

Universidad del Valle de Guatemala  
Facultad de Ciencias y Humanidades

# Ensembles y Fluctuaciones en Mecánica Estadística

Investigación monográfica presentada por

Fernando José Noriega Castillo

Como Tema de Examen General previo a la obtención del Diploma de

Físico

en el Grado Académico de Licenciado.

Director de Estudio: M. A. Eduardo Suger Cofiño



Guatemala, Julio de 1973.

## DEDICATORIA

Sin la participación de sus colegas de la  
**Al Doctor Eduardo Suger Cofino. Modesto Científico y ejemplar Maestro.**

**A mi familia. Especialmente a mi Madre ausente.**

Para todas ellas, haciendo especial mención a mis maestros, el trabajo de él - admiración y profundo agradecimiento.

CONTENIDO

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	ANÁLISIS	7
II.1	Ensemble microeconómico. Construcción	9
II.2	Ensemble conductivo	11
1.	Construcción	12
2.	Relación entre el ensemble conductivo y la Lema: d'Almeida	24
II.3	Ensemble gran conductivo	25
1.	Construcción	26
2.	Relación entre el ensemble gran conductivo y la Lema: d'Almeida	26
III.	FLUCTUACIONES	27
III.1	Fluctuaciones relativas	27
III.2	Fluctuaciones en el ensemble gran conductivo	28
1.	Equivalencia entre el ensemble gran conductivo y el ensemble microeconómico	28
III.3	Fluctuaciones en el ensemble gran conductivo	31
1.	Equivalencia entre el ensemble gran conductivo y el ensemble microeconómico	31

AGRADECIMIENTO

Sin la participación de numerosas personas que a lo largo de mi existencia me han prestado su generosa y oportuna ayuda, la realización de este trabajo y lo que de significativo posea, no hubiese sido posible.

Para todas ellas, haciendo especial mención a mis maestros, el tributo de mi admiración y profundo agradecimiento.

## C O N T E N I D O

	Pag.
I. INTRODUCCION	1
II.	3
II.1 Ensemble microcanónico. Construcción	6
II.2 Ensemble canónico	11
1. Construcción	11
2. Relación entre el ensemble canónico y la Termodinámica	24
II.3 Ensemble gran canónico	29
1. Construcción	29
2. Relación entre el ensemble gran canónico y la Termodinámica	33
III. FLUCTUACIONES	36
III.1 Fluctuación relativa	36
III.2 Fluctuaciones en el ensemble canónico	38
1. Equivalencia entre el ensemble canónico y el microcanónico	38
III.3 Fluctuaciones en el ensemble gran canónico	41
1. Equivalencia entre el ensemble gran canónico y el canónico	41

III.4	La fluctuación y la distribución de probabilidad Gaussiana	46
III.5	La fluctuación y la distribución de probabilidad de Poisson	49
IV.	APLICACIONES	52
IV.1	Aplicación de ensambles a gases cuánticos	52
1.	Gas de Boltzmann	52
2.	Gas de Bose-Einstein y de Fermi-Dirac	59
3.	Funciones de distribución para un gas perfecto en equilibrio	68
IV.2	Fluctuaciones en un gas ideal. Radiación del cuerpo negro	70
IV.3	Fluctuaciones en soluciones	73
IV.4	Fluctuaciones en la región crítica	75
1.	Comportamiento de los potenciales de Gibbs y Helmholtzen el punto crítico	79
2.	Fenómeno de opalescencia crítica	86
3.	Transiciones de fase en otros sistemas	92
IV.5	Fluctuaciones en un plasma	94
1.	Apantallamiento de campos eléctricos por plasmas	101
V.	CONCLUSIONES	104

VI. APENDICES	106
A. Valores medios de ensembles y propiedades	106
B. Conceptos termodinámicos	109
C.1. Ecuación de Euler	117
C.2. Transformaciones de Legendre	118
C.3. Potenciales termodinámicos	126
D. Multiplicadores indeterminados de Lagrange	131
E.1. Fórmula de Stirling	134
E.2. Desarrollos en serie	137
F.1. Espacio Fásico. Función de distribución Valores de Expectación	139
F.2. Teorema de Liouville	144
F.3. Matriz de densidad	146
G.1. Análisis combinatorio	152
Permutaciones	152
Combinaciones	153
G.2. Distribuciones de probabilidad	156
Definiciones y conceptos	156
Postulados de probabilidad	157
Distribución de probabilidad binomial	159
Distribución de probabilidad de Poisson	160
Distribución de probabilidad Gaussiana	161
VII. BIBLIOGRAFIA	163

te el análisis de algunos tópicos importantes como la dispersión de la luz, la teoría de soluciones, la transición líquido gas, etc.

Las anteriores consideraciones han sido algunas de las motivaciones que se han llevado a escoger como Tema de Examen General el estudio de Fluctuaciones en Mecánica Estadística.

A lo largo de este trabajo se propone describir la teoría de ensembles y fluctuaciones para la búsqueda de funciones estadísticas de distribución que describan a la materia en equilibrio térmico. Se va por medio el establecimiento entre la Mecánica Estadística y la Física Mecánica, estableciendo las relaciones fundamentales y postulados de esta por medio del estudio de fluctuaciones. Por último para concluir se trata la importancia de esta rama, por lo que algunos ejemplos de estas teorías.

## I. INTRODUCCION:

La Termodinámica es posiblemente la única parte de la Física que debido a su estructura axiomática ha resistido los cambios cuánticos y relativistas.

El cálculo de las propiedades macroscópicas de los cuerpos - ha sido hecho clásica y termodinámicamente partiendo de postulados establecidos en forma experimental.

La Mecánica Estadística permite calcular las propiedades macroscópicas a partir de propiedades moleculares teóricas una vez se ha establecido una función apropiada de distribución. La búsqueda de estas funciones de distribución se hace por medio de la teoría de ensembles.

La teoría de fluctuaciones a su vez, justifica y explica también teóricamente porqué es legítimo el uso de algún ensemble, así como proporciona los medios para que estemos razonablemente seguros de que una cantidad obtenida en el laboratorio es efectivamente la que corresponde a una determinada propiedad de la materia. A la vez permi

te el análisis de algunos tópicos importantes como la dispersión de la luz, la teoría de soluciones, la transición líquido gas, etc.

Las anteriores consideraciones han sido algunas de las motivaciones que me han llevado a escoger como Tema de Exámen General el estudio de Fluctuaciones en Mecánica Estadística.

A lo largo de este trabajo me propongo describir la teoría de ensembles y fluctuaciones para la búsqueda de funciones reducidas de distribución que describan a la materia en equilibrio térmico. A la vez busco el encadenamiento entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica, estableciendo las relaciones fundamentales y justificándolas por medio del estudio de fluctuaciones. Por último para enfatizar sobre la importancia de este tópicó, pongo algunos ejemplos de aplicación de estas teorías.

Pretendo que este trabajo sea de utilidad, en su carácter monográfico, para todas aquellas personas que investiguen dentro de este campo de la ciencia, y precisamente para un mejor logro de este objetivo aparece al final del mismo un apéndice que auxilia en forma apropiada a los temas de importancia central del trabajo.

Como características del ensemble podemos citar:

- i) El número  $N$  de ensembles es arbitrariamente grande ( $N \rightarrow \infty$ );
- ii) cada sistema del ensemble satisface las mismas condiciones conocidas y satisfechas por uno de los sistemas; esta es, cada sistema debe estar sujeto al mismo experimento que el del sistema considerado;
- iii) el hecho de que los sistemas tengan el mismo Hamiltoniano no implica necesariamente que estén en el mismo estado cuántico.

En un sistema que consiste de muchas partículas, como por ejemplo un gas ideal de  $N$  partículas, un sistema de  $N$  spins, un líquido o una pieza de cobre, no es posible hacer una predicción acerca de la conducta de cada una de las partículas del sistema. De este modo, cuando hablamos de un gas bajo ciertas condiciones macroscópicas

además, se nos refieren a un estado individual, sino a una colección de sistemas, idénticos en composición y condiciones físicas, pero existiendo en diferentes estados.

El ensemble está geométricamente representado por una distribución de puntos en el espacio  $6N$ -dimensional, donde  $N$  es el número de partículas. Puede ser construido a partir de un punto en el espacio  $6$ -dimensional  $(p, q)$  y del vector  $(\dot{p}, \dot{q})$  en el espacio  $6$ -dimensional  $(\dot{p}, \dot{q})$ . El punto  $(p, q)$  en el espacio  $6$ -dimensional  $(p, q)$  puede ser considerado como un punto en el espacio  $6$ -dimensional  $(p, q)$  y el vector  $(\dot{p}, \dot{q})$  en el espacio  $6$ -dimensional  $(\dot{p}, \dot{q})$ . El punto  $(p, q)$  en el espacio  $6$ -dimensional  $(p, q)$  puede ser considerado como un punto en el espacio  $6$ -dimensional  $(p, q)$  y el vector  $(\dot{p}, \dot{q})$  en el espacio  $6$ -dimensional  $(\dot{p}, \dot{q})$ .

**II. ENSEMBLES:**

**Def:** un ensemble es una colección de un gran número de sistemas equivalentes (equivalentes = igual Hamiltoniano), cada uno construido de manera que sea una réplica a un nivel termodinámico (macroscópico) - del sistema termodinámico verdadero.

Como características del ensemble podemos citar:

- i) El número  $N$  de ensembles es arbitrariamente grande ( $N \rightarrow \infty$ );
- ii) cada sistema del ensemble satisface las mismas condiciones conocidas y satisfechas por uno de los sistemas; esto es, cada sistema debe estar sujeto al mismo experimento que el del sistema considerado;
- iii) el hecho de que los sistemas tengan el mismo Hamiltoniano no implica necesariamente que estén en el mismo estado cuántico.

En un sistema que consiste de muchas partículas, como por ejemplo un gas ideal de  $N$  partículas, un sistema de  $N$  spines, un líquido o una pieza de cobre, no es posible hacer una predicción única acerca de la conducta de cada una de las partículas del sistema. De esta cuenta, cuando hablamos de un gas bajo ciertas condiciones macroscópicas que queda una predicción única acerca de la conducta del sistema.

cópicas, no nos estamos refiriendo a un estado individual, sino a una colección de sistemas, idénticos en composición y condición macroscópica, pero existiendo en diferentes estados.

El ensemble está geoméricamente representado por una distribución de puntos representativos en el espacio fásico, usualmente como una distribución continua. Puede ser convenientemente descrito por una función de densidad  $\rho(p, q, t)$  tal que  $\rho(p, q, t) d^{3N}p d^{3N}q$  es el número de puntos representativos que en el tiempo  $t$  están contenidos en el volumen elemental  $d^{3N}p d^{3N}q$  del espacio fásico centrado alrededor del punto  $(p, q)$ . (Un estado del gas puede ser especificado por las  $3N$  coordenadas canónicas  $\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N$  y los tres  $N$  momentos canónicos  $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$  de las  $N$  moléculas. El espacio  $6-N$  dimensional generado por los vectores  $\{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N; \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N\}$  es el espacio fásico del sistema).

Los valores subsecuentes del sistema dado por  $\rho(p, q, t)$ , están determinados por la dinámica del movimiento de las partículas y si  $H$  es el Hamiltoniano del sistema (que depende de las coordenadas canónicas), la evolución temporal de las propiedades físicas del sistema está gobernada por las ecuaciones:

$$\dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} ; \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (I-1)$$

$$(i = 1, \dots, 3N)$$

Si asumimos que el Hamiltoniano  $H$  no es una función de las derivadas con respecto al tiempo de  $p$  y  $q$ , las ecuaciones (I-1), son invariantes respecto al tiempo y determinan unívocamente el movimiento de un punto representativo en el espacio fásico.

Gráficamente podemos determinar la conducta de un sistema  $k$  del ensemble y la descripción probabilística de éste. En el gráfico de la figura I-1 representamos la evolución temporal del  $k$ -ésimo sistema, que está representado por una fila y la probabilidad de ocurrencia del ensemble que queda determinada por la fracción de sistemas que exhiben

alguna conducta particular en un tiempo dado; esto es, por medio de un conteo vertical del gráfico.

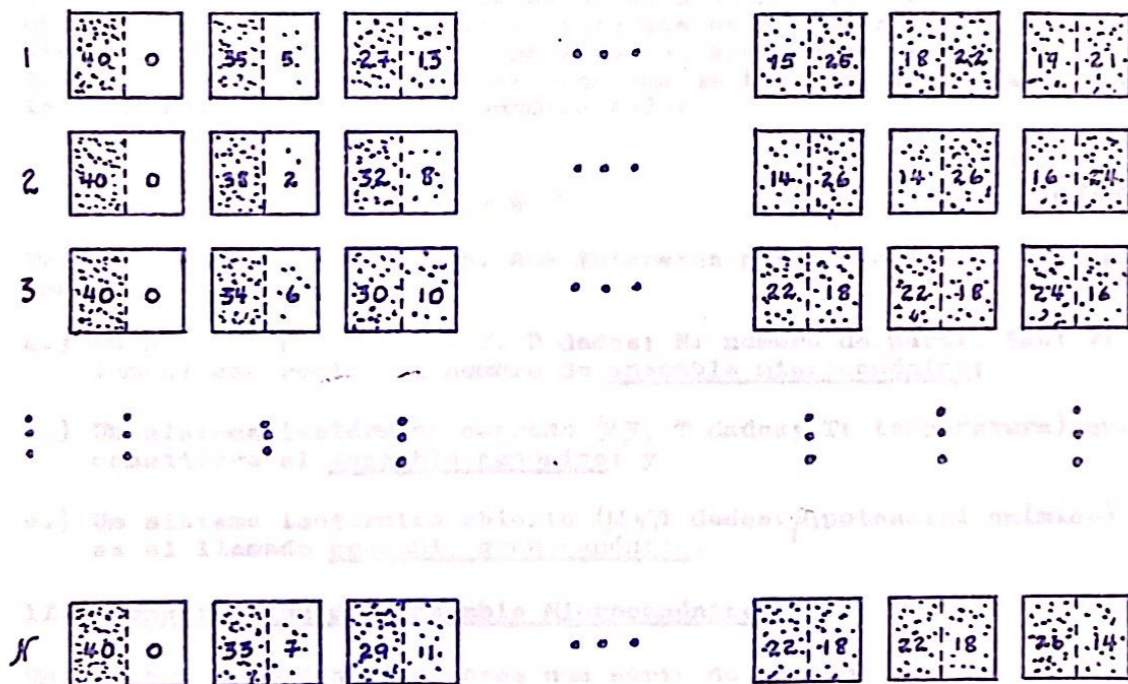


Fig. I-1. Cada fila horizontal representa la evolución temporal de un sistema. Cada columna vertical proporciona la probabilidad de ocurrencia de algún evento en el ensemble, para un tiempo  $t_i$ .

La Mecánica Estadística no describe la forma cómo un sistema se aproxima al equilibrio, ni determina si el sistema puede ser encontrado en equilibrio. Lo único que le interesa es que el sistema se encuentre en equilibrio. Entonces para que el sistema no presente cambios temporales se necesita que la densidad de fase del mismo satisfaga la ecuación de Liouville (Apéndice F-2):

$$L D = 0$$

(I-2)

Termodinámicamente hablando, nos interesan particularmente, tres sistemas:

- a.) Un sistema aislado ( $N, V, E$  dados;  $N$ : número de partículas;  $V$ : volumen) que recibe el nombre de ensemble microcanónico;
- b.) Un sistema isotérmico cerrado ( $N, V, T$  dados;  $T$ : temperatura) que constituye el ensemble canónico; y
- c.) Un sistema isotérmico abierto ( $\mu, V, T$  dados;  $\mu$ : potencial químico) que es el llamado ensemble gran canónico.

### II.1 Construcción del Ensemble Microcanónico.

Un sistema termodinámico posee una serie de estados que le son accesibles, pero ninguno de ellos posee una importancia mayor que cualquiera de los demás. De esta cuenta Tolman en 1938 fundamenta su descripción por medio de su postulado de igual probabilidad a priori que dice que cuando un sistema macroscópico se encuentra en equilibrio termodinámico, la probabilidad de encontrarse en cualquiera de los estados que le son accesibles es la misma para todos y cada uno de ellos, esto es,

$$P_r = \begin{cases} C & \text{si } E < E_r < E + \delta E \\ 0 & \text{para todo caso diferente} \end{cases} \quad (\text{I-3})$$

( $P_r$ : probabilidad de ocurrencia del estado "r")

o bien, como en la Mecánica Estadística tratamos de hallar propiedades de un sistema, mediante la introducción apropiada de funciones reducidas de distribución, por medio del principio de igual probabilidad a priori sabemos que a volúmenes elementales iguales en el espacio de fase les corresponde la misma probabilidad. Entonces, en términos de la función de distribución, (I-3) se escribe :

$$F(\vec{p}, \vec{r}) = \begin{cases} \text{constante} & \text{si } H(\vec{p}, \vec{r}) = (E, E + \Delta E) \\ 0 & \text{si } H(\vec{p}, \vec{r}) \neq (E, E + \Delta E) \end{cases} \quad (\text{I-4})$$

En términos de la función de densidad y de manera similar a (I-2) y (I-3) podemos escribir :

$$\rho(\vec{p}, \vec{q}) = \begin{cases} 1 & \text{si } E < H(\vec{p}, \vec{q}) < E + \Delta E \\ 0 & \text{de otra forma.} \end{cases} \quad (\text{I-5})$$

( H: Hamiltoniano;  $\vec{p}$ ,  $\vec{q}$ ,  $\vec{r}$ , coordenadas generalizadas canónicas)

Como hemos restringido nuestras consideraciones a ensembles cuya función de densidad no depende explícitamente del tiempo, mientras que solo depende de ( $\vec{p}$ ,  $\vec{q}$ ) a través del Hamiltoniano, entonces

$$\rho(\vec{p}, \vec{q}) = \rho(H(\vec{p}, \vec{q})) \quad (I-16)$$

con  $\rho(H)$  función de  $H$ . Esto nos lleva a que

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{p}, \vec{q}) = 0 \quad (I-17)$$

o sea que el ensemble descrito por  $\rho$  es el mismo para todo tiempo (más detalles en apéndice F.2). El postulado de igual probabilidad a priori es entonces consistente con la idea de equilibrio. Por consiguiente, la función de equilibrio se construye asignándole igual peso estadístico a todas las funciones compatibles con nuestra información.

En el caso cuántico y para el sistema aislado, los sistemas del ensemble están distribuidos uniformemente, lo cual está de acuerdo con el principio de igual probabilidad a priori o sea que cada estado cuántico tiene la misma frecuencia sobre todos los posibles estados cuánticos consistentes con los valores especificados de  $N$ ,  $V$  y  $E$ .

Además, postulamos que el valor de  $E$  debe ser uno de los niveles de energía del sistema mecano-cuántico de finido por  $N$  y  $V$ . Como  $N$  es extremadamente grande, los niveles de energía son muy cercanos y prácticamente continuos. Cada nivel de energía puede ser extremadamente degenerado. Denotaremos el número de estados cuánticos, (degeneración asociada al nivel de energía  $E$ ) por  $\Omega$  con

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

Existe una complicación de orden operativo

nal, y es que el valor de  $E$  no puede ser conocido con certeza debido al principio de incertidumbre, pero para propósitos termodinámicos y por simplicidad, tal complicación será ignorada.

Si el nivel de energía  $E$  para el sistema dado por  $N$  y  $V$  posee  $\Omega$  degeneración, esto nos lleva a que existen  $\Omega$  funciones de onda  $\psi$ , ortogonales y linealmente independientes que satisfacen la ecuación de Schrodinger  $H\psi = E\psi$ . La escogencia particular de las funciones de onda  $\psi$  es arbitraria. En todos los casos, los  $\Omega$  estados cuánticos mencionados se refieren a algún conjunto de  $\psi$ , ortogonales que pertenecen al mismo estado  $E$ .

Por otra parte, en el caso cuántico buscamos un sistema de funciones propias o eigenfunciones del Hamiltoniano, (véase apéndice F.3) por lo que la función de densidad en equilibrio  $\hat{\rho}^{eq}$  debe ser diagonal. Por lo tanto debe cumplirse

$$\rho_{mn} = \Omega^{-1} a_m \delta_{mn} \quad (\text{I-8})$$

donde  $\Omega$  es la constante de normalización y  $\Omega^{-1} a_m$  son números no negativos por su carácter probabilístico que representan la probabilidad de hallar al sistema en el estado  $m$ . Como no poseemos mayor información utilizamos el principio de igual probabilidad a priori por lo que también aquí debe cumplirse:

$$a_m = \begin{cases} 1 & \text{para } E \leq E_m \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{para } E_m \text{ de otra forma.} \end{cases} \quad (\text{I-9})$$

Además y debido a la condición que deben llenar las eigenfunciones del Hamiltoniano, la traza de la matriz de densidad debe ser unitaria, i.e.

Como debe ser  $\text{Tr } \hat{\rho} = 1$  para que el ensemble canónico constituya un sistema cerrado, esto es, con un número de partículas que nos conduce por condiciones de normalización a

$$\text{Tr } \hat{\rho} = \sum_m \Omega^{-1} a_m = \Omega^{-1} \sum_m 1 = 1 \therefore \Omega = \sum_m 1 \quad (\text{I-11})$$

donde  $\Omega$  representa como ya fuera señalado, el número de estados cuánticos entre  $E$  &  $E + \Delta E$ .

Si lo que queremos es la termodinámica del sistema debemos postular - que la entropía del mismo es

$$S = k \ln \Omega \quad (\text{I-12})$$

con  $S$ : entropía;  $k$ : cte. de Boltzmann y  $\Omega$  según lo señalado. Este postulado no es absolutamente necesario establecerlo ya que es posible derivar (I-12) de otra manera. Como se verá más adelante el ensemble microcanónico es un caso particular que puede derivarse del ensemble canónico o del gran canónico, estableciéndose plenamente la expresión (I-12).

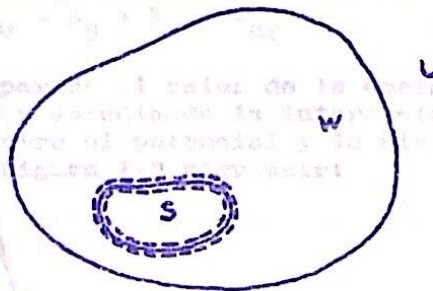
Teniendo formulada la entropía del sistema para el ensemble microcanónico es posible derivar las demás funciones termodinámicas, así como los potenciales. Esto será realizado en los ensembles que tratamos a continuación.

1.1 Estudiar la posible interacción entre las partículas del subsistema  $S$  y el ambiente exterior  $V$ ;

## II.2. Construcción del ensemble canónico. Relación del ensemble canónico con la termodinámica.

Como habíamos señalado antes el ensemble canónico constituye un sistema isotérmico cerrado, esto es, son conocidos el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$ .

Sea  $U$  un sistema aislado muy grande como se muestra en la figura I-2 y asumamos que está descrito por un ensemble microcanónico para que nos sea posible aplicar el principio de igual probabilidad a priori. Sea  $S$  un subsistema de  $U$  considerado pequeño respecto de  $U$  y que además está inmerso en un ambiente externo  $W$ . El ambiente externo  $W$  es el complemento de  $S$  respecto del universo  $U$ .



**Fig. I-2**       $\leftarrow R_s \rightarrow$       ===== región de interacción  
 $R_s$ : diámetro máximo característico del subsistema S

Teniendo en mente estas ideas introductorias, estamos en capacidad de analizar tres aspectos fundamentales relacionados con la construcción del ensemble canónico:

- 1.) Estudiar la posible interacción entre las partículas del subsistema S y el ambiente externo W;

- 2.) Encontrar la probabilidad de que el subsistema S se encuentre en un estado particular de energía  $E_m$  y
- 3.) Construir la herramienta necesaria que nos permita calcular el valor promedio de las variables mecánicas, tales como la energía y la presión, o sea formular su termodinámica.

II.2.1. Para estudiar la posible interacción entre las partículas del subsistema S y el ambiente externo W, consideraremos que no existen fluctuaciones violentas, por lo que la energía total de U es la suma de todas las energías que posee, esto es, la energía propia de cada  $u$  no más la posible energía de interacción  $V_{SW}$  entre ellos, o sea

$$E_U = E_S + E_W + V_{SW} \quad (I-13)$$

Analizaremos por separado el valor de la energía de interacción tomando un gas molecular y estudiando la interacción de dos de sus moléculas. La relación entre el potencial y la distancia de interacción es como lo muestra la figura I-3 siguiente:

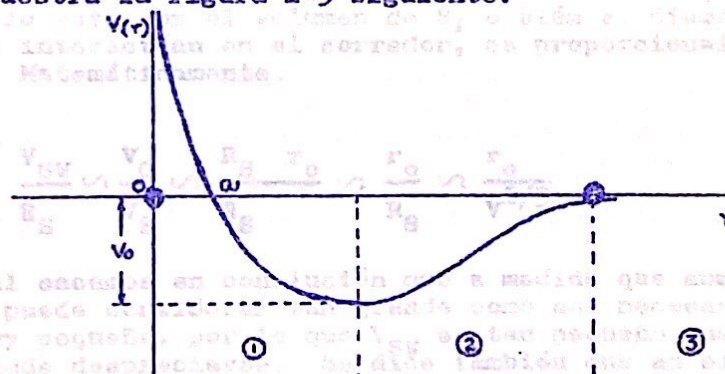


Fig. I-3

Potencial de interacción entre dos moléculas

aquí, la distancia  $\bar{oa}$  representa la región del "núcleo duro" (hard core), que es aquella región donde a las partículas no les es permitido acercarse más una a la otra. Como la fuerza es

$$F = - \frac{\partial V}{\partial r} \quad (I-14)$$

entonces en la región ① por ser la pendiente negativa, la fuerza es repulsiva, mientras que en ② la fuerza es de atracción. En la región ③ el sistema de dos partículas ya no existe como tal. El número de partículas en S es muy grande, pero relativamente pequeño respecto de las de W, por lo que el diámetro de la región de interacción  $r_o$  es mucho menor que el diámetro de la región  $R_S$ , o sea:

$$\text{si } r_o \ll R_S \Rightarrow r_o^3 \ll R_S^3; \text{ y como } v_S \propto R_S^3 \Rightarrow r_o^3 \ll v_S \quad (I-15)$$

Por otra parte, la energía de interacción del corredor está relacionada proporcionalmente con la energía del sistema S como el volumen del corredor lo está con el volumen de S, o bien el diámetro de las moléculas que interactúan en el corredor, es proporcional al diámetro del sistema. Matemáticamente.

$$\frac{V_{SW}}{E_S} \sim \frac{V_C}{V_S} \sim \frac{R_S r_o}{R_S} \sim \frac{r_o}{R_S} \sim \frac{r_o}{v^{1/3}} \quad (I-16)$$

de lo cual sacamos en conclusión que a medida que aumenta el volumen  $V_S$  -y se puede considerar tan grande como sea necesario- la razón se vuelve muy pequeña, por lo que  $V_{SW}$  es tan pequeño que para situaciones reales puede despreciarse. Se dice también que en el límite termodinámico la interacción es despreciable.



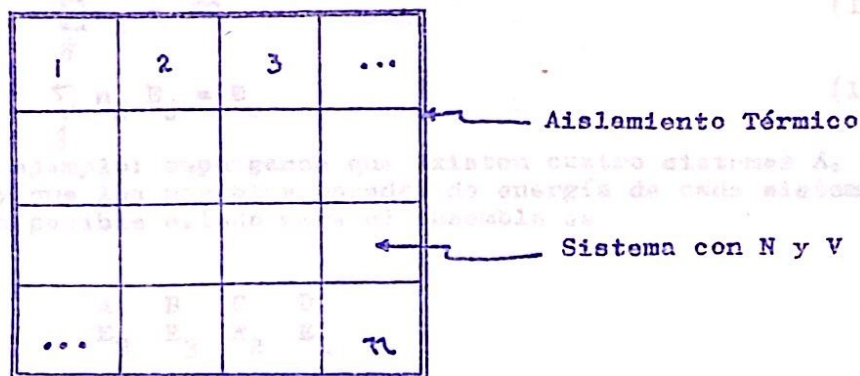


Fig. I-4

las paredes son conductoras del calor pero impermeables al paso de las partículas. Como el sistema  $S$  forma parte del ensemble microcanónico  $U$ , cada posible estado cuántico de él es igualmente probable. Los posibles estados de un sistema con  $N$  y  $V$  en orden incremental son los  $e_i$  genvalores  $E_1, E_2, \dots, E_j$ . Si existe degeneración, los  $E_{j,i}$  tienen el mismo valor, y los valores de energía ocurren  $\Omega$  veces sucesivas.

Cada  $E_j$  es una función de  $N$  y  $V$ . Si  $V$  cambia muy despacio, cada  $E_j$  cambia en forma continua, pero como el número de partículas solo puede cambiar discontinuamente -una a la vez- por lo menos- entonces los niveles de energía deben cambiar discontinuamente si  $N$  cambia.

Como cada sistema tiene el mismo  $N$  y  $V$ , todos los sistemas tienen el mismo conjunto de estados de energía dados por  $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$ . Supongamos que observamos simultáneamente los estados de energía de cada sistema y que contamos el número de sistemas hallados en cada uno de los estados. Sea  $n_j$  el número de sistemas hallados en estado  $E_1, \dots, n_j$  en estado  $E_j, \dots$  etc. El conjunto de números  $\{n_1, n_2, \dots, n_j, \dots\}$  se llama una "distribución" y existen muchas posibles distribuciones - para un mismo sistema, pero todas deben cumplir:

$$\sum_j n_j = \mathcal{N} \quad (\text{I-18})$$

$$\sum_j n_j E_j = E_S \quad (\text{I-19})$$

Hagamos un ejemplo: supongamos que existen cuatro sistemas A, B, C, D ( $\mathcal{N} = 4$ ) y que los posibles estados de energía de cada sistema son  $E_1, E_2, E_3$ . Un posible estado para el ensemble es

$$\begin{array}{cccc} A & B & C & D \\ E_2 & E_3 & E_2 & E_1 \end{array} \quad (\text{I-21})$$

y de acuerdo a (I-19):

$$E_1 + 2E_2 + E_3 = E_S \quad (\text{conocido})$$

o sea que  $n_1 = 1; n_2 = 2; n_3 = 1$ . Tres de los 12 posibles estados son

$$\begin{array}{cccc} A & B & C & D \\ E_2 & E_2 & E_3 & E_1 \\ E_2 & E_3 & E_2 & E_1 \\ E_3 & E_2 & E_2 & E_1 \end{array}$$

pero existen cuatro conjuntos de este tipo que corresponden a los cuatro diferentes lugares que puede ocupar  $E_1$ . En general, el número  $\Omega_S(n)$  de estados del ensemble consistentes con una distribución  $\{n_1, n_2, \dots\}$  lo hallamos por medio de la fórmula combinatoria (ver apéndice G)

$$\Omega_S(n) = \frac{(n_1 + n_2 + \dots)!}{n_1! n_2! \dots} \equiv \frac{\pi!}{\prod_j n_j!} \quad (I-20)$$

donde  $\pi$  significa producto. Como nos interesa hallar la probabilidad de observar un estado cuántico dado  $E_j$  en un sistema del ensemble canónico, o bien la fracción de sistemas en el ensemble que están en tal estado; para una distribución particular  $\{n_1, n_2, \dots\}$ , la probabilidad es

$$P_j = \frac{n_j}{\pi} \quad (I-21)$$

pero como existen muchas distribuciones, necesitamos un promedio sobre todo el ensemble, basados en darle igual peso estadístico a cada estado del mismo. Supongamos en el ejemplo anterior que existen dos distribuciones así:

$$n_1 = 1; n_2 = 2; n_3 = 1 \therefore \Omega_t = \frac{\pi!}{\prod_j n_j!} = \frac{4!}{2!} = 12$$

$$n_1 = 1; n_2 = 0; n_3 = 2 \therefore \Omega_t = \frac{\pi!}{\prod_j n_j!} = \frac{3!}{0!} = 6$$

La probabilidad de observar  $E_3$  es en la primera distribución

$$P_j = \frac{n_j}{\pi} = \frac{1}{4}$$

y en la segunda

$$P_j = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$$

y el promedio sobre todos los valores

$$\langle n_j \rangle = \frac{1 \times 12 + 2 \times 6}{12 + 6} = \frac{12 + 12}{18} = \frac{24}{18} = \frac{4}{3}$$

o sea que

$$P_j = P(E_j) = \frac{\langle n_j \rangle}{\tau} = \frac{4/3}{4} = \frac{1}{3}$$

y por consiguiente, la probabilidad para la observación de un estado cuántico  $E_j$  en un sistema cualquiera del ensemble canónico es:

$$P_j = \frac{\langle n_j \rangle}{\tau} = \frac{1}{\tau} \frac{\sum_n \Omega_S(n) n_j(n)}{\sum_n \Omega_S(n)} \quad (\text{I-22})$$

Como debemos tomar  $\tau \rightarrow \infty$ , la distribución más probable y las que difieren sólo despreciablemente de ella, son las que dominan completamente el cómputo del promedio de la relación (I-22). Por distribución más probable  $n^*$  tomaremos aquella a la cual los  $\Omega_S(n)$  más grandes pertenecen. En el límite  $\tau \rightarrow \infty$  los otros pesos  $\Omega_S(n)$  son despreciables comparados con  $\Omega_S(n^*)$ . Con  $\tau$  grande pero finito, se encuentra una delgada distribución Gaussiana centrada alrededor de  $n = n^*$ , pero en el límite  $\tau \rightarrow \infty$  esta distribución es la función delta ( $\delta$ ) de Dirac. (En el límite termodinámico los promedios de ensemble dependen solamente de la razón  $n_j/\tau$  aunque cada uno de estos valores  $\rightarrow$  independientemente a  $\infty$ .)

