

Física Estadística

Grado de Físicas

Lección 2: Colectividades

- Introducción.
- Colectividad microcanónica. Entropía.
- Colectividad canónica.
- Colectividad macrocanónica.
- El problema de la distinguibilidad: realidad cuántica y clásica.
- Resultados rigurosos: Teoremas de existencia, Límite termodinámico, Estabilidad, Equivalencia de las colectividades.
- Fluctuaciones

1. Introducción.

Esta lección muestra como la Termodinámica surge a partir de los postulados de la Física Estadística. Esto es, a partir de:

- **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.

Primero, partiendo de la colectividad microcanónica obtendremos otras colectividades y asociados a cada una definiremos un potencial termodinámico. En **segundo** lugar demostraremos que los potenciales termodinámicos son extensivos, tienen las propiedades de concavidad adecuadas y que todos ellos describen la misma física macroscópica ya que están relacionados entre si por transformadas de Legendre, todo ello cuando las interacciones entre partículas tienen ciertas propiedades. En **tercer** lugar deduciremos algunas propiedades más allá de la termodinámica en el nivel fluctuante de los sistemas.

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.**

Sea un sistema en equilibrio termodinámico, aislado de N partículas que ocupan un volumen V y que interaccionan con un hamiltoniano clásico $H(\alpha)$. La energía total del sistema es E y es constante. En estas condiciones la colectividad microcanónica es:

$$\rho(\alpha) = \frac{1}{\Omega} \delta(H(\alpha) - E) \quad , \quad \Omega = \int_{\Gamma} d\alpha \delta(H(\alpha) - E) \quad (1)$$

Notar que en general:

$$\Omega = \Omega(E, N, V) \quad (2)$$

Obtenida la $\rho(\alpha)$ se pueden calcular los promedios de cualquier magnitud en equilibrio termodinámico:

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha) \quad (3)$$



La Entropía de Boltzmann

Observamos que la colectividad microcanónica queda totalmente determinada (tanto en clásica como en cuántica) al conocer Ω que es proporcional al *número de microestados compatible con una energía dada.*

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

$$S(E, N, V) = k_B \ln \Omega(E, N, V) \quad (4)$$

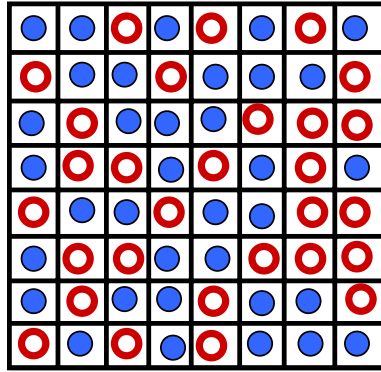
donde $k_B = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ es la llamada *constante de Boltzmann*. De esta forma se conecta de una forma natural la descripción microscópica con la macroscópica termodinámica. Ω es el nexo de unión: define la probabilidad de que ocurra un microestado y define la entropía termodinámica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

Vamos a ver que 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, Ω 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

$$\Omega(N, N_1) = \frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{(N - N_1)!N_1!} \quad (5)$$

- En este caso la expresión de la entropía es:

$$S(N, N_1) = k_B \ln \Omega(N, N_1) = k_B \ln \frac{N!}{(N - N_1)!N_1!} \quad (6)$$

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

$$s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(N, N_A)}{N} \quad (7)$$

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

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad N \gg 1 \quad (8)$$

De esta forma:

$$\begin{aligned} S(N, N_A) &= k_B \ln \frac{N!}{(N - N_A)!N_A!} \\ &= k_B \ln N! - k_B \ln(N - N_A)! - k_B \ln N_A! \\ &\simeq -Nk_B ((1 - x_A) \ln(1 - x_A) + x_A \ln x_A) \end{aligned} \quad (9)$$

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:

$$s(x_A) = -k_B [x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)] \quad (10)$$

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:

$$\Omega(N) = 2^N \quad (11)$$

y la entropía:

$$\bar{s} = k_B \ln 2 \quad (12)$$

Observar que siempre se cumple:

1.

$$\bar{s} \geq s(x_A) \quad \forall x_A \quad (13)$$

2.

$$\bar{s} = s(1/2) \quad (14)$$

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

$$0 = \frac{ds(x_A)}{dx_A} \implies x_A = 1/2 \quad (15)$$

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 $x_A \neq 1/2$:

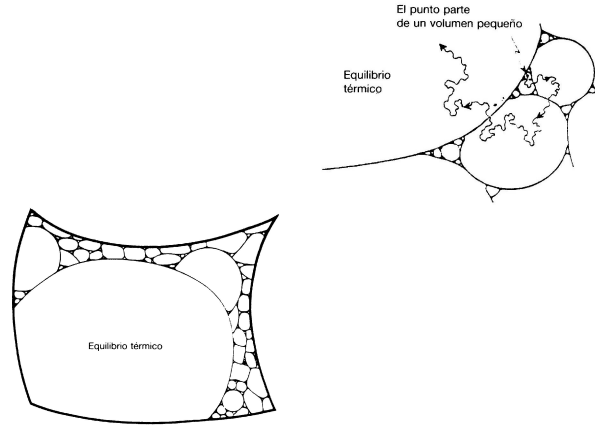
$$\Gamma \equiv \frac{\Omega(x_A = 1/2)}{\Omega(x_A \neq 1/2)} = \exp [N(s(1/2) - s(x_A))] \quad (16)$$

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:

$$\begin{aligned}\Omega(B, C, D, \dots) &= \sum_A \Omega(A, B, C, D, \dots) \\ &= \sum_A \exp [S(A, B, C, D, \dots)/k_B]\end{aligned}\quad (17)$$

- 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:

$$\begin{aligned}\Omega(B, C, \dots) &= \exp [S(A^*, B, C, \dots)/k_B] \left\{ 1 + \right. \\ &\left. \sum_{A \neq A^*} \exp [-(S(A^*, B, C, \dots) - S(A, B, C, \dots))/k_B] \right\}\end{aligned}\quad (18)$$

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

$$\Omega(B, C, D, \dots) \simeq \exp [S(A^*, B, C, D, \dots)/k_B] \sqrt{N}\quad (19)$$

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,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(B, C, D, \dots) \simeq \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(A^*, B, C, D, \dots)\quad (20)$$

- **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.

