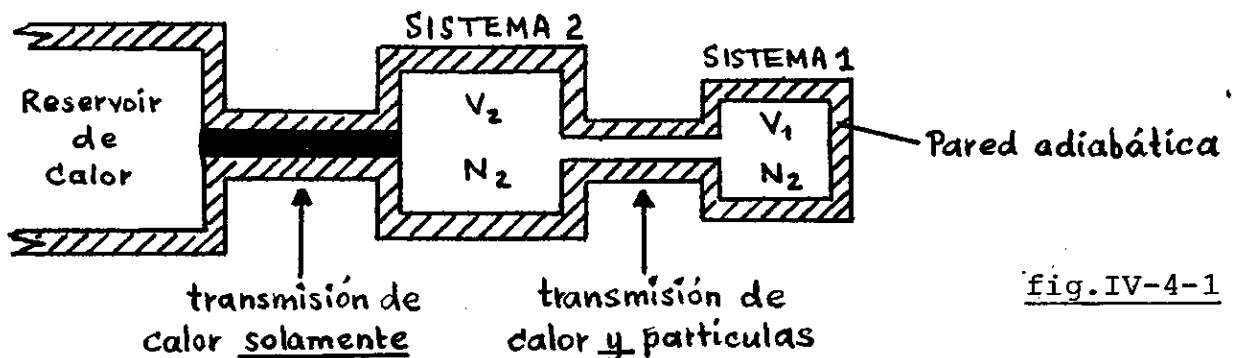
$$e^{-\alpha F} = \frac{\int e^{-\alpha H} d\Omega}{\int W(q_1, \dots, p_f) d\Omega}$$

$$\alpha F = -\log \int e^{-\alpha H} d\Omega$$

$$\boxed{F(T, V, N) = -kT \log \int \omega(E, V, N) e^{-\alpha E} dE} \quad (\text{IV-3-30})$$

IV-4 EL ENSEMBLE GRAN CANONICO

Consideremos el siguiente arreglo de sistemas



Buscamos ahora la distribución del sistema 1 sobre este ensemble. Esta es una distribución sobre espacios fásicos de diferentes dimensiones ya que $N_1 \neq N_2$. Vemos que el ensemble gran canónico (sistema 1) está conectado a un ensemble canónico (sistema 2) mediante un dispositivo que admite intercambio de calor (energía) y paso de partículas. El ensemble canónico a su vez está en contacto con un reservorio mediante un dispositivo para transmisión de calor ya conocido por nosotros. Supondremos que el ensemble canónico es grande en relación al ensemble gran canónico.

Sea $N = N_1 + N_2$. Por conveniencia supondremos que las partículas están enumeradas, e.d. son diferenciables para nosotros y son todos de la misma especie (iguales).

Suponiendo intercambio energético débil entre los sistemas 1 y 2, podemos escribir la función de Hamilton para una cierta distribución como

$$H = H_{N_1} + H_{N_2}$$

Para este caso, como ya vimos anteriormente, vale escribir

$$\omega(E) = \omega_1(E) * \omega_2(E)$$

donde $E = E_1 + E_2$ con $E_1 \ll E_2$, y para Z tenemos

$$Z(\alpha) = Z_1(\alpha) * Z_2(\alpha) \quad (\text{IV-4-1})$$

que es el producto de convolución de la transformada de Laplace (ver apéndice B.1). Nos interesamos en la probabilidad W de encontrar N_1 partículas en el sistema 1 y N_2 en el sistema 2 - (suponiendo que el sistema 2 es un ensemble canónico) de tal manera que las N_1 y N_2 partículas sean partículas bien definidas (por esto la suposición anterior de partículas enumeradas).

Entonces, usando (IV-3-13a) y (IV-3-15) obtenemos para dicha probabilidad

$$W(N_1) = \frac{z_2(\alpha) z_1(\alpha)}{z_2(\alpha) * z_1(\alpha)} = \frac{\int_{V_2} e^{-\alpha H_{N_2}} d\Omega_2 \int_{V_1} e^{-\alpha H_{N_1}} d\Omega_1}{z(\alpha)} \quad (\text{IV-4-2})$$

donde $d\Omega_2$ y $d\Omega_1$ son los elementos de volúmen de los espacios $6N_2$ y $6N_1$ dimensionales respectivamente.

El factor de normalización viene dado por

$$z(\alpha) = e^{-\alpha F(N, V, \alpha)} \quad (\text{IV-4-3})$$

donde F representa la energía libre de los dos sistemas juntos.

Al integrar (IV-4-2) usando el mismo procedimiento que en

(IV-3-19) nos da

$$W(N_1) = e^{\alpha F(N, V, \alpha)} \cdot e^{-\alpha F(N_2, V_2, \alpha)} \cdot e^{-\alpha F(N_1, V_1, \alpha)} \quad (\text{IV-4-4})$$

Antes de buscar el valor (estado) más probable de $W(N_1)$, tendremos que hacer un cambio en nuestras suposiciones.

Desde ahora en adelante ya no serán distinguibles (o enumeradas) las N partículas, e.d. ya no buscamos precisamente la probabilidad $W(N_1)$ de que digamos las partículas #1, #2, ... # N_1 , estén en el sistema 1, sino cualesquiera N_1 de las N .

Como hay $\frac{N!}{N_1! N_2!} = \frac{N!}{N_1! (N-N_1)!}$ diferentes maneras de

elegir N_1 de N partículas y cada elección representa al mismo estado y nos da la misma probabilidad. Vemos que por lo tanto la $W(N_1)$ dada en (IV-4-4) se repite $\frac{N!}{N_1! N_2!}$ veces para

una N_1 específica.

Así introducimos una nueva probabilidad

$$\begin{aligned}
 W^*(N_1) &= \frac{N!}{N_1! N_2!} W(N_1) = \\
 &= e^{\alpha F^*(N, V, \alpha)} \cdot e^{-\alpha F^*(N_2, V_2, \alpha)} \cdot e^{-\alpha F(N_1, V_1, \alpha)} \quad (\text{IV-4-5})
 \end{aligned}$$

donde las exponenciales con asteriscos son mayores que las sin asterisco en un factor de $N!$, $N_1!$ y $N_2!$

$$\begin{aligned}
 e^{\alpha F^*} &= N! e^{\alpha F} = N! \frac{1}{Z(\alpha)} \\
 e^{\alpha F_2^*} &= N_2! e^{\alpha F_2} \\
 e^{\alpha F_1^*} &= N_1! e^{\alpha F_1}
 \end{aligned} \quad (\text{IV-4-6})$$

A (IV-4-6) lo podemos escribir

$$e^{-\alpha F^*(N, V, \alpha)} = \frac{1}{N!} \mathcal{Z}(\alpha)$$

e.d. la "corrección" que acabamos de hacer mas arriba también se puede interpretar como una disminución del volúmen fásico,

ya que

$$\frac{1}{N!} \mathcal{Z}(\alpha) = \frac{1}{N!} \int e^{-\alpha H} d\Omega = \int e^{-\alpha H} d\Omega^*$$

e.d.
$$d\Omega^* = \frac{1}{N!} d\Omega \quad \text{ó} \quad \Omega^* = \frac{1}{N!} \Omega$$

En algunos textos, Ω^* se llama volúmen fásico corregido.

Para un estudio más profundo de esta propiedad del volúmen fásico, ver la sección de aplicaciones V-1. Es claro que también se puede decir esto para el volúmen ω^* , pues

$$\omega^* = \frac{1}{N!} \omega$$

Observamos una propiedad importante de $F^*(N, V, \alpha)$. De la definición de energía libre en (IV-3-25) vemos que F depende de E y de S , que son ambas cantidades extensivas. Por lo tanto

F es extensiva y es válido escribir

$$F^*(\rho N, \rho V, \alpha) = \rho F^*(N, V, \alpha) \quad \rho \in \mathbb{R}^+$$

Esto es, F^* es una función homogénea de grado 1 en la variable

ρ (ver apéndice B.3). Si usamos el teorema de Euler para funciones homogéneas tenemos que

$$N \frac{\partial F^*}{\partial N} + V \frac{\partial F^*}{\partial V} = F^* \quad (\text{IV-4-7})$$

Regresamos ahora a nuestra pregunta inicial: ¿Cuál es el número N_1 de partículas más probable en el sistema 1?

Sabemos que N_2 en función de N_1 viene dada por

$$N_2(N_1) = N - N_1$$

ya que

$$N = N_1 + N_2$$

Entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_1} W(N_1) &= e^{\alpha F^*} \cdot (-\alpha) \cdot e^{-\alpha F_1^*} \frac{\partial F_1^*}{\partial N_1} \cdot e^{-\alpha F_2^*} + \\ &+ e^{\alpha F^*} \cdot e^{-\alpha F_1^*} \cdot (-\alpha) \cdot e^{-\alpha F_2^*} \cdot \frac{\partial F_2^*}{\partial N_1} = 0 \end{aligned}$$

esto es

$$\frac{\partial F_1^*}{\partial N_1} + \frac{\partial F_2^*}{\partial N_1} = 0$$

$$\frac{\partial F_1^*}{\partial N_1} - \frac{\partial F_2^*}{\partial N_2} = 0$$

(IV-4-8)

e.d. los sistemas así acoplados coinciden en sus energías libres para el valor más probable de N_1 (y N_2) .

Acordemonos del diferencial total de la energía libre en termodinámica

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

Sabemos que $F^* = F^*(N, V, \alpha)$ y

$$dF^* = \frac{\partial F^*}{\partial T} dT + \frac{\partial F^*}{\partial V} dV + \frac{\partial F^*}{\partial N} dN \quad (\text{IV-4-9})$$

ya habíamos identificado

$$\frac{\partial F^*}{\partial T} = -S$$

y

$$\frac{\partial F^*}{\partial V} = -p$$

dados en (IV-3-28) y (IV-3-29). Pues ahora identificamos

$$\frac{\partial F^*}{\partial N} = +\mu \quad (\text{IV-4-10})$$

donde μ es el potencial químico. Usando a (IV-4-7) reescribimos a (IV-4-8) como

$$\frac{\partial F_1^*}{\partial N_1} = \frac{\partial F_1^*}{\partial N_2} = \mu = \frac{1}{N} (F^* + pV)$$

Tomaremos ahora el límite cuando el ensemble gran canónico es muy pequeño en comparación al ensemble canónico. Podemos entonces hacer un desarrollo de exponentes con respecto de N_1 . Tenemos pues

$$\frac{v_1}{v_2} \ll 1$$

La probabilidad para que el sistema 2 se encuentre en el elemento de volumen $d\Omega_1$ del espacio fásico (con N_1 partículas en el sistema 1) es

$$\tilde{W}_{N_1}^* d\Omega_1 = e^{\alpha [F^*(N, V, \alpha) - F^*(N-N_1, V-v_1, \alpha)]} \frac{e^{-\alpha H_1}}{N!} d\Omega_1 \quad (\text{IV-4-11})$$

Haciendo el antes mencionado desarrollo en serie

$$F^*(N-N_1, V-V_1, \alpha) = F^*(N, V, \alpha) + \frac{\partial F^*}{\partial N}(-N_1) + \frac{\partial F^*}{\partial V}(-V_1) + \dots$$

o

$$F^*(N, V, \alpha) - F^*(N-N_1, V-V_1, \alpha) = N_1 \mu - p V_1$$

sustituyendo en (IV-4-11)

$$\tilde{W}_{N_1}^* d\Omega_1 \cong e^{-\alpha p V_1} \cdot \frac{1}{N!} \cdot e^{-\alpha [H_1 - N_1 \mu]} \cdot d\Omega_1 \quad (\text{IV-4-12})$$

Esta es la función de distribución definida en un subsistema del ensemble canónico, e.d. es la distribución del ensemble gran canónico.