Por lo tanto (I-22) la podemos escribir sin pérdida de generalidad como

$$p_j = \frac{\langle n_j \rangle}{\pi} = \frac{1}{\pi} \frac{\Omega_t(n^*) n_j^*}{\Omega_t(n^*)} = \frac{n_j^*}{\pi} \quad (\text{I-23})$$

Ahora nos interesa hallar cual de todos los conjuntos de  $n_j$ 's que satisfacen (I-18) y (I-19) nos dan la mayor  $\Omega_S$ . Para ello pensamos que si  $\ln \pi$  se incrementa monótonicamente con  $\bar{x}$ , la distribución que da el mayor  $\Omega_S$  es también la que da el mayor  $\ln \Omega_S$  y entonces de (I-20) y utilizando la aproximación de Stirling (Apéndice E.1):

$$\ln \Omega_t(n) = \left( \sum_i n_i \right) \ln \left( \sum_i n_i \right) - \sum_i n_i \ln n_i \quad (\text{I-24})$$

donde los índices corridos se han cambiado de  $j$  a  $i$ . Como estamos interesados en el límite  $\pi$ , esto es  $n_i \rightarrow \infty$ , esta aproximación es exacta y como queremos hallar el máximo valor de  $\ln \Omega_t(n)$ , lo encontramos aplicando

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left[ \ln \Omega_t(n) - \alpha \sum_i n_i - \beta \sum_{j=1,2,\dots} n_j E_j \right] = 0 \quad (\text{I-25})$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son indeterminados (véase apéndice D). Efectuando la derivación parcial hallamos

$$\ln \left( \sum_i n_i \right) - \ln n_j^* - \alpha - \beta E_j = 0 \quad j = 1, 2, \dots$$

y según se halla

$$\ln n_j^* = \ln \left( \sum_i n_i \right) - \alpha - \beta E_j$$

$$\text{ó sea } n_j^* = \pi e^{-\alpha} e^{-\beta E_j} ; \quad j = 1, 2, \dots \quad (\text{I-26})$$

y si sustituimos (I-26) en (I-18) y (I-19):

$$\sum_j n_j^* = \sum_j \pi e^{-\alpha} e^{-\beta E_j} \quad (I-26)$$

$$\pi = \pi \sum_j e^{-\alpha} e^{-\beta E_j} \therefore e^{\alpha} = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (I-27)$$

En (I-19):

$$\sum_j n_j^* E_j = E_t \quad (\text{conservación de energía})$$

$$\sum_j \frac{n_j^* E_j}{\pi} = \frac{E_t}{\pi} = \langle E \rangle$$

$$\sum_j \frac{\pi (e^{-\alpha} e^{-\beta E_j}) E_j}{\pi \sum_j (e^{-\alpha} e^{-\beta E_j})} = \langle E \rangle$$

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_j e^{-\beta E_j} E_j}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (I-28)$$

y como fue citado en el apéndice A, según ecuación (A-2)

$$\langle E \rangle = \sum_j P_j E_j$$

y según se halló

$$e^{\alpha} = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

por lo que recurriendo a (I-23)

Posición del estado  $P_j$  de energía

$$P = \frac{n_j^*}{N} = \frac{\pi e^{-\alpha} e^{-\beta E_j}}{\pi} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (\text{I-29})$$

donde  $e^{-\beta E_j}$  es el factor de Boltzman,  $\beta$  y

$$e^{-\alpha} = Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (\text{I-30})$$

es la función de partición o distribución canónica ( $Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$ )

La otra forma de llegar a la obtención de la probabilidad de hallar a S en un estado m de energía  $E_m$  (I-29) y a la función de partición o distribución canónica (I-30) es partir de las siguientes consideraciones: como lo muestra la figura I-5,  $E_m$  puede ocupar cualquiera de las posiciones siguientes:

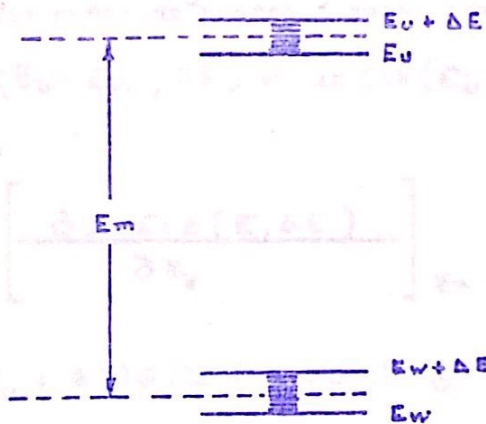


Fig. I-5

Posición del estado m de energía

entonces, la probabilidad de hallar un estado  $m$  es

$$P_m = \frac{\text{No. de configuraciones de } U \text{ en las que } S \text{ está en estado } m}{\text{No. total de estados del universo}}$$

$$P_m = \frac{\Omega_W(E_U - E_m; \Delta E)}{\Omega_W(E_U; \Delta E)}$$

Como hemos hecho la hipótesis

$$E_S \ll E_U$$

los estados, o el logaritmo de los estados, tienen desarrollo en serie de potencias con centro  $E_U$ , ecuación (E-7) y los términos no lineales por la hipótesis señalada pueden despreciarse; entonces

$$\ln \Omega_W(E_U - E_m; \Delta E) = \ln \Omega_W(E_U; \Delta E) - \left[ \frac{\partial \ln \Omega_W(E_U - \Delta E)}{\partial E_W} \right]_{E_W = E_U}$$

y llamando  $\beta$  a

$$\beta = \left[ \frac{\partial \ln \Omega_W(E, \Delta E)}{\partial E_W} \right]_{E_W = E_U}$$

$$\therefore \Omega_W(E_U - E_m; \Delta E) \approx \Omega_W(E_U; \Delta E) e^{-\beta E_m} \quad (I-31)$$

y como  $\Omega_W$  es una constante independiente de  $m$ , la probabilidad  $P_m$  es proporcional a  $e^{-\beta E_m}$ ; si tomamos como constante de proporcionalidad  $k^{-1}$ , podemos escribir:

$$P_m = Z^{-1} e^{-\beta E_m} \quad (\text{I-32})$$

y por la condición de normalización para la probabilidad (apéndice G)

$$\sum_m P_m = 1$$

$$\sum_m Z^{-1} e^{-\beta E_m} = 1 \quad \therefore \quad Z = \sum_m e^{-\beta E_m} \quad (\text{I-30})$$

A esto podemos agregar aquí que si uno de los estados se encuentra  $g_m$  veces degenerado,

$$Z = g_m e^{-\beta E_m} \quad (\text{I-33})$$

obteniendo entonces la suma sobre todos los niveles de energía. De consiguiente, según (I-32), la probabilidad buscada es

$$P_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{\sum_m e^{-\beta E_m}} \quad (\text{I-29})$$

En términos de las funciones propias del Hamiltoniano

$$\hat{\rho}_{mn} = Z^{-1} e^{-\beta E_m} \delta_{mn} \quad (\text{I-30})$$

o sea que la probabilidad de hallar al sistema S en algún estado  $m$  es dado por los elementos diagonales de la matriz de densidad. A los valores anteriores está relacionado el braket

$$\langle m | \hat{\rho}^{(c)} | n \rangle$$

que nos lleva al operador

$$\hat{\rho}(c) = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}}$$

pero la función de partición es la suma de los elementos diagonales

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}$$

y por consiguiente la observable (ecuación F-14, Apéndice F-3) es:

$$B = \langle b \rangle = \text{Tr} \hat{b} \hat{\rho}(c) = Z^{-1} \text{Tr} \hat{b} e^{-\beta \hat{H}} \quad (\text{I-35})$$

que en el caso clásico queda reducido a

$$Z = h^{-sn} (N!) \int dq dp e^{-\beta H(q,p)} \quad (\text{I-36})$$

$$F(c)(q, p) = h^{-sn} (N!)^{-1} Z^{-1} e^{-\beta H(q, p)} \quad (\text{I-37})$$

según ecuación (F-6), apéndice F-1

II.2.3. Hasta ahora hemos establecido dos principios fundamentales: uno, que para sistemas reales el potencial de interacción es despreciable y dos, que la probabilidad de encontrar a un sistema en un estado especial de energía está caracterizado por su respectiva función de distribución  $Z$ . Nuestro interés ahora se centra en la búsqueda de las propiedades microscópicas del sistema y la termodinámica del sistema que será descrita por las variables y los potenciales termodinámicos que describen las propiedades macroscópicas.

Supongamos para ello que existen dos subsistemas  $S_1$  y  $S_2$  en contacto térmico tales que son lo suficientemente grandes como para que el alcance de las fuerzas intermoleculares sea despreciable. La probabilidad de que sucedan dos eventos mutuamente independientes (probabilidad compuesta) es igual al producto de las probabilidades respectivas; (ecuaciones (F-8) y (F-9), apéndice F) entonces, la probabilidad  $p_{nm}$  de encontrar al subsistema  $S_1$  en el estado "n" con energía  $E_n$  y al subsistema  $S_2$  en estado "m" con energía  $E_m$  es, de acuerdo con (I-29):

$$p_{nm} = p_n p_m = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta_1 E_n} \frac{1}{Z_2} e^{-\beta_2 E_m}$$

Si  $S_1$  &  $S_2$  están en equilibrio térmico, la energía de ambos subsistemas juntos es igual a la suma de ellas, o sea

$$E_n + E_m = E_{nm}$$

puesto que la energía interna es una propiedad extensiva; por lo tanto

$$\frac{1}{Z_1} e^{-\beta_1 E_n} \frac{1}{Z_2} e^{-\beta_2 E_m} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(E_n + E_m)}$$

pero, para que la igualdad anterior se cumpla, necesariamente

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta \quad (I-38)$$

y además

$$Z_1 Z_2 = Z \quad \therefore \quad \text{Log } Z_1 + \text{Log } Z_2 = \text{Log } Z \quad (I-39)$$



De las relaciones anteriores extraemos las importantes conclusiones:

- Las distribuciones canónicas que representan sistemas en equilibrio térmico deben tener el mismo parámetro  $\beta$ ;
- Según el axioma 0 de la termodinámica (apéndice B), dos sistemas en equilibrio térmico deben tener la misma temperatura, por lo tanto el parámetro  $\beta$  debe ser necesariamente una función de la misma temperatura;
- Como el logaritmo de  $Z$  es aditivo, la función de partición  $Z$  es una función extensiva de los sistemas en contacto térmico;
- Supongamos que existe una función  $F$  tal que

$$F = F(T, V, N)$$

y que

$$Z = e^{-\beta F} \quad (1.42)$$

lo que implica que

$$Z = Z(T, V, N)$$

entonces

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z = -kT \log Z \quad (1.43)$$

$$\beta F = -\log Z$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \log \sum_n e^{-\beta E_n} \right\} \\ &= -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} = -\frac{\sum_n E_n e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}} \end{aligned}$$

Pero, según la definición de promedio para variables discretas, y la energía interna lo es, esta expresión es la energía interna promedio. -

BIBLIOTECA  
DE LA  
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

esto es, el valor de equilibrio de la energía interna, y por consiguiente podemos escribir:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F)_{VN} = \langle E \rangle \quad (I-40)$$

por otra parte, de la Termodinámica podemos obtener, derivando parcialmente respecto de  $1/T$

$$\frac{\partial}{\partial (1/T)} (F/T) = \langle E \rangle \quad (I-41)$$

Como (I-40) y (I-41) son expresiones para la misma variable, esto es, la energía interna, notamos que  $\beta$  debe ser directamente proporcional a  $1/T$ . Si llamamos  $k^{-1}$  a la constante de proporcionalidad podemos escribir

$$\beta = (k T)^{-1} \quad (I-42)$$

e.) Del párrafo anterior concluimos que F es la energía libre y como

$$F = - \frac{1}{\beta} \log Z = -kT \log Z \quad (I-43)$$

o sea, en última instancia que la función de partición (I-30) es

$$Z = e^{-\frac{1}{kT} F} = e^{-\beta F} \quad (I-44)$$

En cuanto a la constante de proporcionalidad  $k$  de la ecuación (I-42) al aplicar el ensemble canónico a un gas ideal obtenemos que las variables están relacionadas por

$$P V = N k T$$

pero por condiciones experimentales sabemos que

$$P V = n_M R T \quad \therefore \quad k = \frac{n_M R}{N}, \text{ puesto que } N k T = n_M R T$$

y si tomamos

$$N_A = \frac{N}{n} \text{ (No. de moléculas / mol)}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \times 10^7 \text{ erg/}^\circ\text{K mol}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molec/mol}} \quad \begin{array}{l} \text{(constante de Dumas)} \\ \text{(Nó. de Avogrado)} \end{array}$$

$$k = 1.380 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K} \quad (1-43)$$

que es el valor experimental con cuatro cifras significativas para la constante de Boltzmann y que es la constante de proporcionalidad que relaciona al parámetro  $\beta$  con la temperatura.

Habiendo encontrado la relación entre la energía libre y la energía interna para el sistema, es posible determinar los otros potenciales utilizando las relaciones termodinámicas que aparecen en el apéndice correspondiente.

2.) La relación entre la función de distribución característica del sistema y la termodinámica del mismo.

### II.3. Ensemble gran canónico

II.3.1. Consideremos ahora el caso de un sistema isotérmico abierto, para lo cual podemos pensar en un sistema S de volumen fijo V que está en contacto con un gran baño o depósito (sistema S'), con el cual puede intercambiar partículas y energía. Por consiguiente no podemos fijar la energía E ni el número de partículas N del sistema S, sino que únicamente conocemos la energía total  $E_0$  y el número total de partículas del sistema combinado  $S_0 = S + S'$ , esto es

podemos desarrollar en serie de Taylor el logaritmo del numerador obteniendo

$$E + E_m = E_0 \quad (\text{cte})$$

$$\ln \Omega_{S_0}(E_0, N_0) \approx \ln \Omega_S(E_0 - E_m, N_0 - N_m) + \ln \Omega_{S'}(E_m, N_m) \quad (\text{I-45})$$

$$N + N_m = N_0 \quad (\text{cte}) \quad (\text{I-46})$$

Como ya lo hicimos antes, nuestro interés se centra en la búsqueda de:

- 1.) La probabilidad  $P_{mN}$  de hallar al sistema S en algún estado particular "m" que contenga "N" partículas y que posea una energía  $E_{mN}$ ; y
- 2.) La relación entre la función de distribución característica del sistema y la termodinámica del mismo.

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln \Omega_S(E, N)}{\partial E} \right)_{E=E_m, N=N_m} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_{S'}(E, N)}{\partial E} \right)_{E=E_m, N=N_m} \quad (\text{I-47})$$

Si designamos por  $\Omega_{S_m}$  al número de estados accesibles del sistema  $S_m$  y por  $\Omega_{S_0}$  al número de estados accesibles al universo  $S_0$ , la probabilidad buscada es

$$P_{mN} = \frac{\Omega_{S_m}(E_0 - E_m, N_0 - N_m; \Delta E)}{\Omega_{S_0}(E_0, N_0; \Delta E)}$$

Si asumimos que  $S_m$  es muy pequeño comparado con  $S_0$ , o sea que

$$E_m \ll E_0 \quad \& \quad N_m \ll N_0$$

podemos desarrollar en serie de Taylor el logaritmo del numerador obteniendo:

$$\ln \Omega_{S_m}(E_0 - E_m, N_0 - N_m; \Delta E) \cong \ln \Omega_{S_m}(E_0, N_0) - \left( \frac{\partial \ln \Omega_{S_m}}{\partial E_m} \right)_{\substack{E_m = E_0 \\ N_m = N_0}} E_m - \left( \frac{\partial \ln \Omega_{S_m}}{\partial N_m} \right)_{\substack{E_m = E_0 \\ N_m = N_0}} N_m + \dots \quad (I-46)$$

Como las derivadas están calculadas para  $E_m = E_0$  y  $N_m = N_0$ , son constantes que caracterizan al sistema  $S_m$ . Tales derivadas las designaremos por

$$\beta \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega_{S_m}}{\partial E_m} \right)_{\substack{E_m = E_0 \\ N_m = N_0}}; \quad \alpha \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega_{S_m}}{\partial N_m} \right)_{\substack{E_m = E_0 \\ N_m = N_0}} \quad (I-47)$$

por lo tanto, (I-45) podemos escribirla como:

$$\ln \Omega_{S_m}(E_o - E_m, N_o - N_m; \Delta E) \cong \ln \Omega_{S_m}(E_o, N_o) - \beta E_m - \alpha N_m$$

$$\Omega_{S_m}(E_o - E_m, N_o - N_m; \Delta E) \cong \Omega_{S_m}(E_o, N_o) e^{-\beta E_m - \alpha N_m}$$

$$P_{mN} \propto e^{-\beta E_m - \alpha N_m} \quad (I-50)$$

$$P_{mN} = \frac{1}{\Omega} e^{-\beta E_m - \alpha N_m}$$

(I-48)

donde  $\frac{1}{\Omega}$  es una constante de proporcionalidad,  $\beta$  es el parámetro de temperatura que ya fue encontrado (igual  $1/kT$ ) y a la expresión:

$$\mu \equiv -kT\alpha \equiv -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Omega_{S_m}}{\partial N_m} \right) \quad (I-49)$$

le llamaremos potencial químico del depósito de energía. También es usual definir el potencial químico como

(I-51)

$$\mu_j \equiv -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{E, V, N} \quad (I-49a)$$

$$\mu \equiv -T \left( \frac{\partial F}{\partial \langle N \rangle} \right)_{T, V} \quad (I-49b)$$

en todo caso  $\mu$  está midiendo el cambio en el número de estados accesibles de energía con respecto al número de partículas del sistema.

(I-52)

Utilizando condiciones de normalización podemos sumar (I-48) sobre el número de partículas y sobre todos los estados de energía para obtener

$$\sum_m \sum_{N=0}^{\infty} P_{mN} = \sum_m \sum_N e^{-\beta E_m} e^{\beta \mu N_m} \quad (I-50)$$

$$\therefore \Xi(\tau, V, \mu) = \sum_{m, N} e^{-\beta E_m + \beta \mu N_m} = \sum_{m, N} e^{-(E_m - \mu N_m) / kT}$$

que es la función gran canónica, función de gran partición, o suma gran canónica.

Entonces, la probabilidad de hallar al sistema S en algún estado particular de energía  $m$  con energía  $E_m$  y con  $N_m$  partículas es

$$P_{mN}(N, V, T, \mu) = \frac{e^{-E_m(N, V)/kT} e^{\beta \mu N/kT}}{\sum_{m, N} e^{-\beta E_m} e^{\beta \mu N/kT}} \quad (I-51)$$

Si hablamos en términos de la matriz de densidad, la probabilidad es dada por los elementos diagonales de la misma, quedando sustituida la energía  $E_m$  y el número de partículas por los operadores Hamiltonianos  $\underline{H}_m$  y número de partículas  $\underline{N}$  respectivamente (ver apéndice F). Por lo tanto:

$$\rho = \Xi^{-1} \exp \left( -\beta \frac{\underline{H}_m}{\underline{N}} + \beta \mu \underline{N} \right) \quad (I-52)$$

Asimismo, la función de gran partición es la traza de la matriz, o sea

$$\underline{Z} = \text{Tr} e^{-\beta H_N + \beta \mu N} \quad \text{(I-53)}$$

siendo las funciones respectivas en el espacio físico:

$$F_N(q, p) = h^{-SN} (N!)^{-1} e^{-\beta H_N(q, p) + \beta \mu N} \quad \text{(I-54)}$$

$$\underline{Z} = \sum_N h^{-SN} (N!)^{-1} \beta \mu N \int dq dp e^{-\beta H_N(q, p)} \quad \text{(I-55)}$$

donde N es el número de partículas. Por (I-55) se obtiene el gran potencial en función de las variables termodinámicas S, P y  $\mu$ .

Habiendo establecido la probabilidad, buscamos ahora la relación entre el ensemble gran canónico y la termodinámica, para lo cual tomamos como base el gran potencial termodinámico. (I-56)

II.3.2. El gran potencial termodinámico quedó definido en el apéndice C como

$$J = U - TS - \mu N$$

que en términos de la energía libre es

$$J = F - \mu N \quad \text{(I-57)}$$

lo cual nos lleva a

$$\left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V} = - \langle N \rangle \quad (I-55)$$

Por otro lado, si derivamos con respecto a  $\mu$  la expresión  $\beta^{-1} \ln \Xi$  obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mu} (\beta^{-1} \ln \Xi) &= 1/\beta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left\{ \sum_{N,m} e^{-\beta E_{mN}} + \beta \mu N \right\} \\ &= 1/\beta \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left\{ \sum_{N,m} e^{-\beta E_{mN}} + \beta \mu N \right\} \\ &= -1/\beta \sum_{N,m} \frac{e^{-\beta E_{mN}}}{\Xi} \beta N = -N \end{aligned} \quad (I-56)$$

donde  $N$  es el número observable de partículas  $\langle N \rangle$ . Por consiguiente el gran potencial termodinámico  $J$  lo identificamos con

$$J \equiv \beta^{-1} \ln \Xi = kT \ln \Xi \quad (I-56)$$

que es la relación buscada entre el ensemble gran canónico y la termodinámica.

La relación (C-16) nos proporciona las variables termodinámicas  $S$ ,  $P$  y  $\langle N \rangle$  en función del gran potencial; o sea, si

$$dJ = -S dT - P dV - \langle N \rangle d\mu$$

$$\left( \frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -S \quad (I-57)$$

$$\left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -P \quad (\text{I-58})$$

$$\left( \frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -\langle N \rangle \quad (\text{I-59})$$

Para definir las cantidades mecánicas haciendo uso del ensemble gran canónico, podemos proceder según las reglas de promedios que aparecen en el apéndice A, obteniendo para la energía y el número de partículas

$$E = \langle E \rangle \left( = \frac{E_t}{\mathcal{N}} \right) = \sum_{m, N} P_{mN} E_m(N, V) = \sum_{m, N} E_{mN} \Xi^{-1} e^{-\beta E_{mN} + \beta \mu N} \quad (\text{I-60})$$

$$\langle N \rangle = \langle N \rangle \left( = \frac{N}{\mathcal{N}} \right) = \sum_{m, N} P_{mN} N = \sum_{m, N} N \Xi^{-1} e^{-\beta E_{mN} + \beta \mu N} \quad (\text{I-61})$$

Y por último, si se trata de la mezcla de "C" especies de partículas caracterizadas cada una por su respectivo potencial químico, la suma gran canónica (según Fisher, junio 1972) es dada por

$$\Xi(T, V, \mu_1, \dots, \mu_C) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \dots \sum_{N_C=0}^{\infty} \int dp \, dq \, h^{-\sum_{\sigma=1}^C N_{\sigma}} \left[ \prod_{\sigma=1}^C (N_{\sigma}!) \right] \exp \left\{ \beta \left[ -H_{N_1, \dots, N_C}(q, p) + \sum_{\sigma=1}^C \mu_{\sigma} N_{\sigma} \right] \right\} \quad (\text{I-62})$$

Estas y otras preguntas más podemos contestarlas conociendo las funciones o variaciones de las variables mecánicas, energía y número de partículas dentro de los ensembles. Esto lo hacemos a continuación.

### III.1. Fluctuación relativa.

Consideremos una cantidad  $b$  relacionada con un conjunto microscópico  $\Omega$  con parte de él. En el transcurso del tiempo esta cantidad  $b$  fluctúa aleatoriamente alrededor de su valor medio  $\langle b \rangle$ . Tal fluctuación puede ser medida haciendo uso de alguna medida de dispersión estadística.

La dispersión media  $\Delta b = b - \langle b \rangle$  no nos es muy útil porque podría ser positiva o negativa. El promedio de  $\Delta b$  es cero. El promedio de  $(\Delta b)^2$  es el promedio de dispersión. Este es el cuadrado de la desviación estándar.

### III. FLUCTUACIONES

En el capítulo anterior construimos tres ensembles que corresponden individualmente a condiciones termodinámicas diferentes y que son particularmente útiles para resolver diferentes problemas de la Mecánica Estadística.

Ahora bien, ¿hasta qué punto es más apropiado utilizar un ensemble antes que otro?; ¿qué criterio debemos seguir para utilizar éste u otro ensemble?; ¿existe alguna forma de medir en el espacio físico del laboratorio variables microscópicas tomando como base observables macroscópicas?.

Estas y otras preguntas más podemos contestarlas conociendo las fluctuaciones o variaciones de las variables mecánicas, energía y número de partículas dentro de los ensembles. Esto lo hacemos a continuación.

$$\langle (\Delta b)^2 \rangle = \langle b^2 \rangle - 2 \langle b \rangle^2 + \langle b \rangle^2 = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \quad (III-1)$$

y por consiguiente, la desviación media cuadrática está determinada por la diferencia entre la media cuadrática de la cantidad y el cuadrado de su media.

En III.1. Fluctuación relativa.

Consideremos una cantidad  $b$  relacionada con un cuerpo macroscópico o con parte de él. En el transcurso del tiempo esta cantidad varía - fluctuando alrededor de su valor medio  $\langle b \rangle$ . Tal fluctuación podemos medirla haciendo uso de alguna medida de dispersión estadística.

La desviación media  $\Delta b = b - \langle b \rangle$  no nos es muy útil porque pudiera ser que las diferencias tomadas en promedio dieran cero aunque las desviaciones particulares respecto del promedio fueran muy grandes. Esto debido al signo de la desviación.

En cambio la desviación  $(\Delta b)^2$  es siempre positiva, por lo que su valor medio tiende a cero solamente si  $(\Delta b)^2$  tiende a cero; esto es, su valor medio tiende a cero únicamente cuando la probabilidad de desviaciones considerables de  $b$  respecto de  $\langle b \rangle$  es pequeña.

La cantidad  $\sqrt{(\Delta b)^2}$  se llama raíz media cuadrática de fluctuación de la cantidad  $b$ .

Si desarrollamos el promedio  $\langle (\Delta b)^2 \rangle$  notamos que

$$\begin{aligned} \langle (\Delta b)^2 \rangle &= \langle b^2 - 2b \langle b \rangle + b^2 \rangle = \langle b^2 \rangle - 2 \langle b \rangle \langle b \rangle + \langle b \rangle^2 \\ &= \langle b^2 \rangle - 2 \langle b \rangle^2 + \langle b \rangle^2 = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2 \end{aligned} \quad (\text{III-1})$$

y por consiguiente, la desviación media cuadrática está determinada por la diferencia entre la media cuadrática de la cantidad y el cuadrado de su media.

En el desarrollo de (III-1) tomamos en cuenta las propiedades del promedio aritmético desarrolladas en el apéndice A.

Se llama fluctuación relativa de la cantidad  $b$  a la expresión.

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta b)^2 \rangle}}{\langle b \rangle} = \frac{\sqrt{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2}}{\langle b \rangle} \quad (\text{III-2})$$

Supongamos ahora que la cantidad  $b$  es aditiva e imaginemos a un cuerpo dado dividido en un gran número de partículas aproximadamente iguales. Entonces

$$b = \sum_{i=1}^N b_i$$

donde  $b_i$  está relacionada con cada partícula. De consiguiente también

$$\langle b \rangle = \sum_{i=1}^N \langle b_i \rangle$$

o sea que el promedio es directamente proporcional al número de partículas.

Determinemos la fluctuación usando la raíz cuadrática media

$$\langle (\Delta b)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta b_i)^2 \rangle$$

pero, debido a la independencia estadística de las diferentes partes del cuerpo, (véase apéndice F. 1) y a las características de la desviación media:

$$\langle \Delta b_i \cdot \Delta b_k \rangle = \langle \Delta b_i \rangle \cdot \langle \Delta b_k \rangle = 0 \quad (i \neq k)$$

Entonces

$$\langle (\Delta b)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta b_i)^2 \rangle$$

o sea que  $\langle (\Delta b)^2 \rangle$  también aumenta proporcionalmente a  $N$ , y por lo tanto, la fluctuación relativa es

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta b)^2 \rangle}}{\langle b \rangle} \sim \frac{N^{\frac{1}{2}}}{N} \sim \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III.3})$$

o sea que cuando consideramos un cuerpo homogéneo dividido en partes, la fluctuación relativa de una cantidad aditiva (extensiva) disminuye en forma inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de partículas del cuerpo. Por consiguiente como el número de partículas consideradas en Mecánica Estadística es por lo menos  $10^{23}$  (las contenidas en 1 mol), la cantidad extensiva  $b$  debe ser tomada como, prácticamente, constante e igual a su valor medio. (Otras consideraciones respecto a promedios las hacemos en el apéndice F.)

### III.2. Fluctuaciones en el ensemble canónico. Equivalencia entre el ensemble canónico y el microcanónico.

Como está desarrollado en el apéndice F.1, el estado del sistema podemos describirlo por una función de distribución, (ecuación (F76)). En el caso canónico, la función es, como ya habíamos señalado:

$$r(c) = h^{-SN} (N!)^{-1} Z^{-1} e^{-\beta H(q, p)}$$

donde la función canónica como sabemos es

$$Z = e^{-\beta F}$$

La normalización de la función de distribución  $f^{(c)}$  al tomar en cuenta todo el espacio de fase da

$$h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{\beta F - \beta H(q, p)} = 1$$

derivando ambos miembros respecto de  $\beta$  que es independiente de  $dq$  y  $dp$ :

$$h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{\beta F - \beta H(q, p)} \frac{\partial}{\partial \beta} [\beta F - \beta H(q, p)] = 0$$

$$h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{\beta F - \beta H(q, p)} \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F) - H(q, p) \right] = 0$$

(III-4)

$$\Rightarrow \frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} = H(q, p)$$

(III-5)

pero, por la definición de energía interna (I-40)

$$\frac{\partial (\beta F)}{\partial \beta} = E$$

por lo que  $H(q, p)$  es la energía interna del sistema.

Derivando nuevamente (III-4) respecto de  $\beta$ :

$$h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ e^{\beta F - \beta H} \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F - \beta H) \right\} = 0$$

$$h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F - \beta H) \frac{\partial}{\partial \beta} e^{\beta F - \beta H} + e^{\beta F - \beta H} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F - \beta H) \right\} = 0$$

$$h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F - \beta H) e^{\beta F - \beta H} \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F - \beta H) + e^{\beta F - \beta H} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F - \beta H) \right\} = 0$$

$$h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp \left\{ e^{\beta F - \beta H} \left[ \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F - \beta H) \right]^2 + \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F - \beta H) \right\} = 0$$

que utilizando (III.5) podemos escribirlo, transponiendo un término

$$h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{\beta F - \beta H} (H - E)^2 = - h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{\beta F - \beta H} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F)$$

pero el primer miembro corresponde al concepto de promedio o valor de expectación y en el segundo miembro, como  $\beta$  no depende de  $q$  y  $p$  y estamos tomando todo el espacio de fase:

$$\begin{aligned} \langle (H - E)^2 \rangle &= - \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} (\beta F) h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp \\ \therefore \langle (H - E)^2 \rangle &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\partial}{\partial \beta} \beta F \right) = - \frac{\partial}{\partial \beta} E \\ \therefore \langle (H - E)^2 \rangle &= - \frac{\partial}{\partial \beta} E \end{aligned} \tag{III.6}$$

Por otra parte, utilizando (III.1):

$$\langle (H - E)^2 \rangle = \langle H^2 \rangle - E^2$$

obtenemos

$$\langle H^2 \rangle - E^2 = - \frac{\partial}{\partial \beta} E \tag{III.7}$$

que es la desviación cuadrada media de la energía respecto de su promedio.

En el apéndice B-7, definimos termodinámicamente hablando, al calor específico a volumen constante como

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \beta} &= \frac{\partial}{\partial (kT)^{-1}} E = - \frac{1}{kT^2} \frac{\partial E}{\partial T} = - kT^2 C_v \\ \langle H^2 \rangle - E^2 &= kT^2 C_v \end{aligned} \tag{III.8}$$

y por lo tanto, la desviación media cuadrática de la energía interna respecto del promedio en un sistema, podemos medirla fácilmente en el laboratorio conociendo el calor específico de la sustancia y su temperatura.

La relación (III.8) da respuesta entonces a otra de las interrogantes planteadas.

Por otra parte, como ya sabemos que la fluctuación de una cantidad física aditiva respecto de su promedio es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de partículas, tenemos en este caso que

$$\frac{(\langle H^2 \rangle - E^2)^{1/2}}{\langle E \rangle} \sim N^{-1/2}$$

y por lo tanto, la probabilidad de hallar a un sistema del ensemble canónico de manera que su energía difiera significativamente de  $\langle E \rangle$  es casi nula, o en otras palabras: el ensemble canónico es equivalente al microcanónico.

### III.3. Fluctuaciones en el ensemble gran canónico. Equivalencia entre el ensemble gran canónico y el microcanónico.

En el tema anterior demostramos cómo la fluctuación en energía en el ensemble canónico era tan pequeña que prácticamente equivalía a tomar como constante a la energía, y por lo tanto, no se establecía una gran diferencia en cuanto a asumir a los estados como pertenecientes al ensemble microcanónico.

Ahora, de manera similar, demostraremos cómo las fluctuaciones en la otra variable mecánica fundamental como lo es el número de partículas y al considerar al ensemble gran canónico, son de índole tal que prácticamente éste equivale a un ensemble cerrado como el microcanónico o el canónico.

También estableceremos relaciones entre las variables microscópicas y las macroscópicas.

Para hacerlo, salimos de la función de distribución para el ensemble gran canónico, tomando en cuenta la condición de normalización; esto es:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp f^{(G)}(q, p) = \sum_{N=0}^{\infty} h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{-\beta H_N + \beta \mu N} = 1$$

Derivando respecto de  $\mu$  obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ \sum_N h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{-\beta H_N + \beta \mu N} \right\} = 0$$

$$\sum_N h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta H_N + \beta \mu N} = 0$$

$$\sum_N h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp e^{-\beta H_N + \beta \mu N} \frac{\partial}{\partial \mu} (-\beta H_N + \beta \mu N) = 0 \quad (III.9)$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial \mu} (-\beta H_N + \beta \mu N) = \frac{\partial}{\partial \mu} (-\beta H_N) + \beta N = 0$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial \mu} (H_N) = N \equiv \langle N \rangle \quad (III.10)$$

y como según (I-59)

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

el potencial termodinámico corresponde al Hamiltoniano del sistema en el ensemble gran canónico.