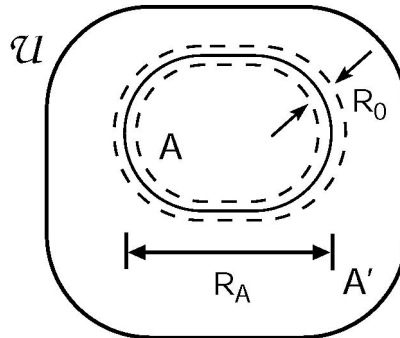
Limitaciones de la colectividad microcanónica

- **Matemática:** El cálculo de Ω 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 macroscópico aislado en equilibrio termodinámico \mathcal{U} (*universo*), en el que distinguimos una parte, A , y el resto A' :

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



con las siguientes propiedades:

- \mathcal{U} tiene una energía dada $E_{\mathcal{U}}$, y contiene $N_{\mathcal{U}}$ partículas en un volumen $V_{\mathcal{U}}$.
- Suponemos que el subsistema A tiene un número **fijo** de partículas N_A y ocupa un volumen V_A .
- El sistema A es **macroscópico** y mucho más pequeño que A' . Esto es:

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

- Por lo tanto:

- El sistema \mathcal{U} Puede describirse mediante la colectividad microcanónica.
- A es un sistema que está en equilibrio térmico con A' .
- La energía del sistema A **NO es constante** y puede variar debido a la interacción con el sistema A' .

- En estas condiciones, cada configuración del sistema cumple:

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

donde $E_{AA'}$ es la energía de interacción entre los subsistemas A y A' .

- Para una familia amplia de potenciales de interacción y para configuraciones del sistema típicas, esto es, configuraciones observadas con probabilidad uno, se cumple:

$$|E_A| \simeq V_A \quad |E_{A'}| \simeq V_{A'} \quad \lim_{V_A \rightarrow \infty} \frac{E_{AA'}}{E_A} = 0 \quad (21)$$

y por lo tanto es una buena aproximación suponer $E_{\mathcal{U}} \simeq E_A + E_{A'}$.

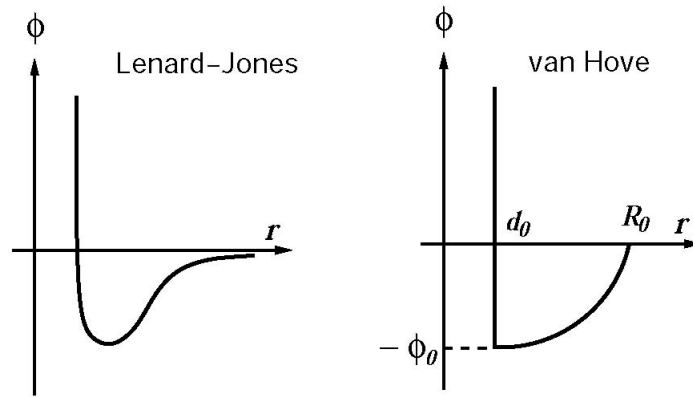
Demostración: Supongamos un conjunto de N partículas ocupando un volumen V con un hamiltoniano de interacción del tipo:

$$H = T + \Phi$$

– $T = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}$, es la energía cinética de las partículas.

– $\Phi = \sum_{j < n=1}^N \sum \varphi(r_{jn})$, es la energía de interacción entre partículas.

– Una φ 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 sabemos que si el momento lineal típico de cada partícula es de orden unidad, entonces

$$T = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} \simeq N \simeq V \quad (22)$$

Además el potencial de van Hove tiene la característica de que cada partícula interacciona con un número finito de otras partículas debido a su núcleo duro d_0 y al rango de su interacción R_0 . Esto es,

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

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

Por lo que la energía del sistema en una configuración típica cumple

$$|E| = |T + \Phi| \sim V$$

o tiene una cota de este orden.

Aplicando este resultado a los sistemas A y A' concluimos que

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

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

Por último, para estimar $|E_{AA'}|$ utilizamos el hecho que un potencial de tipo van Hove de alcance limitado, sólo contribuyen partículas en un corredor de anchura R_0 , que rodea la superficie del sistema A , luego

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

con lo que demostramos lo que queríamos y, por lo tanto en el límite $V_A, V_{A'} \rightarrow \infty$

$$E_{\mathcal{U}} \approx E_A + E_{A'}$$

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:

$$\langle b_A \rangle = \Omega_{\mathcal{U}}^{-1} \int_{\Gamma} d\alpha_A d\alpha_{A'} b(\alpha_A) \delta(H(\alpha) - E_{\mathcal{U}}) \quad (23)$$

donde $\Omega_{\mathcal{U}} \equiv \Omega(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}, V_{\mathcal{U}})$.

Hemos demostrado que para las configuraciones típicas se cumple: $H(\alpha) = H_{A'}(\alpha_{A'}) + H_A(\alpha_A)$ y así obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle b_A \rangle &= \Omega_{\mathcal{U}}^{-1} \times \\ &\int_{\Gamma_A} d\alpha_A b(\alpha_A) \int_{\Gamma_{A'}} d\alpha_{A'} \delta(H_{A'}(\alpha') - (E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A))) \\ &= \int_{\Gamma_A} d\alpha_A b(\alpha_A) \frac{\Omega(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A, V_{\mathcal{U}} - V_A)}{\Omega_{\mathcal{U}}} \end{aligned} \quad (24)$$

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

$$\rho(\alpha_A) = \frac{\Omega(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A, V_{\mathcal{U}} - V_A)}{\Omega_{\mathcal{U}}} \equiv \frac{\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A))}{\Omega_{\mathcal{U}}} \quad (25)$$

- **En este momento podemos utilizar el hecho de que para configuraciones típicas $H_A(\alpha_A) \ll E_{\mathcal{U}}$, así:**

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

donde

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega_{A'}(E)}{\partial E} \right]_{E=E_{\mathcal{U}}} \quad (26)$$

En consecuencia,

$$\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A)) \simeq \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}}) e^{-\beta H_A(\alpha_A)}$$

y se sigue que

$$\begin{aligned} \rho(\alpha_A) &= \frac{\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A))}{\Omega_{\mathcal{U}}} \\ &\simeq \frac{\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}})}{\Omega_{\mathcal{U}}} e^{-\beta H_A(\alpha_A)} \equiv \frac{1}{Z} e^{-\beta H_A(\alpha_A)}, \end{aligned} \quad (27)$$

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

- Los valores medios de los observables se obtienen:

$$\langle b_A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma_A} e^{-\beta H(\alpha)} b(\alpha_A) \quad (28)$$

Notar que la integral ahora está extendida a **todos los microestados posibles de A**, sin restricción alguna.