Ahora dejamos de escribir el subíndice 1 igual como ya lo habíamos hecho en la sección anterior, oprimiendo al ensemble canónico que jugó el papel de un reservior de calor y de partículas.

Entonces

$$P_N(q_1, \dots, p_f) = e^{\alpha J} \cdot \frac{1}{N!} \cdot e^{-\alpha (H_N - N\mu)} \quad (\text{IV-4-13})$$

P_N es una probabilidad en relación a N y a la vez una densidad de probabilidad con respecto a las variables del espacio fásico.

Para llegar a (IV-4-13) hemos sustituido

$$J = -pV = -V \frac{\partial F}{\partial V}$$

que es un nuevo potencial termodinámico. De la relación (IV-4-7) tenemos que

$$J = F^* - \mu N \quad (\text{IV-4-14})$$

Calculamos el diferencial de (IV-4-14)

$$dJ = -SdT - pdV + \frac{\partial F^*}{\partial N} dN - \mu dN - Nd\mu \quad (\text{IV-4-15})$$

en donde los primeros tres miembros del lado derecho se refieren al diferencial de F^* . La función J tiene como variables independientes a μ , V y T .

Las ecuaciones de estado se obtienen de (IV-4-15)

$$\boxed{\frac{\partial J}{\partial T} = -S} \quad (\text{IV-4-16})$$

como ecuación calórica de estado y

$$\boxed{\frac{\partial J}{\partial V} = -p} \quad ; \quad \boxed{\frac{\partial J}{\partial \mu} = -N} \quad (\text{IV-4-17})$$

como ecuación térmica de estado.

Además obtenemos la relación

$$\boxed{\frac{\partial J}{\partial \mu} = -N} \quad (\text{IV-4-18})$$

Explícitamente, la función J la podemos obtener de (IV-4-13)

$$\int P_N(q_1, \dots, p_f) d\Omega = 1 = \int e^{\alpha J} \frac{1}{N!} e^{-\alpha(H_N - N\mu)} d\Omega$$

esto es

$$\alpha J = -\log \left[\frac{1}{N!} \int e^{-\alpha(H_N - N\mu)} d\Omega \right]$$

sustituyendo

$$d\Omega = \omega(E, V, N) dE$$

resulta finalmente

$$\boxed{J(T, V, N) = -kT \log \int \frac{1}{N!} \omega(E, V, N) e^{-\alpha(H_N - N\mu)} dE} \quad (\text{IV-4-19})$$

IV-5 RESUMEN

En las últimas tres secciones conocimos a las expresiones (proporcionadas por cálculo estadístico) para las más importantes funciones termodinámicas. Se originaron del análisis de diferentes situaciones físicas. Obtuvimos

1. Para un sistema aislado con valores dados de E, V, N , la entropía

$$S(E, V, N) = -k \log \frac{1}{N!} \omega(E, V, N)$$

(ecuación (IV-2-17) o (IV-3-17a))

2. Para un sistema de volumen V dado, en contacto con un reservoir a temperatura T , la energía libre

$$F(T, V, N) = -kT \log \int \frac{1}{N!} \omega(E, V, N) e^{-\alpha E} dE$$

(ecuación IV-3-30) y

3. Para un sistema con intercambio de partículas con un reservoir de temperatura T , en el cual las partículas poseen un potencial químico μ , la función J

$$J(T, V, \mu) = -kT \log \int \frac{1}{N!} \omega(E, V, N) \sum_0^{\infty} e^{-\alpha(E - N\mu)} dE$$

(ecuación (IV-4-19)).

En las tres fórmulas anteriores ya fue sustituido el volúmen fásico corregido que desarrollamos en la sección IV-4.

Aquí notamos una gran diferencia entre la termodinámica clásica y la termodinámica obtenida a través de la mecánica estadística. Mientras que la primera, solo nos da los "cambios" de las funciones termodinámicas al pasar un sistema de un estado a otro, como por ejemplo en el caso de la definición de entropía,

$$\frac{d\bar{S}}{dQ} = \frac{1}{T}$$

la mecánica estadística es capaz de proporcionarnos la "cantidad absoluta" de la función de entropía en un sistema a saber que

$$S = -k \log \omega^*$$

aunque el ω sea difícil de calcular para algunos casos debido a dificultades puramente matemáticas.

V- 1 APLICACION DE LA ESTADISTICA DEL ESPACIO- μ AL GAS IDEAL MONOATOMICO.

La función de Hamilton es la energía de una partícula

$$H = \frac{p^2}{2m}$$

Esto es así porque estamos trabajando en el espacio- μ un espacio de 6 dimensiones solamente que "admite" las 6 coordenadas es paciales y de momenta de una partícula.

Como $\Omega_s = dx_1 dx_2 dx_3 dp_1 dp_2 dp_3 = d^3 x_i d^3 p_i$ donde x_i y p_i con $i=1,2,3$

son las coordenadas y momenta en las direcciones x , y , z respectivamente, la suma de estados dada en (II-2-15) es

$$\bar{z} = \sum_s \Omega_s e^{-\alpha \epsilon_s}$$

Esto es,

$$\bar{z} = \int_V d^3 x \int_P d^3 p e^{-\alpha p^2/2m}$$

donde la P representa una integración sobre todo el espacio de momentum. Hemos hecho esta sustitución (y aproximación) de la sumatoria por una integral por facilidad de cálculo. Esto es -

permitido en este caso por la razón ya mencionada en la sección II-2: consideramos a las variables espaciales y de momentum (y también la variable energía, ya que $E = \frac{p^2}{2m}$) como cantidades continuas.

La primera integral nos da el volúmen del sistema. Con $\alpha = \frac{1}{kT}$

$$\tilde{Z} = V \left(\pi \frac{2m}{\alpha} \right)^{3/2} = V (2\pi mkT)^{3/2} \quad (V-1-1)$$

Aplicamos logaritmo natural a la primera parte de la ecuación anterior y

$$\log \tilde{Z} = \log V + \frac{3}{2} \log(2\pi m) - \frac{3}{2} \log \alpha$$

Según (II-2-33) obtenemos

$$\bar{E} = -N \frac{\partial}{\partial \alpha} (\log \tilde{Z}) = -N \left(-\frac{3}{2} \frac{1}{\alpha} \right) \quad (V-1-2)$$

o

$$\boxed{\bar{E} = \frac{3}{2} N kT}$$

que es la ecuación calórica de estado del gas ideal.

Según la ecuación (IV-3-20a) podemos calcular el calor específico

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R$$

(Ley de Dulong - Petit para el gas monoatómico) donde R es la constante de los gases. Para la energía libre del gas ideal, - obtenemos según (II-2-36)

$$F = -kTN \log [V(2\pi mkT)^{3/2}]$$

(V-1-3)

La variable extensiva λ la tomamos como el volumen del gas, con lo que la variable conjugada Λ al volumen es la presión

$$\lambda = V \quad , \quad \Lambda = p$$

Notemos que al hacer esta identificación, nos hemos restringido a expresar la energía del gas mediante las cantidades V y p nada más. En el caso más general, λ y Λ se sustituyen por la intensidad magnética H y momento total magnético (magnetización) M o intensidad de campo eléctrico E y polarización P, etc.

dependiendo de cuales variables participan en la determinación del estado del gas.

Pues bien, utilizando (II-2-37)

$$p = -\frac{\partial}{\partial V} F = -(-kTN) \cdot \frac{1}{V}$$

$$p = kTN \cdot \frac{1}{V}$$

$$\boxed{pV = NkT = N \cdot \frac{1}{\alpha}} \quad (V-1-4)$$

Finalmente nos dedicamos a la entropía tomando la ecuación (II-2-38)

$$\bar{S} = -\frac{\partial}{\partial T} F$$

donde la barra sobre la S indica el estado de equilibrio.

(En termodinámica clásica, el cambio de entropía viene dado por

$dS \geq (dQ/T)$ donde $d\bar{S} = (dQ/T)$ vale para el equilibrio, e.d.

para procesos reversibles).

Luego, como $\frac{d}{dx} \log(a f(x)) = \frac{1}{f(x)} f'(x)$

donde $x = T$ y $a = V(2\pi mk)^{3/2}$

$$-\frac{\partial F}{\partial T} = -kN \log [V(2\pi mkT)^{3/2}] - kTN \cdot \frac{1}{T^{3/2}} \cdot \frac{3}{2} \cdot T^{1/2}$$

$$-\frac{\partial F}{\partial T} = -kN \left\{ \log [V(2\pi mkT)^{3/2}] + \log e^{3/2} \right\}$$

$$\bar{S} = -kN \log [V(2\pi mkT)^{3/2} e^{3/2}]$$

(V-1-5)

Esta entropía debe ser sometida a dos correcciones. Estas correcciones se deben a dos razones respectivamente:

- a) la energía libre y la entropía derivadas de la suma de estados (lo que nosotros hicimos) deben ser cantidades extensivas, e.d. proporcionales al número de partículas N.
- b) la suma de estados Z debe ser carente de dimensiones físicas debido a que solo tiene sentido matemático de aplicar la función logaritmo a cantidades abstractas.

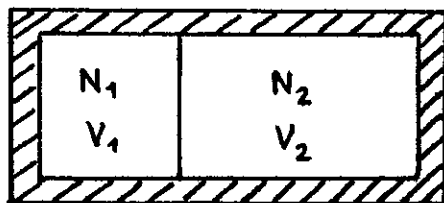
Sustituyendo (II-2-3) en (II-2-15), vemos que Z tiene dimensión de acción elevado al número de grados de libertad ($f = 3N$) del sistema.

Referente a a):

Consideramos un gas compuesto por N átomos y encerrado en un recipiente de volúmen V. Su entropía será

$$S(E, V) = -k \log \Omega(E, V)$$

Supongamos que "partimos" el volúmen V en dos por medio de una delgada pared (impermeable a los átomos).



$$N = N_1 + N_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

Al introducir esta pared, no hacemos ningún trabajo sobre el gas; no hay ningún cambio de presión p , volúmen total V , temperatura T , etc. Por lo tanto, la entropía de la cantidad total de gas viene dada por

$$S(E, V) = -k \log \Omega(E, V)$$

y sigue siendo la misma que antes según las leyes de la termodinámica.

Ahora haremos el proceso inverso. Partimos de tener N_1 moléculas definidas en V_1 y N_2 en V_2 . Examinaremos detalladamente el cambio que sufrirá el volúmen fásico al eliminar la pared de separación en el sistema.

