

# Física Estadística

4º curso Licenciatura de Físicas. 2011-2012

## Lección 1: Teoría de las colectividades, fundamentos

- Introducción.
- Colectividad microcanónica. Entropía.
- Colectividad canónica. Función de partición. Operador densidad. Límite clásico.
- Colectividad macrocanónica. Función de partición. Límite clásico.
- Teoremas de existencia. Límite termodinámico.
- Estabilidad.

### 1. Introducción.

Hemos visto como:

- la Mecánica (clásica o cuántica)+
- Hipótesis ergódica (postulado I)+
- Hipótesis de igual probabilidad a priori (postulado II)

podemos construir una COLECTIVIDAD que nos permite estudiar las propiedades macroscópicas del sistema a partir de sus características microscópicas.

Esta lección trata de mostrar como las relaciones macroscópicas termodinámicas se cumplen partiendo de la COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA (postulado II).

Obtendremos otras colectividades a partir de la microcanónica. Todas ellas describen la misma física macroscópica y por lo tanto demostraremos que son equivalentes en ese sentido: cuando el número de grados de libertad del sistema tiende a infinito.

Por último, mostraremos que las funciones termodinámicas están bien definidas (por ejemplo, el calor específico es positivo).

## 2. Colectividad microcanónica. Entropía.

La Colectividad Microcanónica se define a partir del **Postulado de igual probabilidad a priori** nos dice que: **Todos los microestados que realizan un macroestado de equilibrio de un sistema aislado tienen a priori la misma probabilidad de ser realizados.**

**Caso clásico:** Supondremos (salvo que se indique lo contrario) que un sistema aislado en equilibrio ocupa un volumen  $V$  (mucho más grande que el volumen molecular típico), está compuesto de muchas partículas y/o grados de libertad, y tiene una energía  $E_0$  que cumple

$$E \leq E_0 \leq E + \Delta E, \quad \Delta E \ll E \quad (1)$$

Como ya vimos, el postulado implica que

$$\rho(\alpha) = \begin{cases} 1/\Omega & \text{si } E \leq H(\alpha) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{en otro caso,} \end{cases} \quad (2)$$

El valor de  $\Omega$  se sigue de la condición de normalización:

$$\int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) = 1 \Rightarrow \Omega = \int_{E \leq H(\alpha) \leq E + \Delta E} d\alpha \quad (3)$$

**Caso cuántico:** En el caso cuántico suponemos que tenemos un sistema de  $N$  partículas con niveles de energía  $E_m$ , ocupando un volumen  $V$ . Recordemos que el Postulado II implicaba que, en ese caso, la matriz densidad era dada por:

$$\rho_{mn} \equiv \langle m | \hat{\rho} | n \rangle = \frac{a_m}{\Omega} \delta_{mn}$$

donde  $a_m$  viene dado por:

$$a_m = \begin{cases} 1 & \text{si } E \leq E_m \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

y  $\Omega$  se obtiene por normalización:

$$\text{Tr} \hat{\rho} = \sum_m \frac{a_m}{\Omega} = 1 \Rightarrow \Omega = \sum_{m: E \leq E_m \leq E + \Delta E} 1 \quad (4)$$

Notar que en general:

$$\Omega = \Omega(E, \Delta E; N, V) \quad (5)$$

Obtenida la  $\rho(\alpha)$  se pueden calcular los promedios de cualquier magnitud, así en el caso clásico:

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha) \quad (6)$$



y en el caso cuántico:

$$\langle \hat{b} \rangle = \text{Tr} \left( \hat{\rho} \hat{b} \right) \quad (7)$$

## La Entropía de Boltzmann

Observamos que la colectividad microcanónica queda totalmente determinada (tanto en clásica como en cuántica) al conocer  $\Omega$ : *El número de microestados compatible con una energía dada.*

Boltzmann (siguiendo su estrategia) fue el primero que relacionó  $\Omega$  con la **Entropía termodinámica**:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (8)$$

donde  $k_B = 1.380662 \times 10^{-23} \text{J/K}$  es la llamada *constante de Boltzmann*. De esta forma se conecta de una forma natural la descripción microscópica con la macroscópica termodinámica.  $\Omega$  es el nexo de unión: define la probabilidad de que ocurra un microestado y define la entropía termodinámica de la que se puede deducir toda la **Termodinámica de equilibrio**.

Como veremos esta relación entre entropía y número de microestados accesibles por un sistema aislado de energía dada es coherente con las propiedades que conocemos de la entropía:

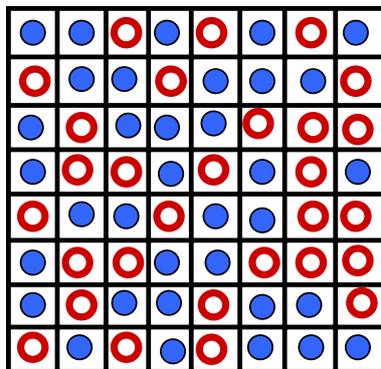
- El Segundo Principio de la Termodinámica establece que, dado un sistema aislado en cualquier estado, antes o después alcanzará un estado

especial, único, el más sencillo (caracterizado por menos parámetros) y que tiene la máxima entropía posible (compatible con las ligaduras).

- Todo cambio espontáneo hace que el sistema pase a un estado de mayor entropía. Por lo que sabemos, esto quiere decir que los sistemas tienen tendencia a pasar a macroestados compatibles con un mayor número de microestados, esto es,  $\Omega$  tiende a aumentar.
- La entropía se puede identificar con una medida de *desorden*: sistemas con grados de libertad poco variables tienen entropía menor que sistemas donde sus grados de libertad pueden variar más, esto es, menor número de microestados accesibles frente a mayor número respectivamente.

### Como calcular la entropía: un ejemplo

- Contar el número de microestados compatibles con un estado macroscópico dado no es sencillo en general. Sin embargo hay casos simples en los que podemos realizar el conteo, por ejemplo:



- Sea un sistema reticular bidimensional de  $N$  celdas en la que en cada celda puede haber una partícula de tipo 1 o de tipo 2.
- Supongamos que el estado macroscópico queda caracterizado completamente conociendo  $N$  y  $N_1$  ( $N_2 = N - N_1$ ). El número de configuraciones 1, 2 diferentes (número de microestados diferentes) es

$$\Omega(N, N_1) = \frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{(N - N_1)!N_1!} \quad (9)$$

- En este caso la expresión de la entropía es:

$$S(N, N_1) = k_B \ln \Omega(N, N_1) = k_B \ln \frac{N!}{(N - N_1)! N_1!} \quad (10)$$

- Observemos en este ejemplo algunas propiedades de entropía:
- **La entropía es extensiva:** Hemos de demostrar que el límite

$$s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(N, N_A)}{N} \quad (11)$$

existe y está bien definido. Para ello hacemos uso de la relación de Stirling:

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad N \gg 1 \quad (12)$$

De esta forma:

$$\begin{aligned} S(N, N_A) &= k_B \ln \frac{N!}{(N - N_A)! N_A!} \\ &= k_B \ln N! - k_B \ln(N - N_A)! - k_B \ln N_A! \\ &\simeq -N k_B ((1 - x_A) \ln(1 - x_A) + x_A \ln x_A) \end{aligned} \quad (13)$$

donde hemos definido  $x_A = N_A/N$  y hemos supuesto que  $N_A \gg 1$ . Vemos que  $S$  es proporcional a  $N$  **para  $N$  suficientemente grande**, luego el límite existe y está definido por la expresión anterior.

- **La entropía es diferenciable:** Obviamente vemos que la derivadas de  $s = S/N$  con respecto a  $x_A$  existen.
- **Propiedad extremal de la entropía:** Sabemos que la densidad de entropía del macroestado definido por  $N$  y  $N_A$  es:

$$s(x_A) = -k_B [x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)] \quad (14)$$

Supongamos que ahora eliminamos la **ligadura** que supone mantener fijo el valor  $x_A$ . De esta forma ahora la única variable que define al macroestado es  $N$ . Así dado un  $N$ , el número de microestados compatibles incluyen configuraciones con cualquier valor de  $x_A$  y su número es:

$$\Omega(N) = 2^N \quad (15)$$

y la entropía:

$$\bar{s} = k_B \ln 2 \quad (16)$$

Observar que siempre se cumple:

1.

$$\bar{s} \geq s(x_A) \quad \forall x_A \quad (17)$$

2.

$$\bar{s} = s(1/2) \quad (18)$$

3. El valor  $x_A = 1/2$  es el que maximaliza la función  $s(x_A)$ , esto es

$$0 = \frac{ds(x_A)}{dx_A} \implies x_A = 1/2 \quad (19)$$

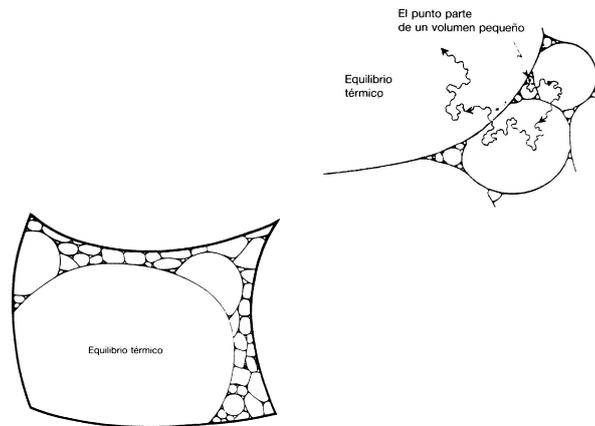
y es el valor de  $x_A$  que se mediría en el sistema sin ligadura.

4. El número de configuraciones con valor  $x_A = 1/2$  es mucho mayor que el correspondiente a cualquier otro valor de  $x_A \neq 1/2$ :

$$\Gamma \equiv \frac{\Omega(x_A = 1/2)}{\Omega(x_A \neq 1/2)} = \exp [N(s(1/2) - s(x_A))] \quad (20)$$

Si  $s(1/2) - s(x_A) \simeq O(1)$  y  $N \simeq 10^{23}$  entonces  $\Gamma \simeq 10^{10^{22}}$

5. La imagen que podemos construir de la evolución del sistema al eliminar una ligadura es:



## Propiedad extremal de la entropía

- La propiedad anterior es genérica. Sea un sistema en equilibrio definido por varias macrovariables:  $(A, B, C, \dots)$ . Eliminar una ligadura al sistema es llevar al sistema a un estado de equilibrio definido por un conjunto MENOR de macrovariables, por ejemplo  $(B, C, D, \dots)$ .

