

Física Estadística

2. Teoría de colectividades

Profesor: P.I. Hurtado¹

Departamento de Electromagnetismo y Física de la Materia, e Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada. E-18071 Granada. España

E-mail: phurtado@onsager.ugr.es

Web asignatura: <http://ic1.ugr.es/statphys>

Resumen. Segundo tema del curso de Física Estadística del Grado en Física de la Universidad de Granada. En este tema introducimos la teoría de colectividades en la Física Estadística de equilibrio. En particular estudiamos las colectividades microcanónica, canónica y macrocanónica.

Referencias

- [1] J.J. Brey Abalo et al, *Mecánica Estadística*, UNED, Madrid (2001).
- [2] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley and Sons, New York (1975).
- [3] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics (2nd edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
- [4] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Física Estadística*, Reverté S.A., Madrid (1975).
- [5] L.E Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics (4th edition)*, Wiley and Sons, New York (2016).
- [6] J.J. Binney et al, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [7] C. Fernández Tejero y J.M. Parrondo, *100 problemas de Física Estadística*, Alianza, Madrid (1996).
- [8] R. Kubo, *Statistical Mechanics: an Advanced Course with Problems and solutions (2nd edition)*, North-Holland (1999).

* Copyright de estas notas: P.I. Hurtado, M.A. Muñoz, P.L. Garrido, J.J. Torres y J. Marro. Versión provisional en fase de mejora.

<i>ÍNDICE</i>	2
Índice	
1. Introducción	3
2. Colectividad microcanónica	7
2.1. La entropía de Boltzmann	8
2.2. Como calcular la entropía en la microcanónica: un ejemplo	10
2.3. Propiedad extremal de la entropía de Boltzmann	14
2.4. Relación entre la entropía de Boltzmann y la termodinámica	16
2.4.1. Relación con el principio cero	16
2.4.2. Relación con el segundo principio	20
2.4.3. Relación con el tercer principio	21
2.5. Relación entre densidad de estados $\Omega(E)$ y número de estados $\gamma(E)$	23
2.6. Ejemplo sencillo de cálculo en la microcanónica: el gas ideal	25
2.7. Limitaciones de la colectividad microcanónica	30
3. Colectividad canónica	31
4. Colectividad macrocanónica	42
5. Apéndice A: Efectos cuánticos en el límite clásico	48

1. Introducción

- En este tema demostraremos cómo la Termodinámica surge a partir de los postulados de la Física Estadística de equilibrio. Partimos de:
 - Mecánica (clásica o cuántica) +
 - Hipótesis ergódica (postulado I) +
 - Hipótesis de igual probabilidad a priori (postulado II)
- A partir de estas hipótesis, podemos construir una **COLECTIVIDAD** (o "*ensemble*") que nos permitirá estudiar las propiedades macroscópicas del sistema de interés a partir de sus características microscópicas.
- Así, partiendo de la **colectividad microcanónica**, obtendremos otras colectividades y potenciales termodinámicos asociados.
- Demostraremos bajo ciertas *condiciones de regularidad* que
 - (i) los potenciales que obtenemos son extensivos, como los de la termodinámica,
 - (ii) que éstos potenciales tienen las propiedades de concavidad adecuadas, y
 - (iii) que todos ellos describen la misma física macroscópica.
- Dentro del mismo esquema teórico, deduciremos algunas propiedades más allá de la termodinámica, en el nivel fluctuante de los sistemas de interés.