Al sacar la pared, alguna de las N_1 partículas puede intercambiar su lugar con alguna de las N_2 . Cada uno de estos cambios genera un nuevo punto en el espacio Γ . Debido a que existen posibles maneras de escoger N_1 de N partículas, el volúmen fásico aumenta en este factor. Este aumento indeseado ocurre pues por el nacimiento de un nuevo punto en el espacio Γ cada vez que intercambiamos coordenadas y momenta de cualesquiera dos partículas iguales. Si queremos evitar este hinchamiento del volúmen fásico al quitar la pared de separación, nos tendremos que decidir por el compromiso de asignar el mismo estado a todos los puntos del espacio que se "diferencien" en nada más un intercambio de dos partículas. Pero a través de un intercambio arbitrario de N partículas obtenemos, partiendo de un punto en el espacio Γ , $N!$ puntos diferentes. Entonces, debido al compromiso de antes, el volúmen fásico Ω se encoge a su $\frac{1}{N!}$ parte. De esta manera hemos logrado evitar que el sacar la pared de separación tenga como consecuencia un aumento del volúmen fásico y por lo tanto un cambio de la entropía (en concordancia con la termodinámica), ya que el mencionado intercambio de partículas no genera un nuevo punto en el volúmen fásico corregido Ω^* (Ver sección IV-4). Entonces

$$\Omega^* = \frac{1}{N!} \Omega$$

(V-1-6)

y la entropía semicorregida

$$\begin{aligned}
 \bar{S}_{S.\text{corr.}}(E, V) &= -k \log [\Omega^*(E, V)] = -k \log \left[\frac{1}{N!} \Omega(E, V) \right] \\
 &= +k \log N! - k \log \Omega(E, V) \\
 &= +k \log N! + \bar{S}(E, V) \quad (\text{V-1-7})
 \end{aligned}$$

Vemos que la división entre $N!$ implica una disminución de la entropía "vieja" en

$$-k \log N! \approx -kN(\log N - 1)$$

Sustituyendo (V-1-5) en (V-1-7)

$$\begin{aligned}
 \bar{S}_{S.\text{corr.}} &= +kN(\log N - 1) - kN \log [V(2\pi mkT)^{3/2} e^{3/2}] \\
 &= -kN \left\{ -\log N + \log e^1 + \log [V(2\pi mkT)^{3/2} e^{3/2}] \right\}
 \end{aligned}$$

e. d.

$$\bar{S}_{S.\text{corr.}} = -kN \log \left[\frac{V}{N} (2\pi mkT)^{3/2} e^{5/2} \right] \quad (\text{V-1-8})$$

Referente a b):

A continuación efectuaremos la segunda corrección. Calculamos primeramente la dimensión (en el sistema mks) del argumento del logaritmo en (V-1-8)

$$\begin{aligned} m^3 \left(\text{kg} \frac{\text{J}}{\text{grado}} \cdot \text{grado} \right)^{3/2} &= m^3 \sqrt[2]{\text{J}^3 \text{kg}^3} = \\ &= m^3 \sqrt[2]{\frac{\text{kg}^3 \text{m}^3}{\text{s}^6} \text{m}^3 \text{kg}^3} = m^3 \sqrt[2]{\frac{\text{kg}^6 \text{m}^6}{\text{s}^6}} \\ &= m^3 \frac{\text{kg}^3 \text{m}^3}{\text{s}^3} = \left(\frac{\text{kg} \text{m}^2}{\text{s}} \right)^3 \end{aligned}$$

Esto último es la dimensión de una acción (momentum p [kg m/s] x espacio q [m]) elevado al número de grados de libertad (en este caso de una partícula), puesto que habíamos tomado $\Omega = d^3x dp^3$.

En el caso más general se tiene la dimensión de acción elevada al número de grados de libertad del sistema (3N en el caso de gases monoatómicos),

Usando (II-2-3)

$$\Omega = q_1 \cdots q_f p_1 \cdots p_f$$

Con lo que

$$[\Omega] = [qp]^f = [qp]^{3N}$$

La corrección de (V-1-8) consiste en una división del argumento del logaritmo (e.d. de Ω) por h^{3N} (h es la constante de Planck), puesto que h también tiene dimensión de acción.

En nuestro caso particular, dividiremos el argumento del logaritmo por h^3 para obtener la fórmula de la entropía corregida.

$$\bar{S}_{\text{corr.}} = + kN \log \left[\frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} e^{5/2} \right] \quad (\text{V-1-9})$$

Esta es la fórmula de Sakur-Tetrode.

V-2 EL GAS IDEAL EN EL ENSEMBLE MICROCANONICO

Nuevamente consideramos un gas monoatómico confinado en un volúmen V . De no haber interacción, la energía de las N partículas es

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (V-2-1)$$

Calculamos el volúmen fásico, (cantidad extensiva λ es el volúmen V nuevamente)

$$\Omega(E, V) = \int_{\text{Vol.}} d^{3N}x \int_{\sum_i p_i^2 \leq 2mE} d^{3N}p \quad (V-2-2)$$

El límite de integración de los momenta se obtuvo de (V-2-1)

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 \leq E \Rightarrow \sum_i p_i^2 \leq 2mE$$

Pero esto quiere decir, que la segunda integral de (V-2-2) representa el volúmen de una hiperesfera con radio $r = \sqrt{2mE}$ en el espacio $3N$ - dimensional de los momenta.

Como

$$d^{3N}x = dx_1^3 dx_2^3 \cdots dx_i^3 \cdots dx_N^3$$

donde

$$d^3x_i = dx_{x_i} dx_{y_i} dx_{z_i} = dV_i$$

es el diferencial de volúmen referente a la partícula i , obtenemos de (V-2-2)

$$\Omega(E, V) = V^N \int_{H \leq 2mE} d^{3N}p$$

El volúmen de una esfera en \mathbb{R}^3 viene dado por

$$V_3 = \left(\frac{4}{3}\pi\right) R^3 = \text{cte.} \cdot R^3$$

donde $(4/3)\pi$ es el volúmen de una esfera unitaria en \mathbb{R}^3 .

Análogamente, en n dimensiones, el volúmen de una hiperesfera es

$$V_n = \gamma_n \cdot R^n \quad \text{donde } \gamma_n = \gamma_n(n)$$

Al igual, γ_n es el volúmen de una hiperesfera unitaria en \mathbb{R}^n . Este último viene dado por

$$\gamma_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} \quad (n = 3N) \quad (V-2-3)$$

Con el radio igual a $\sqrt{2mE}$, el volúmen Ω es entonces

$$\Omega(E, V) = V^N (2mE)^{\frac{3N}{2}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

Por consiguiente, la entropía será igual a

$$\frac{\Sigma(E, V)}{k} = N \left[\log V + \frac{3}{2} \log(2mE) \right] + \log g_n \quad (\text{V-2-4})$$

Ya que esta entropía está definida en términos de E, V y N como variables independientes, podemos aplicar inmediatamente las relaciones termodinámicas

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (\text{IV-2-18})$$

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial V} = \frac{p}{T} \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Sigma}{\partial N} = - \frac{\mu}{T} \quad (\text{IV-2-19})$$

donde p y μ son la presión y el potencial químico respectivamente. Usando (IV-2-18)

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{3}{2} N k \log(2mE) \right] = \frac{3}{2} k \frac{N}{E} = \frac{1}{T}$$

$$\circ \quad \boxed{E = \frac{3}{2} N k T} \quad (\text{V-2-5})$$

Usando (IV-2-19)

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} (N k \log V) = N k \cdot \frac{1}{V} = \frac{p}{T}$$

(V-2-6)

$$\boxed{pV = NkT}$$

Por último

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial N} = k \log V + \frac{3}{2} k \log (2mE) + k \frac{d}{dN} \log g_n$$

$$\circ \quad \frac{\mu}{T} = -k \left[\log V + \frac{3}{2} \log (2mE) \right] - k \frac{d}{dN} \log g_n \quad (\text{V-2-7})$$

Los resultados (V-2-5) y (V-2-6) son satisfactorios, lo que comprueba la consistencia de nuestra fórmula de entropía (V-2-4).

Antes de obtener a μ , consideremos primero el último sumando de (V-2-7). Si nos limitamos a valores pares de n ,

podemos evitar el uso de la función Γ en (V-2-3).

Con la propiedad

$$\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) = \left(\frac{n}{2}\right)! \quad \text{si } n = 0, 2, 4, \dots \text{ donde } 0! = 1$$

y aplicando la fórmula de Sterling al denominador de (V-2-3)

$$\log\left(\frac{n}{2}\right)! = \log\left(\frac{3N}{2}\right)! = \frac{3N}{2} \log\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{3N}{2} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right)$$

Como

$$\log y_n = \frac{3N}{2} \log \pi - \log\left(\frac{n}{2}\right)!$$

obtenemos por sustitución

$$\log y_n = \frac{3N}{2} \log \pi - \frac{3N}{2} \log\left(\frac{3N}{2}\right) + \frac{3N}{2} - \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \quad (\text{V-2-8})$$

Luego

$$\begin{aligned} \frac{d}{dN}(\log y_n) &= \frac{3}{2} \log \pi - \frac{3}{2} \log\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{3N}{2} \left(\frac{1}{N}\right) + \\ &\quad + \frac{3}{2} - \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) = \\ &= \frac{3}{2} \log\left(\frac{2\pi}{3N}\right) \end{aligned}$$

Si regresamos con este resultado a (V-2-7)

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial \Sigma}{\partial N} &= \frac{\mu}{T} = -k \left[\log V + \frac{3}{2} \log(2mE) + \frac{3}{2} \log\left(\frac{2\pi}{3N}\right) \right] \\
 &= -k \log V - \frac{3}{2} \log\left(\frac{4\pi mE}{3N}\right) \quad (\text{V-2-9})
 \end{aligned}$$

Aquí nos tropezamos con el problema de que μ dada en (V-2-9) no es intensiva, como debería ser. El origen de este mal se encuentra en la entropía (V-2-4). Corregimos como antes

$$\Sigma_{\text{corr.}} = k \log \frac{\Omega(E, V)}{N! h^{3N}}$$

Luego,

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{\text{corr.}} &= k \log \left[(V^N (2mE)^{3N/2} \cdot g_n / N! h^{3N}) \right] \\
 &= k \left[\log(V^N (2mE)^{3N/2}) + \log g_n - \log N! - \log h^{3N} \right] \\
 &= k \left[N \log V + \frac{3N}{2} \log(2mE) + \log g_n - N \log N + N - \right. \\
 &\quad \left. - N \log h^3 \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \Sigma_{\text{corr.}}}{\partial N} &= k \left[\log V + \frac{3}{2} \log(2mE) + \frac{3}{2} N \cdot \frac{1}{N} + \frac{3}{2} \log\left(\frac{2\pi}{3N}\right) - \right. \\
 &\quad \left. - \log N - N \cdot \frac{1}{N} + 1 - \log h^{3 \cdot 2/2} \right]
 \end{aligned}$$

$$\frac{\mu}{T} = -k \left[\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right) + \frac{3}{2} \right]$$

Cuando ahora duplicamos el sistema, multiplicando E , N y V (cantidades extensivas) por 2, entonces μ no cambia como lo exige la termodinámica.