- Por último nos falta identificar el significado físico de los parámetros Z y β .

- Z se puede obtener (por referencia sólo al sistema A) al exigir la normalización de la función densidad ρ :

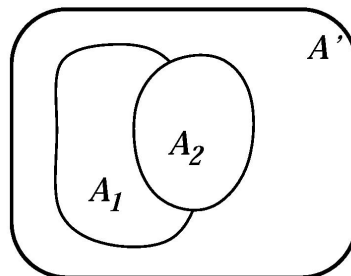
$$\int d\alpha \rho(\alpha) = 1, \quad (29)$$

de donde

$$Z(\beta, N, V) = \int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)} \quad (30)$$

Z es conocida como **función de partición (canónica)** y es uno de los conceptos más importantes y útiles de la Mecánica Estadística del equilibrio.

- β es independiente del subsistema A estudiado: Supongamos que β 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:

$$\rho(\alpha) = Z(\beta(A_1 \cup A_2))^{-1} e^{-\beta(A_1 \cup A_2)[H_1(\alpha_1) + H_2(\alpha_2)]} \quad (31)$$

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

$$\rho_{1,2}(\alpha_{1,2}) = Z(\beta(A_{1,2}))^{-1} e^{-\beta(A_{1,2})H(\alpha_{1,2})} \quad (32)$$

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:

$$\rho(\alpha_1, \alpha_2) = \rho_1(\alpha_1)\rho_2(\alpha_2) \quad (33)$$

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 β ha de ser independiente de la naturaleza de los sistemas $A_{1,2}$.** Esto implica que β debe de reflejar alguna propiedad del sistema A' que rodea a A y es infinitamente más grande que éste.

– **Relación entre Ω y Z :** Sabemos que

$$Z = \int_{\Gamma} d\alpha e^{-\beta H(\alpha)} \quad (34)$$

si sabemos que

$$1 = \int_0^{\infty} dE \delta(E - H(\alpha)) \quad (35)$$

podemos escribir

$$Z = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \Omega(E) \quad (36)$$

La relación entre Ω y Z se puede invertir pues tiene la forma de una transformada de Laplace, así:

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} d\beta e^{\beta E} Z(\beta) \quad (37)$$

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

– **Un argumento para la identificación de β y Z :** Sabemos que $\Omega = \exp(S(E)/k_B)$ y, además, podemos suponer (sin haberlo demostrado

rigurosamente) que la entropía es extensiva: $S(E) \simeq Ns(e)$ donde $e = E/N$. Así:

$$Z = N \int_0^\infty de \exp[-N(\beta e - s(e)/k_B)] \quad (38)$$

Cuando $N \rightarrow \infty$ podemos utilizar el método del punto de silla (o "steepest descends") para realizar la integral:

$$Z \simeq \sqrt{N} \exp[-N(\beta e^* - s(e^*)/k_B)] \quad (39)$$

donde e^* es el valor que minimiza la función $\beta e - s(e)/k_B$, esto es:

$$\beta = \frac{1}{k_B} \frac{\partial s(e^*)}{\partial e^*} \quad (40)$$

Notar que suponemos que existe una única solución e^ . Esto no es cierto en el caso de cambios de fase. En ese caso la demostración es algo más sutil y necesita más rigor matemático.*

Siguiendo el mismo argumento podemos calcular (cuando $N \rightarrow \infty$)

$$\langle H(\alpha)/N \rangle \equiv u = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = e^* \quad (41)$$

esto es e^* es la **densidad de energía interna del sistema**. Puesto que sabemos de la termodinámica que la Temperatura cumple $T^{-1} = \partial s(u)/\partial u$ podemos concluir que

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (42)$$

Esto es, β refleja (como esperábamos) el efecto del entorno sobre el sistema cuando permitimos que intercambien entre sí energía estando en equilibrio mutuo y siendo uno infinitamente más grande que el otro. A' es lo que llamamos **baño térmico** y su efecto sobre el sistema A queda caracterizado por el parámetro **temperatura**. Finalmente observamos que se cumple

$$a(T) = u - Ts(u) = \lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{N\beta} \ln Z \quad (43)$$

donde $a(T)$ es la **energía libre de Helmholtz**. En conclusión, dado un hamiltoniano de interacción $H(\alpha)$ y del conocimiento de la función de partición Z podemos obtener la energía libre de Helmholtz y con ella toda la termodinámica.

• Del potencial se siguen magnitudes extensivas:

– **Energía libre de Gibbs:**

$$G = N\mu = A + PV$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} = -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \quad (44)$$

– **Entropía:**

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (45)$$

– **Energía interna:**

$$U = Nu = A + TS = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$= - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (46)$$

– **Entalpía:**

$$H = A + TS + PV \quad (47)$$

• y magnitudes intensivas:

– **Presión:**

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = n^2 \left(\frac{\partial a}{\partial n} \right)_{N,T}$$

$$= k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (48)$$

– **Calor específico:**

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)$$

$$= \frac{1}{N} k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \quad (49)$$

– **Compresibilidad:**

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left[n \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \right]^{-1} \quad (50)$$

- Notamos también:

$$\ln \rho = -\beta H(\alpha) - \ln Z \quad (51)$$

Por otra parte,

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= \beta(U - A) = \beta \int d\alpha \rho(\alpha) H(\alpha) + \ln Z \\ &= \int d\alpha \rho(\alpha) (\beta H(\alpha) + \ln Z) = - \int d\alpha \rho(\alpha) \ln \rho(\alpha) \end{aligned} \quad (52)$$