La entropía de la termodinámica

II

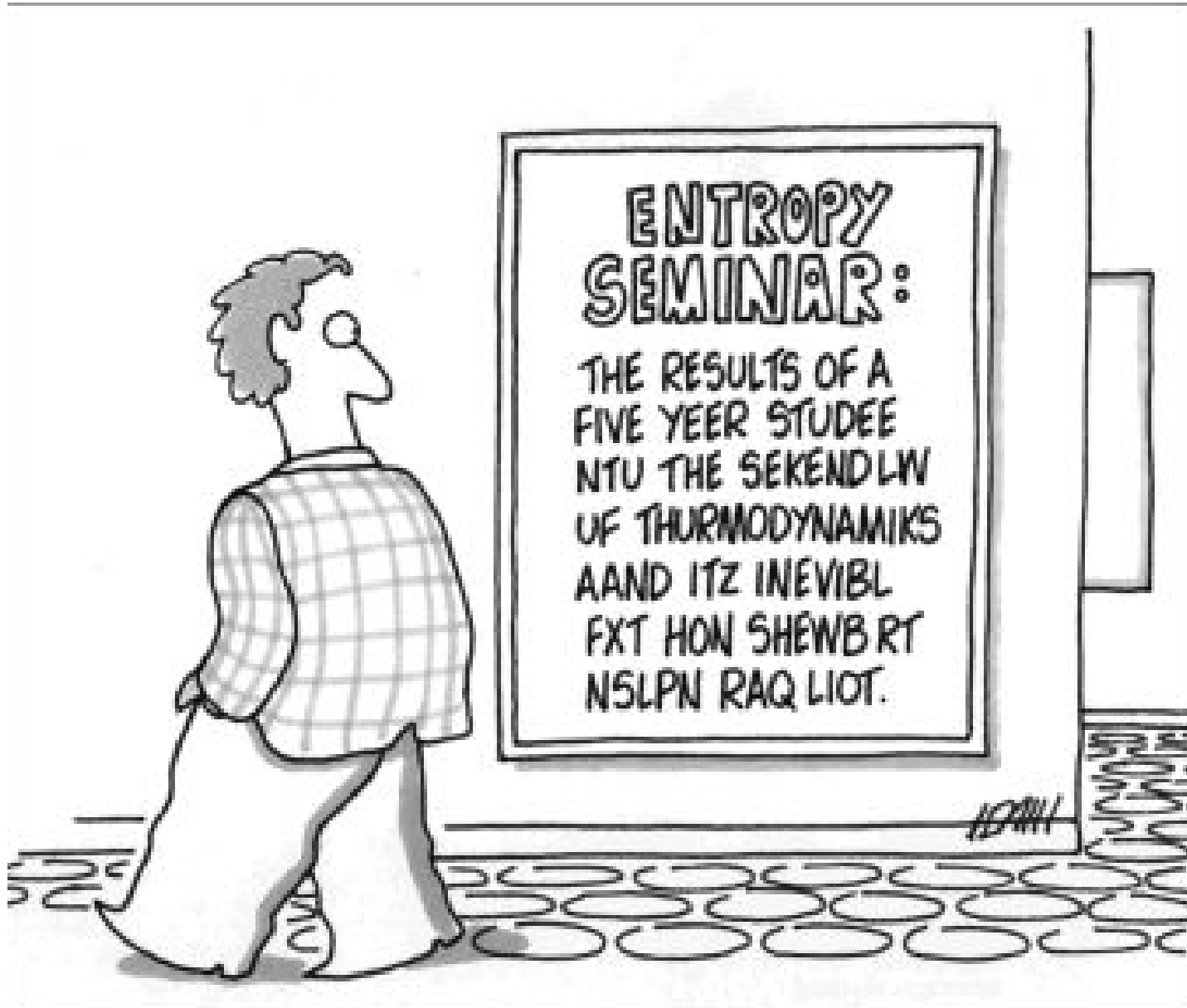
The
entropy of
a closed
system
shall never
decrease,

and shall
increase
whenever
possible.

Por qué no hay que enseñar a los niños nada sobre entropía hasta mucho después ...



"I blame entropy."



2. Colectividad microcanónica

- La **colectividad microcanónica** se define a partir del **postulado de igual probabilidad a priori**:

Todos los microestados que realizan un macroestado de equilibrio de un sistema aislado tienen *a priori* la misma probabilidad de ser realizados.

- Como ya comentamos en el Tema 1, este postulado está basado en el **principio de la razón indiferente** (propuesto por Laplace y Bernouilli en 1723, y Keynes 1921 en otros contextos). Es un principio probabilístico que nada tiene que ver con la mecánica.
- Sea un **sistema aislado y en equilibrio** termodinámico, con N partículas que ocupan un volumen V y que interaccionan entre sí a través de un **hamiltoniano clásico** $H(\alpha)$.
- La **energía total, E , es una constante del movimiento**. Ésta determina la **hipersuperficie de energía constante**, que restringe los microestados compatibles con el macroestado del sistema, definiendo el espacio de las fases accesible.
- En estas condiciones la **colectividad microcanónica** se escribe como:

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

y donde $\delta(x)$ es la **distribución delta de Dirac**.

