

Termodinámica

2º curso de la Licenciatura de Físicas

Lección 1

- Definiciones previas
- Postulados de la Termodinámica
- Introducción a la Entropía

1. Definiciones previas

¿Cómo se caracteriza el comportamiento de un cuerpo desde el punto de vista de la Física?

Hechos:

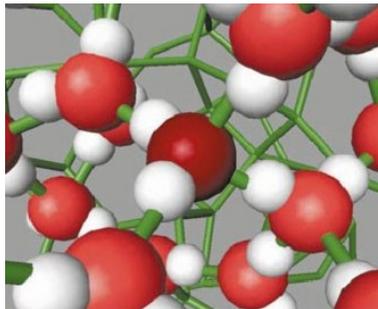


Figure 1: Agua

1. **Existencia de los átomos:** *If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms—little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. (Richard Feynman)*

Un sistema de partículas queda definido por su **estado** y por sus ecuaciones del movimiento (como varía un estado en el tiempo).

El estado de un sistema de átomos se caracteriza dando los valores que caracterizan el estado de cada una de las partículas. Por ejemplo:

- En un gas clásico compuesto de N partículas la posición y velocidad de todas ellas ($6N$ valores).
- En un sistema magnético compuesto de N átomos el espín de todos ellos (N valores)
- En un modelo de interacción social, las opiniones de N individuos.

Los átomos interactúan entre sí y su movimiento queda determinado mediante la resolución de unas ecuaciones del movimiento. Para los sistemas materiales que nos rodean esas ecuaciones se definen en el contexto de la Física Cuántica. Sin embargo, en muchos casos es una buena aproximación suponer que dicha interacción sigue

las leyes de Newton con un potencial clásico de interacción entre partículas que es efectivo (por ejemplo la interacción Lennard-Jones).

2. Muchos sistemas tienen propiedades macroscópicas medibles. En general el estado macroscópico queda caracterizado por unas pocas variables, por ejemplo:

- En un gas clásico dando la Presión, el Volumen, la Temperatura,
- En un sistema magnético la magnetización, la susceptibilidad magnética,....
- En un modelo de interacción social, la opinión media,...

Además, existen relaciones entre esas variables e incluso ecuaciones de evolución macroscópica para las mismas. Por ejemplo

- Se cumple que $\rho = \lim_{m,V \rightarrow \infty} m/V < \infty$
- Un gas ideal cumple $PV = nRT$
- La Ley de Ohm se cumple independientemente del tipo de material de que está hechas las resistencias.
- Las ecuaciones de Navier-Stokes son una excelente aproximación al comportamiento de un fluido.

Parece ser que la naturaleza se estructura en escalas jerárquicas de descripción que son autoconsistentes y autónomas unas de otras.

Actualmente sabemos que esta estructura jerarquizada en la descripción de un sistema aparece cuando hay

- Una separación dramática de las escalas típicas entre la descripción microscópica y la macroscópica. Por ejemplo: Los sólidos, líquidos, gases o cualquier otro sistema que vemos en nuestra vida diaria tienen un tamaño típico, $\simeq 1\text{m}$, que es **muy grande** comparado con el de un átomo o molécula (10^{-10}m).
- El número de partículas que componen un cuerpo macroscópico es del orden del **Número de Avogadro** ($\simeq 10^{23}$).

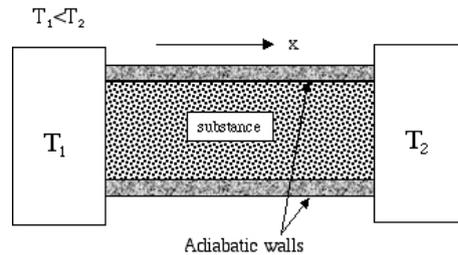
Notar: existen sistemas interesantes que se encuentran en escalas intermedias, o que no tienen un número elevado de componentes microscópicos y por lo tanto no parece que tengan descripciones autónomas: una molécula de DNA, nanocables,...