- El número de microestados después de eliminar la ligadura es:

$$\begin{aligned}\Omega(B, C, D, \dots) &= \sum_A \Omega(A, B, C, D, \dots) \\ &= \sum_A \exp [S(A, B, C, D, \dots)/k_B]\end{aligned}\quad (21)$$

- Sea  $A^*$  el valor que hace máximo a la función entropía  $S(A, B, C, D, \dots)$  para un conjunto de valores  $(B, C, D, \dots)$  dados. Entonces podemos escribir:

$$\begin{aligned}\Omega(B, C, \dots) &= \exp [S(A^*, B, C, \dots)/k_B] \left\{ 1 + \right. \\ &\left. \sum_{A \neq A^*} \exp [-(S(A^*, B, C, \dots) - S(A, B, C, \dots))/k_B] \right\}\end{aligned}\quad (22)$$

Cuando  $N \rightarrow \infty$  el último término es proporcional a  $\sqrt{N}$  y obtenemos:

$$\Omega(B, C, D, \dots) \simeq \exp [S(A^*, B, C, D, \dots)/k_B] \sqrt{N}\quad (23)$$

Por lo que

$$S(B, C, D, \dots) = k_B \ln \Omega(B, C, D, \dots) \simeq S(A^*, B, C, D, \dots) + \frac{1}{2} \ln N + cte$$

y,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(B, C, D, \dots) \simeq \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(A^*, B, C, D, \dots)\quad (24)$$

- **NOTAR:** (1) Si hubiesemos preparado al sistema en equilibrio con la ligadura pero fijando su valor  $A = A^*$  su entropía sería la misma que la del sistema sin ligadura. Sus estados macroscópicos son indistinguibles. (2) Si medimos el observable  $A$  en el sistema SIN ligaduras obtendríamos  $A = A^*$ .
- **CONCLUSIÓN:** el sistema sin ligadura "parece que elige espontáneamente" los microestados con  $A = A^*$ . Esto es debido a que el número de microestados con esa propiedad son más numerosos (exponencialmente más numerosos que cualquier otro). Si suponemos que el sistema está en cada microestado compatible el mismo tiempo, estará prácticamente infinito tiempo en esos microestados.
- **NOTA FINAL:** En ningún momento hemos definido el proceso dinámico que ocurre en un sistema al quitarle una ligadura. Simplemente

hemos COMPARADO las propiedades del sistema CON y SIN ligadura. Lo importante es que relacionamos el hecho experimental de que al eliminar una ligadura el sistema EXPONTÁNEAMENTE alcanza un nuevo estado de equilibrio y que eso está relacionado con un INCREMENTO DE LA ENTROPÍA.

### Limitaciones de la colectividad microcanónica

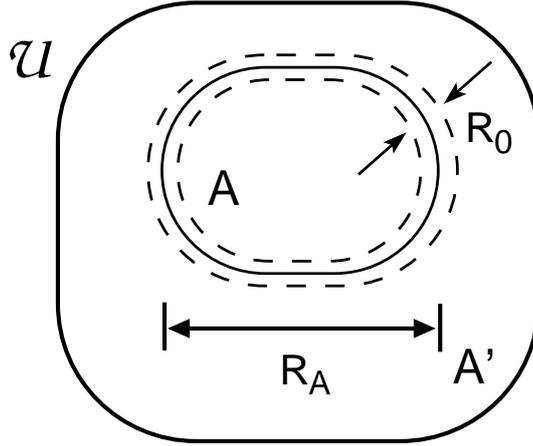
- **Matemática:** El cálculo de  $\Omega$  es prácticamente imposible, salvo en sistemas muy sencillos o ideales.
- **Físicas:** Los sistemas aislados son de interés en Mecánica, pero poco en otras partes de la Física, donde los sistemas interactúan con sus alrededores (intercambian energía y materia) e interesan:
  - Las leyes que gobiernan tales intercambios.
  - Las condiciones de equilibrio sistema-medio.
- En el laboratorio no puede controlarse  $E$ , pero  $T$  es un parámetro accesible, pues se mide con un termómetro y se controla con un *baño térmico*. Es poco importante la naturaleza del baño si su  $T$  no varía apreciablemente a pesar de que haya intercambios de energía entre el baño y el sistema.
- **Esta situación sugiere considerar, en lugar de un sistema aislado, un sistema que interactúa con un baño térmico, en equilibrio a la misma  $T$ , caso frecuente en la práctica.**

### 3. Colectividad canónica.

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

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

- $\mathcal{U}$  tiene energía  $E_{\mathcal{U}}$  y está en equilibrio, luego:
  - Puede describirse mediante una colectividad microcanónica.
  - $A$  es un sistema que está en equilibrio térmico con  $A'$ .



— Suponemos también que todos los sistemas son macroscópicos, pero  $A' \gg A$ . Esto es, puede establecerse que:

$$\begin{aligned} N_A \rightarrow \infty, \quad V_A \rightarrow \infty, \quad \frac{N_A}{V_A} = n_A, \quad \frac{N_{A'}}{V_{A'}} = n_{A'}, \quad \frac{N_{A'}}{N_A} \rightarrow \infty. \\ N_{A'} \rightarrow \infty, \quad V_{A'} \rightarrow \infty, \end{aligned}$$

- Estamos pensando en que  $A'$  represente un baño térmico en contacto con  $A$ . Las propiedades de un baño deben de ser irrelevantes. En la escala de observación de  $A$ , su energía asociada,  $E_A$  puede tener fluctuaciones debido a su interacción con  $A'$ . De esta forma suponemos que  $A'$  es lo suficientemente grande para que mantenga la Temperatura en  $A$ , absorbiendo sus fluctuaciones de la energía  $E_A$ .

- En estas condiciones:

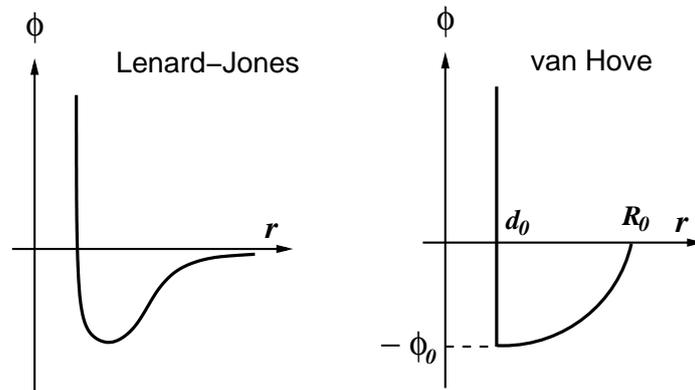
$$E_U = E_A + E_{A'} + H'_{AA'}$$

- Supondremos que  $H'_{AA'}$  es suficiente para tener un intercambio eficaz de energía que permita el equilibrio mutuo  $A-A'$ , pero relativamente despreciable frente a  $E_U$ , para tener  $E_U \approx E_A + E_{A'}$ . Para ello la naturaleza de los hamiltonianos de interacción son esenciales. Supongamos que típicamente  $A$  y  $A'$  tienen unos hamiltonianos de interacción del tipo:

$$- H = H_0 + H'$$

- $H_0 = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}$ , y representa el movimiento libre de partículas que no interaccionan.

- $H' = \sum_{j < n=1}^N \sum \varphi(r_{jn})$ , que puede tomarse como definición de  $\varphi$  y representa la energía de interacción entre partículas.
- Una  $\varphi$  realista es la de Lenard-Jones, pero supondremos por sencillez el llamado **potencial de van Hove**, que tiene dos propiedades importantes: un núcleo duro —impenetrabilidad— y una atracción de corto alcance.



- En estas condiciones, queremos calcular una cota superior para:

$|H'_V| \equiv$  módulo de la energía potencial de interacción entre un conjunto de moléculas en cerradas en  $V$

se tiene que:

$$|H'_V| \leq \underbrace{\left( \frac{\text{n}^\circ \text{moléculas}}{\text{en } V} \right)}_{N = \frac{N}{V} V = nV} \times \underbrace{\left( \frac{\text{máximo n}^\circ \text{de moléculas}}{\text{en inter. con una dada}} \right)}_{\frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3}{\frac{4}{3}\pi d_0^3} = \frac{R_0^3}{d_0^3}} \times |-\varphi_0|$$

esto es,

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

- Además,  $H_0 \sim N \sim nV$ , luego

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

- De estos resultados se sigue

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

que justifica  $|E_{A'}| \gg |E_A|$ .

- Por otra parte, para estimar  $|H'_{AA'}|$  notamos que, para un potencial de alcance limitado, sólo contribuyen partículas en un corredor de anchura  $R_0$ , luego

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

- **Luego acabamos de demostrar que en el límite  $V_A, V_{A'} \rightarrow \infty$   $E_U \approx E_A + E_{A'}$ , y además  $|E_{A'}| \gg |E_A|$ .**
- Para potenciales más realistas, tipo Lenard–Jones, también es posible encontrar una cota superior que permita el mismo tipo de resultado. En general veremos más adelante qué condiciones ha de cumplir un potencial para que esto sea posible.
- En estas condiciones, supongamos que queremos medir el valor de una función dinámica definida únicamente en A. Esto es, sea  $b_A \equiv b(\alpha_A)$  una función dinámica, donde  $\alpha_A = (q_A, p_A)$  y  $q_A \in A$ . Su valor observado será:

$$\langle b_A \rangle = \Omega(E_U; \Delta E)^{-1} \int_{E_U \leq H(\alpha) \leq E_U + \Delta E} d\alpha_A d\alpha_{A'} b(\alpha_A) \quad (25)$$

donde  $\Omega(E_U; \Delta E)$  es el número de microestados del sistema  $\mathcal{U}$  compatibles con un rango de energías entre  $E_U$  y  $E_U + \Delta E$ . Puesto que en la práctica  $H(\alpha) = H_{A'}(\alpha_{A'}) + H_A(\alpha_A)$  podemos reescribir la anterior expresión:

$$\begin{aligned} \langle b_A \rangle &= \Omega(E_U; \Delta E)^{-1} \times \\ &\int d\alpha_A b(\alpha_A) \int_{E_U - H_A(\alpha_A) \leq H_{A'}(\alpha_{A'}) \leq E_U - H_A(\alpha_A) + \Delta E} d\alpha_{A'} \\ &= \int d\alpha_A b(\alpha_A) \frac{\Omega_{A'}(E_U - H_A(\alpha_A); \Delta E)}{\Omega(E_U; \Delta E)} \end{aligned} \quad (26)$$

- **En conclusión, podemos releer la anterior expresión y decir que las funciones dinámicas restringidas al subsistema A toman valores  $b(\alpha_A)$  con probabilidad:**

$$\rho(\alpha_A) = \frac{\Omega_{A'}(E_U - H_A(\alpha_A); \Delta E)}{\Omega(E_U; \Delta E)} \quad (27)$$

- En este momento podemos utilizar el hecho de que  $H_A \ll E_U$ , así:

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

donde

$$\beta \equiv \left[ \frac{\partial \ln \Omega_{A'}(E; \Delta E)}{\partial E} \right]_{E=E_U} \quad (28)$$

En consecuencia,

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

y se sigue que

$$\begin{aligned} \rho(\alpha_A) &= \frac{\Omega_{A'}(E_U - H_A(\alpha_A); \Delta E)}{\Omega_U(E_U; \Delta E)} \\ &\simeq \frac{\Omega_{A'}(E_U; \Delta E)}{\Omega_U(E_U; \Delta E)} e^{-\beta H_A(\alpha_A)} \equiv \frac{1}{Z} e^{-\beta H_A(\alpha_A)}, \end{aligned} \quad (29)$$

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

- Volveremos sobre el parámetro  $\beta$ , pero ya podemos anticipar que  $\beta = 1/k_B T$ , con  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura común a  $A$  y  $A'$ .
- Por último el parámetro  $Z$  es conocido como **función de partición (canónica)** y es uno de los conceptos más importantes y útiles de la Mecánica Estadística del equilibrio.