- La constante de normalización Ω no es más que una medida del número de microestados en la superficie de energía constante, i.e. el **número de microestados compatibles con el macroestado dado**, que en este caso viene dado por la tríada (E, V, N) . Nótese que, por tanto,

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

- Obtenida la distribución de probabilidad $\rho(\alpha)$ se pueden calcular los promedios de cualquier magnitud en equilibrio termodinámico a partir de

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} \rho(\alpha) b(\alpha) d\alpha = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \int_{H(\alpha)=E} b(\alpha) d\alpha, \quad (3)$$

donde la segunda integral queda restringida a la hipersuperficie de energía E constante.

2.1. La entropía de Boltzmann

- La colectividad microcanónica queda totalmente determinada (tanto en mecánica clásica como en cuántica) al conocer Ω , que es proporcional al número de microestados compatibles con una energía dada.
- Boltzmann relacionó Ω con la entropía termodinámica a través de su famosa fórmula:

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

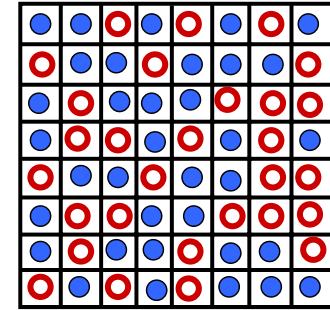
donde $k = 1,380662 \times 10^{-23}$ J/K es la llamada constante de Boltzmann, que relaciona energía con temperatura absoluta.

- Esta ecuación, que relaciona los detalles microscópicos o microestados del sistema con su estado macroscópico (a través de la entropía S), constituye una de las ideas centrales de la mecánica estadística (de hecho, está grabada en la lápida de la tumba de Boltzmann a modo de epitafio).
- 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 (Ω^{-1}) de que ocurra un microestado y nos ofrece la entropía, de la que se puede deducir toda la termodinámica de equilibrio.



- Vamos a ver a continuación 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**. De hecho, **es así como Boltzmann llegó a esta fórmula**. ¿De qué propiedades estamos hablando?
- 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).
- **Los cambios espontáneos** hacen que un sistema macroscópico pase siempre a un **estado de mayor entropía**. Por lo que ya sabemos, esto quiere decir que **los sistemas tienen una tendencia intrínseca a evolucionar hacia macroestados compatibles con un mayor número de microestados**, esto es, Ω tiende a aumentar.
- **Maxwell fue el primero en sugerir un origen estadístico del Segundo Principio**. Ideó su famoso **Demonio de Maxwell**, que era capaz de ver el mundo microscópico y utilizar la información que obtenía para conseguir procesos que disminuyeran la entropía (por ejemplo, dejar pasar solo las partículas muy veloces de una mitad a otra de un contenedor de manera que a largo plazo una de las mitades subiese su temperatura). Maxwell argumentaba que este proceso no ocurre espontáneamente, pero sí podría ocurrir accidentalmente, y puesto que nunca se observa debe por tanto ocurrir que la *probabilidad* de que esto suceda sea despreciable.

2.2. Como calcular la entropía en la microcanónica: 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 con N celdas, tal que en cada celda puede haber una partícula de tipo A o de tipo B.
- Supongamos que el estado macroscópico queda caracterizado completamente conociendo N y N_A , el número de partículas de tipo 1 (nótese que entonces $N_B = N - N_A$). El número de configuraciones (o número de microestados) diferentes, suponiendo que las partículas de cada tipo son indistinguibles entre sí, es

$$\Omega(N, N_A) = \frac{N!}{N_A!N_B!} = \frac{N!}{(N - N_A)!N_A!} \tag{5}$$

- En este caso la expresión de la entropía es:

$$S(N, N_A) = k \ln \Omega(N, N_A) = k \ln \frac{N!}{(N - N_A)!N_A!} \tag{6}$$

- Podemos comprobar algunas propiedades generales de la entropía, por ejemplo que es extensiva. En particular, hemos de demostrar que el límite $s = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S(N, N_1)}{N}$ existe y está bien definido.
- Para demostrar lo anterior, vamos a hacer uso de la aproximación de Stirling:

$$N! \simeq N^N e^{-N} \quad \Rightarrow \quad \ln N! \simeq N \ln N - N, \quad N \gg 1 \tag{7}$$