El sumando $3/2$ se puede despreciar para obtener como resultado final a

$$\boxed{\frac{\mu}{T} = -k \left[\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right) \right]} \quad (\text{V-2-10})$$

V-3 EL GAS IDEAL EN EL ENSEMBLE CANONICO

En comparación al ensemble microcanónico ya podemos dar ahora un paso más adelante: ya no estamos restringidos a considerar un gas monoatómico, sino podemos introducir moléculas. La molécula esta representada por el sistema 1 de la figura IV-3-1. Así nuestro gas consiste de muchos sistemas del tipo 1 (moléculas), conectados "débilmente" al sistema 2 (N-1 moléculas restantes del gas) de la figura IV-3-1. La expresión "débilmente" indica entonces de que hay solamente una pequeña interacción energética entre las moléculas del gas. La molécula número k tendrá una su ma de estados Z_k . Si designamos a la energía total del sistema y a la energía de la molécula k por H y H_k respectivamente, enton ces la suma de estados total del sistema es

$$\begin{aligned} Z(\alpha) &= \int e^{-\alpha H} d\Omega = \int e^{-\alpha \sum_k H_k} d\Omega \\ &= \int \prod_k e^{-\alpha H_k} d\Omega = \prod_k \int e^{-\alpha H_k} d\Omega \end{aligned}$$

$$\therefore Z(\alpha) = \prod_{k=1}^N Z_k(\alpha) \quad (\text{V-3-1})$$

Supondremos que todas las moléculas son iguales (en sus constituciones atómicas) y tienen el mismo hamiltoniano.

Entonces

$$Z(\alpha) = Z_k^N(\alpha) \quad (\text{V-3-1a})$$

donde $Z_k(\alpha)$ es la suma de estados de una molécula cualquiera.

Regresando a la interacción débil ($E_{\text{int}} \rightarrow 0$), ésta nos da derecho de escribir

$$H \cong H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_\ell + \dots + H_N + \cancel{H_{\text{int}}}$$

$$H \cong \sum_{k=1}^N H_k \quad (\text{V-3-2})$$

donde procedimos de la misma manera como ya lo hemos hecho para la obtención de la ecuación (IV-3-1). Notamos que el hamiltoniano H_2 en (IV-3-1) es ahora la suma de hamiltonianos de las $N-1$ moléculas "restantes" del gas, de las cuales habíamos hablado más arriba en esta sección.

Fijemos nuestra atención en alguna de las moléculas, digamos la molécula número 1 y analicemos su hamiltoniano H_1 . Este esta com puesto por energía cinética de traslación y energía interna, que

describe el movimiento relativo dentro de la molécula y que puede tener componentes de rotación y oscilación.

Así

$$H_{\ell} = \frac{p_{\ell}^2}{2m} + H_{\text{interna}} \quad (\text{V-3-3})$$

Como en general

$$\int e^{-\alpha H} d\Omega = \int e^{-\alpha(H_a + H_b)} d\Omega = \int e^{-\alpha H_a} d\Omega \int e^{-\alpha H_b} d\Omega = Z_a \cdot Z_b$$

podemos escribir en analogía a (V-3-3)

$$Z_{\ell} = Z_{\ell \text{ traslación}} \cdot Z_{\ell \text{ interna}} \quad (\text{V-3-4})$$

Ya que desconocemos la forma H_{interna} y $Z_{\ell \text{ interna}}$ de la molécula, calculamos solamente la suma de estados debida al momentum lineal de la misma.

Con

$$d\Omega = d^3x d^3p$$

tenemos

$$\begin{aligned} Z_{\ell \text{ trash}} &= \int_{\text{Vol.}} d^3x \int_{\text{mom.}} d^3p e^{-\alpha p_{\ell}^2/2m} \\ &= V(2mkT)^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{V-3-5})$$

donde V es el volúmen total del gas y " m " es la masa de una molécula. Nos tenemos que dar cuenta de que no aparece absolutamente el número de moléculas N en (V-3-5), pues estamos trabajando aún en el espacio fásico de 1 molécula. Según (V-3-1a) y (V-3-4)

$$Z(\alpha) = V^N (2\pi mkT)^{3N/2} \cdot Z_{\text{interna}}^N$$

Con esto la energía libre F es igual a

$$F = -\frac{1}{\alpha} \log Z(\alpha) = -kTN \log [V(2\pi mkT)^{3/2} \cdot Z_{\text{int.}}] \quad (\text{V-3-6})$$

Nuevamente el argumento del logaritmo posee una dimensión y la energía libre por partícula

$$F/N$$

no es una función homogénea de grado 1, e.d. no es una cantidad intensiva (debido al volúmen V en el argumento). Esto lo corregimos con el método conocido

$$Z_{\text{corr.}} = \frac{Z}{N! h^F}$$

donde F es el número total de grados de libertad de las N moléculas y viene dado por

$$F = N \left(\underset{\substack{\uparrow \\ \text{grados de lib.} \\ \text{de traslación.}}}{3} + \underset{\substack{\uparrow \\ \text{grados de lib.} \\ \text{en la molécula}}}{f_{\text{interior}}} \right)$$

Esta corrección de (V-3-6) nos lleva a

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{\alpha} \log \left(\frac{Z}{N! h^F} \right) \\ &= -\frac{1}{\alpha} \log \left[\frac{V^N (2\pi mkT)^{3N/2} \cdot Z_{\text{int}}^N}{N! h^F} \right] \\ &= -\frac{1}{\alpha} N \log \left[V (2\pi mkT)^{3/2} \cdot Z_{\text{int}} \right] - N \log N + N - \log h^F \\ &= -\frac{1}{\alpha} N \left\{ \log \left[V (2\pi mkT)^{3/2} \cdot Z_{\text{int}} \right] - \log N + 1 - \frac{1}{N} \log h^F \right\} \\ &= -\frac{1}{\alpha} N \left\{ \log \left[\frac{V}{N} (2\pi mkT)^{3/2} \cdot Z_{\text{int}} \cdot e \right] - \frac{1}{N} \log h^F \right\} \end{aligned} \quad \text{(V-3-6a)}$$

Como

$$\frac{1}{N} \log h^F = \frac{1}{N} \log h^{N(3+f_{int})} = \log h^{(3+f_{int})}$$

$$F = -\frac{1}{\alpha} N \left\{ \log \left[\frac{V}{N} (2\pi mkT)^{3/2} e \cdot \frac{1}{h^3} \cdot \frac{Z_{int}}{h^{f_{int}}} \right] \right\} \quad (V-3-7)$$

Como desconocemos a Z_{int} , abandonamos el último sumando de (V-3-6a) y seguiremos calculando para un gas monoatómico (~~#~~ moléculas) y cada sistema 1 en la figura IV-3-1 será un átomo.

También el penúltimo término en (V-3-7) fue eliminado por ser pequeño en comparación a los demás. Aplicaremos ahora las relaciones termodinámicas conocidas

$$E = \frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)}$$

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V}$$

y

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$$

donde la primera de ellas se obtuvo de

$$F = E - TS \quad \text{ó} \quad \frac{F}{T} = \frac{E}{T} - S$$

Usándola resulta (sea $M = \frac{1}{T}$)

$$E = \frac{\partial}{\partial M} \left[-kN \cdot \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi mk}{h^2} M^{-1} \right) \right] =$$

$$= +kN \cdot \frac{3}{2} \frac{M^{-2}}{M^{-1}} = \frac{3}{2} Nk \cdot \frac{1}{M}$$

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

(V-3-8)

La presión es

$$p = \frac{\partial}{\partial V} \left[kTN \log \frac{V}{N} \right] = kTN \cdot \frac{1}{V}$$

$$pV = NkT$$

(V-3-9)

Finalmente obtenemos para el potencial químico

$$\mu = -kT \frac{\partial}{\partial N} \left[N \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + N \right]$$

$$\mu = -kT \left[\log \frac{V}{N} + N \cdot \frac{1}{N} + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + 1 \right]$$

$$\frac{\mu}{T} = -k \left[\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) \right]$$

(V-3-10)

donde se despreció el sumando "1" nuevamente.

Nos damos cuenta de que los tres resultados obtenidos coinciden con los del ensemble microcanónico.

V-4 APLICACION SENCILLA DEL ENSEMBLE CANONICO

Sabemos que la distribución que caracteriza al ensemble canónico viene dada por (IV-3-13)

$$W(q_1, \dots, p_f) d\Omega = C e^{-\alpha H(q_1, \dots, p_f)} d\Omega$$

donde la constante C representa al factor de normalización $Z(\alpha)$.

Consideremos un gas monoatómico. Entonces el sistema 1 de la figura IV-3-1 consta nuevamente (al igual que en la sección V-3) de un átomo. Supongamos que este gas se encuentra en un campo de fuerza de energía potencial $\varphi(x, y, z)$. Entonces el hamiltoniano de un átomo (e.d. el hamiltoniano de dicho sistema 1) es

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \varphi(x, y, z) \quad (V-4-1)$$

Ya que el volúmen fásico para un átomo viene dado por

$$d\Omega = dp_x dp_y dp_z dx dy dz \quad (V-4-2)$$

tenemos la probabilidad de que el punto del espacio fásico 6-dimensional correspondiente a este átomo se encuentre en el diferencial de volúmen (V-4-2)

$$W(p_x, p_y, p_z, x, y, z) dp_x dp_y dp_z dx dy dz =$$

$$= C \exp \left\{ \left[-\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \phi(x, y, z) \right] / kT \right\} \quad (V-4-3)$$

Si como caso especial nos interesamos en la distribución de velocidades pero no en la posición de la partícula, integramos a (V-4-3) sobre las coordenadas espaciales x, y, z . Esto puede parecer curioso, pero la integración espacial nos asegura una probabilidad de 1 en cuanto a la posición, en otras palabras, al "observar" la distribución de velocidad de un conjunto de partículas que se encuentren en una región del espacio - $V = \int dx dy dz$, debo antes estar seguro de que realmente se encuentren en V , e.d. de que tengan una probabilidad de 1 de encontrarse en él.

Integrando pues, nos dá

$$W(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = C e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} \cdot dp_x dp_y dp_z \quad (V-4-4)$$

que es la distribución de velocidades de Maxwell. (V-4-4) es la probabilidad de que un átomo tenga un momentum lineal comprendido entre p y $p + dp$ con $p = (p_x, p_y, p_z)$ y

$$dp = dp_x dp_y dp_z.$$

Si en cambio deseamos averiguar la distribución espacial del gas, e.d. la probabilidad de encontrar a un átomo en cierta región del espacio $dx dy dz$ sometida al campo de fuerza dado anteriormente, entonces integramos sobre las velocidades

$$W(x, y, z) dx dy dz = C e^{-\frac{\varphi(x, y, z)}{kT}} dx dy dz \quad (V-4-5)$$

En el vaso del campo gravitacional de la tierra

$$\varphi(x) = mgx$$

siendo la dirección de x verticalmente hacia arriba.

Bajo estas circunstancias, (V-4-5) se convierte en la fórmula de altitud barométrica.