La Termodinámica

El objeto de la **Termodinámica** es construir una descripción **macroscópica completa** de los sistemas que se encuentran en un estado de **equilibrio**.

- **Definición de estado de equilibrio termodinámico:** Un sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico si sus propiedades macroscópicas no varían con el tiempo cuando se encuentra aislado y no tienen histéresis (Sistemas con histéresis: los vidrios y otros sistemas frustrados que dependiendo de la configuración microscópica inicial pueden llegar a estados finales que difieren entre si macroscópicamente).

PUNTUALIZACIONES:



- **la importancia de estar aislados:** Existen sistemas cuyas propiedades macroscópicas no evolucionan en el tiempo pero que NO están en un estado de equilibrio al no estar aislados. Por ejemplo una barra en contacto con dos fuentes a diferentes temperaturas.
- **La importancia de tener muchas partículas:** Sólo puede existir una descripción macroscópica genérica cuando el número de partículas es muy grande. En ese caso, los observables macroscópicos (que son promedios sobre todas las partículas de alguna de las propiedades de éstas) cumplen el **Teorema del Límite Central** que indica que la distribución de valores del observable es una gaussiana independientemente de la distribución microscópica que exista para esa propiedad en una sola partícula. De esta forma el sistema solar no puede ser sujeto de la Termodinámica.
- **La importancia de la interacción:** Los sistemas objeto de estudio están compuestos de **partículas** interaccionando entre sí. No todas las interacciones microscópicas dan lugar a una descripción Termodinámica. Por ejemplo, los sistemas con interacciones coulombianas (plasmas), o los

sistemas gravitatorios.

2. Postulados de la Termodinámica

Sea un sistema:

- **simple** (homogéneo, isótropo, químicamente inerte, sin cargas eléctricas, sin campos externos actuando, sin efectos de superficie).
- **monocomponente**
- **en equilibrio termodinámico**

En estos sistemas se cumplen los siguientes postulados:

1. Los estados de equilibrio están caracterizados por los siguientes parámetros:
 - Energía Interna (U)
 - Volumen (V)
 - Número de partículas (N)
2. Existe una función (de estado) llamada **ENTROPÍA**, $S = S(U, V, N)$ que determina **COMPLETAMENTE** las propiedades macroscópicas del estado de equilibrio y las relaciones entre ellas.
3. La entropía se relaciona con los componentes microscópicos del sistema a través de la relación:

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N) \quad (1)$$

donde $k_B = 1.3806505(24)10^{-23} J/K$ es la constante de Boltzmann y $\Omega(U, V, N)$ es el número de estados microscópicos compatibles con los valores macroscópicos (U, V, N) .

En la mayoría de los sistemas las propiedades de Ω implican que S es una continua y diferenciable en sus argumentos.

Además, todas las magnitudes S, U, V, N se supone que son **extensivas**, esto es, son proporcionales al volumen o al número de partículas cuando N o V son **suficientemente grandes**. Esta propiedad se puede deducir a partir de la propiedad de **aditividad**: sean k sistemas macroscópicos idénticos en equilibrio cada uno de ellos con (S, U, V, N) , las variables que definen al sistema unión de los k -sistemas es (S_k, U_k, V_k, N_k) . Un sistema cumple la propiedad de aditividad si

$$S_k \equiv S(U_k, V_k, N_k) = kS \quad , \quad U_k = kU \quad , \quad V_k = kV \quad , \quad N_k = kN$$

De esta forma tiene sentido definir las densidades de S, U, V :

$$\begin{aligned} s &= \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{S_k}{N_k} = S/N \\ u &= \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{U_k}{N_k} = U/N \\ v &= \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{V_k}{N_k} = V/N \end{aligned}$$

con lo que se cumple la propiedad de extensividad

Además se cumple:

$$S(kU, kV, kN) = kS(U, V, N) \quad (2)$$

Esto es, la entropía es una función homogénea de grado uno.