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

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

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 μ . (potencial químico).
- En definitiva, se trata de considerar un formalismo en el que las magnitudes definitorias de un estado sean (V, T, μ) . 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 $\mathcal{U} = A \cup A'$ está aislado y en equilibrio termodinámico. Está caracterizado por $E_{\mathcal{U}}$, $N_{\mathcal{U}}$ y $V_{\mathcal{U}}$ 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:

$$B(\alpha_A) = \sum_{N_A=1}^{N_{\mathcal{U}}} \frac{1}{|S(N_A; N_{\mathcal{U}})|} \sum_{s \in S(N_A; N_{\mathcal{U}})} \chi(q_s \in A) b(\alpha_s) \quad (53)$$

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:

$$\begin{aligned} \langle B_A \rangle &= \Omega_{\mathcal{U}}^{-1} \int_{\Gamma} d\alpha B(\alpha_A) \delta(E_{\mathcal{U}} - H(\alpha)) \\ &= \Omega_{\mathcal{U}}^{-1} \sum_{N_A=0}^{N_{\mathcal{U}}} \frac{1}{|S(N_A; N_{\mathcal{U}})|} \sum_{s \in S(N_A; N_{\mathcal{U}})} \times \\ &\quad \int_{\Gamma} d\alpha \chi(q_s \in A) b(\alpha_s) \delta(E_{\mathcal{U}} - H(\alpha)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \Omega_{\mathcal{U}}^{-1} \sum_{N_A=0}^{N_{\mathcal{U}}} \frac{1}{|S(N_A; N_{\mathcal{U}})|} \sum_{s \in S(N_A; N_{\mathcal{U}})} \times \\
&\quad \int_{\Gamma_A} d\alpha_A b(\alpha_A) \int_{\Gamma_{A'}} d\alpha_{A'} \delta(E_{\mathcal{U}} - H(\alpha_A) - H(\alpha_{A'})) \\
&= \sum_{N_A=0}^{N_{\mathcal{U}}} \int d\alpha_A b(\alpha_A) \frac{\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A))}{\Omega_{\mathcal{U}}} \tag{54}
\end{aligned}$$

- 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

$$\rho(\alpha_A) = \frac{\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A)}{\Omega_{\mathcal{U}}}$$

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

- Puesto que $H_A \ll E_{\mathcal{U}}$ y $N_A \ll N_{\mathcal{U}}$, podemos desarrollar el logaritmo del numerador y quedarnos sólo con los primeros términos:

$$\begin{aligned}
&\ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A, N_{\mathcal{U}} - N_A) \simeq \ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}) \\
&\quad - H_A \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{\substack{E=E_{\mathcal{U}} \\ N=N_{\mathcal{U}}}} - N_A \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial N} \right)_{\substack{E=E_{\mathcal{U}} \\ N=N_{\mathcal{U}}}}
\end{aligned}$$

- Sabemos que $\beta = (k_B T)^{-1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{E=E_{\mathcal{U}}, N=N_{\mathcal{U}}}$, y definimos μ tal que

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

y si además exigimos que la probabilidad esté normalizada:

$$\sum_{N_A} \int d\alpha_{N_A} \rho(\alpha_{N_A}) = 1, \tag{55}$$

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, podemos demostrar que el parámetro μ es precisamente el **potencial químico (o la densidad de energía libre de Gibbs)** de la Termodinámica siguiendo un esquema similar al que usamos para la identificación de β :

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

$$\begin{aligned}\Xi(\mu, T, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha \exp(-\beta H_N(\alpha) + \beta\mu N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int d\alpha e^{-\beta H_N(\alpha)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T, V, N)\end{aligned}\quad (56)$$

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

- Si sabemos que para $N, V \rightarrow \infty$ $Z(T, N, V) \simeq \exp(-\beta A(T, N, V))$ y además suponemos que A es extensiva (ya lo demostraremos más adelante), $A(T, N, V) \simeq Va(T, n)$ donde $n = N/V$, entonces reescribimos la anterior expresión:

$$\begin{aligned}\Xi(\mu, T, V) &\simeq \sum_{N=0}^{\infty} \exp[V\beta(\mu n - a(T, n))] \\ &\simeq \sqrt{V} \exp[V\beta(\mu n^* - a(T, n^*))]\end{aligned}\quad (57)$$

donde n^* es solución de la ecuación:

$$\mu = \frac{\partial a(T, n^*)}{\partial n^*}\quad (58)$$

se puede demostrar (en esta aproximación) que $n^* = \langle N/V \rangle$. La anterior expresión es la definición del **potencial químico termodinámico** como queríamos demostrar. Además obtenemos:

$$P(T, \mu) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{V} \ln \Xi(V, T, \mu).$$

Notar que 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:

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

● NOTAS:

- En la literatura se define la **fugacidad** (o, para los químicos, **actividad**) como $z \equiv e^{\beta\mu}$.
- De las anteriores expresiones sabemos que:

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

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

De esta última, podemos despejar z en función de $\langle N \rangle$ para, sustituyéndola en la expresión de la presión, obtener la ecuación de estado del sistema.

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

$$\langle b \rangle \propto \int_{\Gamma} d\alpha b(\alpha) \rho(\alpha) \quad (59)$$

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. El problema de la distinguibilidad: realidad cuántica y clásica

- Hemos visto que suponiendo un mundo microscópico basado en leyes de la mecánica clásica tenemos que toda la termodinámica se puede obtener a partir del conocimiento de, por ejemplo, la función de partición:

$$Z_{cl} = \int_{\Gamma} d\alpha e^{-\beta H} \quad (60)$$

Notamos inmediatamente algunas cosas que nos pasaron desapercibidas:

1. Z_{cl} tiene dimensiones de (acción) $^{\nu} \equiv [p]^{\nu}[q]^{\nu}$. Aunque no es matemáticamente relevante, lo natural sería que no tuviese dimensiones.
2. La Mecánica Clásica permite seguir la trayectoria temporal de cada una de las N partículas aunque sean idénticas. Cada partícula tiene una INDIVIDUALIDAD, esto es, variables que definen inequívocamente su estado (por ejemplo r y p).