Puede calcularse intrínsecamente (por referencia sólo a  $A$ ) si notamos que la distribución  $\rho$  ha de estar normalizada a la unidad:

$$\int d\alpha \rho(\alpha) = 1, \quad (30)$$

de donde

$$Z(\beta, N, V) = \int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)} \quad (31)$$

Notar:

- $\rho(\alpha)$  no depende de la naturaleza del baño (o del mundo exterior) que aparecía en nuestro razonamiento: sólo depende de propiedades del sistema A en estudio. El único efecto del baño exterior es la aparición del parámetro  $\beta$ .
- La integral ahora está extendida a todos los microestados, sin restricción alguna, al contrario que en la colectividad microcanónica donde  $\Omega(E, \Delta E)$  es la suma sobre microestados con energía entre  $E$  y  $E + \Delta E$ .

## Relación entre $\Omega$ y $Z$

Existe una relación directa entre  $\Omega$  y  $Z$ . Para demostrarla sólo hemos de reescribir la expresión de la función de partición en otras coordenadas.

Supongamos que en las integrales, en lugar de usar las  $2\nu$  variables 'cartesianas'  $\alpha$  utilizamos unas variables en las que  $2\nu - 1$  de ellas caracterizan la hipersuperficie  $H(\alpha) = U$  y otra que sea  $U$ . Si el sistema es lo suficientemente regular sumar sobre toda la hipersuperficie de cierta energía y luego sumar sobre todas las energías posibles es lo mismo que sumar sobre todo el espacio de las fases. Esto es, queremos realizar el siguiente cambio de variables:  $\alpha \rightarrow (U, \sigma_U)$ .

La forma más natural de contruir el cambio de variables es saber que un diferencial de volumen en las nuevas coordenadas será de la forma:

$$d\alpha = dV = dl_U |d\sigma_U| \quad (32)$$

donde  $dl_U$  es una longitud definida sobre la perpendicular de la hipersuperficie en cada punto de ésta y  $d\sigma_U$  es una diferencial de superficie definida en  $H(\alpha) = U$ .

Podemos relacionar fácilmente  $dl_U$  con  $dU$  si sabemos que

$$dU = \underline{\nabla}_\alpha H(\alpha) \cdot \underline{d\alpha} = |\underline{\nabla}_\alpha H(\alpha)| dl_U \Rightarrow dl_U = \frac{dU}{|\underline{\nabla}_\alpha H(\alpha)|} \quad (33)$$

Así pues, podemos substituir en las integrales que definen  $Z$ :

$$d\alpha = \frac{dU d\sigma_U}{|\underline{\nabla}_\alpha H(\alpha)|} \quad (34)$$

De esta forma tenemos:

$$Z = \int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)} = \int dU e^{-\beta U} \int_{S_U: H(\alpha)=U} \frac{d\sigma_U}{|\underline{\nabla}_\alpha H(\alpha)|} \quad (35)$$

Por otra parte sabemos que:

$$\Omega(E, \Delta E) = \int_{E \leq H(\alpha) \leq E + \Delta E} d\alpha \quad (36)$$

y aplicando el mismo cambio de variables:

$$\begin{aligned} \Omega(E, \Delta E) &= \int_E^{E+\Delta E} dU \int_{S_U: H(\alpha)=U} \frac{d\sigma_U}{|\nabla_\alpha H(\alpha)|} \\ &\simeq \Delta E \int_{S_E: H(\alpha)=E} \frac{d\sigma_E}{|\nabla_\alpha H(\alpha)|} \end{aligned} \quad (37)$$

Así pues,

$$Z = \int dU e^{-\beta U} \frac{\Omega(U; \Delta U)}{\Delta U} \quad (38)$$

Observar que  $\Omega(U, \Delta U)$  se puede escribir:

$$\Omega(U, \Delta U) = \Omega(U + \Delta U) - \Omega(U) \quad \Omega(U) = \int_{H(\alpha) \leq U} d\alpha \quad (39)$$

De esta forma, en el límite  $\Delta U \rightarrow 0$  obtenemos que:

$$\lim_{\Delta U \rightarrow 0} \frac{\Omega(U, \Delta U)}{\Delta U} = \frac{d\Omega(U)}{dU} \quad (40)$$

y podemos escribir:

$$Z = \int dU e^{-\beta U} \frac{d}{dU} \Omega(U) \quad (41)$$

**NOTA: No confundir  $\Omega(U)$  con  $\Omega(U; \Delta U)$**

- La relación entre  $\Omega$  y  $Z$  se puede invertir pues tiene la forma de una transformada de Laplace, así:

$$\frac{d\Omega(E)}{dE} = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} d\beta e^{\beta E} Z(\beta) \quad (42)$$

donde  $\beta$  formalmente es una variable compleja y  $c$  se elige de forma que todas las singularidades de  $Z$  queden a la izquierda de recorrido de la integral, de esa forma el valor de  $\Omega$  es independiente de  $c$ .

- Las anteriores expresiones conectan formalmente las colectividades microcanónica y canónica. Más adelante demostraremos que

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

donde  $A$  es el potencial termodinámico llamado energía libre de Helmholtz. Ya sabíamos que,

$$S = k_B \ln \Omega,$$

donde la entropía es otro potencial termodinámico. Sabemos que los potenciales termodinámicos están relacionados mediante transformadas de Legendre, de modo que la transformada de Laplace que acabamos de descubrir cierra una relación fundamental entre las magnitudes  $S$ ,  $A$ ,  $\Omega$  y  $Z$ .

### Función densidad cuántica.

Recordemos que  $A$  está en equilibrio termodinámico, lo que implica que ha de ser descrito por una colectividad *estacionaria*, esto es, representada por una matriz densidad diagonal de la forma

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

con  $\hat{\rho}$  el operador densidad y  $p_n$  la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado  $r$ . Donde hemos elegido  $|r\rangle$  como funciones propias del Hamiltoniano. Podríamos rehacer exáctamente los argumentos anteriores clásicos para concluir que

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

donde  $E_r$  son los valores propios del Hamiltoniano cuántico,  $\beta$  un parámetro que estará relacionado con la temperatura del baño térmico y  $Z$  la función de partición cuántica que se calcular al normalizar  $p_r$ . **(Hacedlo)**

En general no será fácil calcular  $\rho_{rs}$  o  $Z$  en las formas anteriores, ya que implican conocer los valores propios del hamiltoniano, esto es, Tendríamos que resolver la ecuación de Schrödinger para  $A$ , lo que es difícil en general. Sin embargo, estas expresiones pueden generalizarse a una representación arbitraria:

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

El operador así definido es el que caracteriza la **colectividad canónica**.

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

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

de acuerdo con el método general.

## Límite clásico de la colectividad canónica cuántica.

- Hemos visto que, respectivamente, en clásica y en cuántica tenemos que

$$Z_{cl} = \int d\alpha e^{-\beta H} \quad Z_{cu} = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (46)$$

Notamos inmediatamente que  $Z_{cl}$  tiene dimensiones de (acción) $^\nu \equiv [p]^\nu [q]^\nu$ , mientras que  $Z_{cu}$  no tiene dimensiones.

- Por otra parte el **Principio de Correspondencia** nos dice que cuando  $\hbar \rightarrow 0$  hemos de recuperar la formulación clásica de cualquier sistema cuántico. De esa forma  $Z_{cl}$  no puede ser el límite clásico de  $Z_{cu}$ .
- Así, partiendo de  $Z_{cu}$  se puede obtener el límite clásico (ver **J.G. Kirkwood, *Phys. Rev.* 44, 31 (1933)**). El término dominante para un sistema de  $N$  partículas resulta ser:

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

y se sigue

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

- Notar:
  - Existe un efecto cuántico permanente en el límite clásico:  $h^\nu N!$ .
  - Debido al principio de incertidumbre sólo pueden precisarse coordenadas y momentos con una precisión  $\Delta q_i$  y  $\Delta p_i$  tales que

$$\prod_{j=1}^{\nu} \Delta p_j \Delta q_j \sim h^\nu.$$

Esto es, no pueden distinguirse dos puntos en  $\Gamma$  dentro de la misma celda de volumen  $h^\nu$ , lo que implica la *degeneración* indicada.

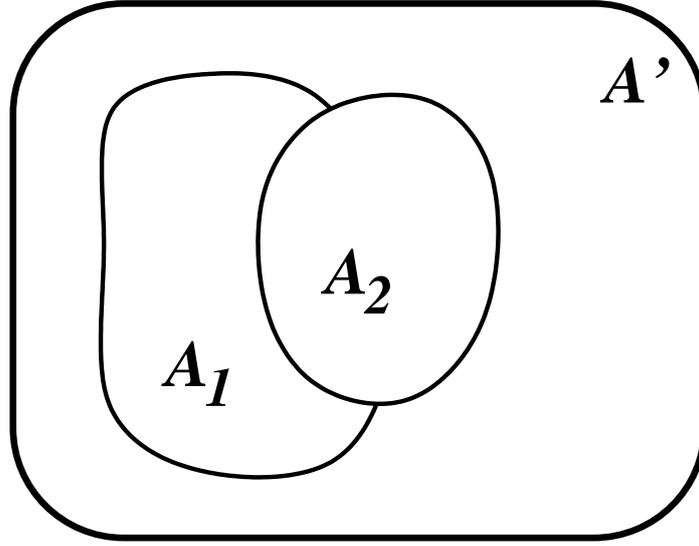
- Por otra parte, las partículas idénticas se toman distinguibles en clásica pero indistinguibles en cuántica, lo que produce una *degeneración* adicional que deja el  $N!$  como traza.