3. Análisis de los postulados

A. Definición de Energía Interna (U)

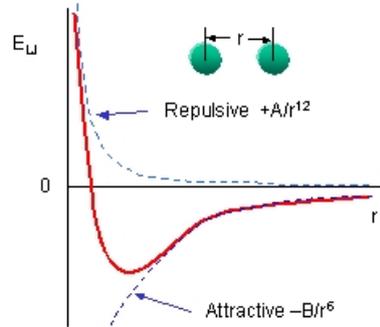
Un sistema macroscópico está compuesto de N partículas microscópicas interaccionando entre sí.

Supongamos:

- El sistema está **aislado**, esto es, no existe una influencia externa sobre las partículas.
- El momento del centro de masas del sistema es cero (sistema de referencia inercial).
- La energía de interacción del sistema con las partículas que forman un contenedor se supone despreciable. Esta suposición es correcta cuando la energía de interacción con el contenedor es proporcional a la superficie del mismo y la energía de las partículas es proporcional al volumen. En el límite de volumen infinito el efecto relativo de la interacción superficial tiende a ser despreciable. (También se pueden suponer condiciones de contorno periódicas con lo que evitaríamos así referirnos al contenedor, en cualquier caso, en el límite de volumen infinito ambos sistemas se comportan de forma idéntica).

En este caso, la **energía total de las partículas** es constante en el tiempo y se denomina en termodinámica: **energía interna**.

Por ejemplo: un gas está compuesto de átomos de Argón moviéndose en el recipiente que los contiene e interaccio-



nando entre si. La **energía interna** del sistema es:

$$U = E_{\text{cinética}} + E_{\text{potencial}} \quad (3)$$

donde

$$E_{\text{cinética}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m |\underline{v}_i|^2 \quad (4)$$

$$E_{\text{potencial}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|) \quad (5)$$

siendo $V(r)$ la energía potencial entre dos partículas que en el caso del Argón es del tipo **Lenard-Jones**:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{b}{r} \right)^6 \right] \quad (6)$$

NOTA aclaratoria: Otro ejemplo de energía potencial entre dos cuerpos es la conocida energía potencial gravitatoria $V(r) = -GmM/r$.

B. Sobre la extensividad de la energía interna y otras magnitudes

Siempre hemos aceptado de forma natural que muchas magnitudes sean extensivas, esto es, proporcionales al número de partículas o al volumen del sistema. Por ejemplo, damos por hecho que existe la densidad de masa, $\rho = M/V$, o la densidad de energía, $u = U/N$. Ya vimos que la propiedad de aditividad implica la propiedad de extensividad, de esta forma podemos prever que los sistemas que no cumplan la propiedad de aditividad probablemente serán no extensivos. Un ejemplo de no extensividad en la densidad de masa son los copos de nieve que se crean a partir de crecimientos que ocupan un volumen que no es proporcional a su masa. Esto es debido a la geometría **fractal** del patrón de crecimiento. Otro tipo de sistemas no extensivos son los sistemas gravitatorios o los que tienen fuerzas de tipo Coulomb pues en ese caso, las interacciones son de largo alcance y los efectos superficiales no son despreciables.

¿Qué ocurriría si, por ejemplo, la energía interna NO fuese extensiva?: Supongamos por un momento que

$$\bar{u} = \frac{U}{N^\alpha} \quad \alpha \neq 1 \quad (7)$$

Sea un sólido compuesto de $2N$ partículas. Su energía interna es:

$$U(2N) = \bar{u}(2N)^\alpha \quad (8)$$

Si dividimos al sólido en dos trozos iguales, la energía interna del sistema compuesto de dos trozos es:

$$2U(N) = 2\bar{u}N^\alpha \quad (9)$$

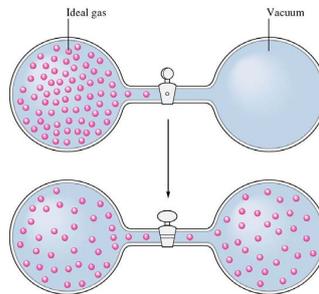
Así, la energía que ganamos o perdemos al partir el sólido es

$$\Delta U = 2U(N) - U(2N) = \bar{u}N^\alpha [2 - 2^\alpha] \quad (10)$$

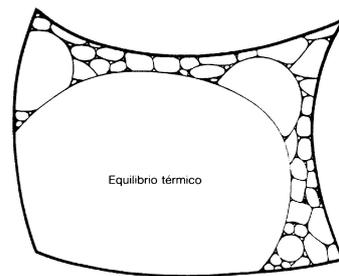
Notar que si $\alpha > 1$ la energía del estado inicial es **MACROSCÓPICAMENTE** mayor que la del estado final luego al romper un sólido generaríamos una energía mensurable. Si $\alpha < 1$ el sólido nunca se rompería salvo que le diésemos esa energía. En cualquiera de los dos casos ΔU sería enorme pues $N \simeq 10^{23}$.

C. La Entropía de Boltzmann

- Es un concepto esencial en Física. De él se puede deducir toda la **Termodinámica de equilibrio** (ver postulados). Pero no sólo es una **herramienta útil**.
- Históricamente se introduce como un elemento necesario para entender los procesos espontáneos en Física: En un proceso espontáneo entre dos estados de equilibrio la entropía del estado final es **siempre** mayor o igual que la del estado inicial. Eso es coherente con nuestra experiencia ¿Por qué sabemos lo que ocurrirá cuando abrimos la válvula? ¿Por qué nunca observamos lo contrario (que espontáneamente las partículas se acumulen en uno de los lados)? ¿Que tiene que ver la entropía con la flecha del tiempo? (Recordemos que las leyes de Newton son **reversibles**) temporalmente.
- Las respuestas a todas estas preguntas y la comprensión del concepto de **entropía** la dio Boltzmann (1844-1906).



- En primer lugar necesitamos entender cómo se relacionan las descripciones microscópica y macroscópica de un sistema:
 - **Descripción microscópica:** Las $N \simeq 10^{23}$ partículas que componen un sistema se están moviendo continuamente debido a las interacciones entre ellas (leyes de Newton, Ecuación de Schrödinger,...).
 - **Descripción macroscópica:** Las variables que definen el estado de equilibrio NO evolucionan en el tiempo.
- **CONCLUSIÓN:** Los estados microscópicos por los que va pasando el sistema debido a su evolución **son compatibles con el mismo estado macroscópico** definido por sus variables (Energía Interna, Presión,.....)
- Al sistema (que está en equilibrio) lo podemos dejar evolucionar (microscópicamente) infinito tiempo sin que cambie su estado macroscópico (por definición). Luego **hay un gran número de estados microscópicos compatibles con su estado macroscópico.**



- En nomenclatura moderna: Para cada macroestado definido por sus variables macroscópicas existen Ω microestados compatibles con él.
- Por ejemplo para un sistema simple monocomponente en equilibrio las variables macroscópicas que lo caracterizan son U , V y N (ver postulado 1 de la Termodinámica). Dado un estado macroscópico definido por un cierto U , V y N , existen $\Omega = \Omega(U, V, N)$ conjuntos de posiciones y

velocidades de N partículas con la misma energía interna U para el volumen dado V .