3. La descripción de N partículas idénticas de la Mecánica Cuántica queda determinada por una función de ondas

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

cuyo módulo nos dice la probabilidad de encontrar conjuntamente **las N partículas** en cada una de las posiciones $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$. Es la máxima información que nos puede dar la Cuántica debido al principio de incertidumbre de Heisenberg. Esto es, en un sistema de partículas cuánticas no existe la individualidad.

4. Se puede ver que la función de partición en cuántica viene dada por:

$$Z_{cu} = \sum_l e^{-\beta E_l}$$

donde la suma es sobre TODOS los niveles de energía posibles solución de la ecuación de Schrödinger.

5. Por último el **Principio de Correspondencia** nos dice que cuando $\hbar \rightarrow 0$ hemos de recuperar la formulación clásica de cualquier sistema cuántico.

- El último punto es el más relevante para clarificar si Z_{cl} es el límite clásico de Z_{cu} . Este cálculo lo realizó **J.G. Kirkwood**, (*Phys. Rev.* **44**, **31** (1933)). El término dominante en el límite clásico 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: $h^\nu N!$ que no habíamos tenido en cuenta y que es NECESARIO introducir.
 - La aparición del factor h^ν puede ser explicado acudiendo al principio de incertidumbre ya que sólo pueden precisarse coordenadas y momentos con un precisión Δq_i y Δp_i tales que

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

Esto es, no pueden distinguirse dos puntos en Γ dentro de la misma celda de volumen h^ν , 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.
- Como en la canónica, la colectividad macrocanónica 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:

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

6. Resultados rigurosos.

- 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. Para la identificación de parámetros y potenciales termodinámicos utilizamos varias hipótesis razonables pero por demostrar:
 - **Existencia** de los potenciales termodinámicos para todo valor de sus parámetros.
 - **Extensividad** de los potenciales termodinámicos: $X(A, N) = Nx(A/N)$.
 - **Independencia** de la forma del recipiente.

También hemos de comprobar que los potenciales termodinámicos obtenidos por la Física Estadística tienen las propiedades termodinámicas adecuadas:

- **Estabilidad:** los potenciales termodinámicos tienen que tener unas propiedades de concavidad-convexidad determinadas con respecto a sus parámetros naturales para que, por ejemplo, la presión, la temperatura, el calor específico, las compresibilidades, etc. sean siempre positivas.

- **Analicidad:** los potenciales termodinámicos de presentar *de forma natural no analiticidades en los cambios de fase.*

Estas propiedades se han de cumplir en el **límite termodinámico:**

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

Todas estas características se han demostrado **matemáticamente** en los últimos cincuenta años. De esta forma la Física Estadística se ha convertido en un teoría bien fundamentada y rigurosa.

- Es trivial demostrar que existe A en el límite termodinámico para **sistemas ideales**, como veremos, pero estas demostraciones se complican cuando las partículas interactúan. En el proceso de realizar las demostraciones rigurosas se descubrió que **NO** todos los potenciales de interacción dan lugar a una Termodinámica bien definida.

Condiciones sobre el potencial de interacción para la existencia de la Termodinámica

Sea un sistema de partículas en equilibrio con Hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q_1, \dots, q_N)$$

donde el potencial tiene la forma:

$$\Phi(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i < j=1}^N \sum \varphi(r_{ij}), \quad r_{ij} \equiv |q_i - q_j|$$

las condiciones suficientes para un sistema con este Hamiltoniano tenga una Termodinámica bien definida son:

1. **Estabilidad:** Existe una constante $B > 0$ tal que, para toda configuración (q_1, \dots, q_N) el potencial debe de cumplir:

$$\Phi(q_1, \dots, q_N) \geq -BN$$

Esta propiedad indica dos cosas: la energía de interacción está acotada por debajo (tiene un mínimo) y que esa cota debe de disminuir con N de forma lineal (no debe de decrecer "demasiado" rápido).

2. **Moderación:** Dado un potencial, existen tres constantes $C > 0$, $x > 0$ y $R > 0$ tales que se cumple:

$$|\phi(r)| \leq Cr^{-3-x} \quad \text{para } r > R$$

Esta condición es necesaria para la estabilidad del sistema a grandes distancias. Se puede ver que esta condición implica que el potencial de interacción de dos subsistemas macroscópicos es siempre mayor que el potencial de la unión de los mismos.

NOTAR:

- El caso extremadamente importante del **potencial coulombiano** no cumple la dos condiciones. 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. **Onsager (1939)** abordó el problema de la estabilidad llegando a encontrar una cota inferior para un potencial de la forma $\Phi \geq -N\alpha$ si se supone que las partículas tienen un núcleo rígido. Actualmente sabemos que puede encontrarse una cota inferior para la energía total como consecuencia directa de los principios cuánticos. Por ejemplo, **Dyson y Lenard (1967,1968)** han mostrado que, para N fermiones en presencia de cargas positivas, la energía del estado fundamental es $\epsilon_0 > -N\alpha$. Este resultado sugiere que el principio de exclusión de Pauli juega, en la práctica 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 pero **Lebowitz y Lieb (1969–73)** han llegado a probar la existencia del límite termodinámico para sistemas eléctricamente neutros.
 - El **potencial gravitatorio** tampoco cumple las condiciones y **NO** hay ningún caso conocido en que se pueda demostrar la existencia del límite termodinámico y con éste la posibilidad de utilizar la Termodinámica en este tipo de sistemas.
- Para entender mejor las condiciones sobre el potencial de interacción vamos a ver la Termodinámica que se generaría con algunos potenciales que no cumplen las propiedades de estabilidad y/o moderación. El análisis lo hacemos a partir de la colectividad canónica pues es más simple.

1. **Catástrofe por agrupación de partículas debido a interacciones de corto alcance:** Supongamos un potencial de interacción tal que dado un $\delta > 0$ pequeño de forma que el potencial ϕ entre dos partículas a distancias menores que 2δ es menor que $\phi \simeq -b < 0$ (con $b > 0$). Vamos a comparar la probabilidad del conjunto de configuraciones donde TODAS las partículas están localizadas en una pequeña esfera de radio δ situada en el centro del volumen del sistema (P_{colapso}), con la probabilidad del conjunto de configuraciones donde las partículas se distribuyen uniformemente por el volumen (P_{regular}).