Esta fórmula se puede obtener fácilmente a partir de la [representación del factorial en términos de la función Gamma](#). En particular,

$$N! = \Gamma(N + 1) = \int_0^\infty x^N e^{-x} dx = \int_0^\infty e^{N \ln x - x} dx = N e^{N \ln N} \int_0^\infty e^{N(\ln y - y)} dy.$$

donde hemos aplicado el cambio de variables $y = x/N$ en la última igualdad. La última integral se puede aproximar usando el [método de Laplace](#), [método de punto de silla](#) o [método de *steepest descent*](#). Si $f(y)$ tiene un máximo absoluto en y_0 , entonces

$$\int_0^\infty e^{Nf(y)} dy \approx e^{Nf(y_0)} \int_0^\infty e^{-N|f''(y_0)|(y-y_0)^2/2} dy \approx \sqrt{\frac{2\pi}{N|f''(y_0)|}} e^{Nf(y_0)} \text{ cuando } N \rightarrow \infty. \quad (8)$$

donde y_0 es solución de la ecuación $f'(y_0) = 0$. Sustituyendo $f(y) = \ln y - y$ (nótese que en este caso $y_0 = 1$), obtenemos la aproximación de Stirling que estábamos buscando

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \quad \Rightarrow \quad \ln N! \approx N \ln N - N.$$

- Usando ahora la [aproximación de Stirling en la definición de la entropía](#), obtenemos que

$$S(N, N_A) = k \ln \frac{N!}{(N - N_A)! N_A!} = k \ln N! - k \ln(N - N_A)! - k \ln N_A! \simeq -Nk \left[(1 - x_A) \ln(1 - x_A) + x_A \ln x_A \right] \quad (9)$$

donde hemos definido $x_A = N_A/N$ y hemos supuesto que $N_A \gg 1$.

- Vemos entonces que a nivel macroscópico [la entropía es extensiva](#), i.e. [para \$N\$ suficientemente grande](#), S es proporcional a N . Por tanto el límite $N \rightarrow \infty$ existe y viene dado por la expresión anterior.
- Es sencillo comprobar también que [la entropía es diferenciable](#). Trivialmente vemos que la derivadas de la entropía por partícula, $s = S/N$, con respecto a x_A existen.

- **Propiedad extremal de la entropía en este ejemplo:** Ya hemos visto que, en nuestro ejemplo, la entropía por partícula (intensiva) del macroestado definido por N y $x_A = N_A/N$ es:

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

- Supongamos que ahora **eliminamos la ligadura** que supone mantener fijo el valor x_A , y nos preguntamos por el **valor de x_A que maximiza la entropía del sistema:**

$$\left. \frac{ds(x_A)}{dx_A} \right|_{x_A^*} = 0 \quad \implies \quad -\ln x_A^* + \ln(1 - x_A^*) = 0 \quad \implies \quad x_A^* = \frac{1}{2}. \quad (11)$$

Nótese además que $\left. \frac{d^2s(x_A)}{dx_A^2} \right|_{x_A^*} = -4k < 0$, por lo que $x_A^* = 1/2$ es un máximo. La **entropía en el máximo** es