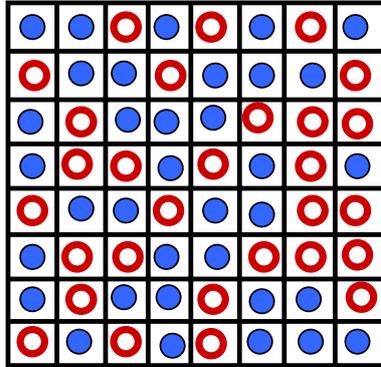
- Boltzmann relacionó las descripciones microscópica y macroscópica relacionando los conceptos: entropía y Ω : **la entropía de equilibrio de un macroestado caracterizado por el conjunto de variables macroscópicas M está dada por**

$$S(M) = k_B \ln \Omega(M) \quad (11)$$

- **RECORDAR:** (1) que esta expresión es **UNICAMENTE** válida si consideramos sistemas cerrados, aislados en equilibrio termodinámico. (2) que la entropía depende del conjunto de variables macroscópicas M que definen el estado de equilibrio. Por ejemplo, para un sistema simple termodinámico $M = (U, V, N)$.

D. Como calcular la entropía: un ejemplo

- Contar el número de microestados compatibles con un estado macroscópico dado no es sencillo en general y veréis cómo hacerlo con detalle en la asignatura de **Física Estadística**. 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.



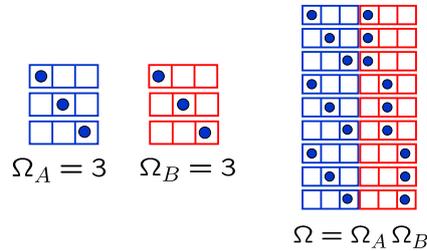
- Supongamos que el estado macroscópico queda caracterizado completamente conociendo N y N_1 ($N_2 = N - N_1$). El número de configuraciones 1, 2 diferentes (número de microestados diferentes) es

$$\Omega(N, N_1) = \frac{N!}{N_1!N_2!} = \frac{N!}{(N - N_1)!N_1!} \quad (12)$$

- En este caso $M = (N, N_1)$ en la expresión de la entropía y sustituyendo $\Omega(N, N_1)$ obtenemos:

$$S(N, N_1) = k_B \ln \Omega(N, N_1) = k_B \ln \frac{N!}{(N - N_1)!N_1!} \quad (13)$$

- Observemos en este ejemplo algunas propiedades de entropía:
- **La entropía es aditiva:** Sean dos sistemas (A y B) en estados macroscópicos idénticos. Entonces la entropía del sistema conjunto (AB) es la suma de sus entropías. Por ejemplo sea el macroestado definido por $N = 3$ y $N_1 = 1$:



Luego

$$S_{AB} = k_B \ln \Omega_{AB} = k_B \ln \Omega_A \Omega_B = S_A + S_B \quad (14)$$

- **La entropía es extensiva:** Hemos de demostrar que el límite

$$s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(N, N_A)}{N} \quad (15)$$

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

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad N \gg 1 \quad (16)$$

De esta forma:

$$\begin{aligned} S(N, N_A) &= k_B \ln \frac{N!}{(N - N_A)! N_A!} \\ &= k_B \ln N! - k_B \ln(N - N_A)! - k_B \ln N_A! \\ &\simeq -N k_B ((1 - x_A) \ln(1 - x_A) + x_A \ln x_A) \quad (17) \end{aligned}$$

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:

$$s(x_A) = -k_B [x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)] \quad (18)$$

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:

$$\Omega(N) = 2^N \quad (19)$$

y la entropía:

$$\bar{s} = k_B \ln 2 \quad (20)$$

Observar que siempre se cumple:

1.

$$\bar{s} \geq s(x_A) \quad \forall x_A \quad (21)$$

2.

$$\bar{s} = s(1/2) \quad (22)$$

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

$$0 = \frac{ds(x_A)}{dx_A} \implies x_A = 1/2 \quad (23)$$

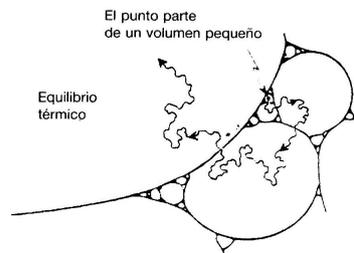
y es el valor de x_A que se mediría en el sistema sin ligadura.