Si volvemos a derivar respecto de  $\mu$  la expresión (III.9) obtenemos:

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left\{ \sum_N h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp \frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta H_N + \beta \mu N} \right\} = 0$$

$$\sum_N h^{-SN} (N!)^{-1} \int dq dp \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} e^{-\beta H_N + \beta \mu N} \frac{\partial}{\partial \mu} (-\beta H_N + \beta \mu N) = 0$$

por consiguiente (III.14)

$$\frac{\partial}{\partial \mu} (-\beta H_N + \beta \mu N) e^{-\beta H_N + \beta \mu N} \frac{\partial}{\partial \mu} (\beta H_N + \beta \mu N) + e^{-\beta H_N + \beta \mu N} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} (-\beta H_N + \beta \mu N) = 0$$

$$\therefore \left[ \frac{\partial}{\partial \mu} (-\beta H_M + \beta N) \right]^2 + \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} (-\beta H_M) = 0$$

$$\left( -\frac{\partial}{\partial \mu} \beta H_M + N \right)^2 - \beta \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} H_M = 0 \quad \therefore \beta^2 \left( -\frac{\partial}{\partial \mu} H_M + N \right)^2 = \beta \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} H_M$$

$$\therefore \beta \left( -\langle N \rangle + N \right)^2 = \frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2}$$

$$N^2 - \langle N \rangle^2 = \beta^{-1} \left( \frac{\partial^2 J}{\partial \mu^2} \right)_{V,T} \quad \text{(III.12)}$$

pero segun (I-59) y (III.11)

$$\langle N^2 - \langle N \rangle^2 \rangle = kT \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} \quad \text{(III.13)}$$

El último término, con el auxilio de la regla de la cadena podemos escribirlo como

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

pero si tomamos el potencial termodinámico, ecuación (C-16)

$$dJ = S dT + P dv + \langle N \rangle d\mu$$

y derivamos

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

y con la ayuda de la desigualdad de Schwarz

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

por lo que

$$\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right)_{V,T} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial v} \right)_{T,\mu} \quad \text{(III.14)}$$

Como  $\langle N \rangle$  y  $v$  son extensivas y  $T, \mu$  intensivas, el número observable de partículas podemos expresarlo como el producto del volumen por alguna función desconocida de  $T$  y  $\mu$ , esto es:

$$\langle N \rangle = V \psi(T, \mu)$$

entonces

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} = \psi(T, \mu) = \frac{\langle N \rangle}{V}$$

y por consiguiente

$$\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{TV} - \frac{\langle N \rangle}{V} \left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right)_{VT} = \langle N \rangle \left( \frac{\partial}{\partial P} \frac{\langle N \rangle}{V} \right)_{VT} \quad (\text{III.15})$$

Por otra parte, si consideramos al número de partículas como función de las variables  $V$ ,  $P$  y  $T$ , tenemos

$$\langle N \rangle = V g(P, T)$$

donde  $g(P, T)$  es una función desconocida

$$\therefore \frac{\langle N \rangle}{V} = g(P, T)$$

$\frac{\langle N \rangle}{V}$  es independiente de  $\langle N \rangle$ , por lo que puede cambiarse  $V$  por  $N$  sin

que cambie la relación, o sea:

$$\left( \frac{\partial}{\partial P} \frac{\langle N \rangle}{V} \right)_{VT} = \left( \frac{\partial}{\partial P} \frac{\langle N \rangle}{V} \right)_{\langle N \rangle, T} = \langle N \rangle \left( \frac{\partial}{\partial P} \frac{1}{V} \right)_{\langle N \rangle, T}$$

por lo tanto (III.15) es igual a:

$$\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{VT} = \langle N \rangle^2 \left( \frac{\partial}{\partial P} \frac{1}{V} \right)_{\langle N \rangle, T} = -\langle N \rangle^2 \frac{1}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\langle N \rangle, T}$$

o sea que 
$$\left( \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} = - \frac{\langle N \rangle^2}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\langle N \rangle, T}$$

y por consiguiente

Entonces 
$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = - kT \left( \frac{\langle N \rangle^2}{V} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\langle N \rangle, T} \quad (\text{III-16})$$

pero, según (B-33) del apéndice B, la expresión

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\langle N \rangle, T} = K_T$$

es la compresión isotérmica; y entonces

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = - k T \rho^2 K_T \quad (\text{III-17})$$

o sea que la fluctuación en el número de partículas está determinada por la densidad de la sustancia, la temperatura y la compresión isotérmica (a temperatura constante) que son parámetros medibles en el laboratorio.

Otra consecuencia de particular importancia que se saca de (III-17) es que como la fluctuación es positiva, el parámetro de compresión isotérmica debe ser necesariamente negativo o cero. Esto es:

$$K_T \leq 0 \quad (\text{III-18})$$

Entonces, la incertidumbre cuántica de la energía debe ser grande en comparación con  $\hbar\dot{x}$ . La entropía del sistema deberá tener por consiguiente la incertidumbre.

Entonces, hemos probado que las fluctuaciones en energía y en número de partículas son despreciables (excepto en la región crítica como se verá más adelante) y por consiguiente podemos utilizar en razón a su mejor disposición matemática, el ensemble que mejor se acomode al problema estudiado, como lo haremos en el capítulo de las aplicaciones.

#### III.4 Las fluctuaciones y la distribución de probabilidad Gaussiana.

Albert Einstein (1910) encontró que la probabilidad de que una cantidad  $x$  esté en el intervalo entre  $x$  y  $x + dx$ , es proporcional a  $e^{S(x)}$  donde  $S(x)$  es la entropía escogida formalmente como una función del valor exacto de  $x$ . O sea que la probabilidad es:

$$p(x) = \text{cte.} \cdot e^{S(x)} \quad (\text{III.19})$$

Estos argumentos indican que  $x$  se comporta en forma clásica. De la Mecánica Cuántica, sabemos que la relación  $\Delta E \cdot \Delta x \approx \hbar \dot{x}$  existe entre las incertidumbres cuánticas de la energía y alguna cantidad  $x$ , con  $\dot{x}$  como la razón clásica de cambio de  $x$ .

Sea  $\zeta$  el tiempo que expresa la razón de cambio de la cantidad  $x$  y que no tiene un valor de equilibrio, por lo que

$$\dot{x} \approx \frac{\hbar}{\zeta} \quad \& \quad \Delta E \cdot \Delta x \approx \frac{\hbar x}{\zeta}$$

Entonces puede decirse que  $x$  tiene un valor definido solo si su incertidumbre cuántica es pequeña, esto es  $\Delta x \ll x$ , por lo que

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\zeta}$$

Entonces, la incertidumbre cuántica de la energía debe ser grande en comparación con  $\frac{h}{\epsilon}$ . La entropía del sistema deberá tener por consiguiente la incertidumbre.

$$\Delta S \gg \frac{h}{\epsilon T}$$

Si la fórmula (III.19) está construida apropiadamente, es necesario para que la incertidumbre de la entropía sea pequeña comparada con la unidad, que también se cumpla que

$$T \gg \frac{h}{\epsilon} \quad \Rightarrow \quad \epsilon \gg \frac{h}{T}$$

que son las condiciones requeridas. Cuando la temperatura es muy baja, o cuando  $x$  varía muy rápidamente (lo cual ocurre cuando  $\epsilon$  es muy pequeño), las fluctuaciones no pueden ser tratadas termodinámicamente, volviéndose por lo tanto, las fluctuaciones cuánticas puras, de la mayor importancia.

Por otra parte, si  $x = \langle x \rangle = 0$ , la entropía  $S$  tiene un máximo, por lo que  $\frac{\partial S}{\partial x} = 0$  &  $\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} < 0$  para  $x = 0$ . Asimismo, las fluctuaciones de la cantidad  $x$  son pequeñas, por lo que si desarrollamos  $S(x)$  en potencias de  $x$  reteniendo solo los términos arriba de los de segundo orden, obtenemos

$$S(x) = S(0) - \frac{1}{2} \alpha x^2$$

donde  $\alpha$  es una constante positiva. Sustituyendo en (III.19) obtenemos la distribución de probabilidad en la forma

$$p(x) dx = A e^{-\frac{1}{2} \alpha x^2} dx$$

donde la constante de normalización  $A$ , la hallamos por medio de

$$A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \alpha x^2} dx = 1$$

dándonos la integración:

$$A = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}$$

y por consiguiente, la probabilidad de distribución de los valores de la fluctuación  $x$ , es

$$p(x) dx = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} dx \quad (\text{III-20})$$

Para evaluar  $\alpha$  encontraremos la fluctuación cuadrática media  $\langle x^2 \rangle$  integrando de  $-\infty$  a  $\infty$  la función de distribución hallada, con el valor  $x^2$ , según la definición de valor promedio o valor de expectación (apéndice (F-1), o sea:

$$\langle x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{1}{2}\alpha x^2} dx$$

y con el auxilio de tablas de integración (véase bibliografía), se encuentra que

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{\alpha} \quad \therefore \quad \alpha = \frac{1}{\langle x^2 \rangle}$$

puediéndose entonces escribir (III-20) de la forma

$$p(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right) dx \quad (\text{III-21})$$

que es básicamente la función de distribución Gaussiana desarrollada en el apéndice G.2.5, siendo en este caso  $x$  la diferencia entre dos valores dados, como se supuso al principio del tema. Además notamos que tal y como fue señalado, el menor  $\langle x^2 \rangle$ , corresponde al máximo de  $p(x)$  y asimismo éste corresponde a  $x = 0$ , disminuyendo rápidamente cuando  $x$  se incrementa a su lado.

### III.5 Las fluctuaciones y la distribución de probabilidad de Poisson

Si tenemos pequeñas fluctuaciones en el número de partículas  $N$ , entonces la distribución de probabilidad Gaussiana (G-18) en la forma (III.21) es:

$$p(N) dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \exp \left\{ - \frac{(N - \langle N \rangle)^2}{2N} \right\} dN \quad (\text{III.22})$$

que es válida sólo para pequeñas fluctuaciones, o sea que la desviación  $N - \langle N \rangle$  debe ser pequeña comparada con el número promedio de partículas  $\langle N \rangle$ .

Consideremos que  $V_0$  y  $N_0$  sean el volumen total del gas y el número de partículas respectivamente y  $V$  una parte del volumen que sea pequeña comparada con  $V_0$ . Como el gas se supone uniforme, la probabilidad de que una partícula se encuentre en el volumen  $V$  es obviamente proporcional a la razón  $V/V_0$ , y la probabilidad de que  $N$  partículas estén simultáneamente presentes:  $(V/V_0)^N$  ya que cumplen con el lema fundamental del análisis combinatorio (apéndice G). Similarmente, la probabilidad de que una partícula no esté en el volumen es  $(V_0 - V)/V_0$  y la correspondiente probabilidad para las  $N_0 - N$  partículas restantes  $[(V_0 - V)/V_0]^{N_0 - N}$ . La probabilidad es claramente binomial, por lo que podemos aplicar (G-16), obteniendo:

$$P_N = \frac{N_0!}{N! (N_0 - N)!} \left( \frac{V}{V_0} \right)^N \left( 1 - \frac{V}{V_0} \right)^{N_0 - N} \quad (\text{III.23})$$

En el caso bajo consideración,  $V \ll V_0$ , y el número  $N$  aunque difiere considerablemente de su valor medio  $\langle N \rangle$  se asume pequeño comparado con el número total  $N_0$  de las partículas en el gas. Esto nos permite poner

$$N_0! \cong (N_0 - N)! N_0^N$$

50

y despreciar  $N$  en el exponente  $N_0 - N$ , obteniendo

$$p_N = \frac{\langle N \rangle^N}{N!} \left(1 - \frac{N}{N_0}\right)^{N_0}$$

y, finalmente usando la fórmula (E-11), podemos reemplazar  $\left(1 - \frac{N}{N_0}\right)^{N_0}$  para  $N_0$  grande, por  $e^{-\langle N \rangle}$  y obtenemos la distribución de probabilidad requerida en la forma

$$p_N = \frac{\langle N \rangle^N e^{-\langle N \rangle}}{N!} \quad (\text{III.24})$$

que es la distribución de probabilidad de Poisson (apéndice G.2.4)

Usando esta distribución podemos calcular la desviación cuadrática media en el número de partículas, para lo cual podemos usar un concepto similar al de valor de expectación para variables continuas, puesto que en este caso el número de partículas es siempre una variable discreta. Tal concepto podemos expresarlo así:

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 p_N \quad (\text{III.25})$$

Tomando  $p_N$  como en (III.24), obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= e^{-\langle N \rangle} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^N N}{(N-1)!} = e^{-\langle N \rangle} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^N}{(N-2)!} + e^{-\langle N \rangle} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\langle N \rangle^N}{(N-1)!} \\ &= \langle N \rangle^2 + \langle N \rangle \end{aligned}$$

y, despejando

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle \quad (\text{III.26})$$

que según lo señalado en el tema III.1 referente a la desviación cuadrática, es la fluctuación cuadrática media en el número de partículas.

Por lo tanto, (III.26) señala claramente que la fluctuación cuadrática media es igual al valor promedio de N para cualquier valor de N y no solamente para valores grandes.

Este capítulo se refiere como ejemplo de algunas aplicaciones de las ecuaciones (III.26) y (III.27) para estudiar sobre la distribución de los estados de un sistema de partículas idénticas y no interactuantes.

Este capítulo se refiere como ejemplo de algunas aplicaciones de las ecuaciones (III.26) y (III.27) para estudiar sobre la distribución de los estados de un sistema de partículas idénticas y no interactuantes.

### III.1. Aplicación de Ecuaciones a gases cuánticos

#### III.1.1. Gas de Boltzmann

Un gas de Boltzmann es un sistema formado por N partículas idénticas e independientes, entre ellas sin interacciones.

La energía de configuración del sistema es por lo tanto

$$E = \sum_{j=1}^N \epsilon_j \quad (\text{IV.1})$$

Donde  $\epsilon_j$  es la energía del nivel ocupado por la partícula "j".

#### IV. APLICACIONES

En los capítulos anteriores hemos establecido formalmente las características de algunos de los ensembles más útiles en la Mecánica Estadística. Asimismo, hemos analizado las fluctuaciones alrededor de valores promedio, lo que simultáneamente nos ha permitido establecer la relación estructural entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica.

Este capítulo lo ponemos como ejemplo de algunas aplicaciones de los ensembles y de las fluctuaciones para recalcar sobre la importancia de estos conceptos para la descripción de algunos fenómenos físicos.

##### IV.1. Aplicación de Ensembles a gases cuánticos.

###### IV.1.1. Gas de Boltzmann

Un gas de Boltzmann es un sistema formado por  $N$  partículas idénticas e independientes, esto es, sin interacciones.

La energía de configuración del sistema es por lo tanto:

$$E = \sum_{j=1}^N \epsilon^{(j)} \quad (\text{IV-1})$$

Donde  $\epsilon^{(j)}$  es la energía del nivel ocupado por la partícula "j".

En primer lugar, queremos calcular la suma de los estados, para lo cual, como conocemos  $N$  fijo usaremos el ensemble canónico.

Una distribución de partículas en los diferentes niveles  $\epsilon_k$  está caracterizada por el número de ocupación  $n_k$  y por lo consiguiente una misma configuración puede realizarse de

$$\frac{N!}{n_k! n_j! \dots}$$

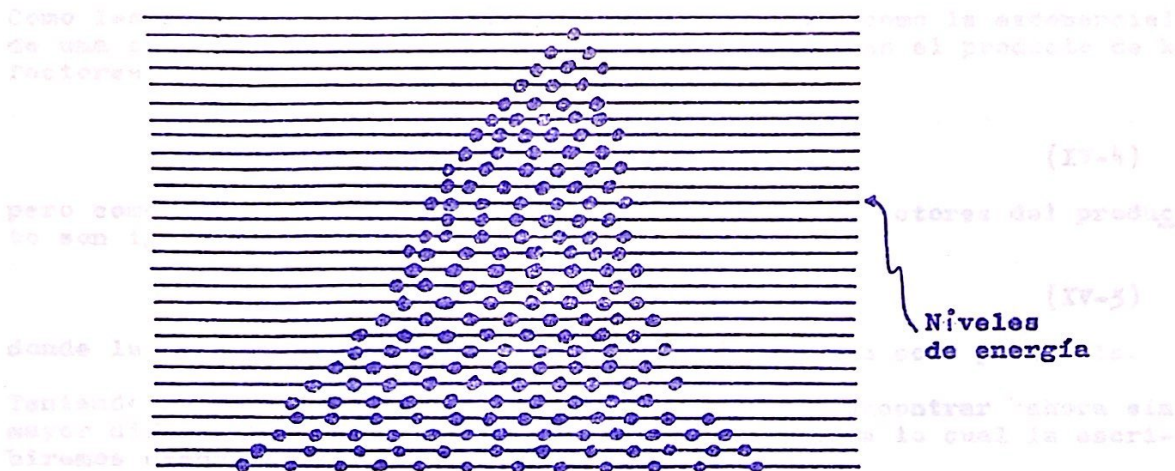
formas diferentes mediante combinaciones entre las diferentes partículas, (según fórmula (G-6)); pero, por el principio de no distinguibilidad en Mecánica Cuántica, todas estas configuraciones son equivalentes y debemos contarlas como una sola. Por lo tanto, la suma canónica de estados es, según (I-30):

$$Z^C = \sum_{\epsilon^{(k)}} \sum_{\epsilon^{(j)}} \dots \sum_{\epsilon^{(i)}} \frac{n_k! n_j! \dots}{N!} e^{-\frac{\sum \epsilon^{(i)}}{kT}} \quad (IV-2)$$

En (IV-2) notamos que a bajas temperaturas, los términos dominantes de la suma vienen dados por los niveles de muy bajas energías, pues para energías mayores a  $kT$ , el factor exponencial es muy pequeño ( $e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \ll 1$ ). Esquemáticamente, las partículas estarán distribuidas así:

$$Z^C \approx (N!)^{-1} \sum_{\epsilon^{(k)}} \sum_{\epsilon^{(j)}} \dots \sum_{\epsilon^{(i)}} e^{-\frac{\sum \epsilon^{(i)}}{kT}} \quad (IV-3)$$

que es el límite aproximado de Boltzmann y que es el límite de las distribuciones Bose-Einstein y Fermi-Dirac.



$P(N, V) = \dots$

Fig. IV.1 Distribución de partículas en el gas de Boltzmann a bajas temperaturas

Mientras que a altas temperaturas, el número de niveles que contribuyen significativamente a la suma de estados es grande, y por consiguiente, las  $N$  partículas tienden a distribuirse en todos ellos, siendo entonces los números de ocupación 0 y 1, o sea que  $n_i = 1$  para la mayoría de configuraciones, convirtiéndose entonces, la suma de los estados (IV-2) en

$$Z \cong (N!)^{-1} \sum_{\epsilon^{(1)}} \sum_{\epsilon^{(2)}} \dots \sum_{\epsilon^{(N)}} e^{-\frac{\sum \epsilon^{(j)}}{kT}} \quad (IV-3)$$

que se llama aproximación de Boltzmann y que es el límite de las distribuciones Bose-Einstein y Fermi-Dirac.

Como las sumatorias de (IV-3) son independientes y como la exponencial de una suma es el producto de las exponenciales, Z es el producto de N factores iguales, pudiéndose escribir entonces:

$$Z = (N!)^{-1} \prod_{j=1}^N \left( \sum_{\epsilon^{(j)}} e^{-\frac{\epsilon^{(j)}}{kT}} \right) \quad (\text{IV-4})$$

pero como todas las partículas son idénticas los N factores del producto son iguales, por lo que

$$Z = (N!)^{-1} \left( \sum_{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right)^N \quad (\text{IV-5})$$

donde la sumatoria resulta sobre las energías de una sola partícula.

Teniendo la suma canónica de los estados, podemos encontrar ahora sin mayor dificultad, la energía libre del sistema; para lo cual la escribiremos usando (I-43)

$$\begin{aligned} F(T, V) &= -kT \ln Z(T, V) \\ &= kT \ln(N!) + N \ln \sum_{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \end{aligned} \quad (\text{IV-6})$$

y, si usamos la fórmula de Stirling (E-3) para N grande, en la forma

$$\ln N! \cong N \ln \frac{N}{e}$$

obtenemos

$$F(T, V) = -kTN \ln \left( \frac{e}{N} \sum_{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right) \quad (\text{IV-7})$$

Si consideramos al gas como molecular, entonces la energía  $\epsilon$  está formada por la energía de traslación  $\epsilon_t$  del centro de masa y  $\epsilon_i$  que es la energía asociada a los grados internos de libertad, como la rotación, la vibración, la excitación electrónica, etc, etc. por lo que

Como los términos dependen de variables distintas, los Hamiltonianos correspondientes actúan en espacios diferentes y por lo tanto conmutan, es decir que podemos escribir

$$Z = Z_{tr} Z_1$$

y, en ausencia de campos externos:

$$\epsilon_{tr} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \approx \frac{p^2}{2m}$$

estando el momentum cuantizado por ser un microsistema. Por consiguiente:

$$p_x = h \frac{2\pi}{L} n_x ; \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \dots$$

donde L es la longitud de la arista del cubo que encierra al gas.

Para sistemas moleculares de dimensiones macroscópicas, la distancia entre dos valores permisibles consecutivos de la energía (dada por  $p^2/2m$ ) es despreciable comparada con la energía térmica  $kT$ , por lo que el momentum podemos considerarlo como continuo, pudiendo escribir:

$$Z_{tr} = h^{-3} \int_V dq \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{p^2}{2mkT}}$$

que nos lleva a

$$Z_{tr} = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (IV-8)$$

donde notamos explícitamente que  $Z_{tr} \propto V$ . Esto es consecuencia de que la energía de traslación es independiente de  $q$ , y por lo tanto, la integración sobre ella nos da únicamente  $V$ . (Al estar presentes campos externos, tal dependencia simple ya no es posible)

Volviendo a la energía libre:

$$\begin{aligned} F(T, V) &= -kTN \ln \left( \frac{eV}{V} Z_{tr} Z_i \right) \\ &= -kTN \ln \left\{ \frac{eV}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} Z_i \right\} \end{aligned} \quad (IV-9)$$

donde

$$Z_i = \sum_{\epsilon_i} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (IV-10)$$

que al usuario nos permite resolver el problema conociendo otras estructuras del sistema, como sus características atómicas, por ejemplo.

Como la suma interna de estados no puede depender del volumen del sistema, puesto que por definición, las variables internas caracterizan al sistema para una posición dada del centro de masa, y por otra parte, los niveles de energía no dependen de la magnitud del sistema en la forma que dependen de la energía de traslación, podemos concluir que necesariamente:

$$Z_i = f(T) \quad (IV-11)$$

Por consiguiente, (IV-9) puede escribirse:

$$F(T, V) = -N \left\{ kT \ln \frac{V}{N} + kT + \frac{3}{2} kT \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + f(T) \right\} \quad (IV-12)$$

con  $f(T) = \ln Z_i(T)$

Para partículas sin estructura como electrones o moléculas monoatómicas, podemos despreciar la energía de excitación electrónica, por lo que  $f(T) = 0$ . En este caso, la energía libre por partícula es

$$\frac{F(T, V)}{N} = \left\{ kT \ln \frac{V}{N} + kT + \frac{3}{2} kT \ln \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2} \right) \right\} \quad (\text{IV-13})$$

y, como en el límite termodinámico:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{V} = \text{cte} \quad (\text{IV-14})$$

$$N \rightarrow \infty$$

$$V \rightarrow \infty$$

la energía libre por molécula está perfectamente determinada en el T-lim

Con el auxilio de las ecuaciones del apéndice B, podemos determinar otras cantidades termodinámicas, como por ejemplo:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{N k T}{V} \quad \therefore PV = N k T \quad (\text{IV-14})$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = N \left\{ k \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} k + \frac{3}{2} k \ln \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2} \right) + f'(T) \right\} \quad (\text{IV-15})$$

$$E = F + T S = \frac{3}{2} N k T - N \left\{ f(T) - T f'(T) \right\} \quad (\text{IV-16})$$

que es la llamada ecuación calórica. Para partículas sin estructura:

$$E = \frac{3}{2} N k T \quad (\text{IV-17})$$

que es el teorema de Equipartición de la Teoría Cinética. (Es a la vez la energía interna por grado de libertad).

$f(T)$  es entonces una corrección a la termodinámica de estos sistemas debida a sus estructura.

El calor específico a volumen constante es

$$C_V = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k + T f''(T) \quad (\text{IV-18})$$

y, para partículas sin estructura:

$$C_V = \frac{3}{2} k \quad (\text{IV-19})$$

que es la ley de Dulong-Petit.  $T f''(T)$  es entonces una corrección a esta ley, que se sabía daba un calor específico constante.

#### IV.1.2. Gas de Bose-Einstein y de Fermi-Dirac.

Cuando consideramos sistemas ideales a bajas temperaturas y con densidades no muy pequeñas, la aproximación de Boltzmann (IV-3) ya no nos es útil, puesto que ésta fue utilizada para altas temperaturas, y en los bosones y fermiones, su naturaleza específica hace necesaria la consideración de otro tipo de sistema.

El Hamiltoniano para un sistema ideal escrito en la representación de los números de ocupación, es decir con operadores de creación y destrucción es

$$\underline{H} = \sum_p \epsilon_p \underline{a}_p^\dagger \underline{a}_p \quad (\text{IV-26})$$

donde  $\underline{a}_p$  representa destrucción de una partícula con momentum  $p$

Como las partículas pueden tener también spin,  $p$  representa el índice doble  $(p, \sigma)$  de momentum-spin. Si no existen campos magnéticos externos, el spin no contribuye a la energía, por lo que no debe aparecer en el Hamiltoniano más que como un índice de simetría.

Sabiendo cual es el Hamiltoniano, tratemos de resolver el problema utilizando en primera instancia un ensemble canónico, buscando la suma canónica de estados:

$$Z = \text{tr} e^{-\frac{H}{kT}} = \sum_{\{n_p\}} e^{-\sum_p n_p \epsilon_p / kT}$$

$$\sum_p n_p = N$$

Si las partículas tienen spin, cada estado se encuentra degenerado, pues puede realizarse en  $2G + 1$  formas diferentes y por consiguiente, cada estado de energía debe contarse  $G$  veces en la suma de estados, con

$$G = 2G + 1$$

Supongamos que las partículas pueden distinguirse y consideremos la suma de Boltzmann en la segunda cuantización:

$$Z_B = \sum_{\{n_p\}} \frac{N!}{\prod_p n_p!} \prod_p e^{-\epsilon_p n_p / kT}$$

$$\sum_p n_p = N$$

donde  $\frac{N!}{\prod_p n_p!} \equiv$  coeficiente multinomial, que puede ser calculado de la

manera que se describe en el ejemplo siguiente:

$$\text{Sabemos que } (a + b + c)^2 = a^2 + b^2 + c^2 + 2ab + 2bc + 2ac$$

entonces

$$\text{Coeficiente de } a^2 = \text{coeficiente de } b^2 = \text{coeficiente de } c^2 = \frac{2!}{2!} = 1$$

$$\text{Coeficiente de } ab = \text{coeficiente de } bc = \text{coeficiente de } ac = \frac{2!}{1!1!} = 2$$

de forma similar, los coeficientes de  $(a + b + c)^3$ , calculados en la forma anterior, son:

$$\text{Coeficiente de } a^3 = \frac{3!}{3!} = 1$$

$$\text{Coeficiente de } a^2b = \frac{3!}{2! 1!} = 3$$

$$\text{Coeficiente de } abc = \frac{3!}{1! 1! 1!} = 6$$

que coincide con el desarrollo

$$(a + b + c)^3 = a^3 + b^3 + c^3 + 3a^2b + 3b^2a + \dots + 6abc$$

Por consiguiente, la suma de Boltzmann (IV-21) es:

$$Z_B = (e^{-\epsilon_1/kT} + e^{-\epsilon_2/kT} + \dots + e^{-\epsilon_N/kT})^N$$

$$= \left( \sum_p e^{-\epsilon_p/kT} \right)^N \quad (\text{IV-22})$$

resultado que es igual a la suma de Boltzmann (IV-3), excepto que no aparece el término  $(N!)^{-1}$ , que se originó en la primera suma por el hecho de que las partículas no eran distinguibles.

La dificultad en los casos Bose-Einstein (BE) y Fermi-Dirac (FD), radica precisamente en la ausencia del coeficiente multinomial, por lo que el uso del ensemble canónico no es el más apropiado.

Como ya sabemos que podemos utilizar indistintamente el ensemble canónico o el gran canónico, utilizaremos este último para obviar la dificultad anterior.

Utilizando la función de gran partición o función gran canónica, ecuación (I-50), podemos escribir:

$$\overline{N} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu \sum_p n_p / kT} \sum_{\{n_p\}} e^{-\sum_p \frac{\epsilon_p n_p}{kT}} \quad (\text{IV-23})$$

Escribiendo las sumatorias como productos de sumas sobre  $n$ , tenemos:

$$\overline{N} = \sum_{\{n_p\}} e^{(\mu - \epsilon_p)/kT} = \prod_p \left( \sum_n e^{n(\mu - \epsilon_p)/kT} \right) \quad (\text{IV-24})$$

donde la transformación no es trivial, pero podemos verificarla mediante un ejemplo: sea un sistema con solo dos niveles de energía posibles:

$$a = e^{(\mu - \epsilon_1)/kT} \quad (\text{IV-27})$$

$$p = 1, 2$$

$$b = e^{(\mu - \epsilon_2)/kT}$$

$$\overline{N} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1, n_2} a^{n_1} b^{n_2} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n=0}^N a^{N-n} b^n \quad (\text{IV-28})$$

$$n_1 + n_2 = N \quad \therefore n_1 = N - n_2$$

Aquí la receta dada por la sumatoria es: fijar  $N$  y sumar sobre  $n$  desde 0 hasta  $N$ ; luego sumar los resultados parciales desde  $N = 0$  hasta  $N = \infty$  o sea que obtenemos las sumas según el arreglo siguiente:

$$\overline{N} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n=0}^N a^{N-n} b^n = \sum_{n=0}^{\infty} a^n \sum_{m=0}^{\infty} n^m \quad (\text{IV-25})$$

puesto que tenemos

$N = 0$	1
$N = 1$	$a + b$
$N = 2$	$a^2 + ab + b^2$
$N = 3$	$a^3 + a^2b + ab^2 + b^3$

que si se suma y factoriza nos lleva a (IV-25), que en general puede escribirse:

$$\sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \dots \sum_{n_j=0}^{\infty} a^{n_1} a^{n_2} \dots a^{n_j} \quad (IV-26)$$

con  $n_1 + n_2 + \dots + n_j = N$

Por lo tanto, la suma gran canónica, de acuerdo a (IV-25) y (IV-26), podemos escribirla:

$$\Xi = \prod_p \left( \sum_n e^{n(\mu - \epsilon_p)/kT} \right) \quad (IV-27)$$

En el caso de que las partículas sean fermiones, solo les es permitido que a lo sumo haya una partícula por nivel, o sea que  $n$  puede valer

$$n = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad (IV-28)$$

$$\Xi = \prod_p \left( 1 + e^{(\mu - \epsilon_p)/kT} \right) \quad (IV-29)$$

mientras que en el caso de bosones:

$$n \in \mathbb{Z}^+ \cup \{0\} \quad (IV-30)$$

por lo que

$$\Xi = e^{n(\mu - \epsilon_p)/kT} = \sum_n a^n = \frac{1}{1-a} \quad \forall a < 1 \quad (IV-31)$$

Aquí utilizamos

$$a = e^{(\mu - \epsilon_p)/kT}$$

por lo que (IV-31) queda definitivamente como

$$\overline{z} = \prod_p (1 - e^{(\mu - \epsilon_p)/kT})^{-1} \quad (\text{IV-32})$$

Como la validez de la relación (IV-32) exige que

$$e^{\mu/kT} < 1 \quad \therefore \mu < 0 \quad (\text{IV-33})$$

por lo que también sacamos de aquí la importante conclusión de que el potencial químico  $\mu$  debe ser necesariamente negativo.

Ambas relaciones (IV-29) y (IV-30) para fermiones y bosones pueden condensarse en una sola que es:

$$\overline{z}(T, V, \mu) = \prod_p (1 - \Theta e^{(\mu - \epsilon_p)/kT})^{-\Theta} \quad (\text{IV-34})$$

con  $\Theta = \begin{cases} 1 & \text{(bosones)} \\ -1 & \text{(fermiones)} \end{cases}$

En (IV-34) notamos que la suma de estados gran canónica está factorizada de nuevo (caso Boltzmann), pero los factores individuales se refieren a los niveles energéticos y no a las partículas individuales, dándonos un producto  $\Theta$

Conociendo la suma gran canónica, podemos construir la termodinámica del sistema, para lo cual partiremos del gran potencial termodinámico en la forma dada por (I-56):

$$J(T, V, \mu) \equiv P V = \beta^{-1} \ln \overline{z} \quad \therefore$$

$$P V = -\Theta k T \sum_{p=1}^{\infty} \ln (1 - \Theta e^{(\mu - \epsilon_p)/kT}) \quad (\text{IV-35})$$

Como la separación en el momentum es muy pequeña respecto del volumen, podemos tomar

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

recordando que estamos en el caso ideal. Entonces podemos sustituir la suma por la integral:

$$P V = -g k T \frac{V}{h^3} \int dp \ln \left( 1 - \Theta e^{\left( \mu - \frac{p^2}{2m} \right) / kT} \right) \quad (\text{IV-36})$$

donde  $g$  es la interacción de spin. Para hallar la integral (IV-36) podemos usar coordenadas polares tomando.

$$\eta = \frac{p^2}{2mkT}$$

obteniendo

$$PV = -\frac{\Theta g 4 \sqrt{2} \pi m^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}} V}{h^3} \int d\eta \sqrt{\eta} \ln \left( 1 - \Theta e^{-\eta + \frac{\mu}{kT}} \right)$$

Si además introducimos la variable

$$\lambda = \lambda(T) = \left( \frac{h^2}{2 \pi m k T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

podemos llegar a

$$J = PV = \frac{g}{3} \frac{k T g V}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\eta \frac{\eta^{\frac{3}{2}}}{e^{\eta - \mu/kT} - \Theta} \quad (\text{IV-37})$$

que es la ecuación de estado para un gas cuántico ideal.