## Interpretación de $\beta$ .

- Sabemos que:

$$\rho(\alpha) = Z^{-1} e^{-\beta H(\alpha)} \quad (47)$$

y queremos concluir el significado de  $\beta$ . Supongamos que  $\beta$  depende del sistema estudiado, esto es,  $\beta = \beta(A)$



- Supongamos que tenemos dos sistemas  $A_1$  y  $A_2$  en contacto térmico mutuo y a su vez con los alrededores  $A'$ . Suponemos que se cumplen todos los requisitos en la interacción entre sistemas para que las energías de interacción entre  $A'$ ,  $A_1$  y  $A_2$  sean despreciables.
- La densidad de probabilidad de que el sistema se encuentre en un microestado  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2)$ , es:

$$\rho(\alpha) = Z(\beta(A_1 \cup A_2))^{-1} e^{-\beta(A_1 \cup A_2)[H_1(\alpha_1) + H_2(\alpha_2)]} \quad (48)$$

donde  $\alpha_{1,2}$  representan los grados de libertad de los sistemas 1, 2 respectivamente.

- Por otra parte, la probabilidad de que el sistema 1, 2 se encuentre en un estado  $\alpha_{1,2}$  es

$$\rho_{1,2}(\alpha_{1,2}) = Z(\beta(A_{1,2}))^{-1} e^{-\beta(A_{1,2})H(\alpha_{1,2})} \quad (49)$$

- Por la teoría de probabilidades, y puesto que suponemos que  $A_1$  y  $A_2$  son independientes, la probabilidad conjunta ha de ser el producto de probabilidades individuales. Así, se ha de cumplir:

$$\rho(\alpha_1, \alpha_2) = \rho_1(\alpha_1)\rho_2(\alpha_2) \quad (50)$$

Puesto que esta expresión ha de ser válida para todo  $H$ , la única posibilidad es que  $\beta(A_1 \cup A_2) = \beta(A_1) = \beta(A_2)$  y además  $Z = Z_1 \cdot Z_2$ .

- Por lo tanto  $\beta$  ha de ser independiente de la naturaleza de los sistemas  $A_{1,2}$ .

- Definimos ahora el **Potencial Canónico**:

$$A \equiv -\beta^{-1} \ln Z = \beta^{-1} \ln \left[ \int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)} \right] \quad (51)$$

- Puesto que así definido  $A = A(\beta, H)$ , se tiene

$$\begin{aligned} d(\beta A) &= \frac{\partial(\beta A)}{\partial \beta} d\beta + \int d\alpha' \frac{\delta}{\delta H(\alpha')} (\beta A) \delta H(\alpha') \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ \int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)} \right] d\beta \\ &\quad - \int d\alpha' \delta H(\alpha') \frac{\delta}{\delta H(\alpha')} \ln \left[ \int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)} \right] \\ &= \langle H \rangle d\beta + \beta \langle \delta H(\alpha) \rangle \end{aligned}$$

Definimos  $U = \langle H \rangle$ , de esta forma  $d(\beta U) = \beta dU + U d\beta \implies U d\beta = d(\beta U) - \beta dU$ , luego:

$$d(\beta A) = d(\beta U) - \beta dU + \beta \langle \delta H \rangle$$

de donde:

$$d[\beta(U - A)] = \beta \left[ \underbrace{\underbrace{dU}_{\substack{\text{aumento medio} \\ \text{de energía} \\ \text{interna}}} - \underbrace{\langle \delta H \rangle}_{\substack{\text{trabajo medio} \\ \text{sobre el exterior}}}}_{\substack{\text{sobre el sistema}}} \right]. \quad (52)$$

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

- Para interpretar este resultado, consideramos un proceso con variaciones de  $T$  y  $H$ . Por ejemplo, el sistema (o, equivalentemente, cada uno de los miembros de la colectividad) está provisto de un ‘mecanismo’ (pistón, turbina, etc) manipulable que permite modificar  $H$ . También podemos cambiar  $T$  acoplado al sistema con un baño a su misma  $T$ , cambiando ligeramente la  $T$  del conjunto, y volviendo a aislar al sistema (o a la colectividad) del baño. En estas condiciones

cada término en nuestro resultado de arriba tiene la interpretación que allí se indica. Esto es, se tiene

$$d[\beta(U - A)] = \beta dQ \quad (53)$$

- En consecuencia,  $\beta$  es el *factor integrante* para la transferencia de calor. Pero la termodinámica:  $1/T$  es el factor integrante *universal* asociado con cualquier suministro infinitesimal de  $Q$  hacia un sistema en equilibrio, no hay otra función de  $T$  con esta propiedad (que, de hecho, es la definición de Kelvin de  $T$  absoluta), luego  $\beta = 1/k_B T$ , con  $k_B =$  constante universal.
- Por otra parte, en tanto en cuanto  $dS = T^{-1}dQ$ , se sigue que  $\beta(U - A) = Sk_B^{-1}$ , o bien  $A = U - TS$ , luego

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln Z_N(V, T) \quad (54)$$

es la **energía libre de Helmholtz** de la Termodinámica. La ecuación obtenida representa una relación fundamental entre el potencial termodinámico, que determina todo comportamiento observable relevante del sistema, y la magnitud que define su comportamiento microscópico: el Hamiltoniano.

- **Corolarios:**

- Del potencial, se siguen magnitudes extensivas:

- \* **Energía libre de Gibbs:**

$$\begin{aligned} G &= N\mu = A + PV \\ \mu &= \left( \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \end{aligned} \quad (55)$$

- \* **Entropía:**

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (56)$$

- \* **Energía interna:**

$$\begin{aligned} U &= Nu = A + TS = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \\ &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned} \quad (57)$$

- \* **Entalpía:**

$$H = A + TS + PV \quad (58)$$

– y magnitudes intensivas:

\* **Presión:**

$$\begin{aligned} P &= - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = n^2 \left( \frac{\partial a}{\partial n} \right)_{N,T} \\ &= k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \end{aligned} \quad (59)$$

\* **Calor específico:**

$$\begin{aligned} c_V &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left( - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) \\ &= \frac{1}{N} k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \end{aligned} \quad (60)$$

\* **Compresibilidad:**

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left[ n \left( \frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \right]^{-1} \quad (61)$$

– Como consistencia de los argumentos al interpretar el trabajo sobre el exterior, notamos:

$$\begin{aligned} P &= kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = - \int d\alpha \frac{e^{-\beta H(\alpha)}}{\int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)}} \frac{\partial H(\alpha)}{\partial V} \\ &= - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle \end{aligned} \quad (62)$$

esto es,  $PdV = -\langle dH \rangle$  que, en efecto, representa el trabajo medio al cambiar el Hamiltoniano como consecuencia de un cambio de  $V$  a presión  $P$ .

– Notamos también:

$$\ln \rho = -\beta H(\alpha) - \ln Z \quad (63)$$

Por otra parte,

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= \beta (U - A) = \beta \int d\alpha \rho(\alpha) H(\alpha) + \ln Z \\ &= \int d\alpha \rho(\alpha) (\beta H(\alpha) + \ln Z) = - \int d\alpha \rho(\alpha) \ln \rho(\alpha) \end{aligned} \quad (64)$$

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

$$S = -k_B \int d\alpha \rho(\alpha) \ln \rho(\alpha)$$

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

#### 4. Colectividad macrocanónica.

- La colectividad canónica  $(N, V, T)$  es preferible a la colectividad microcanónica  $(N, V, E)$  por:
  - Tenemos una extrema dificultad para tratar en la práctica con sistemas totalmente aislados, así como para medir y controlar con precisión la  $E$  de un sistema macroscópico. Esto sugiere cambiar  $E$  por  $\langle E \rangle \equiv U$ , que se controla a través de la  $T$ .
  - Es más interesante estudiar el caso de un sistema en equilibrio con su entorno que intercambia  $E$  con éste; interesan las leyes que gobiernan este intercambio.
  - El formalismo asociado es más sencillo, lo que se traduce en un mayor rango de aplicaciones.
- Pero la colectividad canónica tiene algunas limitaciones parecidas a la microcanónica. Así, por ejemplo, es difícil fijar una  $N$ , macroscópicamente debido a problemas con el método experimental y por los intercambios del sistema con su entorno. Esto es más importante en gases y líquidos. La experiencia anterior nos sugiere considerar  $\langle N \rangle$  como otra variable relevante, esto es, otra variable que determina las condiciones macroscópicas del sistema. Al igual que con la energía promedio, este valor medio puede controlarse mediante  $\mu$ . (potencial químico).
- En definitiva, se trata de considerar un formalismo en el que las magnitudes definitorias de un estado sean  $(V, T, \mu)$ . Esta colectividad se denomina **macrocanónica** (o **grancanónica**).
- La primera consecuencia es que ahora hay que estudiar la estadística de las variables  $E$  y  $N$  (en lugar de sólo  $E$ ), lo que puede hacerse como en la canónica.