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

$$\Gamma \equiv \frac{\Omega(x_A = 1/2)}{\Omega(x_A \neq 1/2)} = \exp [N(s(1/2) - s(x_A))] \quad (24)$$

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:



E. 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 li-

gadura es:

$$\begin{aligned}\Omega(B, C, D, \dots) &= \sum_A \Omega(A, B, C, D, \dots) \\ &= \sum_A \exp [S(A, B, C, D, \dots)/k_B] \quad (25)\end{aligned}$$

- 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:

$$\begin{aligned}\Omega(B, C, \dots) &= \exp [S(A^*, B, C, \dots)/k_B] \left\{ 1 + \right. \\ &\left. \sum_{A \neq A^*} \exp [-(S(A^*, B, C, \dots) - S(A, B, C, \dots))/k_B] \right\} \quad (26)\end{aligned}$$

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

$$\Omega(B, C, D, \dots) \simeq \exp [S(A^*, B, C, D, \dots)/k_B] \sqrt{N} \quad (27)$$

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,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(B, C, D, \dots) \simeq \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(A^*, B, C, D, \dots) \quad (28)$$

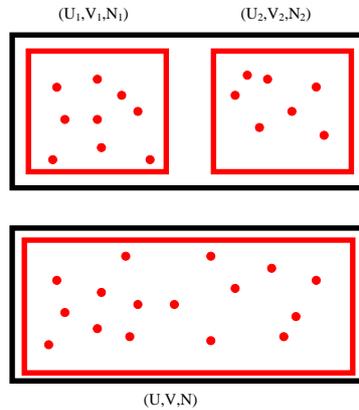
- **NOTAR:** (1) Si hubiesemos preparado al sistema en equilibrio con la ligadura pero fijando su valor $A = A^*$ su entropía sería la misma que la del sistema sin ligadura. Sus estados macroscópicos son indistinguibles. (2) Si medimos el observable A en el sistema SIN ligaduras obtendríamos $A = A^*$.

- **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.

F. Definición de Temperatura, Presión y Potencial Químico

- Podemos aplicar la propiedad extremal de la entropía para definir las **condiciones de equilibrio mutuo** entre dos sistemas.
- Supongamos que inicialmente tenemos dos sistemas aislados en equilibrio caracterizados por las macrovariables (U_1, V_1, N_1) y (U_2, V_2, N_2) respectivamente. Los sistemas pueden ser diferentes, esto se refleja en la forma de sus funciones entropía: $S^{(1)}$ y $S^{(2)}$
- Ahora **ponemos en contacto** a ambos sistemas eliminando sus ligaduras. De esta forma el sistema llegará a un estado

de equilibrio caracterizado por (U, V, N) .



- Nos preguntamos ¿cual es el valor de los observables $U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2$ en el estado de equilibrio final?
- La respuesta la hallamos utilizando la propiedad extremal de la entropía: **Los valores observados son los que maximizan la entropía del sistema inicial compatible con las ligaduras del sistema final.** Veámoslo:
- La entropía del sistema inicial es:

$$S(U_1, V_1, N_1; U_2, V_2, N_2) = S^{(1)}(U_1, V_1, N_1) + S^{(2)}(U_2, V_2, N_2) \quad (29)$$

El estado final está definido por (U, V, N) . Los valores posibles de los subsistemas 1 y 2 en el estado final deben

de cumplir las ligaduras:

$$\begin{aligned} U &= U_1 + U_2 \\ V &= V_1 + V_2 \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned} \quad (30)$$

y la entropía del estado final es:

$$S(U, V, N) = S^{(1)}(U_1^*, V_1^*, N_1^*) + S^{(2)}(U_2^*, V_2^*, N_2^*) \quad (31)$$

donde

$$\begin{aligned} U_2^* &= U - U_1^* \\ V_2^* &= V - V_1^* \\ N_2^* &= N - N_1^* \end{aligned}$$