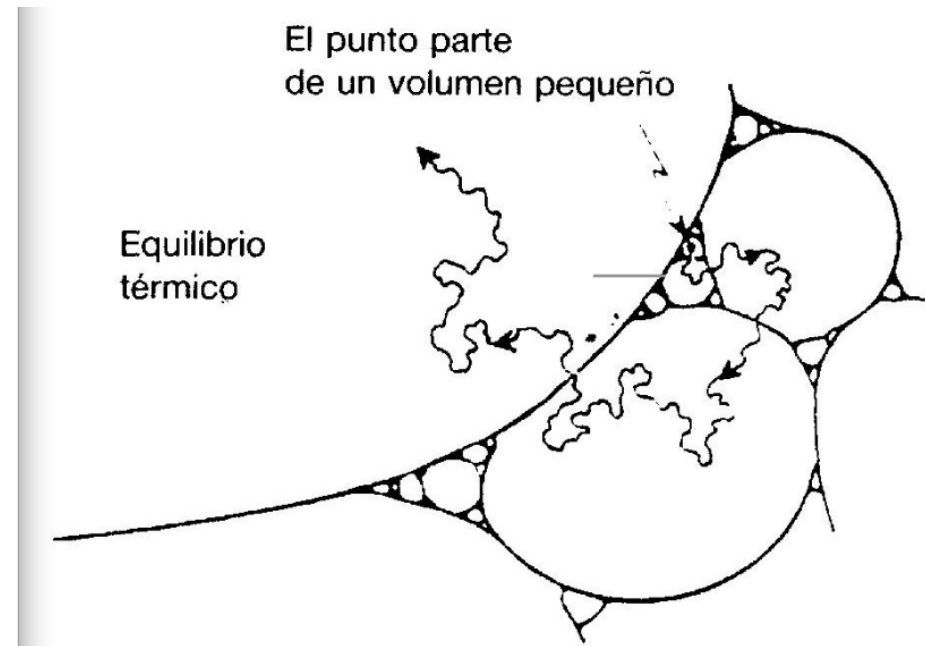
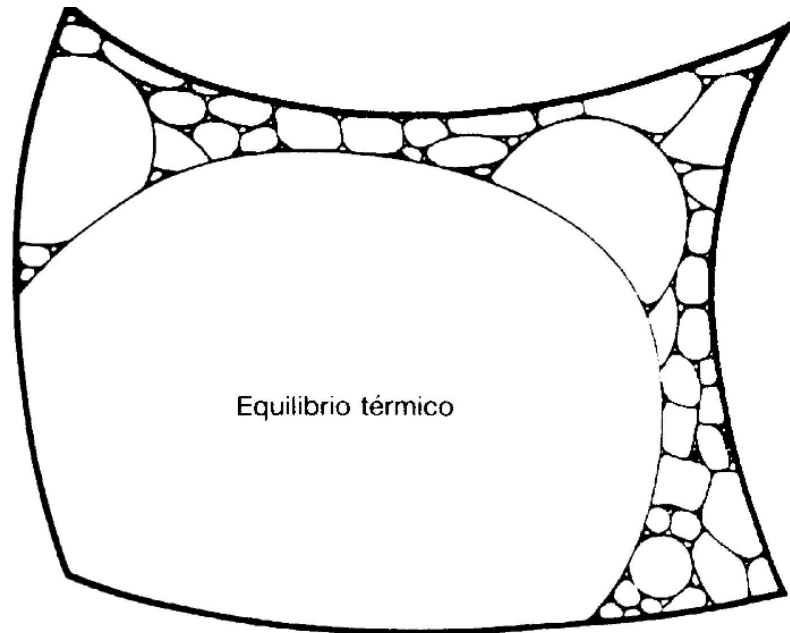
$$s^* = s(x_A^*) = k \ln 2. \quad (12)$$

- Por tanto, el valor $x_A^* = 1/2$ es el que maximiza la función $s(x_A)$, y **es el valor de x_A que, termodinámicamente (recordad el segundo principio), se mediría en el sistema sin ligadura.**
- ¿Cual es la **razón microscópica** para que $x_A^* = 1/2$ sea el valor que observaríamos en un sistema macroscópico sin ligadura? **El número de configuraciones con valor $x_A = 1/2$ es mucho mayor que el correspondiente a cualquier otro valor de $x_A \neq 1/2$.** De hecho, invirtiendo la fórmula de Boltzmann para la entropía en función del número de microestados, tenemos que $\Omega = \exp(Ns/k)$, por lo que

$$\gamma \equiv \frac{\Omega(x_A = 1/2)}{\Omega(x_A \neq 1/2)} = \exp [N(s^* - s(x_A)/k)]. \quad (13)$$

- Puesto que $s^* > s(x_A) \forall x_A \neq 1/2$, si suponemos $s^* - s(x_A) \simeq O(1)$ y $N \simeq 10^{23}$, entonces $\gamma \simeq 10^{10^{23}}$. **Es decir, el estado más probable es enormemente más probable que cualquier otro estado** (para conseguir funciones de distribución de probabilidad tan *picadas* como deseemos basta con aumentar N).