Si queremos una expresión en términos de la densidad  $n$ , podemos calcular

$$N = \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{V} \left( -\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \frac{g}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\eta \frac{\eta^{\frac{3}{2}}}{e^{\eta - \mu/kT} - \epsilon} \quad (IV-38)$$

pudiéndose interpretar tanto (IV-37) como (IV-38) como una representación paramétrica de la ecuación de estado, siendo el parámetro el potencial químico  $\mu$

La entropía es

$$S = k \frac{gV}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{5}{3} \int_0^{\infty} d\eta \frac{\eta^{\frac{3}{2}}}{e^{\eta - \mu/kT} - \epsilon} - \frac{\mu}{kT} \int_0^{\infty} d\eta \frac{\eta^{\frac{1}{2}}}{e^{\eta - \mu/kT} - \epsilon} \right\} \quad (IV-39)$$

y la energía interna

$$E = kT \frac{gV}{\lambda^3} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\eta \frac{\eta^{\frac{3}{2}}}{e^{\eta - \mu/kT} - \epsilon} \quad (IV-40)$$

Si comparamos (IV-40) con (IV-37) notamos que

$$PV = \frac{2}{3} E \quad (IV-41)$$

que se cumple para todo sistema ideal, ya sea un gas de Boltzmann, uno formado por fermiones u otro formado por bosones. Lo notable es que todas las funciones termodinámicas para los gases de fermiones y bosones, son totalmente diferentes de las funciones clásicas, o sea, que estos gases no son perfectos en el marco de la termodinámica clásica.

Si asumimos altas temperaturas:

$$e^{\mu/kT} \ll 1$$

puesto que  $\mu = \mu(T, \frac{N}{V})$ . Al asumir esto, la integral de (IV-37) queda

$$I = \int_0^{\infty} d\eta \frac{\eta^{\frac{3}{2}}}{e^{\eta - \mu/kT} - \epsilon} = \int_0^{\infty} d\eta \eta^{\frac{3}{2}} e^{-\eta + \mu/kT} \quad (IV-42)$$

que puede calcularse haciendo un desarrollo en serie como sigue

$$\frac{1}{1 - \frac{e^{-\eta + \mu/kT}}{q}} = (1 + e^{-\eta + \mu/kT} + e^{2\eta + 2\mu/kT} + \dots)$$

y donde notamos que  $e^{-\eta + \mu/kT} = e^{-2\eta + 2\mu/kT} = \dots = 1$ , por lo que

$$I = \int_0^{\infty} d\eta \eta^{\frac{3}{2}} e^{-\eta + \mu/kT} (1 + e^{-\eta + \mu/kT} + e^{-2\eta + 2\mu/kT} + \dots)$$

que unido a los restantes términos de la ecuación (IV-37) dá para la presión.

$$P = \frac{q}{\lambda^3} k T e^{\mu/kT} \left( 1 + \frac{1}{2} e^{-\frac{5}{2}} e^{\mu/kT} + \frac{1}{3} e^{-\frac{3}{2}} e^{2\mu/kT} + \dots \right) \quad (\text{IV-43})$$

Y para la densidad de partículas:

$$n = \frac{q}{\lambda^3} e^{\mu/kT} \left( 1 + \frac{1}{2} e^{-\frac{3}{2}} e^{\mu/kT} + \frac{1}{3} e^{-\frac{3}{2}} e^{2\mu/kT} + \dots \right) \quad (\text{IV-44})$$

Si invertimos y despejamos:

$$e^{\mu/kT} = \frac{\lambda^3}{q} n \left[ 1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{3}{2}} \frac{\lambda^3}{q} n + \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{3\sqrt{3}} \right) \frac{\lambda^6}{q^2} n^2 + \dots \right]$$

por lo que la presión es

$$P = n k T \left[ 1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{5}{2}} \frac{\lambda^3}{q} n + \left( \frac{1}{8} - \frac{2}{3\sqrt{3}} \right) \frac{\lambda^6}{q^2} n^2 + \dots \right]$$

$$= n k T \left[ 1 - 0.1769 \frac{\lambda^3}{q} n - 0.0033 \frac{\lambda^6}{q^2} n^2 + \dots \right] \quad (\text{IV-45})$$

Es necesario y conveniente insistir sobre el hecho de que la desviación del gas cuántico (como puede notarse en la ecuación anterior) respecto del comportamiento del gas perfecto se debe a la Estadística Cuántica y no a interacciones reales. Notemos que la primera corrección a la ley del gas perfecto es de signo diferente para fermiones que para bosones. Para fermiones a densidad y temperatura dadas, la presión es mayor que para el gas perfecto, esto es, que el efecto de la estadística FD es si-

milar al de una fuerza repulsiva entre las partículas, siendo claro que esta pseudo fuerza de carácter repulsivo es debida al principio de exclusión de Pauli que no favorece configuraciones para las cuales las partículas están muy cerca unas de las otras. En el caso de bosones, la situación es contraria, ya que el efecto es similar a una pseudo fuerza atractiva.

Para analizar la validez de la aproximación de Boltzmann podemos introducir un parámetro de degeneración adimensional

$$\gamma \equiv \frac{\lambda^3 n}{g} \quad (\text{IV-46})$$

siendo entonces válida la aproximación de Boltzmann para

$$\gamma \ll 1$$

o sea que a una densidad dada corresponden altas temperaturas y a una T dada, bajas densidades.

Landau y Feynman encontraron que existe una dependencia importante en la masa, la cual, debida a efectos cuánticos no puede detectarse en la mayoría de gases moleculares con excepción de los más livianos como el He que es el caso típico

### IV.1.3. Funciones de distribución para un gas perfecto en equilibrio.

Pasando a analizar las funciones de distribución con un poco de más detalle, podemos observar algunas cosas interesantes como las siguientes: partamos de la ecuación (IV-8) que nos dió la suma canónica para la energía de traslación en el gas de Boltzmann. En este caso sólo consideramos tres grados de libertad. Si consideramos N grados de libertad, podemos obtener la función de distribución canónica en equilibrio que es:

$$F^{eq}(c)(q, p) = V^{-N} (2 \pi m k T)^{-\frac{3N}{2}} \exp \left[ -\frac{\sum_{j=1}^N p_j^2}{2 m k T} \right] \quad (\text{IV-47})$$

donde notamos lo siguiente:

- i.)  $F^{\text{eq}}(c)(q,p)$  es un producto de factores que dependen exclusivamente de una sola partícula, por lo que (IV-47) es igual a

$$F^{\text{eq}}(q,p) = N^{-N} \prod_{j=1}^N f_1^{\text{eq}}(q_j, p_j) \quad (\text{IV-48})$$

lo cual es una consecuencia de la forma del Hamiltoniano (que solo depende de  $p$ )

- ii.)  $F^{\text{eq}}(q,p)$  es independiente de  $q$ . Sin embargo, en presencia de un campo externo ya depende de ella, esto es de la posición, por lo que podemos escribirla como

$$f_1^{\text{eq}}(q, p) = n (2 \pi m k T)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{p^2}{2 m k T}}$$

$$\equiv n \psi^{\text{eq}}(p) \quad (\text{IV-49})$$

que es la distribución de Maxwell, que dice que las velocidades de un gas perfecto en equilibrio están distribuidas al azar en torno al promedio  $\langle p \rangle = 0$ . Por lo tanto tiene la forma de una distribución Gaussiana.

- iii.) Con la distribución de Maxwell, podemos determinar la densidad de energía, que se define como la energía cinética por partícula, i. e.

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{N} \int dq \int dp \frac{p^2}{2 m} f_1^{\text{eq}}(q,p) \quad (\text{IV-50})$$

y donde además nos hemos auxiliado con el concepto de valor de expectación definido en el apéndice F.1. Si sustituimos por (IV-49) obtenemos:

se obtiene

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{N} \frac{N}{V} (2 \pi m k T)^{-\frac{3}{2}} \int d\Omega \int dp \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{p^2}{2m k T}}$$

$$= \frac{1}{V} (2 \pi m k T)^{-\frac{3}{2}} V 4 \pi \int_0^{\infty} dp \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{p^2}{2m k T}}$$

Mientras que, si integramos sobre el ángulo sólido en polares nos da:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} k T$$

la aplicación de (IV-32) nos lleva a

que es, como ya se había encontrado según (IV-17) la Ley de Equipartición de la Energía.

Y, en forma similar podemos hallar para un gas de Bosei

**IV.2. Fluctuaciones en un gas ideal. Radiación del cuerpo negro.**

Consideremos un ensemble de  $n_k$  partículas en el k-ésimo estado cuántico, donde  $n_k$  es el número de ocupación. Como este conjunto de partículas es estadísticamente independiente de las partículas restantes puesto que no existen interacciones en el gas, podemos escribir usando (III-1) y (III-13), expresiones para la fluctuación media cuadrática en el número de partículas, o sea:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (IV-51)$$

obteniendo por lo tanto, para la fluctuación en el número de ocupación la relación

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = T \left( \frac{\partial \langle n_k \rangle}{\partial \mu} \right) \quad (IV-52)$$

Para un gas de Boltzmann, al aplicar (IV-52) en la expresión

$$\langle n_k \rangle = e^{\mu - \epsilon_k / T} \quad (IV-37)$$

puesto que la condición más importante es que la energía libre sea un mínimo para  $T$  y  $V$  dados, por lo que

se obtiene

Para obtener  $\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \langle n_k \rangle$  como es de esperarse. (IV-53)

Mientras que en un gas de Fermi:

este porava  $\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{6k - \mu/T + 1}}$  la aplicación de (IV-52) nos lleva a

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \langle n_k \rangle (1 - \langle n_k \rangle) \quad (\text{IV-54})$$

Y, en forma similar podemos hallar para un gas de Bose:

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \langle n_k \rangle (1 + \langle n_k \rangle) \quad (\text{IV-55})$$

Sumando (IV-54) y (IV-55) sobre un grupo de  $G_j$  estados vecinos conteniendo todos  $N_j = \sum_k n_k$  partículas dadas, por virtud de la independencia estadística, podemos escribir:

$$\langle (\Delta n_j)^2 \rangle = G_j \langle n_j \rangle (1 \mp n_j) = \langle N_j \rangle (1 \mp N_j/G_j) \quad (\text{IV-56})$$

donde  $n_j$  es el valor común de los vecinos  $n_k$ , y

La energía  $\langle N_j \rangle = \langle n_j \rangle G_j$  en este intervalo de frecuencia, es.

que podemos aplicar en particular a la radiación del cuerpo negro, que es un gas de fotones (Bosones) en equilibrio, para lo cual debemos tomar  $\mu = 0$  en (IV-55) llegando entonces a la distribución de Planck:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\hbar \omega_k / T} - 1} \quad (\text{IV-57})$$

puesto que la condición más importante es que la energía libre sea un mínimo para  $T$  y  $V$  dados, por lo que

#### IV.7. Fluctuaciones en radiaciones.

Para obtener la fluctuación en la radiación del cuerpo negro, podemos razonar así: el número de estados cuánticos para el fotón en un volumen  $V$  con frecuencias vecinas en un pequeño intervalo  $\Delta\omega_j$  es

$$G_j = \frac{V \omega_j^2 \Delta\omega_j}{\pi^2 c^3} \quad (\text{IV-58})$$

esto porque el número de modos de oscilación del vector de onda  $\vec{f}$  que se encuentra en los intervalos  $df_x$ ,  $df_y$ ,  $df_z$  es

$$\frac{V df_x df_y df_z}{(2\pi)^3}$$

y el número de modos para el cual la magnitud absoluta del vector de onda en el rango  $df$ , es,

$$\frac{V 4\pi f^2 df}{(2\pi)^3}$$

Usando la frecuencia  $\omega = c f$  y multiplicando por las dos direcciones de polarización de las oscilaciones (que son independientes) el número de estados cuánticos de los fotones con frecuencias entre  $\omega$  y  $\omega + \Delta\omega$  es precisamente (IV-58)

La energía total del cuanto en este intervalo de frecuencia, es:

$$E_{\Delta\omega_j} = N_j \hbar \omega_j \quad (\text{IV-59})$$

Multiplicando (IV-56) por  $(\hbar \omega_j)^2$  y omitiendo el sufijo "j" obtenemos la fluctuación para la radiación del cuerpo negro en un intervalo de frecuencia  $\Delta\omega$ :

$$\langle (\Delta E_{\Delta\omega})^2 \rangle = \hbar \omega E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3 (E_{\Delta\omega})^2}{V \omega^2 \Delta\omega} \quad (\text{IV-59})$$

relación que fue derivada por primera vez por A. Einstein en 1924.

### IV.3. Fluctuaciones en soluciones.

Tomemos una pequeña parte de la solución, tal que contenga un número  $n$  de moléculas solventes y tratemos de calcular la fluctuación media del número  $n$  de moléculas soluto en aquella parte de la solución, o lo que es lo mismo, la fluctuación en la concentración

$$c = \frac{n}{N} \quad (IV-52)$$

de tal parte. Para ello, debemos considerar el más completo equilibrio posible en la solución para un valor de  $n$ , tomando un valor dado de la concentración que no afecte al equilibrio entre las pequeñas partes consideradas y las restantes y como una estimación del intercambio de energía entre ellas, o del cambio en sus volúmenes. Esto significa que la temperatura permanece constante a través de la solución. Entonces para calcular la media cuadrática  $\langle(\Delta C)^2\rangle$  es suficiente considerar fluctuaciones de la concentración que ocurren a temperatura y presión constantes.

Este efecto en sí mismo significa que las fluctuaciones de concentración son estadísticamente independientes de la temperatura y de la presión, o sea:

$$\langle(\Delta T)(\Delta C)\rangle = 0 \quad \langle(\Delta C)(\Delta P)\rangle = 0 \quad (IV-60)$$

El mínimo trabajo que se necesita para cambiar  $n$  en  $\Delta n$ , a presión y temperatura constante podemos escribirlo

$$w_{\min} = \Delta \bar{\Phi} - \mu \Delta n \quad (IV-61)$$

donde  $\mu$  es el potencial químico del soluto. Expandiendo la función  $\Delta \bar{\Phi}$  en potencias de  $\Delta n$ , tenemos que

$$(IV-62)$$

$$\Delta \bar{\Phi} \cong \left( \frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial n} \right)_{P,T} \Delta n + \left( \frac{\partial^2 \bar{\Phi}}{\partial n^2} \right)_{P,T} \frac{1}{2} (\Delta n)^2$$

$$= \mu \Delta n + \left( \frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{P,T} \frac{1}{2} (\Delta n)^2$$

por lo que sustituyendo en (IV-61)

$$w_{\min} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{P,T} (\Delta n)^2 \quad (\text{IV-62})$$

Esta expresión podemos sustituirla en

$$p \propto e^{-w_{\min}/T}$$

donde  $w_{\min}$  es el trabajo mínimo necesario para obtener reversiblemente el cambio dado en las cantidades termodinámicas en la pequeña parte considerada.

Comparando la última expresión con la distribución Gaussiana (III-21) obtenemos para la fluctuación en "n"

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \frac{T}{N \left( \frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{P,T}} \quad (\text{IV-63})$$

que dividido entre  $N^2$ , da para la fluctuación cuadrática media de la concentración que buscábamos:

$$\langle (\Delta c)^2 \rangle = \frac{T}{N \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{P,T}} \quad (\text{IV-64})$$

donde notamos especialmente que la fluctuación cuadrática media es inversamente proporcional al número de partículas en la pequeña parte considerada.

Como en soluciones débiles se cumple la relación

$$\frac{\partial \mu}{\partial n} = \frac{T}{n} \quad (\text{IV-65})$$

entonces (IV-63) da

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = n$$

que está en completa analogía con (III-26) para las fluctuaciones en el número de partículas de un gas ideal, como era de esperarse.

#### IV.4. Fluctuaciones en la región crítica.

En 1872, van der Waals encontró que existen puntos críticos. Un poco antes se había encontrado que existen gases que no licúan aun a presiones muy altas, siendo la razón (encontrada posteriormente) que se encuentran a una temperatura arriba de la crítica. Un ejemplo de ello ocurre al He que sólo licúa a temperaturas menores a 5.2° K.

Analizaremos a continuación lo que ocurre en los llamados estados fluidos, donde la ecuación de estado define una superficie tridimensional con coordenadas  $(P, \rho, T)$ , y cada uno de los puntos de esa superficie define un estado de equilibrio del sistema.

La proyección de esta superficie sobre un plano P-T es de la forma que aparecen en la figura IV.2, donde C es el llamado punto triple,  $P_c$  es la presión crítica y  $T_c$  temperatura crítica.

Estas tres curvas representan las fronteras de las tres fases del fluido: la fase sólida, la líquida y la gaseosa. En el punto triple las tres fases coexisten en equilibrio. A lo largo de la curva de vaporización, la curva de fusión y la curva de sublimación, se encuentran los estados de equilibrio de las tres fases.

Todos y cada uno de los puntos de estas tres curvas, representan un estado de equilibrio en los cuales dos de tres fases coexisten.

Una característica importante que la curva de vaporización no se extiende indefinidamente, sino que termina en un punto. Este punto se llama punto crítico y está por coordenadas  $(P_c, \rho_c, T_c)$ .

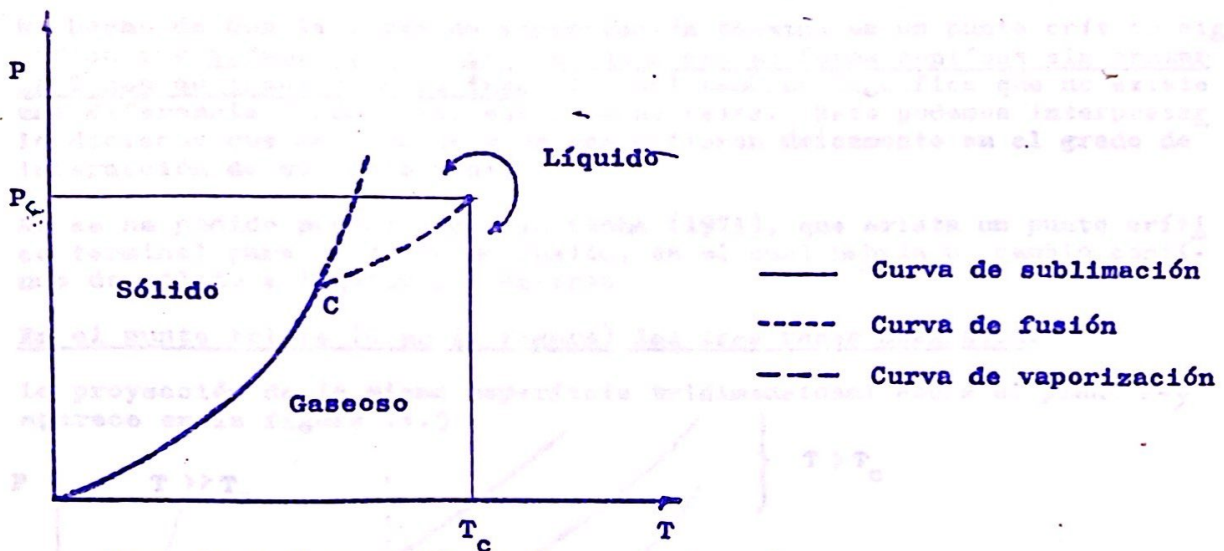


Fig. IV.2. Proyección de la Superficie  $P, \rho, T$ , sobre el plano P-T

En esta proyección podemos observar las tres fases del fluido: la fase sólida, la líquida y la gaseosa. Notamos que las fases sólida y gaseosa están en equilibrio a lo largo de la curva de sublimación, la sólida y la líquida a lo largo de la de fusión y la líquida y gaseosa a lo largo de la de vaporización.

Todos y cada uno de los puntos de estas tres curvas, representan un estado de equilibrio en los cuales dos de tres fases coexisten.

Sin embargo, notaremos que la curva de vaporización no se extiende ilimitadamente, sino que termina en un punto. Este punto se llama punto crítico y tiene por coordenadas  $(P_c, \rho_c, T_c)$ .

El hecho de que la curva de vaporización termine en un punto crítico significa que podemos convertir líquido a gas en forma continua sin cruzar la línea de transición de fase, lo cual también significa que no existe una diferencia fundamental entre ambas fases. Esto podemos interpretar lo diciendo que un líquido y un gas difieren únicamente en el grado de interacción de sus moléculas.

No se ha podido probar hasta la fecha (1971), que exista un punto crítico terminal para la curva de fusión, en el cual habría un cambio continuo de sólido a líquido y viceversa.

En el punto triple (C en la figura) las tres fases coexisten.

La proyección de la misma superficie tridimensional sobre el plano  $P-\varphi$  aparece en la figura IV.3

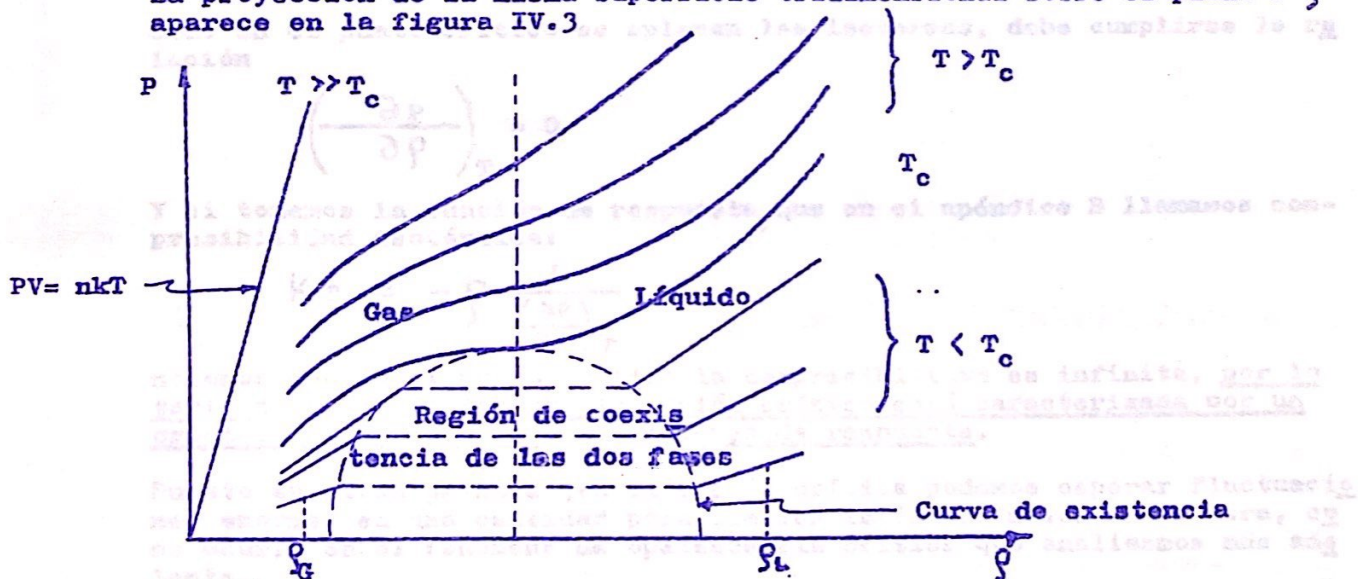


Fig. IV.3 Proyección de la curva  $P, \varphi, T$ , sobre el plano  $P-\varphi$

En este gráfico notamos que hay gran diferencia entre las densidades del líquido y del gas a bajas temperaturas, pero, a medida que nos aproximamos a la temperatura crítica, la diferencia de densidades tiende a cero. La existencia de esta diferencia, que no es cero abajo de  $T_c$  y cero encima, es una característica ligada a la existencia de los puntos críticos. Por lo tanto se define como parámetro de orden del punto crítico gas-líquido la diferencia  $\rho_L - \rho_G$ .

Otra característica importante de hacer notar, es la curvatura de las isotermas. A muy altas temperaturas se cumple la Ley del Gas Ideal y las isotermas se vuelven líneas rectas definidas por su correspondiente ecuación de estado. Entonces podemos concluir que la curvatura de las isotermas es una manifestación de las interacciones entre las moléculas constituyentes del fluido.

Como en el punto crítico se aplanan las isotermas, debe cumplirse la relación

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T = 0$$

Y si tomamos la función de respuesta, que en el apéndice B llamamos compresibilidad isotérmica:

$$K_T = -\rho \frac{1}{\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T}$$

notamos que en el punto crítico la compresibilidad es infinita, por lo tanto podemos señalar que la región crítica está caracterizada por un crecimiento abrupto de las funciones de respuesta.

Puesto en otras palabras, en la región crítica podemos esperar fluctuaciones enormes en una cantidad para cambios infinitesimales en la otra, como ocurre en el fenómeno de opalescencia crítica que analizamos más adelante.

Detalles similares a los descritos anteriormente pueden ser encontrados al estudiar la proyección sobre el plano  $\varphi$ -T de la superficie tridimensional mencionada. Esta proyección aparece en la siguiente figura:

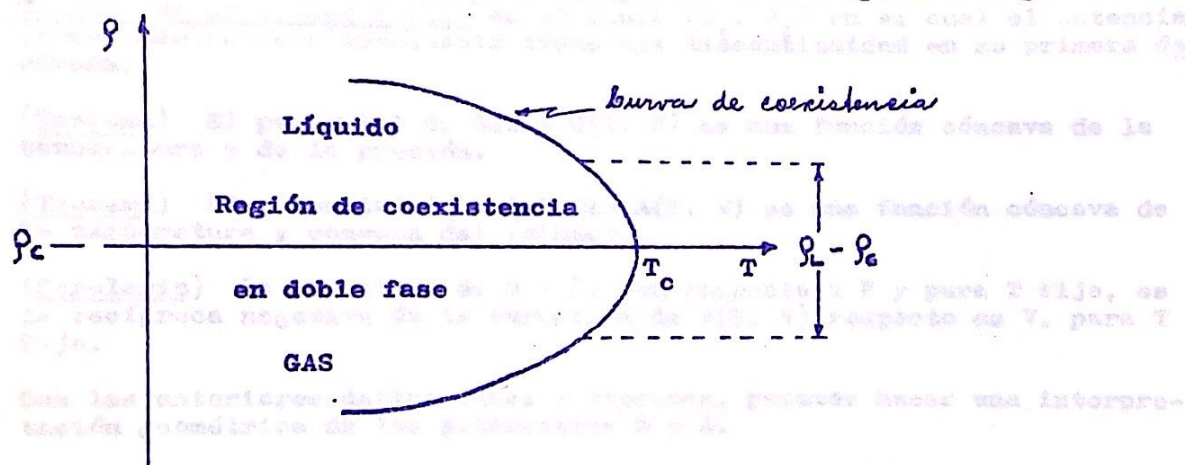


Fig. IV.4. Proyección de la superficie  $P, \varphi, T$  sobre el plano  $\varphi - T$ .

#### IV.4.1. Comportamiento de los potenciales de Gibbs y Helmholtz en el punto crítico.

A continuación hacemos un análisis de algunas propiedades de estos potenciales en virtud de las relaciones de derivación que poseen respecto de algunas cantidades termodinámicas. Para ello daremos primero algunas definiciones que nos serán útiles:

Una función  $f(x)$  es convexa si estando definida la derivada dentro de un intervalo  $x_1 < x < x_2$ , la segunda derivada de  $f$  es positiva dentro del intervalo.

Una función  $f(x)$  es cóncava si  $-f(x)$  es convexa en el intervalo  $x_1 < x < x_2$ .

Transición de primer orden, es el punto  $(T, P)$  en el cual el potencial termodinámico correspondiente tiene una discontinuidad en su primera derivada.

(Teorema) El potencial de Gibbs  $G(T, P)$  es una función cóncava de la temperatura y de la presión.

(Teorema) El potencial de Helmholtz  $A(T, V)$  es una función cóncava de la temperatura y convexa del volumen.

(Corolario) La curvatura de  $G(T, P)$  con respecto a  $P$  y para  $T$  fijo, es la recíproca negativa de la curvatura de  $A(T, V)$  respecto de  $V$ , para  $T$  fijo.

Con las anteriores definiciones y teoremas, podemos hacer una interpretación geométrica de los potenciales  $G$  y  $A$ .

$G$  y  $A$  están relacionados por:

$$G = A + P V$$

por lo que dado uno de los potenciales podemos encontrar los otros por medio de una construcción geométrica como la de la figura IV.5 para una temperatura mayor que la crítica. Nótese que las relaciones de convexidad para  $G$  y  $A$  implican que la segunda derivada respecto de algún argumento tiene igual signo para todos los valores de éste, lo que nos garantiza que no existen ambigüedades en la construcción. Los argumentos usados son el volumen y la presión que aparecen en (c) y (d).

Fig. IV.5 Interpretación geométrica de los potenciales  $G$  y  $A$

$$T > T_c$$

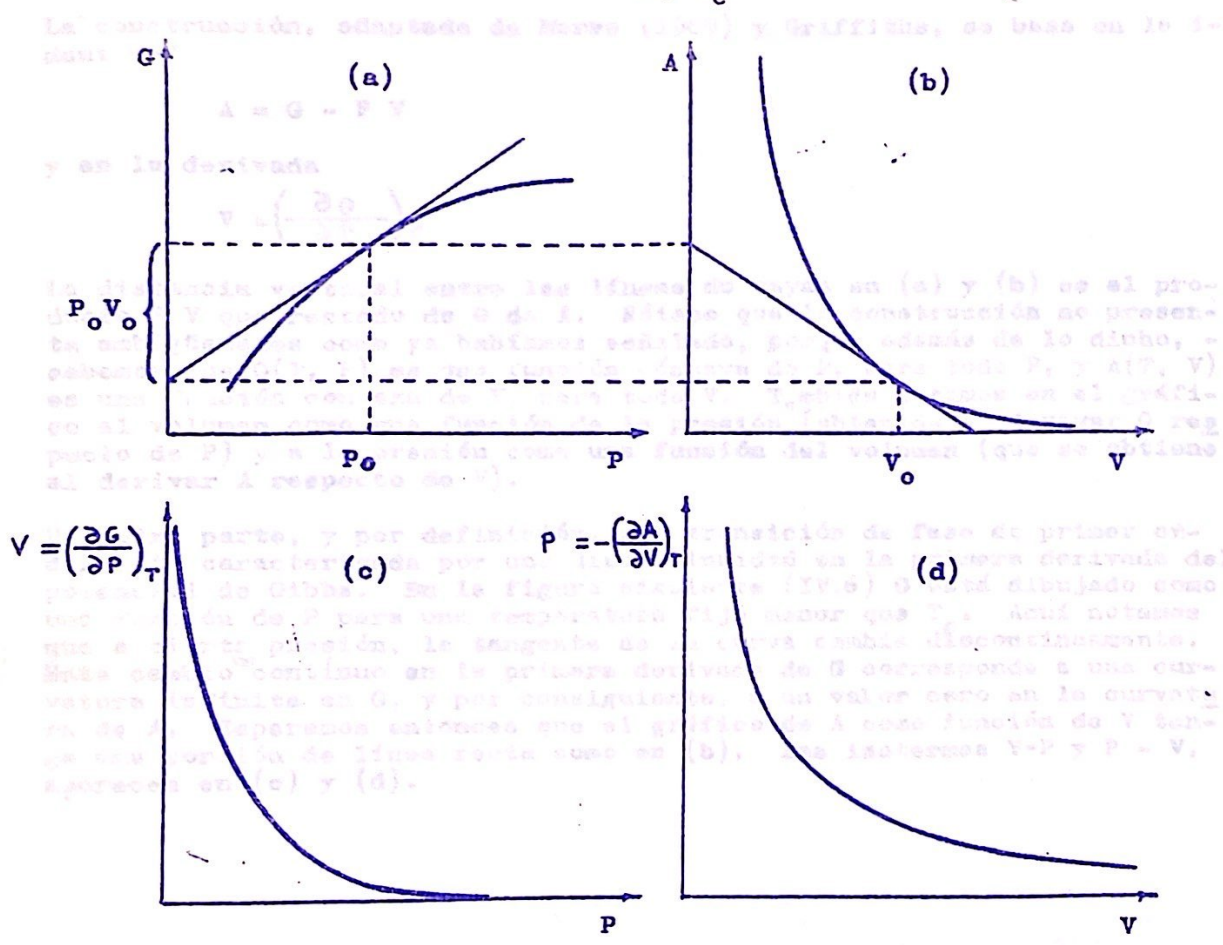


Fig. IV.5 Interpretación geométrica de los potenciales G y A

La construcción, adaptada de Morse (1969) y Griffiths, se basa en la identidad

$$A = G - P V$$

y en la derivada

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

La distancia vertical entre las líneas de rayas en (a) y (b) es el producto  $P V$  que restado de  $G$  da  $A$ . Nótese que la construcción no presenta ambigüedades como ya habíamos señalado, porque además de lo dicho, sabemos que  $G(T, P)$  es una función cóncava de  $P$ , para todo  $P$ , y  $A(T, V)$  es una función convexa de  $V$ , para todo  $V$ . También notamos en el gráfico al volumen como una función de la presión (obtenida al derivar  $G$  respecto de  $P$ ) y a la presión como una función del volumen (que se obtiene al derivar  $A$  respecto de  $V$ ).

Por otra parte, y por definición, una transición de fase de primer orden está caracterizada por una discontinuidad en la primera derivada del potencial de Gibbs. En la figura siguiente (IV.6)  $G$  está dibujado como una función de  $P$  para una temperatura fija menor que  $T_c$ . Aquí notamos que a cierta presión, la tangente de la curva cambia discontinuamente. Este cambio continuo en la primera derivada de  $G$  corresponde a una curvatura infinita en  $G$ , y por consiguiente, a un valor cero en la curvatura de  $A$ . Esperamos entonces que el gráfico de  $A$  como función de  $V$  tenga una porción de línea recta como en (b). Las isotermas  $V-P$  y  $P-V$ , aparecen en (c) y (d).