V-5 EL GAS IDEAL EN EL ENSEMBLE GRAN CANONICO

Según (IV-4-19) tenemos

$$J(T, V, \mu) = -kT \log \Xi(T, V, \mu)$$

donde

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_0^{\infty} e^{\alpha\mu N} \frac{1}{N!} \int e^{-\alpha H_N} d\Omega \quad (\text{V-5-1})$$

es la función de partición del ensemble gran canónico. Usando el hamiltoniano de costumbre para el gas ideal, podemos escribir

$$\sum_0^{\infty} e^{\alpha\mu N} \frac{1}{N!} \int_V \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha \frac{p^2}{2m}} dp^{3N} dx^{3N}$$
$$\sum_0^{\infty} e^{\alpha\mu N} \frac{1}{N!} V^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{p^2/2mkT} dp^{3N}$$

Si integramos los momenta igual como lo hemos hecho en (V-3-5) e insertamos la corrección de dimensional con h^3 como antes, obtenemos

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_0^{\infty} \left[e^{\alpha\mu} \left(\frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} \right]^N \frac{V^N}{N!}$$

Sean

$$\lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (\text{V-5-2})$$

y

$$z = e^{\alpha\mu}/\lambda^3 = e^{\alpha\mu} (2\pi mkT)^{3/2}/h^3 \quad (\text{V-5-3})$$

La función de partición tiene ahora la nueva apariencia

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_0^{\infty} z^N \cdot \frac{V^N}{N!} \\ &= 1 + \frac{zV}{1!} + \frac{(zV)^2}{2!} + \dots \end{aligned}$$

e.d.

$$\Xi(T, V, \mu) = e^{zV} \quad (\text{V-5-4})$$

Según (IV-4-18) tenemos

$$N = \frac{-\partial J}{\partial \mu} = +kT \frac{\partial}{\partial \mu} (\log \Xi) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \mu} (zV)$$

$$N = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{e^{\alpha\mu}}{\lambda^3} V \right) = \frac{1}{\alpha} \alpha \left(\frac{e^{\alpha\mu}}{\lambda^3} V \right)$$

$$N = zV \quad (\text{V-5-5})$$

Por otro lado tenemos que

$$J = -pV = -kT \log \Xi = -kT zV$$

Si combinamos esto con (V-5-5), llegamos a la ecuación térmica de estado del gas ideal,

$$pV = kT zV = NkT$$

(V-5-6)

Al combinar (V-5-6) con (V-5-3), obtenemos inmediatamente una expresión para el potencial químico,

$$\frac{p}{kT} = z = \frac{e^{\mu/(kT)}}{\lambda^3}$$

e.d.

$$\frac{N}{V} = \rho = z = \frac{e^{\mu/kT}}{\lambda^3}$$

o

$$\boxed{\frac{\mu}{kT} = \log(\rho \lambda^3)} \quad (\text{V-5-7})$$

Una observación muy interesante es que "z" definida en (V-5-3) es igual a la densidad en el caso del gas ideal.

Seguimos para obtener la entropía. Con (IV-4-16) tenemos que

$$S = -\frac{\partial}{\partial T}(J) = \frac{\partial}{\partial T}(kT \log \Xi) = \frac{\partial}{\partial T}(kT z V)$$

$$S = kV \left(\rho - \rho \frac{\mu}{kT} + \frac{3}{2} \rho \right)$$

Con $N = V \cdot \rho$ y (V-5-7)

$$\boxed{S = kN \left(\frac{5}{2} - \log[\rho \lambda^3] \right)} \quad (\text{V-5-8})$$

Esta ecuación de entropía es equivalente a las correspondientes para los ensembles microcanónico y gran canónico excepto a términos con $\log N$.

V-6 EL GAS NO IDEAL

Consideremos un sistema de N moléculas que interactúan entre sí, encerrados en un recipiente de volumen V y asumamos la siguiente forma de H :

$$H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}^N) \quad (V-6-1)$$

Las posiciones y los momenta están ahora dados en forma vectorial significando $U(\vec{r}^N) = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Vemos que ahora estamos suponiendo una interacción entre las moléculas del gas con lo que la energía total se compone de energía cinética más la energía potencial que tiene cada molécula con respecto a las $N-1$ restantes.

Debido al teorema de equipartición generalizado (ver apéndice B.2), encontramos que

$$\sum_{i=1}^N \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} + y_i \frac{\partial H}{\partial y_i} + z_i \frac{\partial H}{\partial z_i} \right\rangle = 3NkT \quad (V-6-2)$$

o, lo que es equivalente

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \left\langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \right\rangle &= \\ &= - \sum_{i=1}^N \left\langle \vec{r}_i \cdot \dot{\vec{p}}_i \right\rangle = 3 N k T \end{aligned} \quad (\text{V-6-3})$$

donde la relación

$$\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} = \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} = -\dot{\vec{p}}_i$$

es una ecuación de movimiento de Hamilton. A (V-6-3) se le llama teorema de Virial en mecánica estadística.

Deduciremos ahora una expresión general para la ecuación de estado de un fluido homogéneo. Antes que nada partimos el potencial en (V-6-1) en dos partes

$$U(\vec{r}^N) = U_{\text{int}}(\vec{r}^N) + U_{\text{pared}}(\vec{r}^N) \quad (\text{V-6-4})$$

donde U_{int} y U_{pared} corresponden a la interacción intermolecular e interacción pared-molécula respectivamente.

Reescribiendo a (V-6-3)

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U_{\text{pared}} \right\rangle = 3NkT - \sum_{i=1}^N \left\langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U_{\text{int}} \right\rangle \quad (\text{V-6-5})$$

Pero $\partial U_{\text{pared}} / \partial \vec{r}_i$ es la fuerza ejercida por la molécula i sobre la pared cuando ésta se encuentra próxima a ella (descartamos la posibilidad de interacciones pared-molécula de largo alcance). El promedio total de esta fuerza, acumulada sobre todas las moléculas, actúa perpendicularmente sobre cada elemento de superficie $d\vec{A}$ de la pared del recipiente y es igual a $p d\vec{A}$, donde p es la presión. Por esto podemos escribir la equivalencia

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U_{\text{pared}} \right\rangle = \oint_{\text{pared}} \vec{r} \cdot p d\vec{A} \quad (\text{V-6-6})$$

donde $d\vec{A}$ está dirigida normalmente hacia afuera de la pared. Para un fluido homogéneo, p es una constante en cada punto dentro del fluido (e.d. si no existen campos de fuerza

gravitacionales, eléctricos, etc.). Esto nos permite sacar a p fuera de la integral de (V-6-6) y aplicar el teorema de Gauss para transformar la integral cerrada de superficie en una de volúmen:

$$p \oint_{\text{pared}} \vec{r} \cdot d\vec{A} = p \int_V \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{r} \right) dV = 3pV$$

Si combinamos este resultado con (V-6-5) se tiene que

$$pV = NkT - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \left\langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U_{\text{int}} \right\rangle \quad (\text{V-6-7})$$

para el gas ideal $U_{\text{int}} = 0$ y recobramos el resultado bien conocido $pV = NkT$. Para un gas real, el segundo miembro puede aumentar o disminuir la presión con respecto a dependiendo de la predominancia de fuerzas intermoleculares repulsivas o atractivas en el gas.

La energía potencial $U_{\text{int}}(\vec{r}^N)$ se puede expresar en su forma más general por medio de una serie

$$U_{\text{int}}(\vec{r}^N) = \sum_{i < j}^N \sum u(r_{ij}) + \sum_{i < j < k}^N \sum \sum v(r_{ij}, r_{ik}, r_{ki}) + \dots$$

en la que los términos sucesivos son la suma de potenciales de dos cuerpos, potenciales de tres cuerpos, etc. Actualmente el primer término es el dominante y todos los siguientes representan correcciones para la no exacta aditividad de potenciales de dos cuerpos. Sin embargo no tomaremos en cuenta estas correcciones y escribimos

$$U_{\text{int}}(\vec{r}^N) = \sum_{i < j}^N \sum u(r_{ij}) \quad (\text{V-6-8})$$

El potencial de "pareja" $u(r)$ es representado esquemáticamente en la figura V-6-1. $u(r)$ es eminentemente positivo a distancias intermoleculares pequeñas, negativo a distancias intermedias y luego decae a cero. Para dos átomos de argón, el valor mínimo de $u(r)$ es aproximadamente $1.7 \cdot 10^{-14}$ erg (e.d. alrededor de 120 veces la constante de Boltzmann) y la distancia correspondiente a $u(r) = 0$ es mas o menos 4\AA .

Es claro que estas interacciones tienen su origen en la mecánica cuántica. La parte negativa de $u(r)$ proviene de las fuerzas atractivas de dispersión de London, las que tienden asintóticamente a cero con r^{-6} , mientras que la parte positiva se debe a fuertes efectos repulsivos de intercambio de parejas de electrones cuando los dos átomos o moléculas se encuentran a corta distancia entre sí.

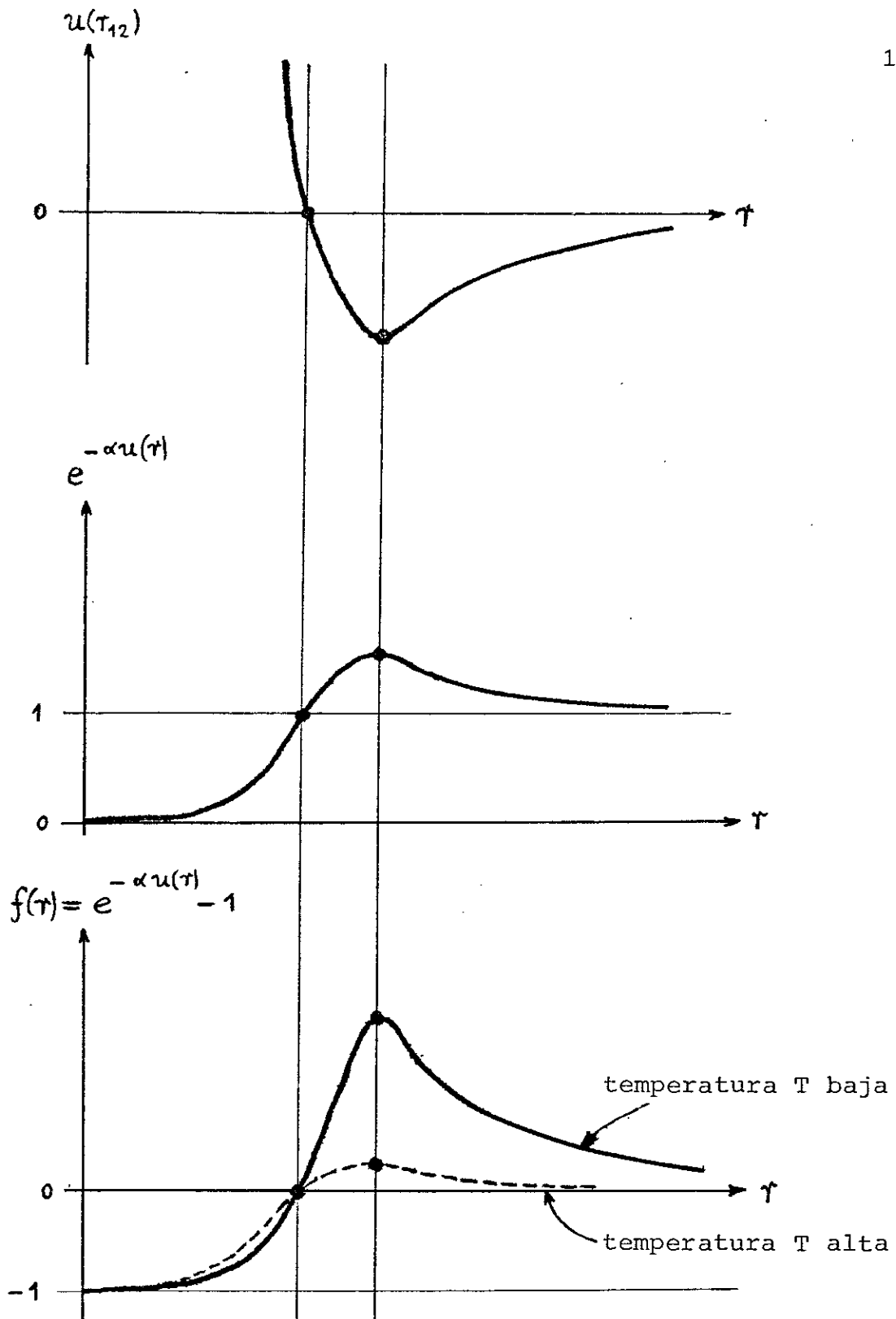


figura V-6-1

Representación esquemática de $u(\tau_{ij})$, $e^{-\alpha u(\tau)}$, $f(\tau)$

Tomando a V_{int} estrictamente con suma de potenciales de dos cuerpos dada en (V-6-8), podemos escribir al segundo miembro de (V-6-7) como