- Sea un sistema  $A$  inmerso en un gran baño  $A'$  con el que puede intercambiar partículas y energía. El sistema total  $\mathcal{U} = \mathcal{A} \cup \mathcal{A}'$  está aislado y en equilibrio termodinámico. Está caracterizado por  $E_{\mathcal{U}}$  y  $N_{\mathcal{U}}$  en la microcanónica.
- Supongamos que la energía de interacción entre  $A$  y  $A'$  es despreciable frente a  $E_{\mathcal{U}}$ ,  $E_A$  y  $E_{A'}$  pero suficiente para garantizar el equilibrio. Como ya dijimos, esta propiedad impone condiciones sobre  $H$  que se discuten en otro sitio.
- También supondremos que **típicamente** el número de partículas en  $A$ ,  $N_A$  es tal que se cumple que  $N_{\mathcal{U}} \gg N_A \gg 1$
- Sea un observable  $B(\alpha_A)$  cuyo valor depende del número de partículas en  $A$ , del valor de las posiciones y momentos de las partículas en  $A$  pero **NO** en la etiqueta de las partículas, esto es:

$$B(\alpha_A) = \sum_{N_A=1}^{N_{\mathcal{U}}} \frac{1}{|S(N_A; N_{\mathcal{U}})|} \sum_{s \in S(N_A; N_{\mathcal{U}})} \chi(q_s \in A) b(\alpha_s) \quad (65)$$

donde  $S(N_A; N_{\mathcal{U}})$  es el conjunto de diferentes combinaciones de las etiquetas  $1, 2, \dots, N_{\mathcal{U}}$  tomadas en grupos de  $N_A$ . Así por ejemplo, el observable **número de partículas en  $A$**  lo obtenemos cuando  $b(\alpha_s) = 1$

- El promedio de  $B(\alpha_A)$  lo realizamos en la microcanónica:

$$\begin{aligned}
\langle B_A \rangle &= \Omega(E_U; \Delta E)^{-1} \int_{E_U \leq H(\alpha) \leq E_U + \Delta E} d\alpha b(\alpha_A) \\
&= \Omega(E_U; \Delta E)^{-1} \sum_{N_A=0}^{N_U} \frac{1}{|S(N_A; N_U)|} \sum_{s \in S(N_A; N_U)} \times \\
&\quad \int_{E_U \leq H(\alpha) \leq E_U + \Delta E} d\alpha \chi(q_s \in A) b(\alpha_s) \\
&= \Omega(E_U; \Delta E)^{-1} \sum_{N_A=0}^{N_U} \frac{1}{|S(N_A; N_U)|} \sum_{s \in S(N_A; N_U)} \times \\
&\quad \int d\alpha_s b(\alpha_s) \int_{E_U - H_A(\alpha_s) \leq H_{A'}(\alpha_{A'}) \leq E_U - H_A(\alpha_s) + \Delta E} d\alpha_{A'} \\
&= \sum_{N_A=0}^{N_U} \frac{1}{|S(N_A; N_U)|} \sum_{s \in S(N_A; N_U)} \times \\
&\quad \int d\alpha_A b(\alpha_A) \frac{\Omega_{A'}(E_U - H_A(\alpha_A); \Delta E)}{\Omega(E_U; \Delta E)} \\
&= \sum_{N_A=0}^{N_U} \int d\alpha_A b(\alpha_A) \frac{\Omega_{A'}(E_U - H_A(\alpha_A); \Delta E)}{\Omega(E_U; \Delta E)} \tag{66}
\end{aligned}$$

- En estas condiciones, al igual que ocurrió en la colectividad canónica podemos interpretar que la probabilidad de encontrar al sistema en un microestado con energía  $H_A$  y con  $N_A$  partículas es

$$\rho(\alpha_A) = \frac{\Omega_{A'}(E_U - H_A(\alpha_A), N_U - N_A; \Delta E)}{\Omega(E_U, N_U; \Delta E)}$$

donde hemos explicitado la dependencia de  $\Omega_{A'}$  en el número de partículas.

- Puesto que  $H_A \ll E_U$  y  $N_A \ll N_U$ , podemos desarrollar el numerador (o su logaritmo) y quedarnos sólo con los primeros términos:

$$\begin{aligned}
&\ln \Omega_{A'}(E_U - H_A, N_U - N_A; \Delta E) \simeq \ln \Omega_{A'}(E_U, N_U; \Delta E) \\
&\quad - H_A \left( \frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{\substack{E=E_U \\ N=N_U}} - N_A \left( \frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial N} \right)_{\substack{E=E_U \\ N=N_U}}
\end{aligned}$$

- Sabemos que  $\beta = (k_B T)^{-1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{E=E_U, N=N_U}$ , y definimos  $\mu$  tal que

$$-\beta \mu = \left( \frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial N} \right)_{\substack{E=E_U \\ N=N_U}},$$

y si además exigimos que la probabilidad esté normalizada:

$$\sum_{N_A} \int d\alpha_{N_A} \rho(\alpha_{N_A}) = 1, \quad (67)$$

se tiene que

$$\rho(\alpha_A) = \frac{\exp(-\beta H_A(\alpha_A) + \beta \mu N_A)}{\sum_{N_A} \int d\alpha_A \exp(-\beta H_A(\alpha_A) + \beta \mu N_A)}$$

- Por último, hemos de demostrar que el parámetro  $\mu$  es precisamente el **potencial químico (o la densidad de energía libre de Gibbs)** de la Termodinámica, y que ha de tomar el mismo valor en  $A$  y  $A'$ . Con este objeto, sean  $A_1$  y  $A_2$  dos sistemas en contacto térmico y material entre sí y con un baño. Procediendo igual que en la colectividad canónica (**problema**) se demuestra la tesis.
- Alternativamente, puede utilizarse otro argumento: Si hacemos variaciones infinitesimales a  $V$  constante en  $\Omega = \Omega(E, N, V)$  y usamos las definiciones arriba de  $T$  y  $\mu$ :

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

pero  $S = k_B \ln \Omega$ , lo que implica  $k_B^{-1} dS = d(\ln \Omega)$ , luego

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

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

- Por extensión de lo realizado en la colectividad canónica, se define **función de partición macrocanónica**:

$$\Xi = \sum_N \int d\alpha \exp[-\beta H_N(\alpha) + \beta \mu N]$$

y el **operador densidad macrocanónico**,

$$\hat{\rho} = \Xi^{-1} \exp \left[ -\beta \hat{H}_N + \beta \mu \hat{N} \right]$$

Notar que existe una representación en la que el  $\hat{H}$  (con valores propios  $E_r$ ) y el **operador número de partículas**,  $\hat{N}$ , (con valores propios  $N_r = 0, 1, 2, \dots$ ), en la que ambos son diagonales: **segunda cuantización**.

- En representación arbitraria:

$$\Xi = \text{Tr} \exp \left[ -\beta \hat{H}_N + \beta \mu \hat{N} \right],$$

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

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha \exp(-\beta H_N(\alpha) + \beta \mu N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \int d\alpha e^{-\beta H_N(\alpha)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N), \end{aligned} \quad (68)$$

con  $Z(T, V, 0) \equiv 1$ ,. Esta es otra relación fundamental entre la función de partición canónica y la macrocanónica.

- Como en la canónica, la colectividad clásica se sigue de la cuántica (**principio de correspondencia**). Así la densidad de probabilidad de encontrar  $N$  partículas en posiciones dadas es, para  $h \rightarrow 0$

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

y la función de partición clásica:

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

- **Potencial macrocanónico**

Sabemos que:

$$U = \langle H \rangle \equiv \frac{\sum_N z^N \int d\alpha H_N(\alpha) \exp(-\beta H_N(\alpha))}{\sum_N z^N \int d\alpha \exp(-\beta H_N(\alpha))} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(V, z, T)$$

$$\langle N \rangle \equiv \frac{\sum_N N z^N \int d\alpha \exp(-\beta H_N(\alpha))}{\sum_N z^N \int d\alpha \exp(-\beta H_N(\alpha))} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(V, z, T)$$

El potencial macrocanónico de la Termodinámica es  $\mathcal{F} = A - G$ . Sin embargo en Mecánica Estadística suele usarse  $-\mathcal{F} = J(V, z, T) = G - A = A + PV - A = PV$ , esto es, salvo un volumen, coincide con la presión:

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

Este potencial satisface:

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

de modo que

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

y se sigue la relación fundamental:

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

- Notamos que en la definición de las colectividades se ha cambiado el planteamiento inicial que proponía calcular promedios

$$\langle b \rangle \propto \int d\alpha b(\alpha) \rho(\alpha) \quad (69)$$

Resulta que toda la información relevante macroscópicamente está contenida en las normalizaciones o funciones de partición, lo que simplifica notablemente el problema. En cualquier caso SIEMPRE podemos calcular el promedio de CUALQUIER observable que no esté contemplado por la termodinámica como por ejemplo las funciones de correlación.

## 5. Teoremas de existencia. Límite termodinámico.

- Ya vimos que para definir las colectividades canónica y macrocanónica necesitábamos introducir el concepto de baño térmico y con él, el de sistemas con cuasi infinitos grados de libertad. Las funciones de partición así obtenidas y sus potenciales termodinámicos,  $S$ ,  $A$ , o  $P$ , se suponen que se refieren siempre a sistemas macroscópicos, y **esperamos** que los resultados no dependan de la forma del sistema o del recipiente que lo contiene, ni de propiedades extensivas del mismo. Estas propiedades provienen de las observaciones experimentales en las que las medidas de  $P$  o  $c_V$  no presentan esas dependencias.
- La forma adecuada en la teoría de las colectividades para obtener magnitudes con esas propiedades es considerar los modelos en el **límite termodinámico**:

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad n = \frac{N}{V} \text{ fija y constante,}$$

pues hace que los efectos superficiales sea despreciables frente a las **propiedades volumétricas**.

- La necesidad del límite termodinámico en el formalismo de teoría de colectividades se sigue también de otros hechos:
  - Como veremos, la  $P$  macrocanónica es una función analítica en  $\mu$  para sistemas finitos de forma que no puede presentar ninguna derivada discontinua. Sin embargo, experimentalmente se observa esas discontinuidades en el cambio de fase de primer orden líquido-gas. Sólo el límite termodinámico crea formalmente esa posibilidad.
  - La entropía y la energía libre para sistemas finitos con interacciones no presentan la propiedad de aditividad que requiere la termodinámica, salvo en el límite termodinámico.
  - Teoría ergódica: un modelo (mezcla) sólo puede presentar un comportamiento irreversible como el que caracteriza al mundo real en el límite termodinámico.
  - Las distintas colectividades sólo conducen a la misma descripción macroscópica en el límite termodinámico. Éste es el llamado **problema de la equivalencia (macroscópica)**

### El problema de la existencia del Límite Termodinámico.

- El formalismo de las colectividades ha producido, por ejemplo, una función  $A$  (en la canónica), definida como  $-k_B T \ln Z(N, V, T)$ , que hemos asociado con la magnitud termodinámica llamada **energía libre de Helmholtz** basándonos en que ambas tenían idénticas e inconfundibles propiedades formales, en particular, ambas dependen de  $N, V$  y  $T$ , y se tiene  $A = U - TS$  en ambos casos. Pero esto sólo estará justificado si **EXISTE**  $A \equiv -k_B T \ln Z$ , lo que no puede suponerse garantizado si hemos de tomar el límite termodinámico.
- Este problema y el de la teoría ergódica son, de hecho, las dos cuestiones esenciales para conseguir fundamentación rigurosa de la Mecánica Estadística del equilibrio. El primero sigue sin resolverse en general pero puede obviarse, como vimos; el del límite termodinámico ha sido resuelto por completo.
- Es trivial demostrar que existe  $A$  en el límite termodinámico para **sistemas ideales**, como veremos, pero el problema se complica en presencia de interacciones. Por ello, se plantea en la práctica en encontrar

las condiciones que ha de satisfacer el potencial de interacción para poder asegurar que existe  $A$ .