Fig. IV.6 Representación en términos orden para los potenciales  $G$  y  $A$ .

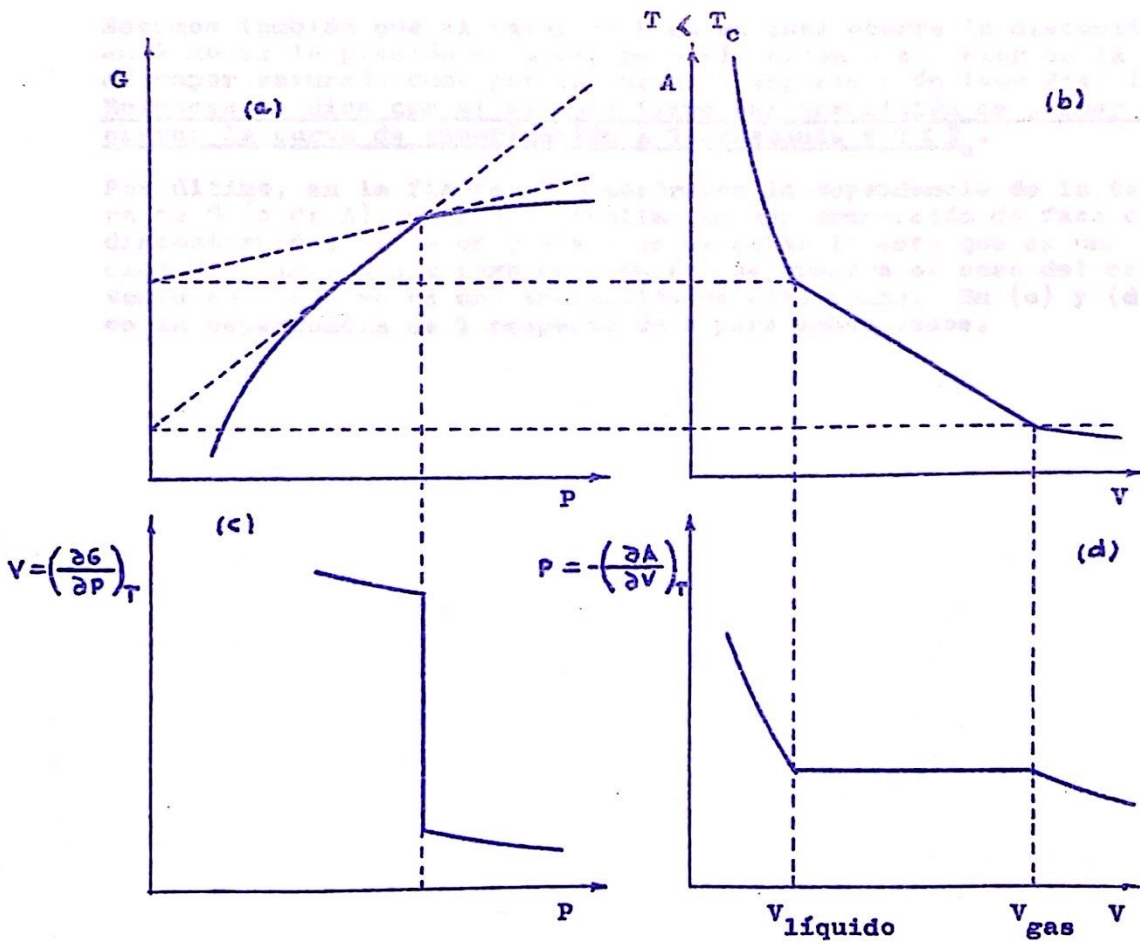


Fig. IV.6 Transiciones de primer orden para los potenciales G y A.

Notamos también que el valor de  $P$  en el cual ocurre la discontinuidad en  $V$  no es la presión crítica, pero sí alcanza el valor de la presión de vapor saturado dado por la curva de vaporización (ver Fig. IV.2). Entonces se dice que el sistema tiene una transición de primer orden al cruzar la curva de vaporización a  $T$  constante y  $T < T_c$ .

Por último, en la figura IV.7 mostramos la dependencia de la temperatura de  $G$  (o de  $A$ ) que puede resultar en una transición de fase con una discontinuidad en la entropía o en el calor latente que es una transición de primer orden también. En (b) se muestra el caso del calor latente cero que ya es una transición de alto orden. En (c) y (d) aparece la dependencia de  $T$  respecto de  $S$  para ambos casos.

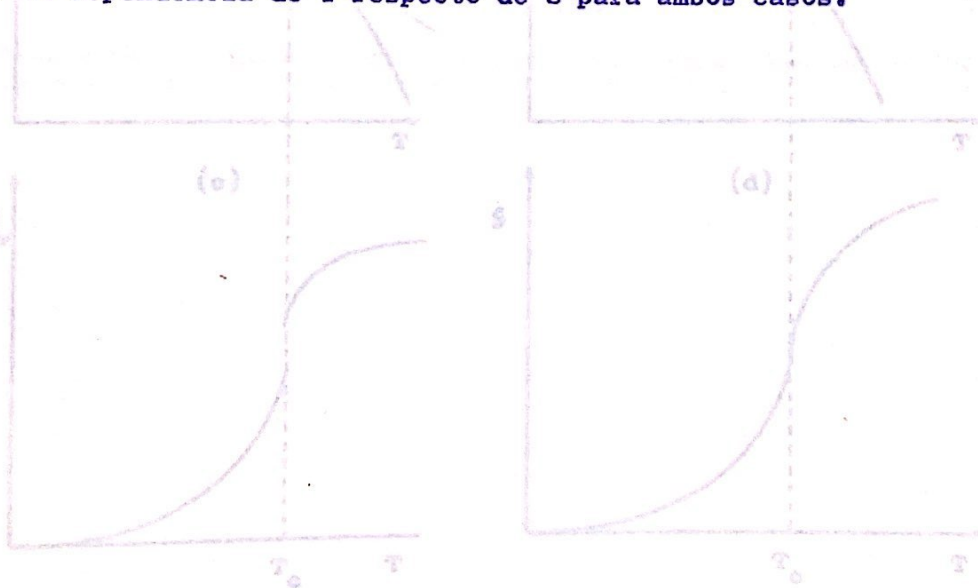


Fig. IV.7. Dependencia de  $G$  ó  $A$  respecto de  $T$

Supongamos que el sistema muestra una transición de fase a  $T_c$  acompañada de un cambio de entalpía que es una discontinuidad en la entalpía (b) igual que en la entropía (a) respecto que la transición de fase es de primer orden.

Notemos también que  $dS/dT$  parece ser discontinuo en  $T_c$  para ambas transiciones.

IV.4.2. Transición de segundo orden

Fue descubierto por Landau que alrededor de un siglo atrás hacia medidas sobre la conductividad de los metales de carbono.

El fenómeno podemos observar en la serie de fotografías de la figura IV.8, deudas a Verrel (1901) citada por N. Stanley.

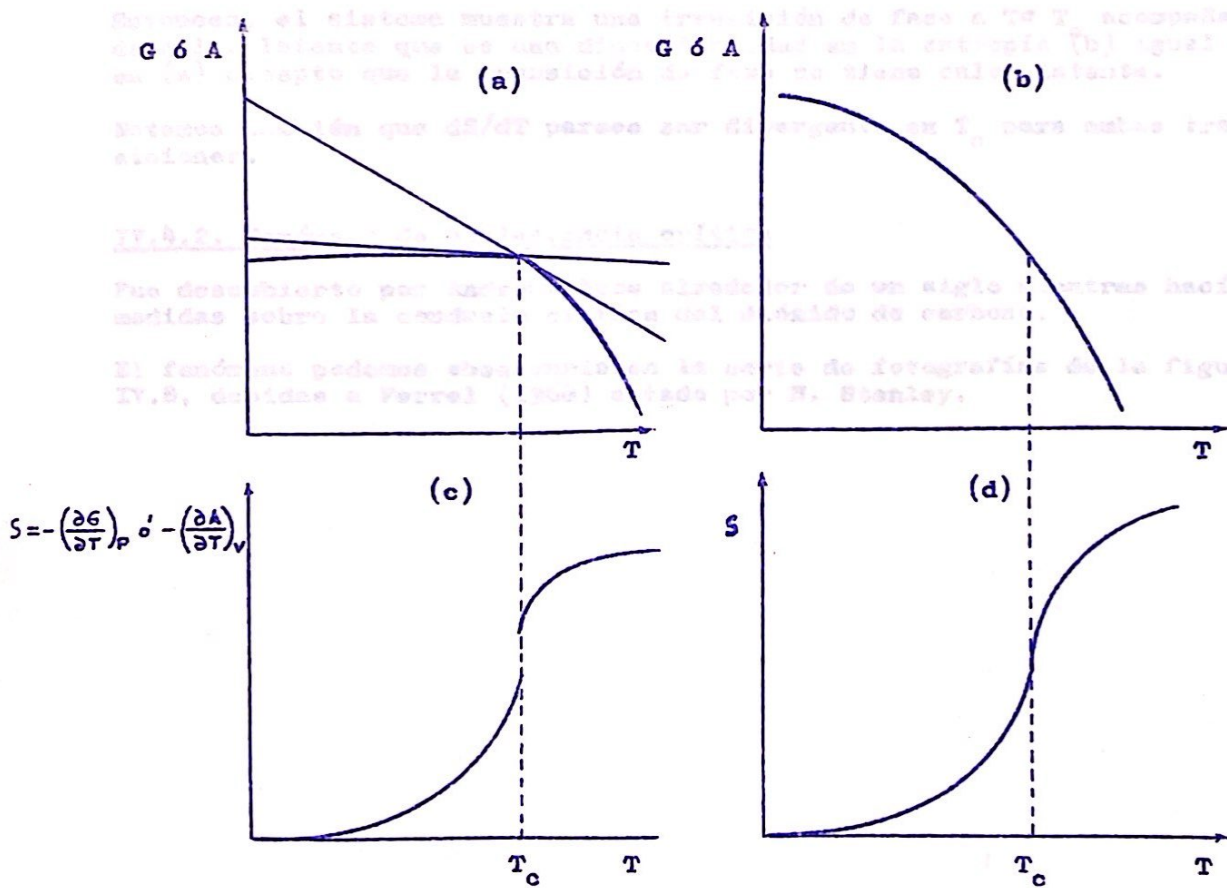


Fig. IV.7. Dependencia de G ó A respecto de T

Entonces, el sistema muestra una transición de fase a  $T_c$  acompañada de calor latente que es una discontinuidad en la entropía (b) igual que en (a) excepto que la transición de fase no tiene calor latente.

Notamos también que  $dS/dT$  parece ser divergente en  $T_c$  para ambas transiciones.

#### IV.4.2. Fenómeno de opalescencia crítica

Fue descubierto por Andrews hace alrededor de un siglo mientras hacía medidas sobre la conducta crítica del dióxido de carbono.

El fenómeno podemos observarlo en la serie de fotografías de la figura IV.8, debidas a Ferrel (1968) citado por H. Stanley.

Fig. IV.8. Una serie de fotografías que muestran la opalescencia crítica del dióxido de carbono al punto crítico.

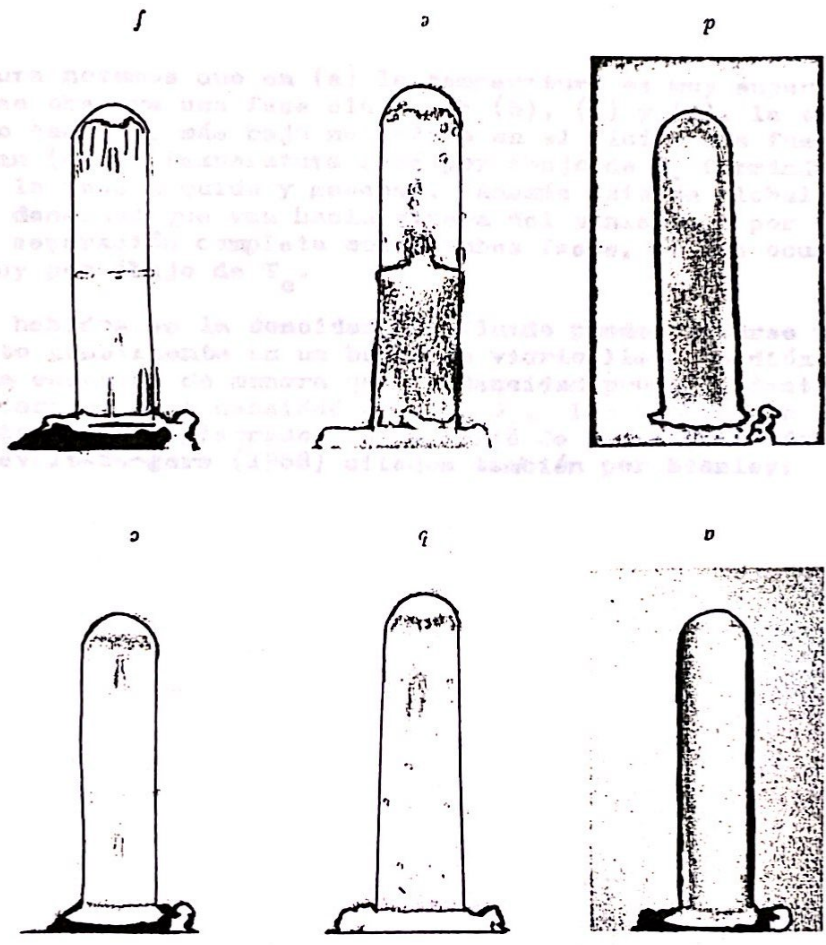


Fig. IV.8 Conducta de un fluido a temperaturas cercanas al punto crítico

En esta figura notamos que en (a) la temperatura es muy superior a  $T_c$ , por lo que se observa una fase clara; en (b), (c) y (d), la temperatura va siendo cada vez más baja notándose en el fluido una fuerte incandescencia; en (e) la temperatura está por abajo de  $T_c$  formándose un menisco entre la fase líquida y gaseosa. Además existen globulos líquidos de alta densidad que van hacia afuera del menisco, y por último (f) muestra una separación completa entre ambas fases, lo que ocurre a temperaturas muy por abajo de  $T_c$ .

Los cambios habidos en la densidad del fluido pueden notarse por medio de un aparato consistente en un bulbo de vidrio lleno de dióxido de carbono que fue escogido de manera que la densidad promedio dentro del bulbo sea muy cercana a la densidad crítica  $\rho_c$ . Los cambios en la densidad del fluido aparecen registrados en la serie de fotografías debidas a Sengers y Levelt-Sengers (1968) citados también por Stanley:

Fig. 10. Conducta del dióxido de carbono cerca del punto crítico

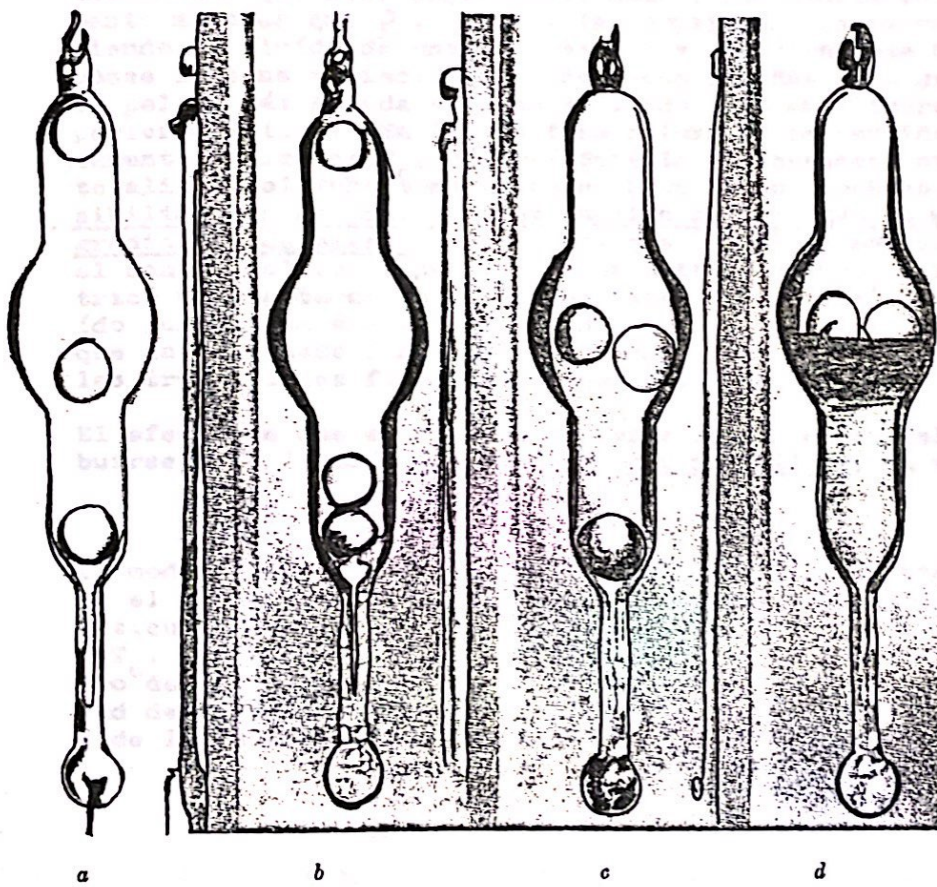


Fig. IV.9 Conducta del dióxido de carbono cerca del punto crítico

Como observamos, dentro del bulbo hay tres pelotas con densidades predeterminadas que son: ligeramente menor, aproximadamente igual y ligeramente mayores que  $\rho_c$ . En (a) la temperatura es mayor que  $T_c$ , consistiendo el fluido de una fase simple y relativamente homogénea que sólo posee ligeras variaciones de densidad debidas a la gravedad, por lo que la pelota más pesada está en el fondo y la más ligera en el extremo superior del tubo. En (b) la temperatura ha descendido hasta quedar justamente encima de  $T_c$ , observándose la opalescencia crítica ya que la totalidad del tubo toma un color blanquesino lechoso. Como la compresibilidad es grande, la distribución de densidad es muy sensitiva a los gradientes de presión, notándose que la pelota mediana ya no está en el centro del tubo, puesto que ha bastado unpequeñísimo cambio barométrico para alterar su situación anterior. En (c) la temperatura ha caído justamente abajo de  $T_c$ , notándose que se forma un menisco, mientras que en el estado final (d), la temperatura ha caído muy abajo de  $T_c$  y las tres pelotas flotan en un menisco bien definido.

El efecto de que el menisco se forme en el centro del tubo puede atribuirse a la llamada ley del diámetro rectilíneo, en virtud de la cual

$$\rho_L - \rho_G \cong \rho_c$$

Un modelo para la opalescencia crítica, debido a Matsura-Matsubada (1956) es el que mostramos en la figura IV.10, que es un diagrama del modelo reticular gaseoso de un sistema fluido cuando la temperatura se acerca a  $T_c$ . Cada celda está coloreada de negro si está ocupada por el centro de una molécula y le asociamos un spin a esta situación. La longitud de correlación puede ser tomada como el diámetro paramétrico que mide la intensidad de la conducta crítica. (8)

Fig. IV.10. Modelo de Matsura-Matsubada para el modelo reticular gaseoso de un sistema fluido. Redefinido también por Eisenstein-von Schmeling y al. Diagrama por D. L. Hjee, citado por Stanley.

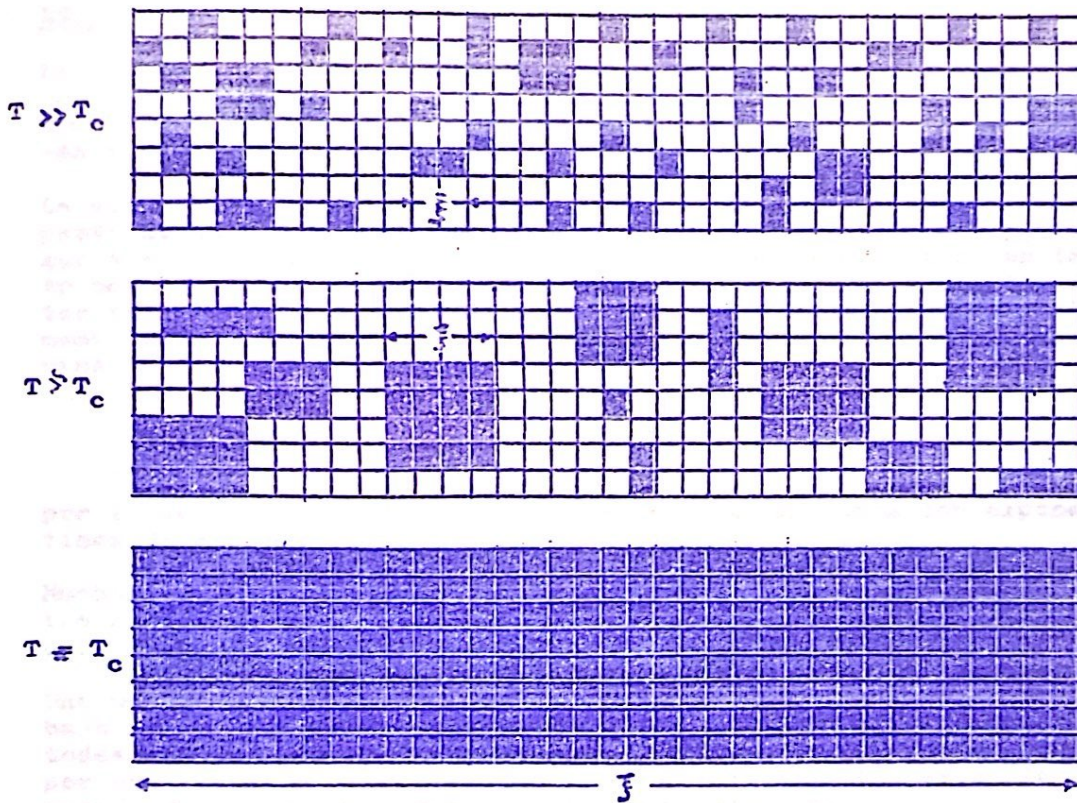


Fig. IV.10. Modelo de Matsura-Matsubada para el modelo reticular gaseoso de un sistema fluido. Estudiado también por Einstein-von Schmolukowski. Diagrama por D. L. Njus, citado por Stanley.

#### IV.4.3. Transiciones de fase en otros sistemas

El estudio de la opalescencia crítica corresponde a la llamada era clásica de los fenómenos críticos. Además de los estudios de Andrews, van der Waals, Einstein-von Schmolukowski que corresponden a esta era, están también los de Ornstein y Zernike.

La era moderna talvez empiece con el estudio que Guggenheim hizo al respecto de la curva de coexistencia de los sistemas fluidos y que dio origen a dos tendencias: una basada en la Mecánica Cuántica (en la cual ha trabajado el Dr. Suger al lado de G. AnanthaKrishna) y la otra de carácter fenomenológica llamada de Exponentes Críticos que parte del experimento (como la curva clásica de Guggenheim) y utiliza Serie de Taylor para el ajuste de la curva:

$$\epsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

(IV-67)

por lo que todas las funciones tienen la misma forma con exponentes críticos diferentes.

Muchos de los rasgos de los superfluidos, la superconductividad y las transiciones ferroeléctricas son similares a las transiciones gas-líquido.

Una mezcla de dos fluidos diferentes exhibe una temperatura crítica abajo de la cual ambas componentes no se mezclan en forma homogénea en todas sus partes, pudiéndose definir una región bicomponente limitada por una curva de coexistencia que en muchos aspectos es análoga a la región de doble fase de un fluido monocomponente.

Sin embargo, estas analogías debemos tomarlas con cuidado. Por ejemplo, existe una línea completa de puntos críticos en un superfluido, a lo largo de la cual ocurren varios fenómenos críticos. Esto podemos observarlo en la figura IV.11, donde aparece la superficie P - V - T del <sup>4</sup>He y su proyección correspondiente sobre el plano P-T.

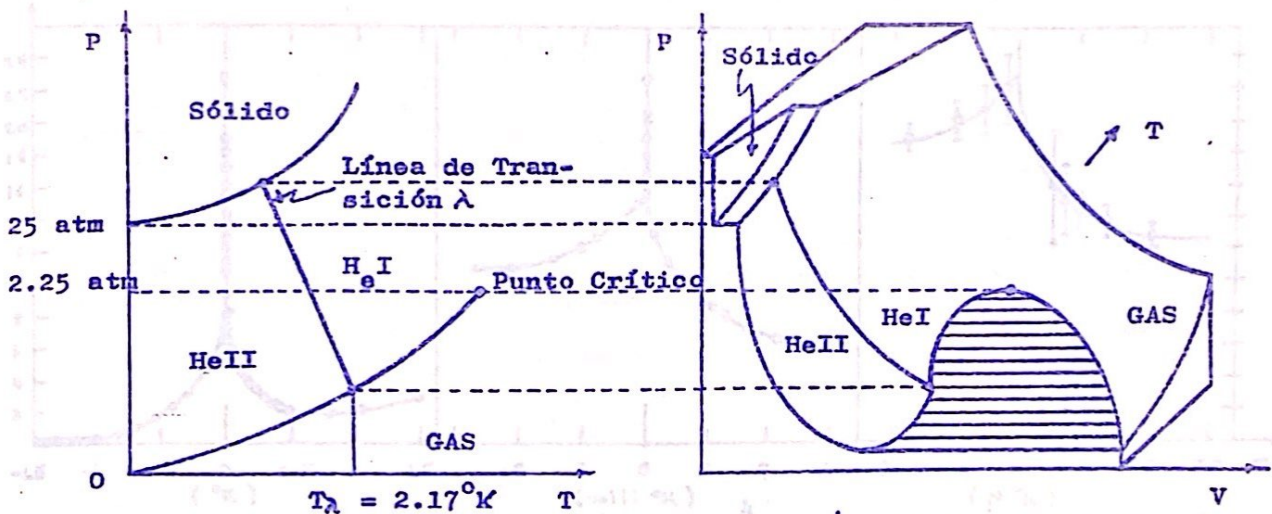


Fig. IV.11. Superficie de equilibrio del  $^4\text{He}$  en la región de baja temperatura y su correspondiente proyección en el plano P-T. (H. Huang, 1963).

La línea de transición  $\lambda$  termina sobre la curva de vaporización en un punto llamado punto  $\lambda$ .

Las transiciones de fase en este caso están caracterizadas por el parámetro de orden, así como por una anomalía en el calor específico a entropía constante.

Esta anomalía en el calor específico respecto del parámetro de orden  $T - T_\lambda$ , puede observarse en los diagramas que aparecen en la figura IV. 2, donde notamos que la forma de la curva es parecida a la letra griega  $\lambda$ , de aquí el origen del término "transición  $\lambda$ ". (Según Buckingham y Fairbank (1965) citados por Stanley).

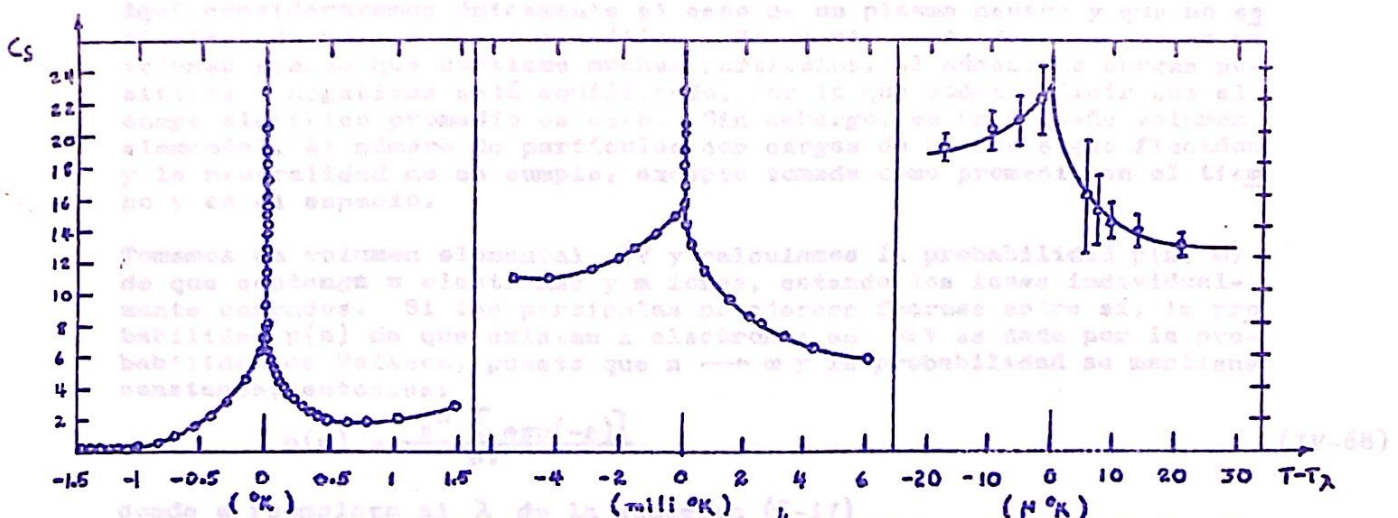


Fig. IV.12 Calor específico del <sup>4</sup>He como una función de  $T - T_{\lambda}$ .  
 Nótese que a poquísimos grados Kelvin de temperatura, el calor específico varía grandemente.

IV.5. Fluctuaciones en un plasma

Un plasma es un gas completamente ionizado. Puede estudiarse desde el punto de vista de un gas ideal que obedece la estadística de Boltzmann, asumiéndose además que está lejos de la degeneración.

El problema de un plasma real es que éste consiste en muchos cuerpos, por lo que hasta la fecha no es posible resolverlo, puesto que las fuerzas sobre una partícula dependen de las posiciones instantáneas de las otras y aún de los efectos retardados de éstas.

Aquí consideraremos únicamente el caso de un plasma neutro y que no está afectado por un campo magnético. Por neutro entenderemos que en un volumen grande que contiene muchas partículas, el número de cargas positivas y negativas está equilibrado, por lo que podemos decir que el campo eléctrico promedio es cero. Sin embargo, en un pequeño volumen elemental, el número de partículas con cargas de cierto signo fluctúan y la neutralidad no se cumple, excepto tomada como promedio en el tiempo y en el espacio.

Tomemos un volumen elemental  $\delta V$  y calculemos la probabilidad  $p(n, m)$  de que contenga  $n$  electrones y  $m$  iones, estando los iones individualmente cargados. Si las partículas no ejercen fuerzas entre sí, la probabilidad  $p(n)$  de que existan  $n$  electrones en  $\delta V$  es dada por la probabilidad de Poisson, puesto que  $n \rightarrow \infty$  y la probabilidad se mantiene constante, entonces:

$$p(n) = \frac{a^n [\exp(-a)]}{n!} \quad (\text{IV-68})$$

donde  $a$  reemplaza al  $\lambda$  de la ecuación (E-17)

La normalización de la probabilidad, según sabemos por el apéndice G, es:

$$\sum_{n=0}^{\infty} p(n) = 1$$

y el número promedio de electrones, según (A-3):

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} n p(n) &= [\exp(-a)] \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{a^n}{n!} = [\exp(-a)] a \frac{d}{da} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} \\ &= [\exp(-a)] a \frac{d}{da} e^a = e^{-a} a \frac{d}{da} e^a = a \end{aligned} \quad (\text{IV-69})$$

Entonces escogeremos el parámetro  $a$  de manera que

$$a = N \delta V \quad (\text{IV-70})$$

donde  $N$  es el número promedio de electrones por unidad de volumen. La

Si no existen fuerzas entre las partículas, entonces la distribución de Poisson, tomará en cuenta en forma independiente a las mismas, pudiendo se escribir:

$$p_0(n, m) = \frac{[\exp(-2a)] (a^{n+m})}{n! m!} \quad (\text{IV-71})$$

De esta expresión deducimos que la carga promedio (que es proporcional a  $(m - n)$ ) desaparece y por lo tanto el campo eléctrico promedio también debe desaparecer.

Por otra parte, el promedio de  $(m - n)^2$  es

$$\langle (m - n)^2 \rangle = \langle m^2 \rangle + \langle n^2 \rangle - 2 \langle m n \rangle \quad (\text{IV-72})$$

expresión donde fueron utilizadas las propiedades del promedio del apéndice A, y como

$$\begin{aligned} \langle m^2 \rangle = \langle n^2 \rangle &= [\exp(-a)] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n^2 a^n}{n!} \\ &= [\exp(-a)] a \frac{d}{da} a \frac{d}{da} \sum_n \frac{a^n}{n!} = a(a + 1) \end{aligned} \quad (\text{IV-73})$$

y

$$\langle m n \rangle = \langle m \rangle \langle n \rangle = a^2 \quad (\text{IV-74})$$

Por consiguiente, el exceso medio cuadrático de iones sobre electrones es:

$$\langle (m - n)^2 \rangle = 2a \approx 2 N V \quad (\text{IV-75})$$

para partículas sin interacciones.

Estudiemos ahora el efecto que las fuerzas de Coulomb ejercen sobre la distribución. La probabilidad  $p(n, m)$  dada por (IV-71) es una probabilidad a priori de que  $\delta V$  contenga  $n$  electrones y  $m$  iones. Lo que estamos dejando de tomar en cuenta es la existencia de una energía potencial  $U(n, m)$  asociada a la distribución, ya que hay muchas formas de poner  $n$  electrones y  $m$  iones en  $\delta V$ , dependiendo precisamente de la forma en que estén colocadas las partículas en  $\delta V$ . Si el volumen elemental  $\delta V$  fuera esférico con radio  $r$  y si el exceso de carga  $(m - n)$  estuviera localizado fuera de su superficie, la energía potencial sería

$$U(n, m) = \frac{1}{2} \frac{e^2 (m - n)^2}{r} \quad (\text{IV-76})$$

Como (IV-76) es la energía potencial más baja posible para un radio dado y un exceso de carga, la energía potencial promedio para condiciones dadas debe ser un poco mayor. Conjeturemos que la energía potencial promedio es  $3/2$  veces mayor (el factor  $3/2$  puede hallarse promediando  $1/r$  frente a  $r^2 dr$ ). Esto es por supuesto una mera conjetura en este caso.