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^N \langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} V_{int} \rangle &= \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} u(r_{ij}) \rangle = \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} u(r_{ij}) + \vec{r}_j \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} u(r_{ij}) \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \langle \left(\vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \vec{r}_j \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_j} \right) u(r_{ij}) \rangle
 \end{aligned}$$

(V-6-9)

Recordemos que las derivadas

$$\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \vec{r}_i} \quad \text{y} \quad \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \vec{r}_j}$$

representan fuerzas entre las dos moléculas (ver fig.V-6-2)

y que la fuerza total entre éstas depende solamente de la

distancia r_{ij} , podemos escribir

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U_{int} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{i \neq j}^N \langle r_{ij} u'(r_{ij}) \rangle$$

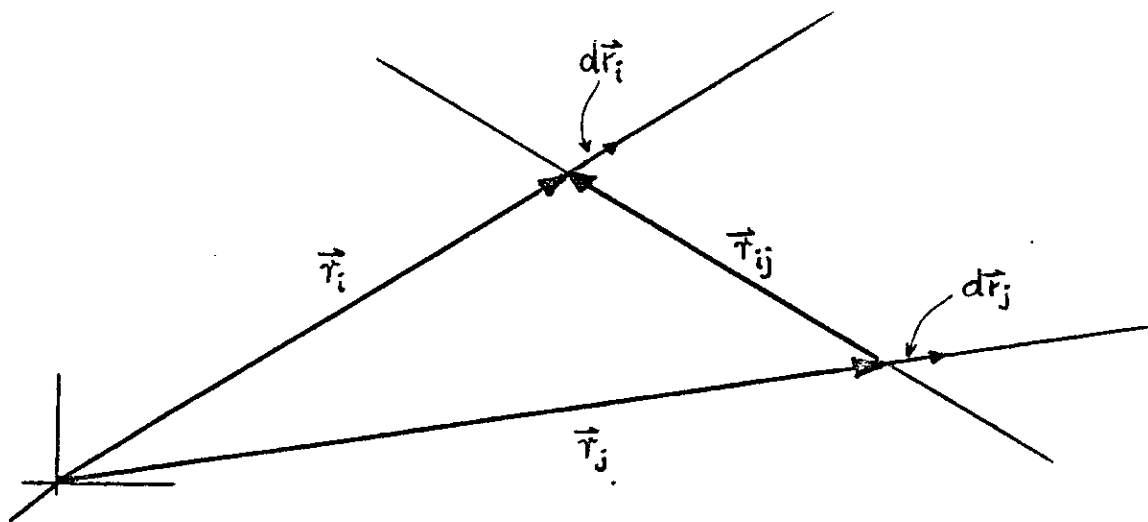


figura V-6-2

Ya que todas las moléculas son equivalentes, podemos modificar la doble sumatoria. Para una i fija, j puede tener $N-1$ valores diferentes. Como esto ocurre N veces para la i , tenemos

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \vec{r}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} U_{int} \right\rangle = \frac{1}{2} N(N-1) \langle r_{12} u'(r_{12}) \rangle$$

Es interesante hacer notar que $\frac{1}{2} N(N-1)$ es el número de diferentes parejas de partículas que podemos formar con un total de N partículas.

Si sustituimos el último resultado en (V-6-7) obtenemos

$$pV = NkT - \frac{1}{6} N(N-1) \langle \tau_{12} u'(\tau_{12}) \rangle \quad (\text{V-6-10})$$

Procedemos ahora a evaluar $\langle r_{12} u'(r_{12}) \rangle$ para un gas homogéneo diluido. La probabilidad de encontrar la molécula 1 en el elemento de volumen dr_1 es obviamente dr_1/V , donde V es el volumen total del gas. Si las moléculas no interactuarían (como en el caso de un gas ideal), entonces la probabilidad de encontrar las moléculas 1 y 2 simultáneamente en los volúmenes dr_1 y dr_2 respectivamente sería simplemente

$$\left(\frac{d\vec{r}_1}{V}\right) \cdot \left(\frac{d\vec{r}_2}{V}\right) \quad (\text{V-6-11})$$

Esto también es casi válido para un gas diluido, excepto cuando dos moléculas se acercan demasiado e interactúan mutuamente. Sin embargo, esta interacción a corta distancia se puede remediar matemáticamente introduciendo el factor de Boltzmann

$$e^{-\alpha u(r_{12})}$$

cuya forma gráfica se muestra en la figura V-6-1. La probabilidad (V-6-11) "corregida" es entonces:

$$P = \frac{1}{V^2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot e^{-\alpha u(r_{12})} \quad (\text{V-6-12})$$

El promedio de la cantidad $\langle r_{12} u'(r_{12}) \rangle$ es entonces igual a

$$\begin{aligned} \langle r_{12} u'(r_{12}) \rangle &= \int_V \mathbb{P} r_{12} u'(r_{12}) dV = \\ &= \frac{1}{V^2} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 e^{-\alpha u(r_{12})} r_{12} u'(r_{12}) \quad (\text{V-6-13}) \end{aligned}$$

Si transformamos esto a coordenadas relativas, tenemos

$$\frac{1}{V^2} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 e^{-\alpha u(r_{12})} r_{12} u'(r_{12}) \quad (\text{V-6-14})$$

Debido al corto alcance de $u(r_{12})$ comparado con el volúmen macroscópico V , el resultado de la integración sobre \vec{r}_{12} es independiente de la posición específica de \vec{r}_1 así como del volúmen V (aparte de los efectos de superficie, e.d. en las paredes del recipiente), por lo que la integral sobre \vec{r}_{12}

se puede escribir como

$$\begin{aligned} \int_V d\vec{r}_{12} e^{-\alpha u(r_{12})} r_{12} u'(r_{12}) &= \\ &= \int_{\text{AREA } 0}^L \int_0^L r_{12} e^{-\alpha u(r_{12})} d^2 r_{12} d\tau_{12} \\ &= 4\pi \int_0^\infty \tau_{12}^3 e^{-\alpha u(r_{12})} d\tau_{12} \end{aligned}$$

La longitud del recipiente L es equivalente a ∞ en cuanto a la integración sobre r_{12} , ya que la fuerza $u'(r_{12})$ es de todos modos de muy poco alcance.

La integración sobre \vec{r}_1 da un factor V , por lo que podemos reescribir a (V-6-14) como

$$\langle r_{12} u'(r_{12}) \rangle = \frac{1}{V} \int_0^\infty 4\pi \tau_{12}^3 u'(\tau_{12}) e^{-\alpha u(\tau_{12})} d\tau_{12}$$

Una última transformación de esta expresión puede hacerse utilizando integración parcial basada en que

$$\begin{aligned} -\alpha r^3 u'(r) e^{-\alpha u(r)} &= r^3 \frac{d}{dr} (e^{-\alpha u(r)} - 1) = \\ &= \frac{d}{dr} [r^3 (e^{-\alpha u(r)} - 1)] - 3r^2 (e^{-\alpha u(r)} - 1) \end{aligned}$$

e.d.

$$\langle r u'(r) \rangle = \frac{kT}{V} \left\{ r^3 (e^{-\alpha u(r)} - 1) \Big|_0^{\infty} - \right. \\ \left. - 3 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (e^{-\alpha u(r)} - 1) dr \right\}$$

el primer miembro del lado derecho se anula en ambos límites.

Esto nos dá

$$\langle r u'(r) \rangle = \frac{3kT}{V} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (e^{-\alpha u(r)} - 1) dr \quad (\text{V-6-15})$$

Si introducimos este resultado en (V-6-10), obtenemos la siguiente ecuación de estado para el gas diluído:

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (e^{-\alpha u(r)} - 1) dr \quad (\text{V-6-16})$$

donde $\rho = N/V$ es la densidad partículas por volúmen. Esta ecuación también puede escribirse de la forma

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 + \rho B(T) \quad (\text{V-6-17})$$

con

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (e^{-\alpha u(r)} - 1) dr \quad (V-6-18)$$

donde $B(T)$ se llama segundo coeficiente virial. En realidad, este coeficiente es el primero de toda una colección de términos provenientes de fuerzas intermoleculares, y es proporcional a las potencias crecientes de ρ . Aquí solamente tenemos el primero (correspondiente a dos moléculas interaccionando) - porque asumimos anteriormente que la distribución de probabilidad de dos moléculas 1 y 2 en el espacio era simplemente

$$\frac{1}{V^2} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot e^{-\alpha u(r_{12})} \quad (V-6-19)$$

A densidades mayores, el factor $\exp[-\alpha u(r_{12})]$ debe ser reemplazado por una función $g(r_{12})$ dependiente de la densidad que refleja la correlación espacial dentro del fluido.

Esta función es actualmente accesible experimentalmente por medio de difracción de rayos-X y neutrones.

La dependencia de $B(T)$ de la temperatura es fácilmente examinada si consideramos a la gráfica esquemática de la función

$$f(r) = e^{-\alpha u(r)} - 1$$

de la figura V-6-1 para temperaturas bajas y altas. A temperaturas T bajas domina la parte negativa de $u(r)$ con lo que $B(T)$ será negativa para esta región según (V-6-18). A temperaturas altas la situación es inversa. Esto implica la existencia de una cierta temperatura (llamada punto de Boyle) para la cual $B(T) = 0$ (véase figura V-6-2).

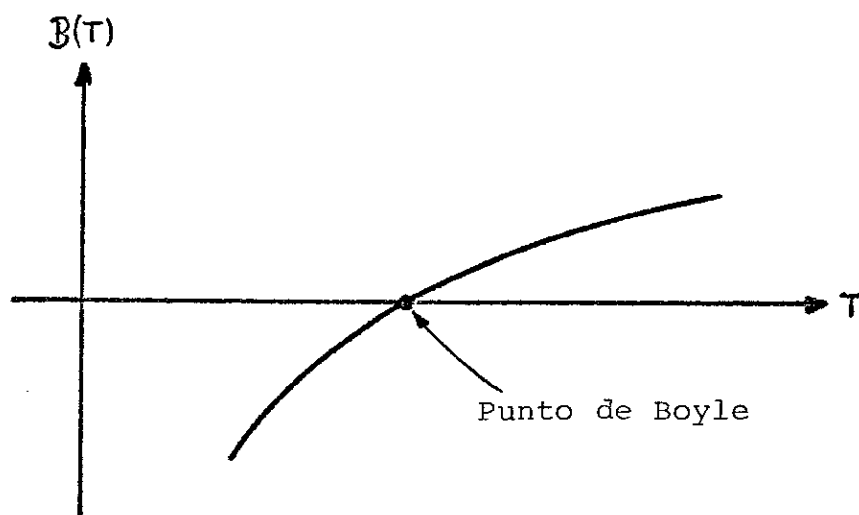


figura V-6-2

Representación esquemática de $B(T)$.