- Empezamos analizando el problema en la colectividad canónica clásica; concretamente, vamos a mostrar que  $A(N, V, T)$  **es una función extensiva**, esto es, proporcional a  $V$ , de modo que existe la densidad de energía libre en el límite termodinámico:

$$a(n, T) \equiv \underbrace{\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{A(N, V, T)}{V}}_{\text{esto indica LT en lo sucesivo}} = \underbrace{\lim_{V \rightarrow \infty}}_{\text{esto indica LT en lo sucesivo}} \left[ -\frac{k_B T}{V} \ln Z(N, V, T) \right]$$

- Con este objeto, sea un sistema con  $H = H_0 + H'$ , donde  $H_0 = \sum_j \frac{p_j^2}{2m}$  representa el movimiento de partículas libres y escribimos la energía potencial de interacción como suma de contribuciones:

$$H' = \sum_{i < j=1}^N \sum \varphi(r_{ij}), \quad r_{ij} \equiv |\vec{q}_i - \vec{q}_j|,$$

con  $\vec{q}_i$  la posición de la part  $i$ . En estas condiciones **(comprobarlo)**:

$$Z(V, N) = Q(V, N) \Lambda^{-3N},$$

donde  $\Lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$  y se ha definido la **integral de configuración** (parte configuracional de la función de partición):

$$Q(V, N) \equiv \frac{1}{N!} \int_V d\vec{q}_1 \cdots d\vec{q}_N \exp[-\beta H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)].$$

Para garantizar la existencia de  $a(n)$ , es necesario que  $Q(V, N)$  tenga buen comportamiento en el límite termodinámico, lo que puede introducir condiciones restrictivas sobre  $H'$ .

- Para llegar a determinar estas condiciones, supongamos que  $\varphi(r)$  es el **potencial de van Hove**. Para este  $\varphi(r)$  con alcance limitado, dada una partícula, existe un número máximo de partículas que pueden interactuar con ella, cada una de ellas contribuyendo a  $H'$ , en valor absoluto, menor que  $\varphi_0$ , luego (como ya vimos antes)

$$|H'| \leq \varphi_0 \times (\text{n}^\circ \text{moléculas}) \times \left( \begin{array}{l} \text{n}^\circ \text{máximo moléculas dentro alcance} \\ \text{de las fuerzas atractivas de una dada} \end{array} \right),$$

esto es,  $|H'| \leq \varphi_0 N \frac{R_0^3}{d_0^3}$ , de modo que puede escribirse una cota inferior

$$H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) \geq -N\alpha, \quad \forall \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N$$

para todas las configuraciones  $(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$  posibles, con  $\alpha$  un número positivo independiente de  $N$  y  $V$ . A esta desigualdad se le llama **condición de estabilidad** (sobre el potencial). El potencial de van Hove la satisface por tener un núcleo rígido y un límite inferior, de modo que el sistema **no puede colapsar**, esto es, contraerse indefinidamente, en cuyo caso  $H' \rightarrow \infty$  y la integral  $Q$  divergería.

- De hecho, la condición de estabilidad implica una cota superior para la función de partición y una cota inferior para la energía libre. En efecto, se sigue:

$$Z(V, N) \leq \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp(\beta N \alpha),$$

de donde:

$$\begin{aligned} \ln Z &\leq -3N \ln \Lambda - \overbrace{\ln(N!)}^{N \ln N - N} + N \ln V + \beta N \alpha \\ -\frac{k_B T}{V} \ln Z(V, N) &\geq \frac{k_B T}{V} N (+3 \ln \Lambda + \ln N - 1 - \ln V - \beta \alpha) \\ \frac{1}{V} A(V, nV) &\geq n k_B T (\ln \Lambda^3 n - 1 - \beta \alpha). \end{aligned} \quad (70)$$

En definitiva, la condición de estabilidad implica una cota inferior para  $A/N$ , independiente de  $V$  y  $N$  y, por tanto, finita en el límite termodinámico.

**Notar la importancia de la indistinguibilidad de las partículas (el factor  $N!$ ) para la existencia de la cota inferior.**

- Supongamos ahora que puede hacerse una partición del sistema en dos grupos con  $N_1$  y  $N_2$  partículas, respectivamente, tal que  $N = N_1 + N_2$  y coordenadas separadas espacialmente por un número dado,  $R$ . Definimos el potencial de **interacción mútua** entre los dos grupos:

$$\begin{aligned} \Phi_{N_1 N_2}(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1}, \vec{q}'_1, \dots, \vec{q}'_{N_2}) &\equiv H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1}, \vec{q}'_1, \dots, \vec{q}'_{N_2}) \\ &\quad - H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1}) - H'(\vec{q}'_1, \dots, \vec{q}'_{N_2}). \end{aligned}$$

Para el potencial de van Hove, la partición tiene que dejar separadas una distancia  $R \geq d_0$  las partes de los grupos distintos. En estas condiciones, la interacción entre grupos es puramente atractiva, esto es,

$$\Phi_{N_1 N_2} \leq 0, \quad |\vec{q}_i - \vec{q}'_j| \geq R \geq d_0, \quad \forall i, j.$$

- Cuando un potencial, como el de van Hove, permite escribir semejante cota superior para la energía de interacción entre dos grupos

de partículas, se dice que es un **potencial moderado** (o templado). Si la cota es cero, como arriba, se dice que el potencial es **fuertemente moderado**. Un potencial que no tenga esta propiedad, debido a que existen interacciones **repulsivas a largas distancias** que tienen intensidad suficiente, “explotaría”: las interacciones no son capaces de mantener juntos grupos de partículas, y la energía libre diverge hacia  $+\infty$ .

- **La moderación implica otra cota.** Sean dos regiones,  $\Omega_1$  y  $\Omega_2$ , separadas por un corredor de anchura  $R$  ( $R \geq d_0$  para el potencial de van Hove). Se tiene  $V_1 + V_2 < V$ , debido a la presencia del corredor. En consecuencia,  $Q(V, N) \geq Q(V_1 + V_2, N)$  puesto que el integrando es siempre definido positivo y se reduce el volumen de integración, y también

$$Z(V, N) \geq Z(V_1 + V_2, N). \quad (71)$$

- Puesto que la función de partición suma sobre todas las configuraciones posibles,  $Z(V_1 + V_2, N)$  contiene las integrales correspondientes a los casos

$$\begin{array}{ll} 0 \text{ partículas en } V_1, & N \text{ partículas en } V_2 \\ 1 \text{ partículas en } V_1, & N - 1 \text{ partículas en } V_2 \\ \vdots & \vdots \\ N_1 \text{ partículas en } V_1, & N - N_1 \text{ partículas en } V_2, \end{array}$$

cada una multiplicada por el número de modos distintos de elegir  $N_1$  partículas del total  $N$ , luego tenemos que

$$Z(V, N) \geq \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{N_1} \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \int_{V_1} d\vec{q}_1 \dots \int_{V_1} d\vec{q}_{N_1} \int_{V_2} d\vec{q}_{N_1+1} \dots \int_{V_2} d\vec{q}_{N_1+N_2} \exp[-\beta H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1}) - \beta H'(\vec{q}_{N_1+1}, \dots, \vec{q}_{N_1+N_2}) - \beta \Phi_{N_1 N_2}]$$

y, si el potencial es moderado,  $\exp(-\beta \Phi_{N_1 N_2}) = \exp(\beta |\Phi_{N_1 N_2}|) \geq 1$ , luego

(eliminando  $\Phi$  y la suma sobre  $N$ , se refuerza la desigualdad):

$$\begin{aligned}
Z(V, N) &\geq \frac{1}{\Lambda^{3(N_1+N_2)} N!} \frac{N!}{N_1! N_2!} \int_{V_1} d\vec{q}_1 \cdots \int_{V_1} d\vec{q}_{N_1} \exp[-\beta H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1})] \\
&\quad \int_{V_2} d\vec{q}_{N_1+1} \cdots \int_{V_2} d\vec{q}_{N_1+N_2} \exp[-\beta H'(\vec{q}_{N_1+1}, \dots, \vec{q}_{N_1+N_2})] \\
&= Z(V_1, N_1) \times Z(V_2, N_2)
\end{aligned}$$

que conduce sucesivamente a

$$A(V, N) \leq A(V_1, N_1) \times A(V_2, N_2)$$

$$\frac{A(V, nV)}{V} \leq \frac{V_1}{V} \frac{A(V_1, n_1 V_1)}{V_1} + \frac{V_2}{V} \frac{A(V_2, n_2 V_2)}{V_2}.$$

- Recordemos que,

$$N = N_1 + N_2 \quad \implies \quad nV = n_1 V_1 + n_2 V_2.$$

- Este resultado puede extenderse inmediatamente a una partición arbitraria de volumen  $V$  en  $m$  subregiones de volúmenes  $V_i$  separadas por corredores apropiados, teniendo

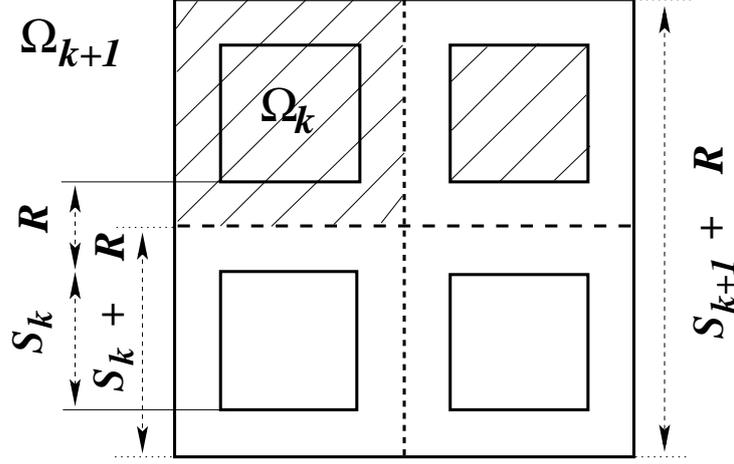
$$\frac{A(V, nV)}{V} \leq \sum_{i=1}^m \frac{V_i}{V} \frac{A(V_i, n_i V_i)}{V_i} \quad (72)$$

con

$$n = \sum_{i=1}^m \frac{V_i}{V} n_i.$$

- Establecidos los lemas básicos, podemos pasar a demostrar la existencia del límite termodinámico, para lo que hemos de establecer una realización precisa del proceso de límite.
- Este proceso ha de interpretarse como una **secuencia infinita de sistemas finitos** (tal que tienden a las propiedades deseadas). Esto es, sea una secuencia de regiones  $\Omega_k$ ,  $k = 1, 2, \dots$  con volúmenes crecientes  $V_k$ ,  $V_k < V_{k+1}$ , conteniendo  $N_k$  partículas de modo que  $N_k/V_k$  permanece fijo o tiende al límite deseado:

$$N_k \rightarrow \infty, \quad V_k \rightarrow \infty, \quad N_k/V_k \rightarrow n \quad \text{para } k \rightarrow \infty.$$



Como posible realización concreta de esta secuencia consideramos la **secuencia estándar de cubos de la figura**.