La energía potencial total del sistema en el primer caso cumple

$$\Phi \leq -b \binom{N}{2} \sim -b \frac{N^2}{2}$$

pues todas parejas de partículas están interaccionando con energías menores a $-b$. Observamos que este potencial no cumple la condición de estabilidad. De esta forma

$$P_{\text{colapso}} = Z^{-1} \int_C \frac{dpdq}{h^{3N} N!} e^{-\beta(K(p)+\Phi(q))}$$

donde $K(p)$ es la energía cinética y C es el volumen de radio δ donde están todas las partículas. Es inmediato ver que

$$P_{\text{colapso}} \geq Q^{-1} \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^N \delta^{3N} e^{\beta b N(N-1)/2}$$

donde

$$Q = \int_{\Gamma} \frac{dpdq}{h^{3N} N!} e^{-\beta\Phi(q)}$$

Por otra parte la energía potencial de las configuraciones regulares cumplen $\Phi \geq -gN$ ($g > 0$) pues suponemos que las partículas están tan separadas que, todo lo más, cada una ve una pequeña cola atractiva entre ellas. De esta forma podemos escribir:

$$P_{\text{regular}} \leq Q^{-1} \frac{V^N}{h^{3N} N!} e^{\beta g N}$$

Observamos que

$$\frac{P_{\text{regular}}}{P_{\text{colapso}}} \leq \text{cte} \frac{V^N}{\delta^{3N}} \exp[\beta g N - \beta b N(N-1)/2]$$

Observamos que aunque $V = N/\rho \gg \delta$ el término b domina cuando $N \rightarrow \infty$ y la relación tiende a cero en ese límite. Esto es, en el límite termodinámico es mucho más probable encontrar al sistema colapsado en un pequeño volumen de radio δ que distribuido homogéneamente en el volumen del sistema. Notar que si $b = 0$ el argumento se aplica pero en sentido opuesto: las configuraciones regulares son mucho más probables que las otras.

2. **Catástrofe por agrupación de partículas debido a interacciones de largo alcance:** Esta catástrofe ocurre cuando el potencial es demasiado atractivo a grandes distancias. Para simplificar supondremos que el potencial es de núcleo duro para distancias cortas (esto es $\phi(r) = \infty$ si $r < r_0$) para evitar el anterior tipo de catástrofe. Así también evitamos que el sistema tenga densidades superiores a las de empaquetamiento máximo. Supongamos que para distancias grandes se cumple:

$$\phi(r) \sim -g|r|^{-3+\epsilon}$$

donde $\epsilon > 0$ y $g > 0$. Este caso incluye el gravitatorio ($\epsilon = 2$ y $g = Gm^2$).

En este caso comparamos la probabilidad de las configuraciones regulares con las de casi-empaquetamiento (partículas juntas a distancia entre ellas de $r \sim 2r_0$). Suponemos que las configuraciones de casi-empaquetamiento se mueven en un volumen ligeramente superior al del empaquetamiento para permitir cierta movilidad de las partículas:

$$V_e = V_{cp}(1 + \delta)^3$$

Donde V_{cp} es el volumen que tiene el sistema en su empaquetamiento máximo. Así la densidad del sistema es, para estas configuraciones:

$$\rho_e = \frac{N}{V_e} = \frac{\rho_{cp}}{(1 + \delta)^3}$$

con ρ_{cp} la densidad en el empaquetamiento máximo. En cada dimensión espacial las partículas tienen un intervalo de movimiento del orden de $V_e^{1/3} - V_{cp}^{1/3} = V_{cp}^{1/3}\delta$. El volumen *libre* que tienen cada partícula de estas configuraciones es $W \sim V_{cp}\delta^3/N = \delta^3/\rho_{cp}$.

Para ambos tipos de configuraciones (la regular y la casi-empaquetada) podemos suponer que la densidad de partículas está uniformemente distribuida y es razonable aproximar el potencial total de

la forma siguiente:

$$\Phi \sim \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \rho \int dr \phi(r_i - r) \sim -AN\rho g V^{\epsilon/3}$$

Así, de forma similar al anterior caso:

$$P_{\text{regular}} \sim \frac{CV^N}{h^{3N}N!} \exp \left[\beta AN\rho g V^{\epsilon/3} \right] \quad V = N/\rho$$

$$P_{\text{colapso}} \sim \frac{CW^N}{h^{3N}N!} \exp \left[\beta AN\rho_e g V_e^{\epsilon/3} \right] \quad V_e = N/\rho_e$$

Observamos que, a pesar de que W es infinitamente más pequeño que V en el límite termodinámico, los factores que acompañan a la g favorecen que P_{colapso} sea más grande. Así:

$$\frac{P_{\text{regular}}}{P_{\text{colapso}}} \sim \text{cte} \left(\frac{V}{W} \right)^N \exp \left[A\beta g N^{1+\epsilon/3} \left(\rho^{1-\epsilon/3} - \rho_{cp}^{1-\epsilon/3} (1 + \delta)^{-3} \right) \right]$$

que tiende a cero cuando $N \rightarrow \infty$ porque $\rho < \rho_{cp}$ (para valores de δ suficientemente pequeños). Esto es, las configuraciones empaquetadas son mucho más probables que las uniformes. Esto es **un sistema que sea demasiado atractivo a grandes distancias NO ocupa el volumen que se le da sino se quedará confinado en una configuración cercana al de empaquetamiento**. Esto es lo que les ocurre a las estrellas y por ello no se puede aplicar la Termodinámica a estos sistemas: no se evaporan intentando ocupar todo el espacio accesible y no colapsan debido a las enormes fuerzas repulsivas nucleares.

7. Fluctuaciones

Fluctuaciones canónicas de la energía.