La medición experimental de $B(T)$ sobre un gran rango de temperaturas provee importante información sobre las fuerzas intermoleculares. Una calculación exacta de $u(r)$ usando la mecánica cuántica esta todavía fuera de cuestión excepto para los átomos o moléculas simples como He o H_2 . Una noción exacta de $B(T)$ para todas las temperaturas permitiría una determinación de $u(r)$. Sin embargo, el experimento fracaza en muchas situaciones lo que trae consigo por ejemplo

- a) La imposibilidad de medición de $B(T)$ a una temperatura T apreciablemente debajo del punto triple debido a la baja presión de vapor,
- b) La ionización de átomos y moléculas a altas temperaturas,
- c) Inexactitudes experimentales en general.

El camino práctico de proceder es el de inventarse una plausible forma analítica de $u(r)$ que involucra algunos parámetros - (e.d. 2 o 3) y deducir sus valores de datos experimentales. En este aspecto, el potencial "6-12" de Lennard - Jones es el usado más frecuentemente

$$u(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{V-6-20})$$

Involucra dos parámetros ajustables que son ϵ y σ que corresponden respectivamente a la profundidad de $u(r)$ en su mínimo y al punto $u(r) = 0$ (ver figura V-6-1).

Otra sospecha que ha surgido en años recientes es que $B(T)$ no es muy sensitivo a la forma detallada de $u(r)$ y que se necesita por lo tanto información suplementaria. Esta se puede obtener de los coeficientes de transporte de gases diluïdos (difusión, viscosidad, conductividad térmica) y de propiedades cristalinas (con la reserva de que en este caso no está conocida la exacta importancia de la no-aditividad de interacciones de dos cuerpos y cuerpos múltiples.

Por último vale mencionar la condición de existencia de la integral que define a $B(T)$ (ecuación(V-6-18)). Esta integral solamente existe cuando

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u(r) r^3 = 0 \quad (\text{V-6-21})$$

lo que satisfacen todos átomos y todas moléculas neutrales, ya que las fuerzas de dispersión de Londen decaen a cero con r^{-6} a grandes distancias. Para gases ionizados sin embargo, la condición (V-6-21) es violada y $B(T)$ diverge. Esto significa que una simple expansión en serie de la ecuación de estado en potencias enteras de ρ no esta permitida en casos así; más aún, una suposición de la forma (V-6-19) nunca es válida, incluso para sistemas muy diluidos, debido a las interacciones de largo alcance del orden de r^{-1} .

VI CONCLUSIONES

- 1) El teorema de Liouville, a partir del cual construimos toda la mecánica estadística, resiste a la evaluación final por conducirnos a resultados que coinciden con los ya existentes en termodinámica clásica y verificados experimentalmente.
- 2) Los tres diferentes métodos (ensembles) de computar las propiedades termodinámicas de una determinada situación de materia en equilibrio, apuntan todos a los mismos resultados para sistemas muy grandes. Por lo tanto, el criterio por seguir para escoger un cierto ensemble no es de realidad física sino de simplicidad. Así por ejemplo, el cálculo de sumas de estado en los ensembles canónico y gran canónico es mucho más fácil de ejecutar que el del volumen físico para el ensemble microcanónico.
- 3) La teoría de los ensembles nos proporciona un método para la obtención de funciones estacionarias de distribución (o funciones de partición) que son necesarias para la descripción física de sistemas en equilibrio termodinámico.
- 4) Las cantidades termodinámicas obtenidas de la teoría de ensembles son promedios sobre cantidades microscópicas del sistema termodinámico.

- 5) La mecánica estadística permite investigar la naturaleza de la interacción molecular en fluidos puesto que si asumimos un potencial de interacción, podemos calcular propiedades macroscópicas medibles, las cuales, comparadas con el experimento, dan las correcciones necesarias para el potencial de salida.

APENDICE A.1

Prueba de la relación

$$\delta(\log \Omega(E, \lambda)) = \frac{\int \delta(E-H) \left(\delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda \right) d\Omega}{\int \Theta(E-H) d\Omega}$$

Sabemos que por definición,

$$\delta(\log \Omega(E, \lambda)) = \frac{\delta \Omega(E, \lambda)}{\Omega(E, \lambda)} \quad (\text{A.1-1})$$

Consideraremos primero al numerador de (A.1-1)

$$\begin{aligned} \delta \Omega(E, \lambda) &= \frac{\partial}{\partial E} (\Omega(E, \lambda)) \delta E + \frac{\partial}{\partial \lambda} (\Omega(E, \lambda)) \delta \lambda \\ &= \frac{\partial}{\partial E} \int \Theta(E-H) d\Omega \delta E + \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \Theta(E-H) d\Omega \delta \lambda \\ &= \int \frac{\partial}{\partial E} \Theta(E-H) d\Omega \delta E + \int \frac{\partial}{\partial \lambda} \Theta(E-H) d\Omega \delta \lambda \end{aligned}$$

pero

$$\frac{\partial}{\partial E} \Theta(E-H) = \delta(E-H)$$

$$\text{Y} \quad \frac{\partial}{\partial \lambda} \Theta(E-H) = \delta(E-H) \left(-\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \quad \text{pues } H = H(\lambda)$$

Luego

$$\begin{aligned} \delta \Omega(E, \lambda) &= \int \delta(E-H) \delta E d\Omega + \int \delta(E-H) \left(-\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \delta \lambda d\Omega \\ &= \int \delta(E-H) \left(\delta E - \frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda \right) d\Omega. \end{aligned}$$

Sustituimos esto en (A.1-1) para obtener el resultado deseado.

APENDICE A.2

Desarrollo de la ecuación (IV-2-19).

Partimos de (IV-2-13)

$$\int P \cdot \delta H \cdot d\Omega = \int \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \delta \lambda \right) P d\Omega = -\Lambda d\lambda$$

Como el $\delta \lambda$ no se ve afectado por la integración,

$$\int \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) P d\Omega = -\Lambda$$

$$\int \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \cdot \frac{\delta(E-H)}{\omega(E)} d\Omega = -\Lambda$$

También $\omega(E)$ es constante, con lo que

$$\int \left(-\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) \delta(E-H) d\Omega = \omega(E) \Lambda \quad (\text{A.2-1})$$

Consideremos a

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial}{\partial \lambda} \Theta(E-H) d\Omega = \int \delta(E-H) \left(-\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right) d\Omega \quad (\text{A.2-2})$$

y sustituyendo a (A.2-2) en (A.2.1) obtenemos

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} = \omega(E) \Lambda \quad (\text{A.2-3})$$

Derivamos ahora a la entropía (IV-2.17) con respecto a

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \lambda} \left[k \log \Omega(E, \lambda) \right] &= k \cdot \frac{\frac{\partial \Omega(E, \lambda)}{\partial \lambda}}{\Omega(E, \lambda)} = k \cdot \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} \right) = \\ &= k \cdot \frac{1}{\Omega} \omega(E) \Lambda = k \cdot \frac{1}{kT} \Lambda\end{aligned}$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial \lambda} \Sigma(E, \lambda) = \frac{1}{T} \Lambda$$

APRENDICE B.1 INTEGRAL DE CONVOLUCION

Sean $\varphi_1(x)$ y $\varphi_2(x)$ dos funciones contínuas definidas para $x \geq 0$. Entonces la función $\varphi_3(x)$ definida por

$$\varphi_3(x) = \int_0^x \varphi_1(t) \varphi_2(x-t) dt \quad (\text{B.1-1})$$

se llama la "convolución" de estas dos funciones.

La función $\varphi_3(x)$ esta definida para $x \geq 0$ y también es contínua. Si en vez de t introducimos una nueva variable de integración $\tau = x - t$, entonces podemos escribir

$$\varphi_3(x) = \int_0^x \varphi_1(x-\tau) \varphi_2(\tau) d\tau \quad (\text{B.1-2})$$

La convolución de las dos funciones $\varphi_1(x)$ y $\varphi_2(x)$ se identifica por

$$\varphi_3(x) = \varphi_1(x) * \varphi_2(x) \quad (\text{B.1-3})$$

De (B.1-1) y (B.1-2) resulta inmediatamente que

$$\varphi_2 * \varphi_1 = \varphi_1 * \varphi_2$$

Como recordatorio, la transformada de Laplace de la función

$\varphi(x)$ viene dada por

$$\mathcal{L}\{\varphi(x)\} = \varphi(s) = \int_0^{\infty} e^{-sx} \varphi(x) dx \quad (\text{B.1-4})$$

Supongamos que (B.1-4) es aplicable a las funciones $\varphi_1(x)$ y

$\varphi_2(x)$ y que las integrales correspondientes convergen en el semiplano $x \geq 0$. Entonces la transformada de $\varphi_3(x)$ formada según (B.1-4) también converge en dicho semiplano y es válida - la relación

$$\mathcal{L}\{\varphi_1 * \varphi_2\} = \mathcal{L}\{\varphi_1\} \cdot \mathcal{L}\{\varphi_2\} \quad (\text{B.1-5})$$

e.d. la convolución en el ámbito de las funciones $\varphi_k(x)$ equivale al producto corriente en el ámbito de las funciones transformadas

$$\varphi_k(s) = \int_0^{\infty} e^{-sx} \varphi_k(x) dx$$

La demostración es como sigue: Formemos el producto del lado derecho de (B.1-5), que es

$$\int_0^{\infty} e^{-su} \varphi_1(u) du \cdot \int_0^{\infty} e^{-sv} \varphi_2(v) dv \quad (\text{B.1-6})$$

Las variables de integración son u y v . (B.1-6) se deja representar como integral doble convergente sobre el primer cuadrante del plano u - v

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} e^{-su} \varphi_1(u) du \cdot \int_0^{\infty} e^{-sv} \varphi_2(v) dv = \\ & = \iint_{00}^{\infty\infty} e^{-s(u+v)} \varphi_1(u) \varphi_2(v) du dv \quad (\text{B.1-7}) \end{aligned}$$

En el integral doble obtenido sustituimos las nuevas variables de integración

$$x = u + v \quad y \quad t = v$$

con las que llegamos a las relaciones

$$dx = du \quad y \quad dv = dt$$

La integral doble (B.1-7) se vuelve

$$\iint_B e^{-sx} \varphi_1(x-t) \varphi_2(t) dt dx \quad (\text{B.1-8})$$

Los intervalos de integración de las viejas variables estaban definidos por las desigualdades

$$u \geq 0 \quad y \quad v \geq 0$$

y los intervalos de integración correspondientes a las nuevas variables de integración son

$$t \geq 0 \quad y \quad x-t \geq 0$$

La relación $x \geq t$ quiere decir que la región de integración es aquella parte B del primer cuadrante del plano $t-x$ que se encuentra encima del bisector $t = x$. Por lo tanto, el límite superior de la integral sobre t debe "adaptarse" a la integración sobre x . Así

$$\int_0^{\infty} e^{-sx} \left\{ \int_0^x \varphi_1(x-t) \varphi_2(t) dt \right\} dx$$

o

$$\int_0^{\infty} e^{-sx} \varphi_3(x) dx$$

con lo que queda demostrada la relación (B.1-5).