- Esto es, comenzamos con un cubo  $\Omega_1$ , que comprende un volumen libre  $S_1^3$  rodeado de un corredor de anchura  $\frac{1}{2}R$ , juntamos  $2^d$  de tales cubos para formar  $\Omega_2$ , y así sucesivamente. Cada región en la secuencia es, pues, una caja cúbica de lado

$$S_k + R, \quad k = 1, 2, \dots$$

que contiene al sistema, y se tiene la ley de formación:

$$S_{k+1} + R = 2(S_k + R) \quad \implies \quad S_{k+1} = 2S_k + R.$$

Suponemos que no hay partículas en los corredores y que las  $N_{k+1} = 8N_k$  partículas en  $\Omega_{k+1}$  están igualmente divididas entre las 8 regiones  $\Omega_k$ .

- En estas condiciones, aplicando los resultados conocidos anteriormente a la partición de  $\Omega_{k+1}$  en 8 regiones  $\Omega_k$ ,

$$\frac{A \left[ (S_{k+1} + R)^3, N_{k+1} \right]}{(S_{k+1} + R)^3} \leq \sum_{i=1}^8 \frac{(S_k + R)^3}{(S_{k+1} + R)^3} \frac{A \left[ (S_k + R)^3, N_k^{(i)} \right]}{(S_k + R)^3}$$

Esto es,

$$\frac{A \left[ (S_{k+1} + R)^3, N_{k+1} \right]}{(S_{k+1} + R)^3} \leq \frac{A \left[ (S_k + R)^3, N_k \right]}{(S_k + R)^3}$$

Puesto que  $S_{k+1} + R = 2(S_k + R)$  y todos los  $N_k^{(i)}$  son iguales por construcción.

- (1) Así pues, al pasar de un sistema al siguiente en la secuencia, aumentando el volumen, la energía libre por unidad de volumen no puede aumentar, sino, si acaso, disminuir.
- (2) Pero, por otra parte, si el potencial es estable, esta función energía libre por unidad de volumen tiene una cota inferior independiente del volumen, luego:
  - Si el potencial es estable y (fuertemente) moderado,  $\frac{A(V,nV)}{V}$  tiene un límite  $a(n)$  bien definido para  $V \rightarrow \infty$ , y se sigue que  $A(V, N)$  es una magnitud extensiva, proporcional al tamaño del sistema, de modo que conduce a una termodinámica “usual”.

QED

- La demostración anterior admite generalizaciones en todos los sentidos relevantes:
  - **Secuencias más generales:** En principio, sólo hay que “rellenar” regiones cualesquiera con cubos estándar. Esto requiere que, al progresar en la secuencia, la superficie de la región no crezca más deprisa que  $V^{2/3}$ . En otro caso hay contribuciones superficiales de modo que el teorema no se satisface. Ver por ejemplo, M.E. Fisher (1964), *The free energy of a macroscopic system*, Arch. Rat. Mech. Anal. 17, 377 y el libro de Ruelle (1969).
  - **Otras colectividades:** La referencia general sobre este problema es el libro de Ruelle (1969). Históricamente van Hove (1949) estudió por primera vez el caso canónico —su demostración es incompleta debido a un error en el apéndice—, Yang y Lee (1952) trataron la macrocanónica, Ruelle (1963) estudió la canónica y la macrocanónica y su relación, incluyendo el caso de gases cuánticos, Fisher (1964) extendió los argumentos de Ruelle a potenciales más generales, van der Linden (1966–68) y Mazur (1967) estudiaron el caso microcanónico clásico, y Griffiths (1965) y Minlos el microcanónico cuántico. Gallavotti y Miracle–Solé hicieron la extensión a los sistemas reticulares que introduciremos más adelante.
  - **Sistemas cuánticos:** Es interesante notar que el tratamiento de los sistemas cuánticos en este contexto sigue líneas esencialmente paralelas a las del caso clásico. Las diferencias son técnicas:

- \* Hay que empezar demostrando que, partiendo de una función de ondas con la simetría apropiada para bosones y fermiones, las condiciones de contorno no afectan a las propiedades volumétricas en el límite termodinámico. Aunque es obvio que ha de esperarse esta propiedad, no es sencillo demostrarla en general (Ruelle 1969).
- \* Luego hay que probar que la operación traza, que aparece en la misma definición de la función de partición,

$$Z(V, N) = \text{Tr}(e^{-\beta H}) \quad (73)$$

se mantiene bien definida (Ruelle 1969)

- \* La **condición de estabilidad** en este caso consiste en que el valor propio más bajo del operador Hamiltoniano ha de tener cota inferior,  $\min(\epsilon_n) \geq -N\alpha$ . Se sigue entonces que la condición clásica de estabilidad ( $H' \geq -N\alpha'$ ) implica la cuántica.
- \* Es inmediato probar que  $V_1 + V_2 < V$  implica

$$Z(V, N) \geq Z(V_1, N_1) \times Z(V_2, N_2).$$

En efecto, puesto que la energía de interacción atractiva es negativa, cuando desaparece la posibilidad de atracción entre dos partículas (una en  $\Omega_1$  y otra en  $\Omega_2$ ), es como si apareciese un término positivo en el  $H$ , lo que aumenta la magnitud de sus valores propios y, en consecuencia, disminuye la traza.

- \* Los restantes argumentos son geométricos y, por tanto, no se modifican respecto del caso clásico.
- **Importante:** Nos hemos referido al potencial de van Hove para ilustrar algunos pasos, pero el teorema ha quedado demostrado para todo **potencial estable y fuertemente moderado**. En consecuencia, hemos de plantearnos la cuestión:

*¿En qué medida los sistemas reales son estables y moderados?*

- A este respecto es importante notar que se ha probado (**por ejemplo, Fisher 1964**) cómo la “moderación fuerte” puede reemplazarse por condiciones más débiles que permiten colas atractivas en el potencial que disminuyan con rapidez suficiente al crecer la distancia. Los potenciales Lennard–Jones tienen esta característica (**moderación débil**). Sólo es necesario en este caso tomar corretores apropiados.

- Sin embargo, un potencial  $\sim r^{-1}$  viola estabilidad y moderación, lo que excluye el aplicar el teorema a sistemas clásicos con potenciales coulombianos, esto es,

$$\varphi(r) \sim \frac{q_i q_j}{r}$$

entre dos partículas de carga  $q_i$  y  $q_j$ , respectivamente.

- Históricamente, esto supuso un grave revés para la fundamentación de la Mecánica Estadística, pues cualquier sistema real puede imaginarse —en buena aproximación— como conjunto de electrones y núcleos obedeciendo la mecánica cuántica no-relativista.
- Pero este contratiempo no constituye una verdadera dificultad: El potencial coulombiano **no es estable** (de hecho, no está acotado por debajo para el caso interesante  $q_i q_j < 0$ ).
- **Onsager (1939)** abordó este problema llegando a encontrar una cota inferior para un potencial de la forma  $H' \geq -N\alpha$  suponiendo que las partículas tenían, además, un núcleo rígido notable, que no es realista en este contexto.
- Pero puede encontrarse una cota inferior para la energía total como consecuencia directa de los principios cuánticos, y se sigue una cota inferior para la densidad de energía libre igual que en el caso estándar. Por ejemplo, **Dyson y Lenard (1967,1968)** han mostrado que, para  $N$  fermiones en presencia de cargas positivas, la energía del estado fundamental es  $\epsilon_0 > -N\alpha$ .
- La prueba es interesante pues aparece, como condición necesaria y suficiente, el que una de las especies sea fermiónica, lo que (a la vista del resultado de Onsager) sugiere que el principio de exclusión de Pauli juega el papel de un núcleo rígido.
- Para éste y otros detalles, refiero **E.H. Lieb**, Rev. Mod. Phys. 48, 553 (1976).
- El potencial coulombiano tampoco es moderado, *ni siquiera débilmente moderado*.
- Pero **Lebowitz y Lieb (1969–73)** han llegado a probar la existencia del límite termodinámico para sistemas eléctricamente neutros. Si el sistema no es eléctricamente neutro, aparecen términos superficiales adicionales que dependen de la forma del recipiente. La prueba es ingeniosa; se basa en el hecho (que veremos explícitamente

al estudiar plasmas) de que, como consecuencia de un efecto cooperativo, el potencial *efectivo* entre dos partículas cargadas en presencia de otras muchas no es coulombiano, sino que se apantalla resultando una interacción de corto alcance (ej., una exponencial).

- Se han estudiado otros casos, incluyendo partículas en presencia de una distribución uniforme de carga de signo opuesto (Lieb *et al* 1975), el gas de Yukawa (Fröhlich *et al* 1976–78), interacciones dipolo–dipolo, eléctricas o magnéticas en una red, etc. (Penrose 1979, p.1964).

## 6. Estabilidad.

- Sabemos en qué condiciones será extensiva la función  $\ln Z$ . Pero extensividad no es suficiente para garantizar la existencia de una termodinámica bien definida; es necesario que las magnitudes que obtenemos en Mecánica Estadística aplicando el límite termodinámico a  $\ln Z$  sean también (termodinámicamente) **estables**.
- Veremos que estabilidad implicará demostrar la existencia de las derivadas de  $\ln Z$  en el límite termodinámico y conocer sus propiedades de concavidad-convexidad.