(U_1^*, V_1^*, N_1^*) son los valores que **maximizan** la función:

$$\begin{aligned} \bar{S}(U_1, V_1, N_1) &\equiv S(U_1, V_1, N_1; U - U_1, V - V_1, N - N_1) \\ &= S^{(1)}(U_1, V_1, N_1) + S^{(2)}(U - U_1, V - V_1, N - N_1) \end{aligned}$$

• Las condiciones de máximo son:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \bar{S}(U_1, V_1, N_1)}{\partial U_1} \right|_{(U_1, V_1, N_1) = (U_1^*, V_1^*, N_1^*)} &= 0 \\ \left. \frac{\partial \bar{S}(U_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} \right|_{(U_1, V_1, N_1) = (U_1^*, V_1^*, N_1^*)} &= 0 \\ \left. \frac{\partial \bar{S}(U_1, V_1, N_1)}{\partial N_1} \right|_{(U_1, V_1, N_1) = (U_1^*, V_1^*, N_1^*)} &= 0 \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial U_1 \partial U_1} & \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial U_1 \partial V_1} & \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial U_1 \partial N_1} \\ \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial V_1 \partial U_1} & \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial V_1 \partial V_1} & \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial V_1 \partial N_1} \\ \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial N_1 \partial U_1} & \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial N_1 \partial V_1} & \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial N_1 \partial N_1} \end{vmatrix}_{(U_1, V_1, N_1) = (U_1^*, V_1^*, N_1^*)} > 0 \quad (33)$$

- La positividad del determinante (llamado **Hessiano**) se denomina también **Condición de estabilidad** y por ejemplo implica (como ya veremos) la positividad del calor específico.
- De las primeras condiciones de máximo son equivalentes a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S^{(1)}(U_1, V_1, N_1)}{\partial U_1} \Big|_{(U_1, V_1, N_1) = (U_1^*, V_1^*, N_1^*)} &= \frac{\partial S^{(2)}(U_2, V_2, N_2)}{\partial U_2} \Big|_{(U_2, V_2, N_2) = (U_2^*, V_2^*, N_2^*)} \\ \frac{\partial S^{(1)}(U_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} \Big|_{(U_1, V_1, N_1) = (U_1^*, V_1^*, N_1^*)} &= \frac{\partial S^{(2)}(U_2, V_2, N_2)}{\partial V_2} \Big|_{(U_2, V_2, N_2) = (U_2^*, V_2^*, N_2^*)} \\ \frac{\partial S^{(1)}(U_1, V_1, N_1)}{\partial N_1} \Big|_{(U_1, V_1, N_1) = (U_1^*, V_1^*, N_1^*)} &= \frac{\partial S^{(2)}(U_2, V_2, N_2)}{\partial N_2} \Big|_{(U_2, V_2, N_2) = (U_2^*, V_2^*, N_2^*)} \end{aligned}$$

- Estas relaciones adquieren mayor sentido si **DEFINIMOS**:
 - **Temperatura (T)**:

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} \quad (34)$$

Notar que la Temperatura es una función de (U, V, N) :
 $T = T(U, V, N)$.

– **Presión (P):**

$$P \equiv T \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} \quad (35)$$

Notar que la Presión es una función de (U, V, N) : $P = P(U, V, N)$.

– **Potencial Químico (μ):**

$$\mu \equiv -T \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} \quad (36)$$

Notar que el potencial químico es una función de (U, V, N) :
 $\mu = \mu(U, V, N)$.