Cuando tomamos en cuenta a la energía potencial, la probabilidad hallada (IV-71) debemos multiplicarla por el factor de Boltzmann,  $\exp(-U/kT)$ , obteniendo entonces:

$$\text{Entonces } p(n, m) = \frac{A \exp(-2a) (a^n + m)}{n! m!} e^{-U(n, m)/kT}$$

donde  $A$  puede determinarse por condiciones de normalización de  $p(n, m)$

Aproximando los factoriales de la relación anterior por la fórmula de Stirling(E-5), obtenemos:

$$[\exp(-a)] (a^n / n!) = (1 / \sqrt{2 \pi n}) (a/n)^n \exp(n - a) \quad (\text{IV-78})$$

Y como la dependencia de  $n$  en los dos últimos factores es mayor que la de  $\sqrt{n}$ , podemos expresar las relaciones anteriores en la forma de una función  $f$ , donde

$$f(n) \equiv \frac{a}{n} \exp \left[ -\frac{(n-a)^2}{2a} \right] \quad (IV-79)$$

Desarrollando esta función alrededor de su máximo, para lo cual tomamos su logaritmo natural, hallamos que

Por lo tanto, en la ecuación (IV-77) la podemos escribir:

$$\ln f = n \ln a - n \ln n + n - a$$

y

$$\frac{d}{dn} \ln f = \ln a - \ln n - \frac{(n-a)^2}{2a} - \frac{(n-a)^2}{2a} - \frac{1}{3} \frac{(n-a)^3}{a^2}$$

Por consiguiente, el máximo de  $f$  es (en  $n = a$ , ya que en este punto

$$\frac{d}{dn} \ln f = 0 \quad \& \quad \frac{d^2}{dn^2} \ln f = -\frac{1}{a} \quad \& \quad \frac{d^3}{dn^3} \ln f = \frac{1}{a^2} \quad (IV-80)$$

la segunda y tercera derivadas para  $n = a$ , es

$$\frac{d^2}{dn^2} \ln f = -\frac{1}{a} \quad ; \quad \frac{d^3}{dn^3} \ln f = \frac{1}{a^2}$$

Entonces desarrollando  $f$  alrededor de  $n = a$ , tenemos:

$$f \approx \exp \left\{ -\frac{(n-a)^2}{2a} + \frac{1}{6} \frac{(n-a)^3}{a^2} \right\}$$

por lo que con el uso de (IV-80):

El primer término en la exponencial se vuelve importante cuando  $n - a \approx \sqrt{a}$ . En este punto, el segundo término es menor en un factor  $1/3 \sqrt{a}$ . De aquí que si  $a$  es grande (a podemos tomarla como el número promedio de electrones o iones en  $\delta V$ ), podemos despreciar el segundo término. Con estas aproximaciones, la distribución de Poisson (IV-78) se vuelve Gaussiana (G-18), pudiéndose escribir en la forma:

(IV-81)

$$\exp(-a) \frac{a^n}{n!} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \exp\left\{-\frac{(n-a)^2}{2a}\right\} \quad (\text{IV-79})$$

Donde además hemos reemplazado  $\sqrt{n}$  por  $\sqrt{a}$ , ya que  $\sqrt{n}$  varía lentamente comparada con la exponencial.

Por lo tanto, la probabilidad  $p(n, m)$  ecuación (IV-77) la podemos escribir:

$$p(n, m) = \frac{A}{2\pi a} \exp\left\{-\frac{(n-a)^2}{2a} - \frac{(m-a)^2}{2a} - \frac{3}{4} e^2 \frac{(m-n)^2}{r k T}\right\}$$

y cambiando  $(m-n)^2$  por  $(m+n)$  y  $(m-n)$ :

$$p(n, m) = \frac{A}{2\pi a} \exp\left\{-\frac{((m+n-2a))^2}{4a} - \frac{(m-n)^2}{4a} - \frac{3}{4} e^2 \frac{(m-n)^2}{r k T}\right\} \quad (\text{IV-80})$$

Esta ecuación muestra claramente que el promedio de  $m+n$  es  $2a$  y que el de  $m-n$  es cero. De aquí que los promedios de  $m$  y  $n$  son cada uno iguales a  $a$ , y por consiguiente a debe ser dado por (IV-70).

Los dos últimos términos de (IV-80) son proporcionales a  $(m-n)^2$ , volviéndose muy importantes cuando:

$$a = \frac{1}{3} \frac{r k T}{e^2} \quad (\text{IV-82})$$

por lo que con el uso de (IV-70):

$$N(4\pi/3) r^3 = 1/3 r k T / e^2$$

llegamos al radio del volumen elemental que es

$$r = \sqrt{\frac{k T}{4\pi N e^2}} \equiv \lambda_D \quad (\text{IV-81})$$

que desempeña un papel de primerísima importancia y que se le llama longitud de Debye.

Cuando  $r$  es algo menor que  $\lambda_D$ , el término de energía potencial de (IV-80) es relativamente poco importante, puesto que  $a \sim r^3$ . En tales volúmenes vemos que el número de electrones y de iones permanece esencialmente sin correlación aún cuando la energía potencial sea tomada en cuenta. Sin embargo, para volúmenes con  $r > \lambda_D$ , la energía potencial se vuelve importante, y el resultado es que las fluctuaciones en la cantidad  $(m - n)$  están reducidas en magnitud por un factor  $\lambda_D/r$ , lo que podría ocurrir - en el caso de que los electrones y los iones estuvieran sin correlación.

El análisis anterior se vuelve inseguro cuando el número de partículas en la esfera de Debye, con  $r = \lambda_D$ , se vuelve pequeña, o sea de un orden de magnitud unitario, puesto que, en primer lugar las aproximaciones con las que construimos la distribución de Poisson pierden seguridad y luego nuestra estimación de la energía potencial no hace ninguna asignación para la naturaleza discreta de las cargas, la cual se vuelve importante cuando sólo hay pocas cargas en el volumen  $\phi V$ . Por lo tanto la condición para la validez del análisis es:

$$\frac{4}{3} \pi \lambda_D^3 N \gg 1,$$

o, de la ecuación (IV-81):

$$\frac{k T}{N^{1/3} e^2} \gg (36 \pi)^{1/3} \approx 5 \quad (\text{IV-82})$$

Ahora bien  $N^{1/3}$  es el recíproco de la distancia media entre partículas vecinas, o sea que  $N^{1/3} e^2$  es la energía potencial media entre partículas vecinas. La condición (IV-82) se cumple entonces cuando  $kT$  es - algo más grande que la energía potencial media entre vecinos.

#### IV.5.1. Apantallamiento de campos eléctricos por plasmas

La importancia de la longitud de Debye puede verse en otro problema relacionado con las fluctuaciones ya mencionadas. Supongamos por ejemplo que tenemos un electrodo metido en un plasma y que aplicamos un potencial  $\Phi$  con respecto al plasma. Estamos interesados entonces en determinar la distribución del potencial alrededor del electrodo.

Asumiremos que no hay campo magnético y entonces las partículas cargadas son libres de responder al campo eléctrico.

La solución al problema depende de lo que sucede a las partículas del plasma cuando golpean la superficie del electrodo. Asumiremos por simplicidad que el electrodo es un perfecto reflector de partículas, lo cual nos lleva a que el plasma está en equilibrio térmico. La densidad de electrones y iones podemos escribirla

$$\begin{aligned} N_+ &= N \exp(-e\Phi/kT) \\ N_- &= N \exp(+e\Phi/kT) \end{aligned} \quad (\text{IV-83})$$

Donde  $N$  es la densidad y la hemos tomado igual en ambos casos, lo cual no significa pérdida de generalidad puesto que si los factores fueran inicialmente diferentes, podrían volverse iguales sumando una constante al potencial  $\Phi$ . En (IV-83),  $\Phi$  está definido como igual a cero cuando las densidades iónicas y electrónicas son iguales.

Asumiendo simetría plana, la ecuación de Poisson se vuelve

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = 8\pi N \sinh\left(\frac{e\Phi}{kT}\right) \quad (\text{IV-84})$$

que puede hacerse adimensional sustituyendo

$$\gamma = \frac{e\Phi}{kT}$$

e introduciendo

$$\lambda = \sqrt{\frac{kT}{8 \pi N e^2}} = \frac{\lambda_D}{\sqrt{2}} \quad (\text{IV-85})$$

Entonces hallamos

$$\phi'' = \sinh \phi$$

Cuando  $\phi$  es un poco menor que 1,  $\sinh \phi \approx \phi$ , lo cual implica que la solución de (IV-84) es

$$\phi \approx \exp(\pm x/\lambda) \quad (\text{IV-86})$$

Cuando  $\phi > 1$ ,  $\phi$  crece o decrece en  $x$  en la misma forma que  $\exp(\pm x/\lambda)$ . Para un plasma de muchas longitudes de Debye, la solución será obviamente de las formas (IV-86) que decae cuando nos movemos dentro del plasma desde los bordes. Notamos también que el potencial penetra en el plasma alrededor de una longitud de Debye y que el plasma apantalla al campo eléctrico en su parte principal como una superficie laminar de carga.

La longitud de Debye es entonces típicamente una distancia corta. Un nomograma para calcularla aproximadamente aparece en el gráfico de la figura IV-13 (debido a Longmire, Op. cit.)

Fig. IV.13 Nomograma para la determinación de la longitud de Debye,  $\lambda_D$

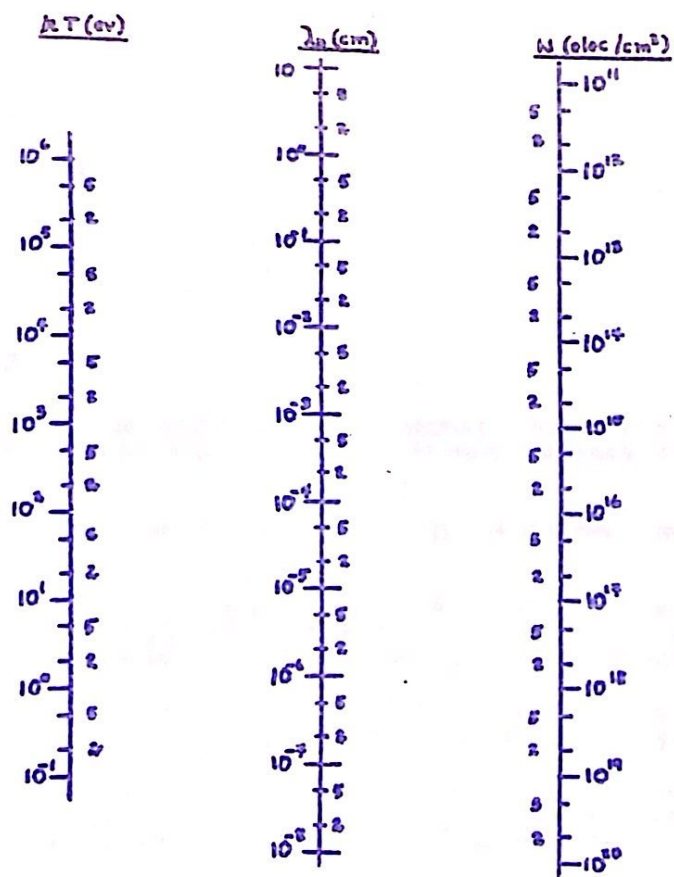


Fig. IV.13 Nomograma para la determinación de la longitud de Debye,  $\lambda_D$

vi.) La teoría de fluctuaciones nos garantiza la fijación de un valor promedio térmico como representativo del sistema completo.

vii.) La teoría de fluctuaciones demuestra que es posible aplicar a un sistema el observable más adecuado a sus necesidades, pero que la aplicación de éste o aquél influye sobre los resultados obtenidos.

viii.) No se puede hablar de fluctuaciones en variables no mecánicas - como la entropía y la temperatura, puesto que estas no están definidas en este estado de energía, mientras que sí están definidas en  $\Omega$  y  $\Omega'$  por ser variables mecánicas.

#### V. CONCLUSIONES.

- i.) La ecuación de Liouville proporciona un modelo mecánico apropiado para la descripción de la materia en equilibrio termodinámico.
- ii.) Las funciones de distribución son soluciones de la Ecuación de Liouville.
- iii.) Toda función del Hamiltoniano representa una solución estacionaria a la ecuación de Liouville. La teoría de ensembles nos permite obtener funciones estacionarias de distribución.
- iv.) La suma de estados canónica y gran canónica son ejemplos de funciones de distribución proporcionadas por la teoría de ensembles.
- v.) Los valores observables de las cantidades termodinámicas medidos en el espacio físico del laboratorio, corresponden a promedios de cantidades definidas a nivel microscópico.
- vi.) Como las observables macroscópicas poseen un carácter estadístico, su naturaleza probabilística es indudable.
- vii.) Debido a la naturaleza de las observables macroscópicas éstas - poseen fluctuaciones alrededor del valor central.

- viii.) La teoría de fluctuaciones nos garantiza la firmeza de un valor promedio tomado como representativo del sistema completo.
- ix.) La teoría de fluctuaciones demuestra que es lícito aplicar a un sistema el ensemble más adaptado a sus necesidades, sin que la aplicación de éste o aquél influya sobre los resultados obtenidos.
- x.) No se puede hablar de fluctuaciones en variables no mecánicas - como la entropía y la temperatura, puesto que estas no están bien definidas en cada estado de energía, mientras que sí estudiamos fluctuaciones en  $E$  y  $N$  por ser variables mecánicas.
- xi.) Las fluctuaciones dependen del ambiente real del sistema y por lo tanto del ensemble utilizado. Por ejemplo, si el sistema es isotérmico y cerrado, habrán fluctuaciones en la presión y la energía pero no en el número de partículas y en el volumen.
- xii.) Las fluctuaciones alrededor de valores medios se vuelven importantes bajo circunstancias especiales, como es el caso de fluctuaciones en un sistema de dos fases, donde a pesar de que la fluctuación en cada fase es normal, la fluctuación puede ser enorme.
- xiii.) En Mecánica Estadística podemos seleccionar cualquier función de partición para poder calcular propiedades termodinámicas o sea que partimos de condiciones moleculares microscópicas para llegar a propiedades macroscópicas.

## VI. APENDICES

Apéndice A. Valores medios de ensembles y propiedades

Supongamos que una variable  $v$  de algún sistema puede asumir alguno de los  $\alpha$  posibles distintos valores

$$v_1, v_2, \dots, v_\alpha$$

con probabilidades respectivas

$$P_1, P_2, \dots, P_\alpha$$

Esto significa que en un ensemble de  $N$  sistemas similares ( $N \rightarrow \infty$ ) la variable  $v$  asume el valor particular  $v_r$  en un número  $N_r = N P_r$  de estos sistemas.

La especificación de las probabilidades  $P_r$  para todos los  $\alpha$  posibles valores de  $v_r$  de la variable  $v$  constituye la descripción estadística más completa del sistema.

El valor medio de  $v$  en el ensemble está definido por la multiplicación de cada valor posible de  $v_r$  por el número  $N_r$  de sistemas en el ensemble con este valor, sumando los productos resultantes de todos los  $\alpha$  posibles valores de  $v$  y luego dividiendo la suma por el número total  $N$  de sistemas en el ensemble, o sea

$$\langle v \rangle \equiv \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2 + \dots + N_\alpha v_\alpha}{N} = \frac{\sum_{r=1}^{\alpha} N_r v_r}{N} \quad (A-1)$$

y como  $N_r/N = P_r$  es la probabilidad de ocurrencia del valor  $v_r$ ; (A-1) se transforma a

$$\langle v \rangle \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r v_r \quad (A-2)$$

De manera similar, si  $f(v)$  es alguna función de  $v$ , el valor medio o promedio de ensemble de  $f$  está definido por

$$\langle f(v) \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(v_r) \quad (A-3)$$

La anterior definición, unida a las propiedades de la sumatoria nos conducen a las siguientes propiedades de los valores medios de ensembles: si  $f(v)$  y  $g(v)$  son dos funciones de  $v$ ,

$$\begin{aligned} \langle f + g \rangle &= \sum_{r=1}^{\alpha} P_r [f(v_r) + g(v_r)] = \\ &= \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(v_r) + \sum_{r=1}^{\alpha} P_r g(v_r) = \langle f \rangle + \langle g \rangle \quad (A-4) \end{aligned}$$

o sea que el valor medio de la suma de funciones, es igual a la suma de los valores medios de las mismas. De manera similar

$$\langle c f \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r [c f(v_r)] = c \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(v_r) = c \langle f \rangle \quad (A-5)$$

Si  $f$  es igual a 1, (A-5) indica que el valor medio de una constante es igual a la constante.

Supongamos que tenemos dos variables  $u$  y  $v$  que pueden asumir los valores  $u_1, u_2, \dots, u_{\alpha}$  &  $v_1, v_2, \dots, v_{\beta}$  respectivamente. Sea  $P_r$  la probabilidad<sup>2</sup> de que  $u$  asuma<sup>1</sup> el valor  $u_r$  y  $P_s$  la probabilidad de que  $v$  asuma el valor  $v_s$ . Si la probabilidad<sup>r</sup> de que  $u$  asuma alguno de sus valores es independiente del valor asumido por  $v$ , esto es, si las variables  $u$  y  $v$  son estadísticamente independientes, la probabilidad de conexión  $P_{rs}$  de que  $u$  asuma el valor  $u_r$  y que  $v$  asuma el valor  $v_r$  es

$$P_{rs} = P_r P_s \quad (A-6)$$

Supongamos ahora que  $f(u)$  es alguna función de  $u$ , mientras que  $g(v)$  es alguna función de  $v$ . Entonces el valor medio del producto  $f \cdot g$  es por (A-3)

$$\langle f(u) \cdot g(v) \rangle = \sum_{r=1}^A \sum_{s=1}^B P_{rs} f(u_r) \cdot g(v_s) \quad (A-7)$$

donde la sumatoria es sobre todos los posibles valores  $u_r$  y  $v_s$  de las variables. Si son estadísticamente independientes, (A-7) se transforma en:

$$\begin{aligned} \langle f \cdot g \rangle &= \sum_r \sum_s P_r P_s f(u_r) \cdot g(v_s) = \\ &= \left[ \sum_r P_r f(u_r) \right] \left[ \sum_s P_s g(v_s) \right] = \langle f \rangle \langle g \rangle \quad (A-8) \end{aligned}$$

esto es, el promedio de un producto es igual al producto de los promedios.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i} \quad (B-3)$$

a.) Diferencial exacto

Definición:

para que  $dF$  sea un diferencial exacto de la función  $F(x, y)$ , esto es que

$$dF = u(x, y) dx + v(x, y) dy \quad (B-4)$$

deben cumplirse las condiciones:

$$\begin{aligned} 1.) \quad u(x, y) &= \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y & v(x, y) &= \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \\ 2.) \quad \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x &= \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \quad (\text{Condición de Schwarz}) \end{aligned}$$

## Apéndice B. Conceptos termodinámicos

### B.1. Nociones útiles de Cálculo

Sea  $F = F(x_1, x_2, \dots, x_n)$

#### a.) diferencial parcial:

Def

$$\frac{\partial F}{\partial x_k} = \lim_{\Delta x_k \rightarrow 0} \frac{F(x_1, x_2, \dots, x_k, x_{k+1}, \dots, x_n) - F(x_1, x_2, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n)}{\Delta x_k} \quad (B-1)$$

#### b.) diferencial total

Def

$$dF = \sum_{j=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_j} dx_j \quad (B-2)$$

#### c.) propiedad

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_k} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_j} \quad (B-3)$$

#### d.) Diferencial exacto

Lema:

para que  $dF$  sea un diferencial exacto de la función  $F(x, y)$ , esto es que

$$dF = u(x, y) dx + v(x, y) dy \quad (B-4)$$

deben cumplirse las condiciones:

$$\begin{aligned} \text{i.) } u(x, y) &= \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y & v(x, y) &= \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \\ \text{ii.) } \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)_x &= \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right)_y \quad (\text{condición de Schwarz}) \end{aligned}$$

e.) denominador integrante

Sea  $d\bar{\phi} = \phi_1(x, y) dx + \phi_2(x, y) dy$ , tal que  $d\bar{\phi}$  no es diferencial exacto. Entonces  $d\bar{\phi}$  es holonómico si existe  $T(x, y)$  tal que  $\frac{d\bar{\phi}}{T(x, y)}$  es un diferencial exacto.  $T(x, y)$  es un denominador integrante.

B.2. Axiomas de la termodinámica

Axioma 0. Si de tres sistemas A, B y C, los dos primeros se encuentran separadamente en equilibrio con C, entonces A y B se encuentran en equilibrio uno con el otro.

Axioma 1. Según el principio de conservación de la energía

$$dU = dQ + dW \quad (B-5)$$

donde  $dU$  es el cambio en energía interna,  $dQ$  la cantidad de calor y  $dW$  el trabajo mecánico.

Si se trata de gases

$$dW = -P dV \quad (B-6)$$

y por lo tanto

$$dU = dQ - P dV \quad (B-7)$$

Axioma 2.  $dQ$  es un diferencial holonómico.

$$\int T \ni \frac{dQ}{T} = dS \quad (B-8)$$

donde  $S$  es la entropía y  $T$  la temperatura absoluta. Lo anterior permite hallar

$$dQ = T dS \quad (B-9)$$

y por consiguiente (B-7) podemos escribirlo

$$dU = T dS - P dV \quad (B-10)$$

### B.3. Potenciales termodinámicos

Son diferenciales exactos y pueden mencionarse como tales:

la energía interna:  $E = E(S, P) = U + P V \quad (B-11)$

el potencial de Gibbs:  $G = G(T, P) = U - T S + P V \quad (B-12)$

la energía libre de Helmholtz:  $F = F(T, V) = U - T S \quad (B-13)$

### B.4. Relaciones entre los potenciales

a.) tomando el diferencial de la energía interna

$$dE = dU + P dV + V dP \quad (B-14)$$

usando el axioma 1 y sustituyendo

$$dE = T dS - P dV + P dV + V dP \quad (B-14)$$

$$dE = T dS + V dP \quad (B-14)$$

b.) sacando el diferencial del potencial de Gibbs:

$$dG = dU - T dS - S dT + P dV + V dP \quad (B-15)$$

usando el axioma 1

$$dG = T dS - P dV - T dS - S dT + P dV + V dP \quad (B-15)$$

$$dG = -S dT + V dP \quad (B-15)$$

c.) tomando el diferencial de la energía libre

$$dF = dU - T dS - S dT$$

usando el axioma 1

$$dF = T dS - P dV - T dS - S dT$$

$$dF = - P dV - S dT \quad (B-16)$$

#### B.5. Primeras relaciones termodinámicas

De la relación:

$$dU = T dS - P dV$$

Se obtiene

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (B-17)$$

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (B-18)$$

$$dE = T dS + V dP$$

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_P \quad (B-19)$$

$$V = \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_S \quad (B-20)$$

$$dG = - S dT + V dP$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (B-21)$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (B-22)$$

$$dF = - P dV - S dT$$

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (B-23)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (B-24)$$

Estas relaciones pueden obtenerse fácilmente haciendo uso de un cuadro mnemotécnico como el siguiente:



## B.6. Relaciones de Maxwell

Para obtenerlas se utilizan derivadas mixtas (condición de Schwarz)

i.) de (B-17) y (B-18)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (\text{B-25})$$

ii.) de (B-19) y (B-20)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (\text{B-26})$$

iii.) de (B-21) y (B-22)

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{B-27})$$

iv.) de (B-23) y (B-24)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (\text{B-28})$$

También es posible usar un cuadro mnemónico como el citado anteriormente para encontrar estas relaciones. Un ejemplo es el cálculo de:

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

que puede hallarse rotando convenientemente el primer cuadro:



### B.7. Funciones de respuesta.

Como su nombre lo indica, estas funciones miden la respuesta a determinados estímulos de carácter termodinámico. Entre los principales están:

- Calores específicos, que miden la cantidad de calor absorbida bajo estímulos de temperatura. Pueden ser a volumen constante y a presión constante;
- Compresibilidades, que miden la respuesta del volumen a la presión y que pueden ser a temperatura constante y a entropía constante;
- Expansión, que mide la respuesta del volumen a la temperatura.

a.) Para determinar el calor específico partiremos de la cantidad que queremos medir, esto es

$$c_x = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_x, \text{ donde } x \text{ puede ser } P \text{ ó } V$$

entonces, para determinar el calor específico a volumen constante, partimos de las ecuaciones, (B-7) y (B-10), sea

$$dU = dQ - P dV = T dS - P dV$$

como V es constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_V \quad \& \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \therefore$$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (B-29)$$

y además, por otra parte:

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \therefore \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \quad \therefore$$

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \quad (B-30)$$

que es un resultado muy importante para Mecánica Estadística.

Para el calor específico a presión constante, salimos de (B-7) obteniendo

$$dQ = dU + P dV = d(U + P V) = dE$$

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dE}{dT}$$

pero, de (B-14)

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_P = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_P \quad \therefore$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (B-31)$$

y usando (B-15)

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P \quad (B-32)$$

b.) para la determinación de las compresibilidades, partimos de la base que miden la respuesta del volumen a la presión y por consiguiente tenemos que:

i.) a temperatura constante

$$K_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T \quad (B-33)$$

y como  $m = \rho V$  con  $\rho$  como densidad unitaria

$$K_T = - \rho \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (B-34)$$

ii.) a entropía constante

$$K_S = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} \right)_S \quad (B-35)$$

y usando densidad de masa

$$K_S = \frac{1}{S} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S \quad (B-36)$$

c.) por último el coeficiente de expansión térmica es:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (B-37)$$

que es una ecuación cierta para cualquier  $\lambda$  y en especial para  $\lambda = 1$ , tomando entonces la forma

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T + \dots + \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j + \dots = U(S, X_1, \dots, X_n) \quad (C-1)$$

pero  $\frac{\partial U}{\partial S} = T$  & si  $\frac{\partial U}{\partial X_j} = P_j$  entonces

Apéndice C. Ecuación de Euler. T-transformaciones de Legendre y otros potenciales termodinámicos.

C.1 La ecuación de Euler.

El hecho de que la relación fundamental para la energía sea homogénea y de primer orden, nos permite que sea escrita en una forma particularmente conveniente llamada la forma de Euler.

Del concepto de propiedad homogénea de primer orden o linealidad, -

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_t)$$

diferenciado con respecto a  $\lambda$  y utilizando la regla de la cadena

$$\frac{\partial U(\dots X_k \dots)}{\partial (\lambda S)} \frac{\partial (\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\dots X_k \dots)}{\partial (\lambda X_j)} \frac{\partial (\lambda X_j)}{\partial \lambda} + \dots$$

$$= U(S, X_1, \dots, X_t)$$

o sea

$$\frac{\partial U(\dots X_k \dots)}{\partial (\lambda S)} S + \dots + \frac{\partial U(\dots \lambda X_j \dots)}{\partial (\lambda X_j)} X_j + \dots = U(S, X_1, \dots, X_t)$$

que es una ecuación cierta para cualquier  $\lambda$  y en especial para  $\lambda = 1$ , tomando entonces la forma

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \dots + \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j + \dots = U(S, X_1, \dots, X_t) \quad (C-1)$$

pero  $\frac{\partial U}{\partial S} = T$  & si  $\frac{\partial U}{\partial X_j} = P_j$ , entonces

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j \quad (C-2)$$

En particular si se trata de un sistema simple tenemos:

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r \quad (C-3)$$

En la representación de la entropía, la relación de Euler toma la forma

$$S = \sum_{j=0}^t F_j X_j \quad (C-4)$$

$$S = \left(\frac{1}{T}\right) U + \left(\frac{P}{T}\right) V - \sum_{k=1}^r \left(\frac{\mu_k}{T}\right) N_k \quad (C-5)$$

### C.2. Transformaciones de Legendre.

La energía y la entropía que son parámetros extensivos, desempeñan el papel de variables independientes, mientras que los parámetros intensivos residen en conceptos derivados. Esta situación está en marcado contraste con la situación práctica dictada por la conveniencia en el laboratorio, donde el experimentador encuentra que los parámetros intensivos son más fáciles de medir y de controlar y por lo tanto más deseables de encontrar, mientras que los parámetros extensivos se prefieren como cantidades operacionales derivadas.

El extremo de la situación es dado por las variables conjugadas entropía y temperatura. Ningún aparato práctico existe para la medida y control de la entropía, mientras que los termómetros y termómetros para la medida y control de la temperatura son aparatos comunes en el laboratorio. El problema es entonces como llegar por medio del formalismo matemático a que los parámetros intensivos reemplacen a los extensivos como variables matemáticamente independientes. Esto es posible y nos lleva directamente a los potenciales termodinámicos que son otras representaciones termodinámicas diferentes

a las ya consignadas en el apéndice B.

La introducción de las representaciones transformadas es sólo cuestión de conveniencia, ya que la termodinámica está lógicamente completa y bien contenida dentro de las representaciones de la entropía o la energía.

Los aspectos formales del problema son los siguientes: hemos dado una ecuación fundamental de la forma

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t)$$

y es deseable hallar un método por el cual las derivadas

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k}$$

puedan ser consideradas como variables independientes sin sacrificar ningún contenido de la relación fundamental.

Por simplicidad, consideremos primero el caso matemático en el cual la relación fundamental es una función de la variable única  $X$ :

$$Y = Y(X)$$

Geoméricamente, la relación fundamental está representada por una curva en un espacio con coordenadas cartesianas  $X$  y  $Y$ , y la derivada

$$P \equiv \frac{\partial Y}{\partial X}$$

es la pendiente de esta curva. Si deseamos considerar a  $P$  como una variable independiente en lugar de  $X$ , nuestro primer impulso podría ser simplemente eliminar  $X$  de las dos últimas relaciones obteniendo  $Y$  como una función de  $P$ , esto es

$$Y = Y(P)$$

Sin embargo, al hacer esto podríamos sacrificar algo del contenido matemático de la primera relación fundamental; por ejemplo, desde un punto de vista geométrico, el conocimiento de  $Y$  como una función de la pendiente  $dY/dX$  no nos permitiría reconstruir la curva  $Y=Y(X)$ . En efecto, cada una de las curvas desplazadas en la figura VI-1 corresponde correctamente a la relación  $Y = Y(P)$  que desde el punto de vista analítico es una ecuación diferencial de primer orden y su integración da  $Y = Y(X)$  solamente dentro de una constante de integración indeterminada. Sin embargo, la aceptación de  $Y = Y(P)$  como una ecuación básica en lugar de  $Y = Y(X)$  podría resultar en el sacrificio de alguna información contenida en la relación fundamental.

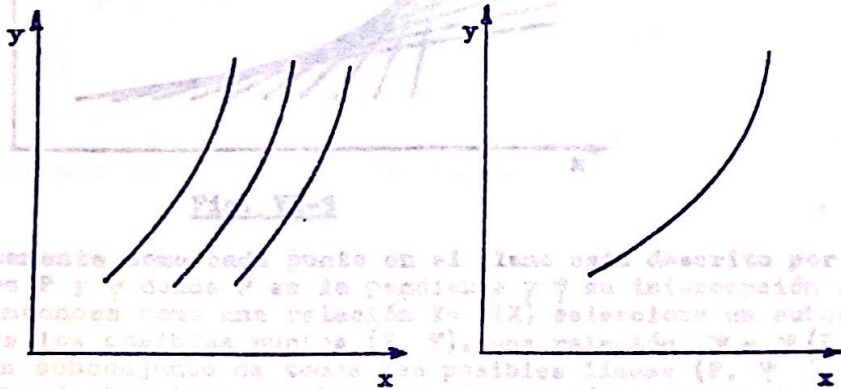
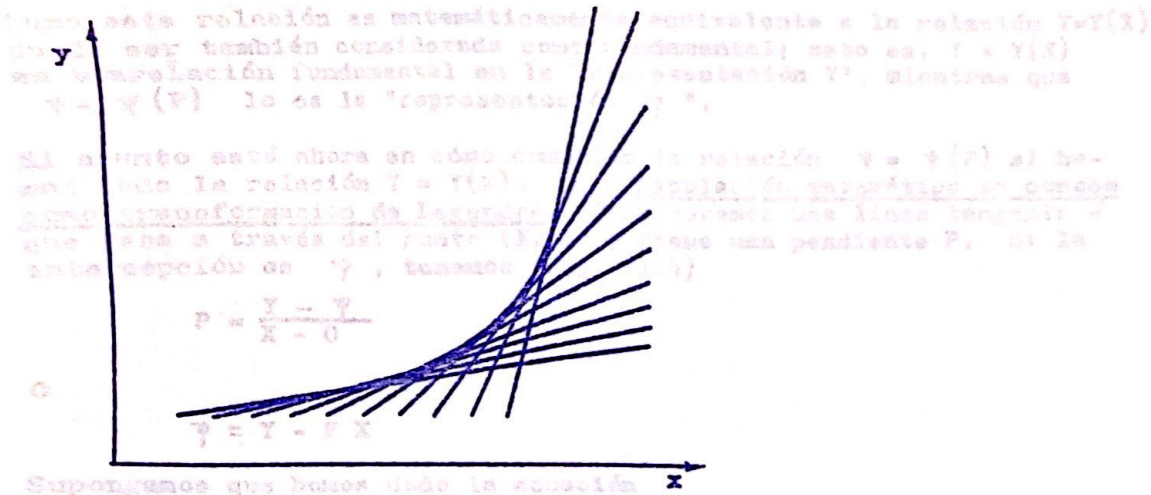


Fig. VI-1

Fig. VI-2

A pesar de lo deseable de tener  $P$  como una variable independiente, el sacrificio en el contenido de la información podría ser por completo inaceptable.

La solución práctica está dada por la geometría. El concepto esencial en la geometría lineal es que una curva puede ser representada igualmente bien como la envolvente de una familia de líneas tangentes (fig. VI-3) o como el lugar geométrico de los puntos que satisfacen la relación  $Y = Y(X)$ .