APÉNDICE B.2 TEOREMA DE EQUIPARTICION

Existe un caso, en el cual podemos realmente calcular el promedio sobre el ensemble microcanónico, y es para la cantidad

$p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1}$. Sabemos que dicho promedio tiene la forma

$$\langle f \rangle = \bar{f}^e = \int f \cdot P \cdot d\Omega = \frac{\int f \delta(E-H) d\Omega}{\int \delta(E-H) d\Omega}$$

Usando (IV-2-10) y (IV-2-12) también podemos escribir

$$\langle f \rangle = \frac{\frac{d}{dE} \int_0^E f(q_1, \dots, p_f) dq_1 \dots dp_f}{\omega(E)} \quad (\text{B.2-1})$$

Para $f = p_1 \cdot \frac{\partial H}{\partial p_1}$, obtenemos por integración parcial con respecto a p_1 (manteniendo constante las $(2F-1)$ variables restantes)

$$\int p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} dp_1 = \int \frac{\partial}{\partial p_1} (p_1 H) dp_1 - \int H dp_1 \quad (\text{B.2.2})$$

La primera integral del lado derecho se calcula a lo largo de una paralela al eje p_1 (para valores fijos de p_2, p_3, \dots, q_f),

todo el tiempo que ésta se encuentra dentro del volúmen del espacio Γ limitado por la superficie $H = E$.

Si los valores de p_1 en los puntos de intersección de dicha paralela con el hiperplano $H = E$ los designamos por p_1' y p_1'' , entonces H tendrá el valor E en estos lugares, por lo que podemos finalmente evaluar la integral y (B.2-2) se vuelve

$$\begin{aligned} \int p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} dp_1 \dots dq_f &= \\ &= E \int (p_1' - p_1'') dp_2 \dots dq_f - \int H dp_1 \dots dq_f \end{aligned}$$

El integrando de la primera integral del lado derecho representa el volúmen de un "tubo" de longitud $p_1' - p_1''$ y del "area de sección" $dp_2 dp_3 \dots dq_f$ (ver figura B.2-1).

Dicho volúmen lo representaremos por Ω para obtener

$$\int p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} dp_1 \dots dq_f = E \Omega - \int_0^E H dp_1 \dots dq_f$$

A esta expresión la tenemos que derivar con respecto a E según la fórmula de promedios. Con

$$\frac{d}{dE} \int_0^E H dp_1 \dots dq_s = \frac{d}{dE} (E \Omega(E)) = E \omega(E)$$

tenemos

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} \int p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} dp_1 \dots dq_s &= \Omega \frac{dE}{dE} + E \frac{d\Omega}{dE} - E \omega(E) = \\ &= \Omega + E \omega(E) - E \omega(E) = \\ &= \Omega \end{aligned}$$

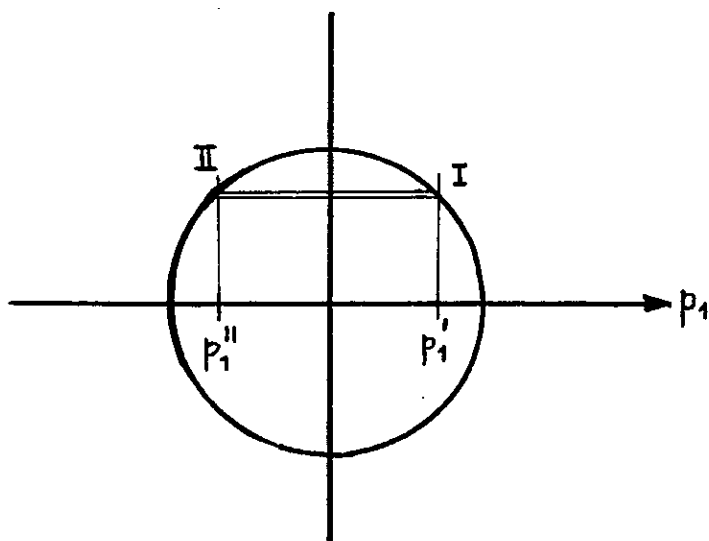


Figura B.2-1

el volúmen fásico
representado por

$$\int \dots \int (p_1' - p_1'') dp_2 \dots dq_s$$

Sustituyendo este resultado en (B.2.1) llegamos a que

$$\left\langle p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} \right\rangle = \frac{\Omega(E)}{\omega(E)} = \frac{1}{\frac{d \log \Omega}{dE}} \quad (\text{B.2-3})$$

Todo el procedimiento anterior es válido para cualquier p_j y q_j por lo que el resultado general es

$$\left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = \frac{1}{\frac{d \log \Omega}{dE}} \quad (\text{B.2-4})$$

Esto significa que los $2f = 6N$ valores promedios son todos iguales. Esto es el teorema de equipartición. Una consecuencia de (B.2-3) es el teorema del Virial.

Para llegar a él, sustituimos a (IV-2-16) en (B.203) y sumamos sobre los $f = 3N$ valores de q que posee el sistema de N partículas

$$\sum_{j=1}^f \left\langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \right\rangle = f kT \quad (\text{B.2-5})$$

Si las variables q_1, \dots, q_f significan las coordenadas cartesianas $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$ de las N partículas, entonces la expresión

$$-\frac{\partial H}{\partial x_1} = F_{x_1} = \dot{p}_{x_1}$$

es la componente x de la fuerza que actúa sobre la partícula número 1. Así llegamos a la ecuación (V-6-3) usada en la sección V-3):

$$- \sum_{j=1}^N \langle \vec{F}_j \cdot \dot{\vec{p}}_j \rangle = 3NkT$$

APÉNDICE B.3 TEOREMA DE EULER

Definición: Una función de varias variables se llama "función homogénea de grado m " en estas variables, cuando la multiplicación de todas las variables por una cantidad cualquiera " t " es equivalente a multiplicar la función misma por t^m .

Como ejemplo con dos variables independientes tenemos

$$f(u,v) = f(tx, ty) = t^m f(x,y), \quad m \in \mathbb{R} \quad (\text{B.3-1})$$

El número " m " también es arbitrario al igual que la " t ". Es claro que en casos como por ejemplo cuando $m = 1/2$ e.d. $t^m = \sqrt{t}$ esto implica una restricción del dominio de t a valores positivos.

Si diferenciamos a (B.3-1) con respecto a t y aplicamos la regla de la cadena al lado izquierdo, obtenemos la identidad

$$x \frac{\partial f}{\partial u} + y \frac{\partial f}{\partial v} = m t^{m-1} f(x,y)$$

Si hacemos $t = 1$, llegamos al teorema de Euler

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = m f(x,y) \quad (\text{B.3-2})$$

Con

$$f(x, y) = F^*(N, v)$$

se llega a la ecuación (IV-4-7).

APENDICE B.4 FORMULA DE STERLING

La función factorial de N esta definida por

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N \quad (\text{B.4-1})$$

Aplicamos logaritmo a (b.4-1) para obtener

$$\log(N!) = \log 1 + \log 2 + \dots + \log N \quad (\text{B.4-2})$$

A cada sumando del lado derecho de (B.4-2) se le puede interpretar como el área de una barra vertical de base unitaria. Así, el sumando #n ($1 \leq n \leq N$) es una barra de altura $\log n$ y de base 1 (ver figura B.4-1).

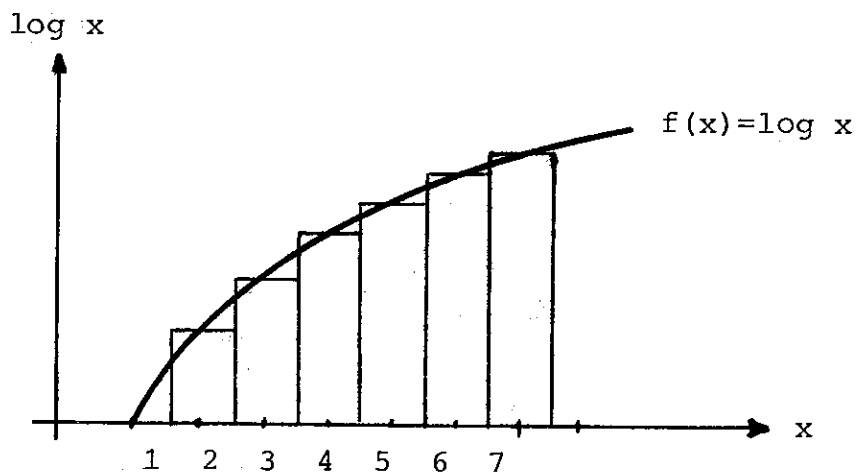


figura B.4-1

De esta manera, $\log(N!)$ es el área de N barras consecutivas.

Este área lo podemos aproximar (para grandes N) calculando el

área debajo de la función $\log x$ de $x = 1$ hasta $x = N$, e.d.

$$\begin{aligned}\log(N!) &\approx \int_0^N \log x dx = \\ &= (x \log x - x) \Big|_0^N = N \log N - N\end{aligned}$$

6

$$\log N! = N(\log N - 1) \quad \text{para } N \gg 1$$

(B.4-3)

De esta manera, $\log(N!)$ es el área de N barras consecutivas.

Este área lo podemos aproximar (para grandes N) calculando el

área debajo de la función $\log x$ de $x = 1$ hasta $x = N$, e.d.

$$\begin{aligned}\log(N!) &\approx \int_0^N \log x dx = \\ &= (x \log x - x) \Big|_0^N = N \log N - N\end{aligned}$$

6

$$\log N! = N(\log N - 1) \quad \text{para } N \gg 1$$

(B.4-3)

VIII BIBLIOGRAFIA

- BECKER, Richard. Theorie der Waerme. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg; 1966.
- BELLEMANS, A. Equilibrium Statistical Mechanics. Universidad de Texas, Austin; 1968.
- HILL, Terrell L. An Introduction to Statistical Thermodynamics. Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Massachusetts; 1962.
- KITTEL, Charles. Elementary Statistical Physics. John-Wiley & Sons, Inc.; 1964.
- SUGER, Eduardo. Notas de clase de Mecánica Estadística. Universidad del Valle de Guatemala; 1976.
- _____ ; Pauli Vorlesungen ueber Statistische Mechanik. ETH Zurich; 1957.
- SMIRNOW, Wladimir I. Lehrgang der Hoeheren Mathematik, Teil I. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin; 1973.
- _____ ; Lehrgang der Hoeheren Mathematik, Teil IV. VEB, Berlin; 1973.
- SPIEGEL, Murray R. Manual de Fórmulas y Tablas Matemáticas. McGraw-Hill Book Co., Panamá; 1970.
- SYMON, Keith R. Mecánica. Addison-Wesley Pub. Co., Madrid; 1960.