La energía interna o energía media entre los miembros de la colectividad canónica es

$$U \equiv \langle H \rangle = \frac{\int d\alpha H(\alpha) e^{-\beta H(\alpha)}}{\int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

Derivando respecto β obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \beta} &= - \frac{\int d\alpha H(\alpha)^2 e^{-\beta H(\alpha)}}{\int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)}} + \left(\frac{\int d\alpha H(\alpha) e^{-\beta H(\alpha)}}{\int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)}} \right)^2 \\ &= - \langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2 \end{aligned} \tag{61}$$

Pero $\beta = 1/k_B T \implies d\beta = -dT/k_B T^2$, luego $\partial U/\partial\beta = -k_B T^2 (\partial U/\partial T)$
y

$$\langle (\Delta H)^2 \rangle \equiv \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N=\text{const}}$$

Esto es:

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = k_B T^2 C_V.$$

donde C_V es la capacidad calorífica. Esta es la denominada **fórmula de Einstein**. Esta fórmula relaciona las fluctuaciones de H , una magnitud *microscópica*, con una magnitud *macroscópica* medible, C_V .

Por otra parte, $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ es extensiva, luego $\langle (\Delta H)^2 \rangle \sim N$ y se tiene para la medida relativa de las fluctuaciones en la energía:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta H)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} \sim \frac{N^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Esto es, aunque la fluctuación cuadrática media $\langle (\Delta H)^2 \rangle$ es *muy* grande (macroscópica), la amplitud de la fluctuación comparada con el valor medio es despreciable, por ejemplo, de un 10^{-9} si $N \sim 10^{22}$, y tiende a cero en el límite termodinámico.

Se sigue que, en el límite termodinámico, el formalismo canónico conduce, de hecho, a una situación semejante a la representada por una colectividad microcanónica caracterizada por una energía $U = \langle H \rangle$. De esta forma, los microestados **típicos** de la colectividad canónica tienen una energía H que se distribuye estrechamente alrededor de $\langle H \rangle$.

Con objeto de profundizar en esta propiedad, adoptamos otro punto de vista. Sabemos que

$$Z_N(V, T) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E) \quad (62)$$

Por otra parte $\langle H \rangle = -\partial \ln Z_N / \partial \beta$ por lo que utilizando la anterior expresión obtenemos:

$$\langle H \rangle = \int_0^\infty dE E p(E) \quad , \quad p(E) = Z_N^{-1} e^{-\beta E} \Omega(E) \quad (63)$$

e interpretamos $p(E)dE$ como la probabilidad de encontrar al sistema con una energía entre E y $E + dE$.

Analizamos el comportamiento de $p(E)$ para $N \rightarrow \infty$. Podemos escribir:

$$\ln [Z_N p(E)] = -\beta E + \ln \Omega(E) \quad (64)$$

Si además sabemos que $S(E)/k_B = \ln \Omega(E)$ escribimos:

$$\ln [Z_N p(E)] = -\beta E + \frac{1}{k_B} S(E) \quad (65)$$

Observamos que la probabilidad tiene una estructura del tipo:

$$p(E) \simeq Z_N^{-1} \exp \left[-NF\left(\frac{E}{N}\right) \right] \quad (66)$$

donde

$$F[e] = \beta e - \frac{s(e)}{k_B} \quad (67)$$

Esto es, el valor $e^* = E^*/N$ que minimice la a función $F(e)$ es el que tendrá mayor probabilidad de ocurrir. En nuestro caso:

$$\left. \frac{\partial s(e)}{\partial e} \right|_{e=e^*} = \frac{1}{T} \quad (68)$$

Si desarrollamos la función $F(e)$ alrededor de e^* obtenemos:

$$q(e) = NZ_N^{-1} \exp \left[-NF(e^*) - \frac{N}{2k_B} s''(e^*)(e - e^*)^2 + O(N(e - e^*)^3) \right] \quad (69)$$

donde $q(e) = p(Ne)/N$ observamos que ahora es natural realizar el cambio de variables:

$$e = e^* + N^{-1/2}y \quad (70)$$

de esta forma

$$q(e)de = dy \frac{de}{dy} p(e^* + N^{-1/2}y) \equiv \tilde{p}(y)dy \quad (71)$$

y el dominio de integración pasa de ser $e \in [0, \infty]$ a $y \in [-N^{1/2}e^*, \infty]$. así,

$$\tilde{p}(y) = Z_N^{-1} N^{-1/2} \exp [-NF(e^*)] \exp \left[\frac{1}{2k_B} s''(e^*)y^2 + O(N^{-1/2}y^3) \right] \quad (72)$$

Si sabemos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial s(e^*)}{\partial e^*} &= \frac{1}{T(e^*)} \\ \frac{\partial^2 s(e^*)}{\partial e^{*2}} &= -\frac{1}{T(e^*)^2} \frac{de^*}{dT} = -\frac{1}{T^2 c_v} \end{aligned} \quad (73)$$

para $N \rightarrow \infty$:

$$\tilde{p}(y) = (2\pi k_B T^2 c_v)^{-1/2} \exp \left[-\frac{y^2}{2k_B T^2 c_v} \right] \quad (74)$$

donde el dominio $y \in [-\infty, \infty]$. Esto es, y es una **variable aleatoria gaussiana** con media y desviación típica:

$$\langle y \rangle = 0 \quad \langle y^2 \rangle = k_B T^2 c_v \quad (75)$$

lo que implica:

$$\langle e \rangle = e^* \quad \langle (e - \langle e \rangle)^2 \rangle = k_B T^2 c_v / N \quad (76)$$

Esto es, en la colectividad canónica la energía fluctúa alrededor de un valor medio (que es el correspondiente a una colectividad microcanónica con una función temperatura igual al valor de la temperatura del baño térmico) de forma gaussiana que tiene una anchura de orden $N^{-1/2}$. Esto es, en el límite termodinámico es prácticamente una delta de Dirac.

Notar otra vez que si el calor específico es infinito todo el argumento falla. Esto ocurre en los puntos críticos.

Fluctuaciones en el número de partículas.

Por lo que respecta a la colectividad macrocanónica, su diferencia con las otras es también más conceptual que práctica. Aunque N y E son ahora variables, sus miembros se concentran de hecho, muy estrechamente, alrededor de los valores medios con distribuciones tipo delta de Dirac en el límite termodinámico. En consecuencia, los resultados son **termodinámicamente equivalentes** a los de otras colectividades en el límite termodinámico.