**Fig. VI-3**

Justamente como cada punto en el plano está descrito por los dos números  $P$  y  $\psi$  donde  $P$  es la pendiente y  $\psi$  su intercepción con el eje  $Y$ , entonces como una relación  $Y = Y(X)$  selecciona un subconjunto de todos los posibles puntos  $(X, Y)$ , una relación  $\psi = \psi(P)$  selecciona un subconjunto de todas las posibles líneas  $(P, \psi)$ . Un conocimiento de las intercepciones  $\psi$  de las líneas tangentes como una función de las pendientes  $P$  nos permite construir la familia de líneas tangentes y entonces la curva de la cual son envolventes. Entonces la relación

$$\psi = \psi(P)$$

es completamente equivalente a la relación fundamental  $Y = Y(X)$ . En esta relación la variable independiente es  $P$ , entonces la relación  $\psi = \psi(P)$  da la solución completa y satisfactoria del problema.

Como esta relación es matemáticamente equivalente a la relación  $Y=Y(X)$  puede ser también considerada como fundamental; esto es,  $Y = Y(X)$  es una relación fundamental en la "representación Y", mientras que  $\psi = \psi(P)$  lo es la "representación  $\psi$ ".

El asunto está ahora en cómo computar la relación  $\psi = \psi(P)$  si hemos dado la relación  $Y = Y(X)$ . La manipulación matemática se conoce como transformación de Legendre. Consideremos una línea tangente - que pasa a través del punto  $(X, Y)$  y tiene una pendiente  $P$ . Si la intercepción es  $\psi$ , tenemos (fig. VI-4)

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0}$$

o

$$\psi = Y - P X$$

Supongamos que hemos dado la ecuación

$$Y = Y(X)$$

y por diferenciación hallamos

$$P = P(X)$$

Entonces por eliminación de  $X$  y  $Y$  entre la ecuación de  $\psi$ , de  $Y$  y de  $P$  obtenemos la relación deseada entre  $\psi$  y  $P$ , tal y como lo podemos ver en el siguiente ejemplo

Ejemplo 1:

$$\text{sea } Y = 2 X^2 \quad \rightarrow \quad Y = Y(X)$$

entonces

$$P = dy/dx = 4x \quad \leftrightarrow \quad P = P(X)$$

$$\psi = 2X^2 - (4X)X = -2 X^2 \rightarrow \psi = Y - P X$$

$$X = P/4$$

$$\psi = -2 (P/4)^2 = (P^2/16) (-2)$$

$$\psi = -P^2/8$$

Como puede notarse la identidad básica de la transformación de Legendre es la ecuación  $\psi = Y - P X$  que puede ser tomada como la definición analítica de la función  $\psi$ . La función  $\psi$  es la transformada de Legendre de Y.

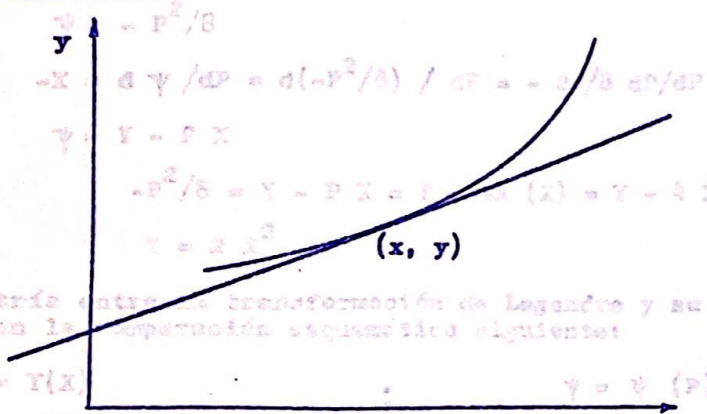


Fig. VI-4

El problema inverso al anterior es reconstruir la relación  $Y = Y(X)$  si se conoce la relación  $\psi = \psi(P)$ . La relación entre  $(X, Y)$  y  $(P, \psi)$  es simétrica con su inversa, excepto para un signo en la ecuación de transformación. Tomando la ecuación diferencial de  $\psi$  y recalando que  $dY = P dx$ , hallamos

$$d\psi = -P dx - X dP + dY$$

$$d\psi = -X dP$$

$$-X = \frac{d\psi}{dP}$$

Si las dos variables  $\psi$  y  $P$  son eliminadas de la ecuación dada  $\psi = \psi(P)$  y usamos la ecuación de  $\psi$  y de  $-X$  podemos reconstruir  $Y = Y(X)$  como lo vemos en el siguiente ejemplo

**Ejemplo 2:**

$$\psi = -P^2/8$$

$$\longleftrightarrow \psi = \psi(P)$$

$$-X = d\psi/dP = d(-P^2/8) / dP = -2P/8 dP/dP = -P/4 \longleftrightarrow \psi = \psi - P(X)$$

$$\psi = Y - P X$$

$$-P^2/8 = Y - P X = Y - 4X(X) = Y - 4X^2 = 2X^2$$

$$Y = 2X^2$$

$$\longleftrightarrow Y = Y(X)$$

La simetría entre la transformación de Legendre y su inversa está indicada en la comparación esquemática siguiente:

$$Y = Y(X)$$

$$P = \frac{dY}{dX}$$

$$\psi = -P X + Y$$

La eliminación de  $X$  y  $Y$  da

$$\psi = \psi(P)$$

$$\psi = \psi(P)$$

$$-X = \frac{d\psi}{dP}$$

$$Y = X P + \psi$$

La eliminación de  $P$  y  $\psi$  da

$$Y = Y(X)$$

(C-6)

El principio de Lagrange garantiza que una función particular, la Lagrangiana, caracteriza completamente la dinámica de un sistema mecánico. La Lagrangiana es una función de  $2r$  variables,  $r$  de las cuales son coordenadas generalizadas y las otras  $r$ , velocidades generalizadas. Entonces la ecuación

$$L = L(v_1, v_2, \dots, v_r; q_1, q_2, \dots, q_r) \quad (C-7)$$

desempeña el papel de una relación fundamental. Los momenta generalizados están definidos como derivadas de la función Lagrangiana, esto es

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial v_k} \quad (C-8)$$

Si se desea reemplazar las velocidades por los momenta como variables independientes, debemos hacer una transformación parcial de Legendre con respecto a las velocidades. Entonces introducimos una nueva función llamada la Hamiltoniana y que está definida por

$$H = L - \sum_{k=1}^r P_k v_k \quad (C-9)$$

Un formalismo dinámico completo puede entonces estar basado en la nueva relación fundamental

$$H = H(P_1, P_2, \dots, P_r; q_1, q_2, \dots, q_r) \quad (C-10)$$

Sin embargo, la derivada de  $H$  con respecto a  $P_k$  es la velocidad  $v_k$  que es una de las ecuaciones hamiltonianas dinámicas. Entonces si una ecuación de la forma (C-7) está considerada como una ecuación dinámica fundamental en la representación Lagrangiana, la ecuación Hamiltoniana (C-10) es la ecuación fundamental equivalente en la representación Hamiltoniana.

### C.3 Potenciales termodinámicos

En termodinámica, el formalismo anterior puede ser aplicado de la forma siguiente. La relación fundamental  $Y = Y(X_0, X_1, \dots)$  en el lenguaje energético es la relación  $U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t)$  o bien  $U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$  que se acomoda muy bien a los sistemas que nos interesan. Las derivadas  $P, P_1, \dots$  corresponden a los parámetros intensivos  $T, -P, \mu_1, \mu_2, \dots$ . Entonces los potenciales termodinámicos son las funciones transformadas de Legendre. Entre los principales potenciales podemos mencionar:

- 1.) El potencial de Helmholtz o energía libre de Helmholtz, que tiene por variables naturales a  $T, V, N_1, N_2, \dots$  o sea que la relación fundamental es  $F = F(T, V, N_1, N_2, \dots)$  Por lo tanto, la transformada correspondiente podemos hallarla haciendo una comparación esquemática similar a (C-6) esto es:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots) \quad ; \quad F = F(T, V, N_1, N_2, \dots)$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad ; \quad -S = \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$F = U - T S \quad ; \quad U = F + T S$$

Eliminando  $U$  y  $S$  obtenemos  $\quad ; \quad$  La eliminación de  $F$  y  $T$  da

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots) \quad ; \quad U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

Si sacamos el diferencial total de  $F$  obtenemos:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial F}{\partial N_2} dN_2 \dots$$

pero

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S ; \frac{\partial F}{\partial V} = -P \quad \& \quad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu$$

por lo tanto

$$dF = -S \cdot dT - P dV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \quad (C-11)$$

Como el trabajo desarrollado en un proceso reversible, (para un sistema en contacto con un depósito calorífico) es igual a la disminución del potencial de Helmholtz, algunas veces se le llama también trabajo disponible a temperatura constante.

- 2.) La entalpía, es la transformada parcial de Legendre que reemplaza al volumen por la presión como variable independiente. Las variables naturales en este potencial son S, P, N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub>, ... y por consiguiente la comparación entre la energía y la entalpía es

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots) \quad ; \quad H = H(S, P, N_1, N_2, \dots)$$

$$-P = \frac{\partial U}{\partial V} \quad ; \quad V = \frac{\partial H}{\partial P}$$

$$H = U + P V \quad ; \quad U = H - P V$$

Eliminando U y V se obtiene ; Eliminando H y P obtenemos

$$H = H(S, P, N_1, N_2, \dots) \quad ; \quad U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

(el cambio en las derivadas se debe a que -P es el parámetro intensivo asociado a V).

Sacando el diferencial total de H, obtenemos

$$dH = \frac{\partial H}{\partial S} dS - \frac{\partial H}{\partial P} dP + \frac{\partial H}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial H}{\partial N_2} dN_2 \dots$$

pero  $\frac{\partial H}{\partial S} = T$  ;  $-\frac{\partial H}{\partial P} = V$  &  $\frac{\partial H}{\partial N} = \mu$  , por lo que

$$dH = T dS + V dP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \dots \quad (C-12)$$

Le entalpía puede ser tomada como el trabajo disponible de un sistema que está en contacto con un depósito de presión; esto es, el trabajo liberado en un proceso reversible por un sistema en contacto con un conjunto de depósitos (con parámetros internos  $P_1^r, P_2^r, \dots$ ) es igual a la disminución en la energía  $U$ .

3.) La función de Gibbs o energía libre de Gibbs, es la transformada de Legendre que reemplaza simultáneamente la entropía por la temperatura y el volumen por la presión como variables independientes. Las variables naturales son  $T, P, N_1, N_2$ . Entonces tenemos

$$U = U(S, N_1, N_2, V, \dots) \quad \cdot \quad G = G(T, P, N_1, N_2, \dots)$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad \cdot \quad -S = \frac{\partial G}{\partial T} \quad \cdot \quad U = G + TS + PV$$

$$-P = \frac{\partial U}{\partial V} \quad \cdot \quad V = \frac{\partial G}{\partial P}$$

Eliminando  $U, S$  y  $V$  obtenemos:  $G = G(T, P, N_1, N_2, \dots)$    
 Eliminando  $G, T$  y  $P$  obtenemos:  $U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$

Si tomamos el diferencial total  $dG$  obtenemos

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial G}{\partial N_2} dN_2 \dots$$

pero

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S ; \frac{\partial G}{\partial P} = -V ; \frac{\partial G}{\partial N} = \mu ; \text{ por lo que}$$

$$dG = -S dT - V dP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 \dots \quad (C-13)$$

Esta función es particularmente conveniente en el análisis de problemas que tienen constante T y P. Los procesos químicos que se realizan con frecuencia en recipientes abiertos necesitan comenzar y terminar con la presión y temperatura atmosférica. La función de Gibbs desempeña un papel preponderante en la química teórica moderna.

Para un sistema en contacto con una fuente de trabajo reversible y con depósitos de calor y presión, la función de Gibbs actúa como un potencial para trabajo. Esto es, esta función mide el trabajo disponible en un proceso reversible de un sistema con T y P constante.

La función Gibbsiana está estrechamente relacionada con el potencial químico por

$$G = U - TS + PV$$

que con el uso de la relación de Euler (C-3)  $U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \dots$ ) da como resultado

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 \dots \quad (C-14)$$

Y en particular para un sistema de una componente, la función molar de Gibbs es

$$g = \frac{G}{N} = \mu \quad (C-15)$$

o sea que es idéntica al potencial químico. Por ello el potencial químico se conoce a veces como la función molar de Gibbs en sistemas de un componente o como la función parcial molar de Gibbs en sistemas multicomponentes.

4.) El gran potencial canónico o potencial termodinámico. Proviene de la teoría mecánico estadística de un sistema de una componente. Sus variables independientes son  $T, V$  y  $\mu$ ; es decir se reemplaza a la entropía por la temperatura y al número de partículas por el potencial químico. Para este potencial tenemos entonces:

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

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

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

Eliminando  $U, S$  y  $N$  obtenemos

$$J = J(T, V, \mu)$$

y si tomamos el diferencial total:

$$dJ = \frac{\partial J}{\partial T} dT + \frac{\partial J}{\partial V} dV + \frac{\partial J}{\partial \mu} d\mu$$

o sea, utilizando las derivadas del esquema

$$dJ = -S dT - P dV - N d\mu$$

(C-16)

$$\left( \frac{\partial J}{\partial T} - \alpha \frac{\partial g}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial J}{\partial V} - \alpha \frac{\partial g}{\partial V} \right) dV + \left( \frac{\partial J}{\partial \mu} - \alpha \frac{\partial g}{\partial \mu} \right) d\mu = 0 \quad (3)$$

Además de las variaciones  $dx, dy$  &  $dz$  son independientes aquí, que (1) ó (2) también deben ser satisfechas. Es sobreentendido que las derivadas tanto en (3) como en (1) y (2) deben ser evaluadas todas en el extremal  $x_0, y_0, z_0$ . Ahora (3) puede resolverse para algún valor de  $\alpha$ . Escogáremoslo de manera que

Apéndice D. Multiplicadores indeterminados de Lagrange.

Si queremos localizar el máximo o mínimo de la función  $F(x, y, z)$  es condición necesaria (no suficiente) que

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

la relación (1) nos da tres ecuaciones para determinar las coordenadas  $x, y, z$  del extremal.

Supongamos que queremos localizar el extremo de  $F(x, y, z)$ , no incluyendo todos los posibles valores de  $x, y, z$  como antes, sino solo aquellos valores que satisfacen alguna relación o condición, como por ejemplo  $G(x, y, z) = C$ , donde  $C$  es una constante. En este caso en el extremo condicional localizado en  $x_0, y_0, z_0$  debemos tener la relación como en (1), pero ahora  $dx, dy$  y  $dz_0$  no son independientes pues deberán satisfacer la restricción  $G(x, y, z) = C$ . Ellas están relacionadas por la condición:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial x} dx + \frac{\partial G}{\partial y} dy + \frac{\partial G}{\partial z} dz = 0 \quad (2)$$

que debe ser satisfecha también en el extremal condicional desde el momento que  $G(x, y, z)$  está tomado como igual a una constante.

Según Lagrange, en el máximo condicional:  $dF = 0$  y también  $\alpha dG = 0$ , donde  $\alpha$  es cualquier constante. Además,  $dF = 0$  y entonces:  $dF - \alpha dG = 0$ ; esto es:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial x} - \alpha \frac{\partial G}{\partial x} \right) dx + \left( \frac{\partial F}{\partial y} - \alpha \frac{\partial G}{\partial y} \right) dy + \left( \frac{\partial F}{\partial z} - \alpha \frac{\partial G}{\partial z} \right) dz = 0 \quad (3)$$

Solamente dos de las variaciones  $dx, dy$  &  $dz$  son independientes aquí, ya que (1) ó (2) también deben ser satisfechas. Se sobreentiende que las derivadas tanto en (3) como en (1) y (2) deben ser evaluadas todas en el extremal  $x_0, y_0, z_0$ . Ahora (3) puede resolverse para algún valor de  $\alpha$ . Escogeremos  $\alpha$  de manera que

$$\alpha = \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x_0, y_0, z_0}}{\left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)_{x_0, y_0, z_0}} \quad (4)$$

A estas alturas  $x_0$ ,  $y_0$  &  $z_0$  no son conocidas por lo que el valor de  $\alpha$  está indeterminado. Al escoger  $\alpha$  como en (5), el último término de (3) se cancela. Los dos restantes términos contienen solamente  $dx$  y  $dy$ . Como  $dx$  y  $dy$  pueden variar independientemente ya que para algún  $dx$  y  $dy$ ,  $dz$  está fijado por (1) o (2), y como la suma de dos términos debe ser siempre 0, tenemos como en (1), que el problema queda reducido a un extremal libre:

$$\frac{\partial F}{\partial x} - \alpha \frac{\partial G}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \alpha \frac{\partial G}{\partial y} = 0 \quad (6)$$

donde  $\alpha$  es dado por (4) y las derivadas están evaluadas en  $x_0$ ,  $y_0$  y  $z_0$ .

En la práctica como  $x_0$ ,  $y_0$  &  $z_0$  no se conocen por adelantado, el procedimiento es considerar (4) a través de (6)

$$\frac{\partial F}{\partial x} - \alpha \frac{\partial G}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial y} - \alpha \frac{\partial G}{\partial y} = \frac{\partial F}{\partial z} - \alpha \frac{\partial G}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

como tres ecuaciones con tres variables desconocidas  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ . Por supuesto, la solución de (7) dependerá de  $\alpha$ , entonces obtenemos como raíces de (7)  $x_0(\alpha)$ ,  $y_0(\alpha)$  y  $z_0(\alpha)$ . Pero entonces  $\alpha$  puede ser evaluado por sustitución en  $G(x, y, z) = C$ . Esto es,  $\alpha$  se sigue de

$$G(x_0(\alpha), y_0(\alpha), z_0(\alpha)) = C$$

Si existen dos condiciones en el máximo,  $G_1(x, y, z) = C_1$  &  $G_2(x, y, z) = C_2$ , las tres relaciones del tipo

$$\frac{\partial F}{\partial x} - \alpha \frac{\partial G_1}{\partial x} - \beta \frac{\partial G_2}{\partial x} = 0$$

deben ser resultados para  $x_0(\alpha, \beta)$ ,  $y_0(\alpha, \beta)$  &  $z_0(\alpha, \beta)$ . Evaluamos los multiplicadores indeterminados  $\alpha$  y  $\beta$  por sustitución de  $x_0$ ,  $y_0$  y  $z_0$  en  $G_1 = C_1$  &  $G_2 = C_2$  dando dos ecuaciones en las dos incógnitas  $\alpha$  y  $\beta$ .

El método puede generalizarse hasta un número indefinido de variables  $x, y, z, \dots$  y condiciones  $G_1 = C_1, G_2 = C_2, \dots$ . Por supuesto, el número de condiciones debe ser menor que el número de variables independientes.

Para el caso general, se define la función principal de Lagrange por

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n; \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k) = F(x_1, \dots, x_n) + \alpha_1 G_1(x_1, \dots, x_n) + \dots + \alpha_k G_k(x_1, \dots, x_n)$$

con  $k < n$

El extremal  $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$  se calcula del sistema de  $n+k$  ecuaciones:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, n)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha_j} = 0 \quad (j = 1, \dots, k)$$

Así pues vemos que la función  $\Phi$  se introduce para reducir el problema al caso libre de restricciones

Apéndice E. 1. Fórmula de Stirling

Por definición, el factorial es

$$n! \equiv 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times (n-1) \times n \quad (\text{E-1})$$

y por lo tanto

$$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln n = \sum_{m=1}^n \ln m \quad (\text{E-2})$$

Si se lleva a un gráfico la suma anterior, tal suma es la parte som-

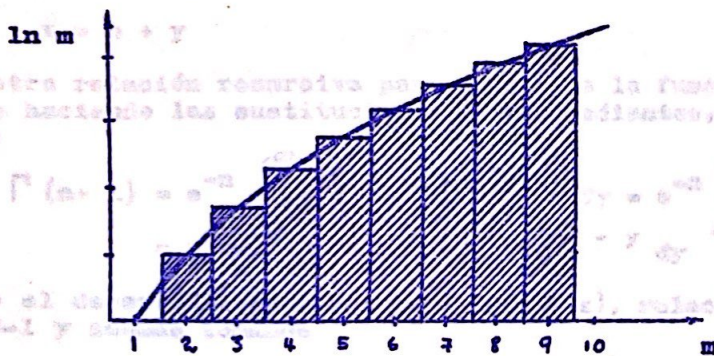


Fig. VI-5

breada que puede sustituirse por el área bajo la curva continua, es decir por el integral. Esta sustitución es buena en la zona en que  $m$  es grande ya que  $\ln m$  varía muy poco al aumentar  $m$  en una unidad. Con esta aproximación (E-2) se transforma a

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln x \, dx = \left[ x \ln x - x \right]_1^n$$

o sea

$$\ln n! \approx n \ln n - n \quad \text{para } n \rightarrow \infty \quad (\text{E-3})$$

Una mejor aproximación del factorial podemos lograrla si la relación anterior (E-3) la integramos de cero a infinito, esto es:

$$n! = \int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx \equiv \int_0^{\infty} n^n e^{-x/n} dx \quad (E-4)$$

Además, notamos que según la relación (E-3), existe un máximo para

$$x = n$$

por lo que podemos sustituir, haciendo uso de

$$x = n + y$$

y de otra relación recursiva para  $n!$  que es la función  $\Gamma(n+1)$ . Entonces haciendo las sustituciones correspondientes, (E-4) podemos escribir:

$$\begin{aligned} \Gamma(n+1) &= e^{-n} \int_0^{\infty} e^{-y} (n+y)^n dy = e^{-n} \int_0^{\infty} e^{-y} n^n (1+y/n)^n dy \\ &= n^n e^{-n} \int_0^{\infty} e^{-y} (1+y/n)^n dy \end{aligned}$$

Usando el desarrollo en serie para  $\ln(1+x)$ , relación (E-12) del apéndice E-1 y además tomando

$$x = \frac{y}{n} \quad \& \quad y = \sqrt{n} \cdot v$$

podemos obtener

$$\begin{aligned} \Gamma(n+1) &= n^n e^{-n} \int_0^{\infty} e^{-y/2n} + y^3/3n^2 - \dots dy \\ &= n^n e^{-n} \int_0^{\infty} e^{-v^2/2} + v^3/3 \sqrt{n} - \dots dy \end{aligned}$$

y ahora, tomando  $n \rightarrow \infty$

$$\Gamma(n+1) = n^n e^{-n} \sqrt{n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-v^2/2} dv$$

$$n! = \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n} \quad (E-5)$$

donde además hicimos uso de la integral definida

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (E-6)$$

obteniendo para la integral del problema:

$$2 \int_0^{\infty} e^{-v^2/2} dv = 2 \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{1/2}} \right) = \sqrt{2\pi}$$

**Apéndice E.2. Desarrollos en serie.**

Una función  $F = [a, b] \rightarrow R$ , es analítica en  $x_0 \in (a, b)$ , si:

$$i.) F(x) = F(x_0) + F'(x_0) \cdot (x - x_0) + F''(x_0) \cdot \frac{(x - x_0)^2}{2!} + \dots +$$

$$+ F^{(n)}(x_0) \cdot \frac{(x - x_0)^{n-1}}{(n-1)!} + R_n \quad (E-7)$$

$$ii.) \lim_{n \rightarrow \infty} R_n = 0$$

$$n \rightarrow \infty$$

La expresión (i) para  $F(x)$  recibe el nombre de Serie de Taylor, para la función  $f(x)$  con centro en  $x_0$ .

Para las funciones de dos variables, es decir para

$$F = I \rightarrow R, I \subset R^2$$

el desarrollo en Serie de Taylor con centro en  $(x_0, y_0)$  toma la forma

$$F(x, y) = F(x_0, y_0) + (x - x_0) F_x(x_0, y_0) + (y - y_0) F_y(x_0, y_0) +$$

$$+ \frac{1}{2!} \left[ (x - x_0)^2 F_{xx}(x_0, y_0) + 2(x - x_0)(y - y_0) F_{xy}(x_0, y_0) \right.$$

$$\left. + (y - y_0)^2 F_{yy}(x_0, y_0) \right] + \dots \quad (E-8)$$

Como ejemplos de desarrollos en Serie de Taylor, podemos mencionar:

**E.2.1. Funciones exponenciales:**

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots \quad -\infty < x < \infty \quad (E-9)$$

$$a^x = e^{x \ln a} = 1 + x \ln a + \frac{(x \ln a)^2}{2!} + \frac{(x \ln a)^3}{3!} + \dots \quad (\text{E-10})$$

$$-\infty < x < \infty$$

E.1. Espacio físico. Función de distribución en el espacio físico y valores de

$$e^{-x} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n \quad (\text{E-11})$$

Los estados del sistema pueden representarse por puntos en el espacio físico. Las coordenadas en el espacio físico son las coordenadas  $q$  y  $p$  del sistema considerado. En

### E.2.2. Funciones logarítmicas.

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad -1 < x \leq 1 \quad (\text{E-12})$$

El sistema está representado por un punto en el espacio de fase y éste corresponde a valores particulares de la coordenada  $q$  y momento  $p$ , del sistema. El estado del sistema cambia con el tiempo y por lo tanto el punto físico, se mueve en una curva llamada trayectoria física.

$$\ln x = 2 \left\{ \frac{x-1}{x+1} + \frac{1}{3} \left(\frac{x-1}{x+1}\right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{x-1}{x+1}\right)^5 + \dots \right\} \quad (\text{E-13})$$

Un subconjunto de la trayectoria física, que se mueve en un espacio físico, de interacción en el sistema. Debido al gran número de grados de libertad de estas otras partes, tales interacciones se vuelven muy complejas, por lo que si  $x > 0$  del subconjunto considerado variará con el tiempo en una forma también muy compleja.

Sea  $\Delta q \Delta p$  algún pequeño "volumen" del espacio físico del subconjunto que corresponde a las coordenadas  $q$  y momento  $p$ , por lo tanto éste es un conjunto de intervalos  $\Delta q_1$  y  $\Delta p_1$ . Podemos decir que en un tiempo  $T$  suficiente bastante largo, las trayectorias físicas extremadamente complejas pasan muchas veces a través de tal volumen. Sea  $\Delta t$  la parte del tiempo total  $T$  durante el cual el subconjunto estuvo en el volumen  $\Delta q \Delta p$ . Cuando el tiempo total  $T$  se incrementa indefinidamente, la razón  $\Delta t/T$  tiende a algún límite:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T} = P \quad (\text{E-14})$$

Apéndice F. Espacio fásico. Teorema de Liouville. Matriz de densidad.

F.1. Espacio fásico, función de distribución estadística y valores de expectación.

Los estados de un sistema podemos representarlos por puntos en el llamado espacio fásico. Las coordenadas en el espacio fásico son las coordenadas de posición  $q_i$  y los momenta  $p_i$  del sistema considerado. Cada sistema posee su propio espacio fásico con un número de dimensiones igual al doble del número de grados de libertad. Un estado particular del sistema está representado por un punto en el espacio de fase y éste corresponde a valores particulares de la coordenada  $q_i$  y momenta  $p_i$  del sistema. El estado del sistema cambia con el tiempo y por lo tanto el punto fásico se mueve en una curva llamada trayectoria fásica.

Un subsistema es un sistema mecánico no cerrado. Por el contrario, éste interactúa en varias formas con las otras partes del sistema. Debido al gran número de grados de libertad de estas otras partes, tales interacciones se vuelven muy complejas, por lo que el estado del subsistema considerado variará con el tiempo en una forma también muy compleja.

Sea  $\Delta q \Delta p$  algún pequeño "volumen" del espacio fásico del subsistema que corresponde a las coordenadas  $q_i$  y momenta  $p_i$ , permaneciendo éste en ciertos intervalos  $\Delta q_i$  y  $\Delta p_i$ . Podemos decir que en un tiempo  $T$  suficientemente largo, las trayectorias fásicas extremadamente complejas pasan muchas veces a través de tal volumen. Sea  $\Delta t$  la parte del tiempo total  $T$  durante el cual el subsistema estuvo en el volumen  $\Delta q \Delta p$ . Cuando el tiempo total  $T$  se incrementa indefinidamente, la razón  $\Delta t/T$  tiende a algún límite:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T} = P \quad (F-1)$$

del sistema considerado. Por que con el tiempo esta parte pasa a través cantidad que de acuerdo a (G-8) podemos escogerla como la probabilidad de que, si el subsistema es observado en un instante arbitrario, tal - subsistema será encontrado en el volumen dado  $\Delta q \Delta p$  del espacio de fase.

Tomando el límite de un volumen fásico infinitesimal

$$dq dp = dq_1, dq_2, \dots, dq_s, dp_1, dp_2, \dots, dp_s \quad (F-2)$$

podemos definir la probabilidad de estados  $dw$  representada por puntos en este volumen elemental, i. e., la probabilidad de que las posiciones  $q_i$  y momenta  $p_i$  tengan valores en intervalos infinitesimales dados entre  $q_i$ ,  $p_i$  y  $q_i + dq_i$ ,  $p_i + dp_i$ . Esta probabilidad podemos escribir la como

$$dw = f(q_1, \dots, q_s, p_1, \dots, p_s) dq dp \quad (F-3)$$

donde  $f(q, p)$  es una función de todas las posiciones y momenta. La función  $f(q, p)$  representa la "densidad" o la distribución de probabilidad en el espacio fásico y se llama función de distribución estadística, o simplemente función de distribución del sistema. Esta función por ser probabilística debe satisfacer la condición de normalización.

$$\int f(q, p) dq dp = 1 \quad (F-4)$$

donde la integral está tomada sobre todo el espacio de fase y expresa que la suma de las probabilidades de todos los posibles estados del subsistema es 1.

La distribución estadística de un subsistema no depende del estado inicial de alguna otra pequeña parte del mismo subsistema ya que en un tiempo suficientemente largo, el efecto de sus condiciones iniciales es tará completamente excedido por el efecto de las partes restantes del sistema que son muchas. Es también independiente del estado particular

del sistema considerado, ya que con el tiempo esta parte pasa a través de todos los estados posibles, alguno de los cuales puede ser tomado como su estado inicial. Sin tener que resolver el problema mecánico para un sistema y para lo cual deben tomarse en cuenta condiciones iniciales, podemos hallar la distribución estadística para pequeñas partes del mismo. Esto, como se comprende fácilmente, tiene una importancia fundamental en Mecánica Estadística.

Entonces, la determinación de la función de distribución para algún sub sistema es el problema fundamental de la Mecánica Estadística y de hecho en este trabajo, toda la primera parte está destinada a la búsqueda de tales distribuciones.

Podemos calcular los valores medios o valores de expectación de algunas cantidades físicas  $b(q,p)$  multiplicando cada uno de sus posibles valores por la probabilidad correspondiente e integrando sobre todos los estados, esto es:

$$\langle b \rangle = C \int b(q, p) f(q, p) dp dq \quad (F-5)$$

donde  $C$  es una constante. (F-5) permite calcular los valores medios  $\langle b \rangle$  a partir de la función de distribución.

Para encontrar el valor de  $C$ , recordaremos que la estadística clásica es el límite de la estadística cuántica, por lo que tomando en cuenta los principios de esta última podemos valer nos de la primera, por su mayor sencillez, para el estudio de los problemas pertinentes.

Entonces, de acuerdo con el principio de incertidumbre, el estado de un sistema no puede localizarse en el espacio físico más cercanamente que dentro del volumen  $\Delta q \Delta p$  de orden  $h$ , o sea que mediante una identificación podríamos decir que

$$h \sum_{\text{est cuánt}} e^{-H(q, p)} \longleftrightarrow \int dq dp e^{-H(q, p)}$$

En general, si existen  $s$  grados de libertad, la integral de fase debe ser dividida entre  $h^s$  para que dé la función de partición clásica. Esto es consistente con el principio de incertidumbre que pide un  $h$  para cada producto  $dq dp$ . Si además es un sistema de  $N$  partículas indistinguibles, el valor de  $C$  es

$$C = (h^s N!)^{-1}$$

porque como existen  $N$  partículas indistinguibles, hay  $N!$  contribuciones dadas por las permutaciones de las mismas (vease apéndice). Por consiguiente (F-5) quedará en la forma

$$\langle b \rangle = \frac{1}{h^s N!} \int b(q, p) f(q, p) dq dp \quad (F-5)$$

Esto está de acuerdo con el punto de vista de la Mecánica Cuántica donde de las partículas son indistinguibles y el intercambio de las mismas no lleva a nuevos estados. Como el volumen de fase puede ser tomado tan pequeño como se quiera, se evita la complicación de que dos o más partículas estén en el mismo estado clásico.

El valor de expectación o promedio, haciendo uso de las funciones de distribución, nos libera de la necesidad de seguir la variación en el tiempo del valor real de la cantidad física  $b(q, p)$  para encontrar su valor medio. Es obvio también que por la definición de probabilidad el promedio estadístico es exactamente igual al promedio respecto del tiempo, es decir:

$$\langle b \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T b(t) dt \quad (F-7)$$

Por otra parte, la razón para el uso de valores medios es que si un cuerpo macroscópico (en condiciones externas independientes del tiempo) lo observamos durante un largo período de tiempo, encontramos que todas las cantidades físicas macroscópicas que lo describen, <sup>son</sup> prácticamente constan

tos e iguales a sus valores medios y sufren raramente cambios apreciables.

Si un sistema macroscópico está en un estado tal que las cantidades físicas "macroscópicas" son con un alto grado de seguridad iguales a sus valores medios, se dice que el sistema está en equilibrio estadístico, equilibrio térmico o equilibrio termodinámico.

Además, el hecho de que los subsistemas puedan ser considerados como teniendo interacciones débiles, nos permite considerarlos como estadísticamente independientes. Por independencia estadística entendemos que el estado de un subsistema no afecta la probabilidad de estados de otros subsistemas.