### Recordatorio sobre la estabilidad termodinámica

- Se estudia en Termodinámica las implicaciones de la estabilidad. Ahora sólo interesa notar que se puede también entender (heurísticamente) a partir del principio (a veces, pero no siempre) atribuido a **Le Châtelier**.
  - Sea un sistema en equilibrio con su medio a  $T$  y  $P$ . Supongamos que, como consecuencia de una fluctuación natural,  $T \rightarrow T' > T$ .
  - El principio establece que cualquier cambio espontáneo en los parámetros del sistema en equilibrio **estable** originará procesos que tiendan a restablecer ese estado de equilibrio.
  - En consecuencia, ante un incremento infinitesimal  $dT = T - T' < 0$ , el sistema habrá de ceder calor al entorno, esto es,  $dQ < 0$  (el signo + corresponde a calor absorbido por el sistema), y se sigue

un calor específico definido positivo:

$$C = \frac{dQ}{dT} \geq 0$$

– Un razonamiento análogo conduce a una compresibilidad:

$$K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \geq 0$$

- La positividad de estas funciones implica ciertas propiedades de concavidad de los potenciales termodinámicos. En efecto, se tiene de relaciones conocidas:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{T}C_V \leq 0 \quad \Longrightarrow \quad A(T, V) \text{ es cóncava en } T$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V = \frac{1}{VK_T} \geq 0 \quad \Longrightarrow \quad A(T, V) \text{ es convexa en } V$$

- Paralelamente, se tiene que, con estabilidad:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T}C_P \leq 0 \quad \Longrightarrow \quad G(T, P) \text{ es cóncava en } T$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -VK_T \leq 0 \quad \Longrightarrow \quad G(T, P) \text{ es cóncava en } P.$$

- **Recordar:** Decimos (algunos definen al contrario) que  $f(x)$  es convexa en  $x$  cuando la cuerda que une los puntos  $f(x_1)$  y  $f(x_2)$  queda por encima o sobre  $f(x)$  para todo  $x$  tal que  $x_1 < x < x_2$ . Esta definición no exige que  $f(x)$  sea diferenciable. Si  $\exists f'(x)$ , se sigue que la tangente ha de quedar siempre por debajo de una  $f(x)$  convexa, salvo en el pto de tangencia. Decimos que  $f(x)$  es cóncava en  $x$  si  $-f(x)$  es convexa.
- **En definitiva, nuestro formalismo debe de ser capaz, de *demostrar* que en el límite termodinámico las derivadas de la función  $\ln Z$  existen y tienen las propiedades adecuadas de convexidad.**

**Derivadas: Límite Termodinámico.**

- Consideramos la secuencia estándar de cubos, pero modificamos el proceso: aunque sigue siendo  $V_{k+1} = 8V_k$ , ahora no distribuimos las

partículas uniformemente entre los cubos, sino que colocamos  $N_k^{(1)}$  en cuatro de las regiones  $\Omega_k$  y  $N_k^{(2)}$  en las otras cuatro, y mantenemos fijas las densidades  $n_1 = N_k^{(1)}/V$  y  $n_2 = N_k^{(2)}/V$  a lo largo del proceso. La región  $\Omega_{k+1}$  contendrá:

$$\begin{aligned} N_{k+1} &= 4N_k^{(1)} + 4N_k^{(2)} = 4n_1V_k + 4n_2V_k \\ &= 4(n_1 + n_2)V_k = \frac{1}{2}(n_1 + n_2)V_{k+1}. \end{aligned}$$

- Tal como vimos, si el potencial es moderado, la función de partición no puede disminuir en el proceso  $k \rightarrow k+1$ :

$$Z\left(\Omega_{k+1}, 4N_k^{(1)} + 4N_k^{(2)}\right) \geq \left[Z\left(\Omega_k, N_k^{(1)}\right)\right]^4 \left[Z\left(\Omega_k, N_k^{(2)}\right)\right]^4$$

luego, tomando logaritmos y multiplicando por  $-k_B T$ :

$$A\left(\Omega_{k+1}, \frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2\right) \leq 4A(\Omega_k, n_1) + 4A(\Omega_k, n_2).$$

Dividiendo por  $V_{k+1} = 8V_k$  e introduciendo  $a_k \equiv A_k/V_k$ :

$$a_{k+1}\left(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2\right) \leq \frac{1}{2}a_k(n_1) + \frac{1}{2}a_k(n_2)$$

- Si, además, el potencial es estable, existe  $a = \lim_{k \rightarrow \infty} a_k$  luego, tomando el límite termodinámico:

$$a\left(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2\right) \leq \frac{1}{2}a(n_1) + \frac{1}{2}a(n_2)$$

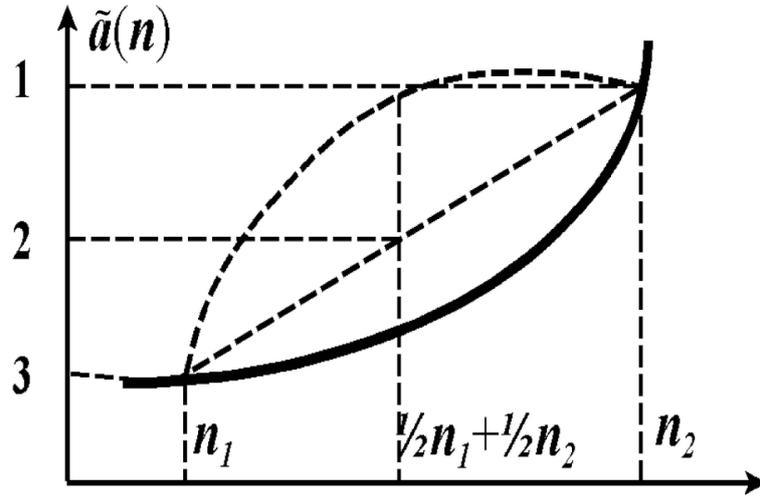
esto es,  $a(n)$  es convexa en  $n$ :

- Este resultado se generaliza inmediatamente a un número arbitrario  $m$ , de divisiones del sistema:

$$a\left(\sum_{i=1}^m \alpha_i n_i\right) \leq \sum_{i=1}^m \alpha_i a(n_i), \quad (74)$$

con  $\alpha_i$  no-negativos tal que  $\sum_i \alpha_i = 1$ , esto es,  $a(n)$  es *completamente convexa*.

- **Teorema:** Puesto que  $Z(N=0) \equiv 1$  implica  $\lim_{n \rightarrow 0} a(n) = 0$ , y sabemos que  $a(n)$  es acotada, un teorema general (por ejemplo, GH Hardy *et al.*, “Inequalities”, Cambridge Univ. Press.) establece que, por ser convexa y acotada,  $a(n)$  ha de ser continua con derivada.



$$1: \tilde{a}(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2) > \frac{1}{2}\tilde{a}(n_1) + \frac{1}{2}\tilde{a}(n_2)$$

$$2: \tilde{a}(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2) = \frac{1}{2}\tilde{a}(n_1) + \frac{1}{2}\tilde{a}(n_2)$$

$$3: \tilde{a}(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2) < \frac{1}{2}\tilde{a}(n_1) + \frac{1}{2}\tilde{a}(n_2)$$

- Notar que estas propiedades se refieren a la densidad (por unidad de volumen)  $a(n) \equiv A/V$ , pero pueden extenderse a la densidad (por partícula)  $\tilde{a}(v) \equiv A/N = a(n) \cdot V/N = a(n)/n$ , donde  $v \equiv V/N = 1/n$ . **Problema: Determinar las propiedades de  $\tilde{a}(v)$ , incluso su convexidad, a partir de las de  $a(n)$ .**

- **Teorema:**  $\tilde{a}(v)$  es monótonamente no-creciente.

- En efecto:

$$\left. \begin{array}{l} n_1 = n; \quad n_i = 0, \forall i \neq 1 \\ \alpha_1 = \alpha \end{array} \right\} \implies a(\alpha n) \leq \alpha a(n), \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (75)$$

De la definición de  $\tilde{a}$ , se tiene:

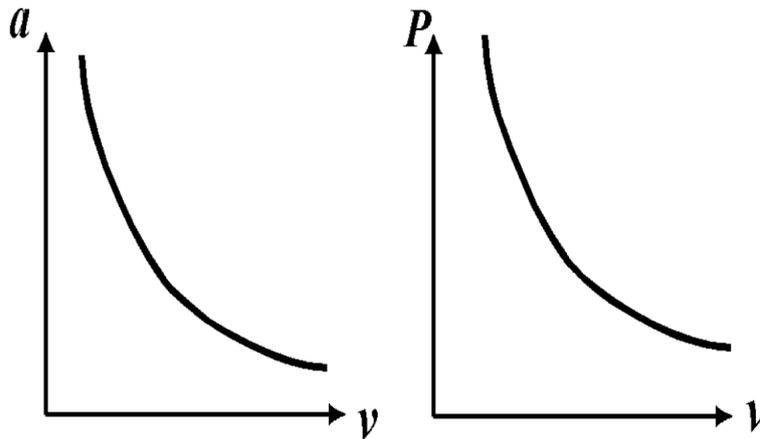
$$a(n) = n\tilde{a}(v), \quad (76)$$

luego

$$a(\alpha n) = \alpha n \tilde{a}(v') \quad \text{con} \quad v' = \frac{1}{\alpha n} = \frac{v}{\alpha} \geq v, \quad (77)$$

esto es,

$$\alpha n \tilde{a}(v') = a(\alpha n) \leq \alpha a(n) = \alpha n \tilde{a}(v),$$



de donde:

$$\tilde{a}(v') \leq \tilde{a}(v) \quad \text{con} \quad v' \geq v,$$

esto es,  $\tilde{a}$  es función monótonamente no-creciente del volumen específico.

- Se sigue que la presión, definida  $P(v) = -\partial\tilde{a}(v)/\partial v$ , es no-negativa y monótonamente no-creciente, de modo que se tienen las formas dadas por la figura.

- **En consecuencia:**

$$\frac{\partial^2 \tilde{a}(v)}{\partial v^2} = -\frac{\partial P(v)}{\partial v} > 0 \quad \implies \begin{cases} \tilde{a}(v) \text{ es convexa, y} \\ K_T \geq 0 \end{cases}$$

**El sistema es estable.**

- En realidad, el demostrar que la  $P$  es ciertamente una función continua de  $v$  (su existencia ya se sigue de los T's generales) requiere algo más de esfuerzo, pues la derivada de una función convexa puede tener discontinuidades, saltos. **Ruelle** probó inicialmente continuidad absoluta para sistemas clásicos con la hipótesis adicional de que  $|\varphi(r)|$  fuese acotado. Este resultado se extendió luego a potenciales estables moderados.
- Es sencillo mostrar que  $\tilde{a}(v, T)$  es cóncava en  $T$ , para concluir que el **calor específico** es no-negativo. (ver **HE Stanley**, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford 1971).