Para estudiar las fluctuaciones en N , recordemos que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un estado con N partículas de energía $H(\alpha)$ es

$$\rho(\alpha; N) = \frac{z^N e^{-\beta H_N(\alpha)}}{\Xi(z, V, T)},$$

con

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha z^N e^{-\beta H_N(\alpha)},$$

donde recordemos que $z \equiv e^{\mu/kT}$ es la fugacidad (actividad para los químicos) y μ la densidad de energía libre de Gibbs o potencial químico. Se sigue enseguida que

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha N \rho(\alpha; N) = \frac{1}{\Xi} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_{T, V} \Xi$$

y

$$\begin{aligned}
\langle N^2 \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha N^2 \rho(\alpha; N) = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha N \rho(\alpha; N) + \\
&\quad \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha N (N-1) \rho(\alpha; N) \\
&= \frac{1}{\Xi} \left(z \frac{\partial}{\partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)_{T,V} \Xi
\end{aligned}$$

Así obtenemos que las fluctuaciones en el número de partículas es:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle \equiv \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z \left[\frac{\partial}{\partial z} \underbrace{\left(\frac{1}{\Xi} z \frac{\partial \Xi}{\partial z} \right)}_{\langle N \rangle} \right]_{T,V}.$$

Finalmente, notando que $dz = \frac{z}{k_B T} d\mu$, tenemos

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T}. \quad (77)$$

Este resultado es paralelo al obtenido en la colectividad canónica por Einstein. Muestra que la fluctuación cuadrática media $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \sim N$, de modo que la fluctuación relativa es

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \infty,$$

confirmando lo anunciado.

Veamos algunas consecuencias importantes de la anterior expresión. Cambiando N (variable termodinámica) por $\langle N \rangle$ cuando no implique ambigüedad, y recordando que la compresibilidad isoterma viene dada por,

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T},$$

Utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem $d\mu = v dP - s dT$ sabemos que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)_T = v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (78)$$

donde $v = V/N$ así $-N^2/V(\partial\mu/\partial N)_{V,T} = V(\partial P/\partial V)_{N,T}$ y usando la definición de K_T , se sigue:

$$\left[\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} \right]^{-1} = NnK_T$$

y se tiene

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = nk_BTK_T \quad (79)$$

Esta ecuación, que relaciona fluctuaciones en el número de partículas con la compresibilidad isoterma (de fácil medida), indica que un sistema muy compresible, como un gas diluido, para el que K_T es grande, será más favorable a grandes fluctuaciones que, por ejemplo, un sólido (pequeña K_T).

Pero más importante es su implicación en las proximidades del punto crítico de la transición gas-líquido, por ejemplo. Las isothermas son entonces prácticamente horizontales, de modo que:

- $[\partial P/\partial V]_{T \approx T_c} \sim 0$,
- $K_{T \approx T_c} \sim \infty$ y
- las fluctuaciones relativas en la densidad dejan de ser despreciables (se hacen de orden unidad)

Estas fluctuaciones se pueden observar en la práctica. Son las que dan lugar a la formación de gotitas de líquido (en el seno de un vapor) al comienzo de la transición gas-líquido, tal como se observa en el fenómeno de la **opalescencia crítica** (que se estudia en otra parte) puesto en evidencia por Andrews (~ 1870) con CO_2 .

Se resaltan dos consecuencias importantes:

1. Este fenómeno sólo puede ponerse en evidencia en el contexto del formalismo macrocanónico; esto es, ciertas situaciones físicas pueden requerir el uso de una colectividad determinada.
2. La prueba desarrollada arriba para la equivalencia macroscópica de las colectividades, basada en la naturaleza de las fluctuaciones, no es válida en las proximidades de puntos críticos, donde éstas divergen. La equivalencia sigue siendo cierta, pero hay que desarrollar otra prueba sin esa limitación.

4. Fluctuación macrocanónica de la energía.

Tenemos sucesivamente:

$$\langle E \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha H_N(\alpha) \rho(\alpha; N) = -\frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V}$$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha H_N(\alpha)^2 \rho(\alpha; N) = \frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2} \right)_{z,V}$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} \right)_{z,V} = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{z,V}$$

y, dado que $d\beta = -dT/k_B T^2$ y $\langle E \rangle \equiv U$,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} \sim \mathcal{O}(N).$$

Usando aquí la relación termodinámica (que demostramos al final):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} = C_V + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2,$$

se sigue

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V + k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2.$$

Pero sabemos que:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_{\text{canon}} = k_B T^2 C_V, \quad \langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T},$$

luego

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (\Delta E)^2 \rangle_{\text{canon}} + \langle (\Delta N)^2 \rangle \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2. \quad (80)$$

Esto es, aparece un término extra para las fluctuaciones de la energía debido a que el número de partículas también fluctúa.

Podemos repetir aquí lo dicho para la magnitud relativa de las fluctuaciones. En el equilibrio, en general, son pequeñas, despreciables, lo que es consistente con el punto de vista termodinámico que no hace mención de ellas (de hecho, este análisis justifica *a posteriori* el olvido termodinámico de las fluctuaciones). También se sigue que tal olvido no estaría justificado en el punto crítico, donde la Termodinámica también da cuenta de

ellas (diferencia esencial en la densidad de las dos fases, gas y líquido, por ejemplo).

Demostración de

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V} = C_V + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\right]^2,$$

Dada $\varpi = \varpi(x, y, z)$, se tiene

$$\left(\frac{\partial \varpi}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial \varpi}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial \varpi}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

luego, en particular:

$$(*) \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_T \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_z\right]_V = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V}.$$

Además,

$$\left. \begin{array}{l} S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} \\ \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}$$

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu + T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$(**) \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Tomando ahora $\varpi \rightarrow N(z, T, \mu)$, se sigue

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} &= \underbrace{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}} + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{z,V} = (***) \\ &= -\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \cdot \frac{\mu}{T} \quad (\text{pues } \mu = kT \ln z) \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left[\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}\right] = \text{usando (**)} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \end{aligned}$$

que, sustituido en (*), produce el resultado buscado.

Para ver (*), notamos que**

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

luego, sustituyendo $x \rightarrow N, y \rightarrow T, z \rightarrow \mu$, se tiene la equivalencia indicada.