Consideremos dos subsistemas y sean  $dp^{(1)}dq^{(1)}$  y  $dp^{(2)}dq^{(2)}$  los volúmenes elementales en sus espacios de fase correspondientes. Si consideramos a los dos subsistemas juntos como un subsistema compuesto, entonces la independencia estadística de los subsistemas significa matemáticamente que la probabilidad de los subsistemas compuestos en sus volúmenes físicos elementales  $dp^{(12)}dq^{(12)} = dp^{(1)}dq^{(1)}dp^{(2)}dq^{(2)}$  puede escribirse como el producto de las probabilidades para los dos subsistemas estando respectivamente en  $dp^{(1)}dq^{(1)}$  y  $dp^{(2)}dq^{(2)}$ , cada una dependiendo sólo de las posiciones y momenta de los subsistemas concernientes. Entonces de acuerdo a (A-6) podemos escribir:

$$f_{12} dp^{(12)}dq^{(12)} = f_1 dp^{(1)}dq^{(1)} \cdot f_2 dp^{(2)}dq^{(2)}$$

o bien

$$f_{12} = f_1 f_2 \quad (F-8)$$

donde  $f_{12}$  es la distribución estadística del subsistema compuesto y  $f_1$  y  $f_2$  las de los subsistemas separados. Lo contrario también es cierto.

Si  $b_1$  y  $b_2$  son dos cantidades físicas, entonces según (A-8) y (F-8)

$$\langle b_1 b_2 \rangle = \langle b_1 \rangle \langle b_2 \rangle$$

(F-9)

## F.2. Teorema de Liouville

En lugar de considerar puntos representando estados de algún subsistema en diferentes instantes de tiempo, podemos considerar simultáneamente - un gran número (en el límite, infinito) de subsistemas exactamente idénticos, o sean los ensembles estadísticos, los cuales en algún instante están en estados representados por los puntos  $A_1, A_2, \dots$

Seguiremos el movimiento subsiguiente de los puntos físicos que representan los estados de estos subsistemas sobre un intervalo de tiempo no muy grande, tal que un subsistema casi cerrado pueda, con suficiente seguridad, ser tomado como tal. El movimiento de los puntos en el espacio de fase obedecerá las ecuaciones de movimiento que envuelven las posiciones y momenta de las partículas en el subsistema.

Es claro que en algún instante  $t$  estos puntos estarán distribuidos en el espacio de fase de acuerdo a la misma función de distribución  $f(q, p)$  de la misma manera que en  $t = 0$ . En otras palabras, como los puntos físicos se mueven alrededor en el curso del tiempo, permanecerán distribuidos con densidad constante en algún punto, proporcionalmente al correspondiente valor de  $f$ .

El movimiento de los puntos físicos puede ser escogido formalmente como un flujo estacionario de un "gas" en el espacio físico de  $2S$  dimensiones y la ecuación familiar de continuidad puede ser aplicada ya que expresa la constancia en el número total de "partículas" (en este caso puntos físicos) en el "gas". La ecuación de continuidad sabemos que es

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

donde  $\rho$  es la densidad y  $\vec{v}$  la velocidad del gas. Para flujo estacionario

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

lo que implica

$$\text{div} (\rho \vec{v}) = 0$$

y para un espacio de muchas dimensiones ésto se vuelve

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i) = 0$$

En el presente caso, las "coordenadas"  $x_i$  son las coordenadas de posición  $q$  y los momenta  $p$ , y las "velocidades"  $v_i = \dot{x}_i$  son las derivadas respecto al tiempo  $\dot{q}$  y  $\dot{p}$  dadas por la ecuación<sup>1</sup> de movimiento. Entonces tenemos

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

Expandiendo las derivadas se obtiene

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

Con el uso de las ecuaciones de movimiento en la forma de Hamilton (I-1)

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} ; \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

donde  $H = H(q, p)$  es la Hamiltoniana para el subsistema considerado, vemos que

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}$$

por lo tanto, el segundo término en la expansión de las derivadas es igual a cero y el primer término es la derivada total de la densidad, es decir, de la función de distribución respecto del tiempo, o sea

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad (\text{F-10})$$

véramos de las funciones  $\psi_n(q)$  que forman un conjunto completo; escribiremos esta expansión como

$$\psi = \sum c_n \psi_n \quad (F-11)$$

Llegamos entonces a la importantísima conclusión: que la función de distribución es constante a lo largo de las trayectorias de fase del sistema. Este es el teorema de Liouville. Como los subsistemas bajo consideración son casi cerrados, el resultado (F-10) es válido para intervalos de tiempo no muy largos, durante los cuales el subsistema se conduce como si fuera cerrado con suficiente aproximación. (F-12)

### F.3. Matriz de densidad.

La descripción mecánico cuántica basada sobre un conjunto incompleto de datos concernientes al sistema se efectúa por medio de la llamada matriz de densidad. El conocimiento de ella nos permite calcular el valor medio de cualquier cantidad asociada al sistema y también las probabilidades de varios de estos valores. La incompletitud de la descripción radica en el hecho de que el resultado de varias clases de medidas que pueden predecirse con cierta probabilidad a partir del conocimiento de la matriz de densidad podría predecirse con la misma certeza de un conjunto completo de datos para el sistema del cual su función de onda podría derivarse. (F-13)

Para derivar la matriz de densidad en la representación de la energía, consideremos algún subsistema y definamos sus "estados estacionarios" como los estados obtenidos cuando todas las interacciones del subsistema con las partes que lo rodean son completamente despreciables. Sean  $\psi_n(q)$  las funciones de onda normalizadas de estos estados,  $q$  convencionalmente denota el conjunto de todas las coordenadas de posición del subsistema y el sufijo  $n$  el conjunto de todos los números cuánticos que distinguen a los varios estados estacionarios; las energías de estos estados serán denotados por  $E_n$ . (F-14)

Asumamos que en algún instante el subsistema está en un estado completamente descrito por la función de onda  $\psi$ . Esta puede ser expandida en

Si expresamos  $\psi$  como los elementos matriciales de algún operador estadístico  $\hat{\rho}$  y lo multiplicamos por el operador  $\hat{H}$ , obtenemos

términos de las funciones  $\psi_n(q)$  que forman un conjunto completo; escribiremos esta expansión como

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad (\text{F-11})$$

El valor medio o valor de expectación de  $b$  cuando el sistema está en el estado  $\psi$ , puede ser calculado por medio de los coeficientes  $c_n$ , tomando como definición de valor de expectación  $\langle b \rangle$  el producto escalar

$$\langle b \rangle = (\psi, \hat{b} \psi) \quad (\text{F-12})$$

que desarrollado nos lleva a

$$\begin{aligned} \langle b \rangle &= (\psi, \hat{b} \psi) = \left( \sum_n c_n \psi_n, \sum_m \hat{b} c_m \psi_m \right) = \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m (\psi_n, \hat{b} \psi_m) \equiv \\ \langle b \rangle &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m b_{nm} \end{aligned} \quad (\text{F-13})$$

donde  $b_{nm}$  es

$$b_{nm} = (\psi_n, \hat{b} \psi_m) = \int \psi_n^* \hat{b} \psi_m dx \quad (\text{F-14})$$

y representa a los elementos matriciales de la cantidad  $b$  ( $\hat{b}$  es el operador asociado)

El cambio de una descripción mecánico cuántica completa a una incompleta puede ser escogida como una clase de promedio sobre sus varios estados  $\psi$ . Definiendo  $w_{mn} = c_n^* c_m$ , obtenemos

$$\langle b \rangle = \sum_n \sum_m w_{mn} b_{nm} \quad (\text{F-15})$$

Donde el conjunto de cantidades  $w_{mn}$  (que en general son funciones del tiempo) es la matriz de densidad en la representación de la energía; en Física Estadística también se le llama matriz estadística.

Si escogemos  $w_{mn}$  como los elementos matriciales de algún operador estadístico  $\hat{w}$  y lo multiplicamos por el operador  $\hat{b}$ , obtenemos

y esta es una incompleta tiene solamente un significado formal. En cualquier caso es incorrecto suponer que la descripción por medio de la matriz de densidad es la descripción completa del sistema. Tal tratamiento sería en conflicto con los principios básicos de la mecánica cuántica.

pero 
$$\sum_m (\hat{w} \cdot \hat{b})_{mm} = \text{Tr}(\hat{w} \cdot \hat{b})$$

donde  $\text{Tr}$  es la traza de la matriz; entonces

$$\langle b \rangle = \text{Tr}(\hat{w} \cdot \hat{b}) \tag{F-16}$$

Esta fórmula tiene la ventaja de permitirnos calcular promedios haciendo uso de algún conjunto completo de funciones ortonormales, pues la traza de un operador es independiente del conjunto particular de funciones con respecto a los cuales los elementos de la matriz están definidos.

Las otras expresiones de la mecánica cuántica que contienen las cantidades  $C_n$  son modificadas similarmente, los productos  $C_n^* C_m$  son siempre reemplazados por los valores promediados  $w_{nm}$ :

$$C_n^* C_m \longleftrightarrow w_{nm}$$

Por ejemplo, la probabilidad de que el subsistema esté en el  $n$ -ésimo estado es igual a los correspondientes elementos diagonales  $w_{nn}$  de la matriz de densidad (en lugar de los módulos cuadrados  $C_n^* C_n$ ). Es evidente que estos elementos, que denotamos por  $w_n$  son siempre positivos.

$$w_n \equiv w_{nn} > 0 \tag{F-17}$$

y que deben satisfacer la condición de normalización

$$\text{Tr} \hat{w} = \sum_n w_n = 1 \tag{F-18}$$

(esto corresponde a la condición  $\sum_n |c_n|^2 = 1$ )

Debe hacerse énfasis que el promedio sobre varios estados  $\psi$  que hemos usado para ilustrar la transición de una descripción mecano-cuántica com

pleta a una incompleta tiene solamente un significado formal. En particular es incorrecto suponer que la descripción por medio de la matriz de densidad signifique que el subsistema puede estar en varios estados  $\psi$  con varias probabilidades y que el promedio es sobre tales probabilidades. Tal tratamiento estaría en conflicto con los principios básicos de la mecánica cuántica.

Los estados de un sistema mecánico cuántico que son descritos por funciones de onda se les llama estados puros, para distinguirlos de los estados mixtos que son descritos por una matriz de densidad.

El hecho de promediar por medio de la matriz estadística tiene doble naturaleza. Comprende tanto el promedio dado por la naturaleza probabilística de la descripción cuántica (tan completa como sea posible), como el promedio estadístico necesitado por la incompletitud de nuestra información concerniente al objeto considerado. Para un estado puro sólo el primer promedio subsiste, pero en los casos estadísticos siempre están presentes ambos tipos. Debe tomarse en cuenta, sin embargo, que estas componentes no pueden estar separadas; debe tomarse el promedio completo y no puede ser representado como el resultado de promedios sucesivos, uno puramente cuántico y el otro puramente estadístico.

La matriz estadística en la estadística cuántica toma el lugar de la función de distribución en la estadística clásica. Toda la discusión en los temas anteriores que conciernen a la estadística clásica y a la naturaleza determinista (en la práctica) de sus predicciones se aplican íntegramente a la estadística cuántica también. La prueba de que las fluctuaciones relativas de las cantidades físicas (sección III.1) aditivas tienden a cero cuando el número de partículas se incrementa, no hace uso de alguna propiedad específica de la mecánica clásica, y entonces permanece totalmente válida en el caso cuántico. Podemos por consiguiente decir que las cantidades macroscópicas permanecen prácticamente iguales a sus valores medios.

En la estadística clásica, la función de distribución da directamente la distribución de probabilidad de los varios valores de las posiciones y

momenta de las partículas del cuerpo. En la Estadística cuántica esto no es realmente cierto; las cantidades  $v_n$  dan solamente la probabilidad de encontrar al cuerpo en un estado cuántico particular, sin indicación directa de los valores de las posiciones y momenta de las partículas.

De la naturaleza de la mecánica cuántica, la estadística basada en ella puede tratar sólo con la determinación de la distribución de probabilidad para las posiciones y momenta separadamente, no juntas, ya que éstas, para la partícula, no pueden tener simultáneamente valores definidos. Las distribuciones de probabilidad requeridas deben reflejar ambos casos; la incertidumbre estadística y la incertidumbre inherente a la descripción mecano-cuántica. Para hallar estas distribuciones repetimos los argumentos anteriores. Asumamos que el cuerpo está en un estado cuántico puro con la función de onda (F-11) La distribución probabilística para la coordenada de posición es dada por el módulo cuadrático:

En esta expresión  $|\psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m$  (F-19) y (F-20) pueden ser obtenidos de la ecuación (F-11) y (F-12) respectivamente.

entonces, la probabilidad de que las coordenadas tengan valores en un intervalo dado  $dq = dq_1, dq_2, \dots, dq_n$  es  $dv_q = |\psi|^2 dq$ . Para un estado mixto, los productos  $c_n^* c_m$  son reemplazados por los elementos  $w_{mn}$  de la matriz estadística, y  $|\psi|^2$  se vuelve  $\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m$  (F-21) que puede ser interpretado como la distribución para posiciones y momenta simultáneas. (F-21) es la expresión para la probabilidad de encontrar al cuerpo en un estado mixto con la mecánica cuántica.

Por la definición de elementos matriciales:

$$\sum_n w_{mn} \psi_m = \hat{w} \psi_n \quad \therefore dv_q = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n dq$$

Entonces tenemos

$$dv_q = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n dq \quad (F-19)$$

(En esta expresión las funciones  $\psi_n$  pueden ser algún conjunto completo de funciones de onda normalizadas).

Determinemos ahora la distribución de probabilidad para el momentum. Los estados cuánticos en los cuales todos los momenta tienen valores de finidos corresponden a movimiento libre de todas las partículas. Denotamos las funciones de onda de estos estados por  $\psi_p(q)$ , el sufijo p representa convencionalmente el conjunto de valores de todos los momenta. Como vimos, los elementos diagonales de la matriz de densidad son las probabilidades de que el sistema esté en los correspondientes estados cuánticos. Entonces teniendo determinada la matriz de densidad con respecto al conjunto de funciones  $\psi_p$ , obtenemos la distribución de probabilidad para el momentum de la fórmula

$$dw_p = w_{pp} dp = dp \int \psi_p^* \hat{w} \psi_p dq \quad (\text{F-20})$$

donde  $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$

Es interesante notar que ambas distribuciones (F-19) y (F-20) pueden ser obtenidas integrando las mismas función:

$$I = \int \psi_p^*(q) \hat{w} \psi_p(q) dq \quad (\text{F-21})$$

Debe hacerse énfasis que ésto no significa que (F-21) pueda ser escogida como función de distribución para posición y momenta simultáneamente: (F-21) es compleja y además el tomarla así estaría en conflicto con la mecánica cuántica.

Apéndice G.

G.1. Análisis combinatorio, permutaciones y combinaciones.

Lema fundamental: "si una operación  $A_1$  puede realizarse de  $n_1$  formas diferentes y otra operación  $A_2$  puede realizarse de  $n_2$  formas diferentes, ambas operaciones pueden realizarse de  $n_1 \cdot n_2$  formas distintas".

De acuerdo al lema anterior, si tenemos dos conjuntos  $S$  y  $R$  cuyo número de elementos son respectivamente  $n(S)$  y  $n(R)$ , el número de elementos del producto cartesiano  $S \times R$  es  $n(S) \cdot n(R)$ .

G.1.1. Permutaciones.

Supongamos que tenemos un conjunto  $S$  que consta de  $n$  elementos y que queremos calcular el número de agrupaciones diferentes formadas cada una por  $x$  elementos. Diferentes significa en este caso que dados dos agrupaciones del mismo número de elementos, una es distinta de la otra por el orden que posee; por ejemplo:  $abc$  es diferente de  $bac$ .

La condición para  $x$  es entonces:

$1 \leq x \leq n$  &  $x \in \mathbb{Z}^+$

Para formar una permutación tomaremos un primer elemento de los  $n$  elementos dados, luego un segundo elemento de los  $(n - 1)$  restantes, un tercero de los  $(n - 2)$  restantes y así sucesivamente hasta llegar al elemento de orden  $x$ . Por lo tanto, la primera selección puede hacerse de  $n$  formas distintas, la segunda de  $(n - 1)$  formas diferentes, la tercera de  $(n - 2)$  y así sucesivamente hasta llegar a la de  $(n - x + 1)$  formas distintas.

Si aplicamos el lema fundamental, obtenemos

$$P(n, x) = n(n - 1)(n - 2) \dots (n - x + 1) \quad (G-1)$$

donde  $P(n, x)$  significa: permutaciones de "n" elementos tomados en agrupaciones de "x". (También es usual utilizar la notación  ${}_n P_x$  o  $P_n, x$ )

En el caso que intervengan los n elementos, tenemos:

$$\begin{aligned} P(n, x) &= P(n, n) = n(n-1)(n-2) \dots (n-n+1) \\ &= n(n-1)(n-2) \dots 1 = n! \end{aligned}$$

$$P(n, n) \equiv P(n) = n! \quad (G-2)$$

La fórmula (G-1) podemos transformarla en una fórmula equivalente muy útil, que queda en función de factoriales, así:

$$P(n, x) = n(n-1)(n-2) \dots (n-x+1) = \frac{n(n-1)(n-2) \dots (n-x+1) \cdot (n-x)(n-x-1) \dots 1}{(n-x)(n-x-1) \dots 1}$$

$$\cdot \frac{(n-x) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1}{\dots 3 \cdot 2 \cdot 1}$$

$$P(n, x) = \frac{n!}{(n-x)!} \quad (G-3)$$

Si los elementos pueden repetirse en la misma agrupación entonces cada uno de ellos puede escogerse dentro de los n mismos elementos aunque ya haya sido anteriormente tomado, dando por consiguiente:

$$P^r(n, x) = n \cdot n \cdot n \dots \cdot n = n^x \quad (G-4)$$

#### G.1.2. Combinaciones:

Aquí buscamos el número de agrupaciones que pueden formarse con n elementos tomándolos de x en x, considerando como iguales a los que tienen los mismos elementos aunque el orden sea diferente; por ejemplo, las permutaciones abc, acb y bca constituyen la misma combinación.

Construyamos un ejemplo para llegar a la fórmula fundamental: tomemos un conjunto formado por los 5 elementos diferentes a, b, c, d, e, y formemos

Para el ejemplo dado tomemos entonces

con ellos las combinaciones respectivas que son:

abc abd abe acd ace ade  
bcd bce bde  
cde

o sea que

$$\binom{n}{x} = \binom{5}{3} = 10$$

donde  $\binom{n}{x}$  es el símbolo de combinación. Ahora bien, las permutaciones de es tos 5 elementos tomados de 3 en 3 son, usando (G-1) o (G-3)

$$P(5,3) = 60$$

Por supuesto que entre estas 60 posibles permutaciones se encuentran incluidas las permutaciones de cada tres elementos, que entre las 60, fueron tomadas como diferentes debido al concepto de permutación, es decir que hay

$$P(3) = 3! = 6$$

Por consiguiente, notamos que las combinaciones multiplicadas por las per mutaciones de los  $x$  elementos dan como resultado las permutaciones totales. Esto nos permite escribir

$$\binom{n}{x} = \frac{P(n,x)}{P(x)} = \frac{n!}{(n-x)! x!} \quad (G-5)$$

Para el ejemplo dado tenemos entonces

3.2. Distribuciones de probabilidad

3.2.1. 
$$\binom{n}{x} = \binom{5}{3} = \frac{P(5,3)}{P(3)} = \frac{60}{6} = 10$$

Definición: La función de Laplace "probabilidad a priori": si en un espacio

El uso de las combinaciones es particularmente útil en el cálculo de agrupaciones formadas por partículas idénticas e indistinguibles.

Supongamos ahora que lo que tenemos son n elementos entre los cuales hay  $x_1$  elementos iguales a A,  $x_2$  elementos iguales a B,  $x_3$  elementos iguales a C, etc., entonces, al establecer una diferencia entre los elementos, el número de combinaciones se reduce en el número de permutaciones que pueden hacerse con los  $x_1, x_2, \dots, x_k$  elementos iguales a K que antes habían sido diferenciados. Por consiguiente (G-5) se transforma a

$$\binom{n}{x_1 \dots x_k} = \frac{n!}{x_1! x_2! \dots x_k!} \quad (G-6)$$

Por consiguiente P. von Mises formula su teoría de probabilidad partiendo de una serie de experimentos u observaciones que deben cumplir con:

- i.) la existencia de un límite para la frecuencia relativa de cada evento particular;
- ii.) el reconocimiento de que ese límite no varía al tomar una parte cualquiera de la muestra.

Entonces la definición estadística "a posteriori", dice que la probabilidad de ocurrencia del evento E debe tomarse como

$$p(E) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n_i}{n} \quad (G-8)$$

## G.2. Distribuciones de probabilidad

### G.2.1. Definición de probabilidad

Definición clásica de Laplace "probabilidad a priori": si en un espacio muestral  $S$  hay  $n$  resultados igualmente posibles y dentro de éstos,  $m$  son favorables a la realización de un evento  $E$ , entonces la probabilidad  $p(E)$  de ocurrencia de  $E$  es:

$$p(E) = \frac{m}{n} \quad (G-7)$$

El problema de la definición clásica es que existen muchos ejemplos en los cuales no es posible determinar el número total de resultados posibles ni tampoco cuántos eventos favorables pueden existir, como por ejemplo conocer cuántas personas morirán en un determinado año, o bien si una partícula radioactiva emitirá una partícula elemental en el siguiente segundo de tiempo, etc. Otro problema lo plantea el hecho de que para que se cumpla la condición "resultados igualmente posibles", se necesita de la existencia de condiciones de simetría que en la mayoría de los casos no se encuentra.

Por consiguiente R. von Mises formula su teoría de probabilidad partiendo de una serie de experimentos u observaciones que deben cumplir con:

- i.) la existencia de un límite para la frecuencia relativa de cada evento particular;
- ii.) el reconocimiento de que ese límite no varía al tomar una parte cualquiera de la muestra.

Entonces la definición estadística "a posteriori", dice que la probabilidad de ocurrencia del evento  $E$  debe tomarse como

$$p(E) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m}{n} \quad (G-8)$$

### G.2.2. Postulados de probabilidad

Se deben a Alexis Kolmogorov (1933), quien en su teoría parte de un espacio muestral  $S$  y de una familia de subconjuntos que son los eventos aleatorios  $F$  que deben cumplir:

- 1.) el espacio muestral  $S$  es un elemento de la familia  $F$ ;
- 2.) si los eventos  $A$  y  $B$  (que son subconjuntos de  $S$ ) son a la vez elementos de  $F$ , los conjuntos  $A \cup B$ ,  $A \cap B$ ,  $A$  y  $B$  también lo son;
- 3.) el conjunto vacío también es un elemento de  $F$ , puesto que es igual a  $\bar{S}$ . Por lo tanto los eventos gozan de la propiedad clausurativa.

- 4.) si los eventos  $A_1, A_2, A_3, \dots$  de  $S$  son elementos de  $F$ , entonces  $A_1 \cup A_2 \cup A_3 \cup \dots$  y  $A_1 \cap A_2 \cap A_3 \cap \dots$  también lo son.

A este conjunto  $F$  se le llama campo de eventos de Borel

Por otra parte, un experimento se define como:

- i.) un conjunto  $S$  de resultados que constituyen el evento cierto y que coincide con el llamado espacio muestral;
- ii.) un campo  $F$  de Borel formado por los subconjuntos de  $S$  o eventos;
- iii.) un número  $p(E)$  que se asigna a cada evento  $E$  y que se llama probabilidad de  $E$  que satisface los postulados

$$p(E) \geq 0 \quad (G-9)$$

$$p(S) = 1 \quad (G-10)$$

$$p(E_1 \cup E_2) = p(E_1) + p(E_2) \text{ si } E_1 \cap E_2 = \phi \text{ (esto es, si } E_1 \text{ y } E_2 \text{ son eventos independientes)} \quad (G-11)$$

De los postulados anteriores deducimos las conclusiones siguientes:

a.) la probabilidad de ocurrencia de un evento imposible es cero, puesto que según (G-10) y (G-11):

$$p(S \cup \emptyset) = p(S) + p(\emptyset) = 1 + 0 \quad \therefore \quad p(\emptyset) = 0 \quad (G-12)$$

b.) la probabilidad de no ocurrencia del evento E es el complemento aritmético de  $p(E)$ , puesto que si

$$S = E \cup \bar{E} \quad \& \quad E \cap \bar{E} = \emptyset$$

$$p(S) = p(E) + p(\bar{E}), \text{ y como } p(S) = 1$$

$$\Rightarrow p(\bar{E}) = 1 - p(E)$$

(G-13)

c.) si  $B \subset A \therefore p(B) \leq p(A)$

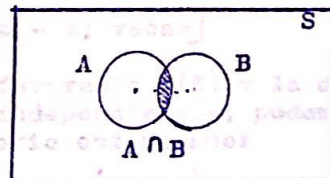
(G-14)

d.) Si  $A \cap B \neq \emptyset$ , esto es, si los eventos no son independientes

$$p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B)$$

(G-15)

que se puede demostrar haciendo uso de los postulados y con el auxilio de un diagrama de Venn-Euler como el siguiente:



Entonces:

$$A \cup B = A \cup (B - A \cap B)$$

$$B = (A \cap B) \cup (B - A \cap B)$$

$$p(A \cup B) = p(A) + p(B - A \cap B) \quad (a)$$

$$p(B) = p(A \cap B) + p(B - A \cap B)$$

se excluye  $p(B - A \cap B) = p(B) - p(A \cap B)$  de uno cualquiera (b) de estos es debido por la suma de las probabilidades respectivas, que según las condiciones y, sustituyendo (b) en (a):

$$p(A \cup B) = p(A) + p(B) - p(A \cap B) \quad \text{qed}$$

**G.2.3. Distribución de probabilidad binomial**

Esta distribución está basada en las siguientes condiciones:

- a.) sólo existen dos posibles alternativas para la realización de un evento: E y  $\bar{E}$ , esto es, una favorable y otra desfavorable;
- b.) la probabilidad de ocurrencia  $p(E)$  es constante;
- c.) los eventos son independientes, producto  $np$

De acuerdo a las condiciones señaladas, si tenemos n pruebas de las cuales x son favorables a la ocurrencia de E, entonces (n - x) no lo son.

Al efectuar el experimento vamos a tener entonces

$$E E \dots E [x \text{ veces}]$$

$$\& \bar{E} \bar{E} \dots \bar{E} [(n - x) \text{ veces}]$$

como la probabilidad favorable  $p(E)$  y la desfavorable  $q(E)$  permanecen constantes y son eventos independientes, podemos aplicar el lema fundamental del análisis combinatorio obteniendo:

$$p p p \dots q q q \dots p^x q^{(n - x)}$$

Como todos los posibles arreglos de p y q, por ejemplo:

$$p(E \bar{E} \bar{E} \bar{E} \dots E E) p q q q \dots p p$$

$$p(\bar{E} \bar{E} \bar{E} \bar{E} \dots \bar{E} \bar{E}) q p q q \dots q q$$

se excluyen mutuamente, la probabilidad de uno cualquiera de estos es dada por la suma de las probabilidades respectivas, que según las condiciones, son iguales. Por consiguiente las posibles formas de los arreglos son típicamente las combinaciones de los mismos, y por consiguiente:

$$b(x, n, p) = \frac{n!}{x! (n-x)!} p^x q^{n-x} \quad (G-16)$$

donde  $b(x, n, p)$  es el símbolo que emplearemos para la distribución de probabilidad binomial.

#### G.2.4. Distribución de probabilidad de Poisson

Es el límite de la distribución de probabilidad binomial cuando  $n \rightarrow \infty$  y  $p \rightarrow 0$ , permaneciendo constante el producto  $np$

Para encontrar las relaciones fundamentales, haciendo uso de la definición tomaremos en primer término

$$G.2.5. \quad \lambda = np \therefore p = \frac{\lambda}{n}$$

Para la obtención de la relación fundamental, partimos de la distribución Sustituyendo en la distribución binomial esta expresión y usando (G-13)

$$b(x, n, p) = \frac{n!}{x! (n-x)!} p^x (1-p)^{n-x} = \frac{n!}{x! (n-x)!} \frac{\lambda^x}{n^x} \frac{(1-\lambda/n)^n}{(1-\lambda/n)^x}$$

Reemplazando el factorial de  $n$  por la fórmula de Stirling (E-5) simplificando  $n!$ , escrito de la forma:

$$n! = n(n-1)(n-2) \dots (n-x+1)(n-x) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1$$

con  $(n-x)!$  del denominador:

$$b(x, n, p) = \frac{n(n-1)(n-2) \dots (n-x+1)}{n \cdot n \cdot n \cdot \dots \cdot n} \frac{\lambda^x}{x!} \frac{(1-\lambda/n)^n}{(1-\lambda/n)^x}$$

$$= 1(1-1/n)(1-2/n) \dots (1-\frac{x-1}{n}) \frac{\lambda^x}{x!} \frac{(1-\lambda/n)^n}{(1-\lambda/n)^x}$$

Utilizando el desarrollo de  $\ln \frac{1}{1-x}$ , relación (E-1),

$$\ln \left( \frac{1}{1-x} \right) = \ln \left( 1 + \frac{x}{1-x} \right) \approx \frac{x}{1-x} - \frac{1}{2} \left( \frac{x}{1-x} \right)^2 + \dots$$

Aplicando  $\lim_{n \rightarrow \infty}$  a la última expresión:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} b(x, n, p) = 1(1-0)(1-0)\dots(1-0) \frac{\lambda^x}{x!} \frac{1}{(1-0)^x} \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^n$$

Como  $\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^{-n/\lambda} = e$   $\therefore \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\lambda}{n}\right)^n = e^{-\lambda}$

y por consiguiente:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} b(x, n, p) \equiv p(x, \lambda) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^x}{x!}$$

$$\therefore p(x, \lambda) = \frac{\lambda^x e^{-\lambda}}{x!} \quad (G-17)$$

### G.2.5. Distribución de probabilidad Gaussiana

Para la obtención de la relación fundamental, partimos de la distribución de Poisson (G-17), tomando  $\lambda = m$ , esto es

$$p(x, m) = \frac{e^{-m} m^x}{x!}$$

Reemplazando el factorial de  $x$  por la fórmula de Stirling (E-5):

$$p(x) = \frac{e^{-m} m^x}{x^x e^{-x} \sqrt{2\pi x}}$$

y usando logaritmos:

$$\ln p(x) \approx x - m + x \ln \left(\frac{m}{x}\right) - \ln \sqrt{2\pi x}$$

Utilizando el desarrollo de  $\ln \frac{m}{x}$ , relación (E-12):

$$\ln \left(\frac{m}{x}\right) = \ln \left(1 + \frac{m-x}{x}\right) \approx \frac{m-x}{x} - \frac{1}{2} \left(\frac{m-x}{x}\right)^2 + \dots$$

y por consiguiente

162

$$\ln p(x) \approx \frac{1}{2} \frac{(x-m)^2}{x} - \ln \sqrt{2\pi x}$$
$$p(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi x}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2x}} \quad (C-18)$$

Como las propiedades de la distribución de Poisson son

$$\text{media} = \mu = \lambda = m$$

$$\text{Varianza} = \sigma^2 = \lambda$$

$$\text{desviación típica} = \sigma = \sqrt{\lambda}$$

Entonces, la distribución Gaussiana o normal podemos escribirla

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (C-19)$$

donde como paso intermedio tomamos  $x \approx m$  para valores de  $x$  muy grandes

1. MILL, Terrell  
2. KITTEL, Charles  
3. LANDAU, Lev S  
LIFSHITZ, E. M.  
4. LOOMANS, Conrad L.  
5. REIF, Frederick

9. SPIEGEL, Murray R. Manual de Física y Tablas Matemáticas. McGraw-Hill Book Co. Panamá, 1970.
10. STANLEY, H. Eugene Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford University Press, New York, 1971.
- VII. BIBLIOGRAFIA**
1. ARIAS DE B., Jorge Conferencias sobre probabilidades y Estadística. Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala. 1968.
2. CALLEN, Herbert Thermodynamics. John Wiley & Sons. New York; 1960.
3. GARCIA C., Leopoldo Introducción a la Termodinámica Clásica. Editorial Trillas, México; 1970.
4. HILL, Terrel L. An Introduction to Statistical Thermodynamics. Addison-Wesley Pub. Co. Reading, Mass; 1962
5. KITTEL, Charles Thermal Physics. John Wiley & Sons, New York; 1969.
6. LANDAU, Lev & LIFSHITZ, E. M. Statistical Physics. Addison-Wesley Pub. Co. Reading, Mass.; 1969.
7. LONGMIRE, Conrad L. Elementary Plasma Physics. Interscience - Publishers, John Wiley & Sons. New York, 1963.
8. REIF, Frederick Fundamentos de Física Estadística y Térmica. McGraw-Hill Book Co. España, 1968

9. SPIEGEL, Murray R. Manual de Fórmulas y Tablas Matemáticas. McGraw-Hill Book Co. Panamá; 1970.
10. STANLEY, H. Eugene Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena. Oxford University Press. New York; 1971.
11. SUGER C., Eduardo Conferencias sobre termodinámica y Teoría de Grupos. Universidad del Valle de Guatemala, 1972.
12. SUGER C., Eduardo Conferencias sobre Mecánica Estadística. Universidad del Valle de Guatemala; 1972.
13. WANNIER, Gregory H. Statistical Physics. John Wiley & Sons. New York; 1966.

La preparación de este libro se debe en gran medida a la valiosa colaboración de:

Reynier Hernández G. (Diagramación)  
Angel Gómez S. (Corrección)  
Héctor R. Costa (Revisión)

A quienes el autor agradece la dedicación y el tiempo prestados en la realización del libro.

La presentación de este trabajo fue posible gracias a la amable colaboración de:

Rosaluz Gordillo S. (Mecanografía)  
Angel Gómez S. (Impresión)  
Héctor R. Roche (Encuadernación)

a quienes el autor agradece la dedicación y el esmero puestos en la realización del mismo.

Atentamente al Doctor Eduardo Suger Cofiño para su correspondiente  
revisión y aprobación.

Guatemala, julio de 1,973

*Noriega C.*  
Fernando José Noriega Castillo

Vo. Bo.

*Cuy*  
Dr. Eduardo Suger Cofiño  
Director de Estudio