- Así, las **condiciones de equilibrio mutuo** se reducen a los valores (U_1^*, V_1^*, N_1^*) tales que los sistemas tengan iguales Temperaturas, Presiones y potenciales químicos:

$$\begin{aligned} T^{(1)}(U_1^*, V_1^*, N_1^*) &= T^{(2)}(U_2^*, V_2^*, N_2^*) \\ P^{(1)}(U_1^*, V_1^*, N_1^*) &= P^{(2)}(U_2^*, V_2^*, N_2^*) \\ \mu^{(1)}(U_1^*, V_1^*, N_1^*) &= \mu^{(2)}(U_2^*, V_2^*, N_2^*) \end{aligned} \quad (37)$$

- **NOTAR:** Podemos imaginar otros procesos en los que se eliminen sólo alguna/s ligaduras y haber hecho un análisis similar. Por ejemplo: eliminar la restricción de energías internas fijas en cada subsistema pero manteniendo su número de partículas y volúmenes fijos.
- **NOTAR:** Las definiciones de **Temperatura, Presión y Potencial Químico** a partir de la entropía son MÁS generales que cualquier otra tradicional.

G. Temperaturas negativas

- Basado en el artículo original: *Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures* Norman F. Ramsey, *Physical Review* 103 20-28 (1956).
- Sea un sistema reticular bidimensional de N partículas en la que en cada partícula puede estar en un nivel energético $+\epsilon$ o $-\epsilon$.
- El estado macroscópico queda caracterizado completamente conociendo N y U . Cada microestado tiene asociado un número N_+ de partículas en el nivel $+\epsilon$ y $N_- = N - N_+$ partículas en el nivel $-\epsilon$. La energía de dicho microestado es $U = (N_+ - N_-)\epsilon$.
- El número de microestados asociados con un macroestado dado (N, U) es:

$$\Omega(U, N) = \frac{N!}{N_+!N_-!} \quad (38)$$

donde

$$N_+ = \frac{1}{2} \left[N + \frac{U}{\epsilon} \right] \quad N_- = \frac{1}{2} \left[N - \frac{U}{\epsilon} \right] \quad (39)$$

y la correspondiente entropía:

$$S = k_B \ln \Omega(U, N) \quad (40)$$

- Es fácil obtener la **Temperatura** a partir de esta expresión:

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\epsilon} \ln \left[\frac{N_-}{N_+} \right] \quad (41)$$

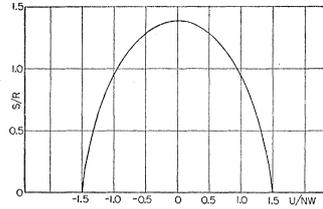


FIG. 1. The entropy is plotted as a function of the internal energy for a system of which each element has four equally spaced energy levels.

- Se puede observar que la temperatura puede ser negativa lo que indica que para energías suficientemente altas el sistema tiende a **ordenarse** (el número de microestados compatibles disminuye).
- Notar que la existencia de temperaturas absolutas negativas no implica la necesidad de cruzar el cero absoluto. De hecho podemos ver que

$$\begin{aligned}
 N_- \rightarrow N, N_+ \rightarrow 0 &\Rightarrow T \rightarrow 0 \\
 N_- > N_+ &\Rightarrow T > 0 \\
 N_- = N_+ = N/2 &\Rightarrow T = \pm\infty \\
 N_- < N_+ &\Rightarrow T < 0 \\
 N_- \rightarrow 0, N_+ \rightarrow N &\Rightarrow T \rightarrow 0
 \end{aligned}$$

- Las temperaturas absolutas negativas se consiguen suministrando energía al sistema, de modo que éste sobrepase el valor límite U_0 correspondiente a $N_- = N_+ = N/2$, y no extrayéndola. Es decir, hay que calentar: **un sistema con temperatura absoluta negativa está más "caliente" que con temperatura positiva.**
- En general las condiciones necesarias para la existencia

de estados con $T < 0$ son:

- Equilibrio termodinámico.
 - Espectro de energía acotado.
 - Inversión de población (que los niveles de mayor energía estén menos poblados que los de energía menor).
- Realización experimental: Purcell y Pound, Phys. Rev. 81, 279 (1951), usando cristales de LiF.