- Si dotamos al sistema del ejemplo de una **dinámica estocástica sencilla** al eliminar la ligadura (por ejemplo cambiando en cada paso una partícula seleccionada al azar por la complementaria), obtenemos una **imagen muy ilustrativa de por qué vamos al equilibrio termodinámico con $x_A^* = 1/2$** . Según Penrose,



2.3. Propiedad extremal de la entropía de Boltzmann

- La propiedad descrita anteriormente es genérica. Sea un sistema en equilibrio definido por varias macrovariables: (A, B, C, \dots) . Cuando eliminamos una ligadura del sistema, dejamos que éste relaje a un nuevo estado de equilibrio definido por un conjunto menor de macrovariables, por ejemplo (B, C, D, \dots) .
- El número de microestados compatibles con el macroestado después de eliminar la ligadura es:

$$\Omega(B, C, D, \dots) = \sum_A \Omega(A, B, C, D, \dots) = \sum_A \exp [S(A, B, C, D, \dots)/k] . \quad (14)$$

- 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. Podemos dividir la suma anterior como

$$\Omega(B, C, \dots) = \exp [S(A^*, B, C, \dots)/k] \left\{ 1 + \sum_{A \neq A^*} \exp \left[- \left(S(A^*, B, C, \dots) - S(A, B, C, \dots) \right) / k \right] \right\} \quad (15)$$

- Cuando $N \rightarrow \infty$ todos los términos en la sumatoria con $A \neq A^*$ se anulan exponencialmente rápido en N ($\sim \exp [-N[s(A^*, B, C, \dots) - s(A, B, C, \dots)]]$) debido a (i) la extensividad de la entropía, y a que (ii) por definición de A^* , tenemos que $S(A^*, B, C, D, \dots) > S(A, B, C, D, \dots)$ para $A \neq A^*$. De esta manera

$$\Omega(B, C, D, \dots) \simeq \exp [S(A^*, B, C, D, \dots)/k] * \mathcal{O}(N) \quad (16)$$

Por lo que

$$S(B, C, D, \dots) = k \ln \Omega(B, C, D, \dots) \simeq S(A^*, B, C, D, \dots) + c \ln N + cte$$

y,

$$\boxed{\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(B, C, D, \dots) \simeq \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} S(A^*, B, C, D, \dots)} \quad (17)$$

- Notemos que:
 - (1) Si hubiésemos 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 los microestados con esa propiedad son mucho más numerosos (exponencialmente más numerosos que cualquier otro).
- Si suponemos que el sistema está durante el mismo tiempo en cada microestado –compatible con el macroestado–, este estará prácticamente infinito tiempo en el tipo de microestados con $A = A^*$.
- Es importante notar que 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 ESPONTÁNEAMENTE alcanza un nuevo estado de equilibrio y que eso está relacionado con un INCREMENTO DE LA ENTROPÍA.
- En el próximo apartado, vamos a ver más en detalle la relación de la entropía de Boltzmann con los principios de la termodinámica.

2.4. Relación entre la entropía de Boltzmann y la termodinámica

2.4.1. Relación con el principio cero

- Supongamos 2 subsistemas que pueden intercambiar energía, pero no materia, entre sí y que tienen volumen fijo; (por ejemplo, 2 partes de un matraz con un líquido),
- El Hamiltoniano del sistema total se puede escribir como $H = H_1 + H_2 + H_{12}$, siendo H_1 y H_2 los Hamiltonianos de cada subsistema, y H_{12} la interacción entre los dos subsistemas.
- Si las interacciones moleculares son de corto alcance el Hamiltoniano total del sistema se puede aproximar como $H \approx H_1 + H_2$, pues el Hamiltoniano de interacción H_{12} contribuye sólo con términos sub-dominantes (superficiales frente a volúmicos) que podemos despreciar.
- Si la energía total es $E = E_1 + E_2$, los números de partículas son N_1 y N_2 y los volúmenes V_1 y V_2 podemos escribir para la imagen dinámica del sistema total:

$$\Omega(E, N, V) = \sum_{E_1=0}^E \Omega_1(E_1, N_1, V_1) \Omega_2(E - E_1, N_2, V_2) \quad (18)$$

(observemos que sólo hay contacto térmico, y por eso se puede redistribuirse la energía, pero no el número de partículas, ni cambian los volúmenes).

- Midamos ahora la energía interna U de uno de los sub-sistemas, que no es más que su energía media. Si llamamos C a las configuraciones microscópicas (o microestados) del sistema total (con energía total constante $H(C) = E$), entonces

$$U_1 = \langle E_1 \rangle = \sum_C E_1(C) \rho(C) = \sum_C E_1(C) \frac{1}{\Omega(E, N, V)} \equiv \sum_{E_1=0}^E E_1 P_1(E_1). \quad (19)$$

En la última igualdad hemos escrito la energía promedio del subsistema 1 de manera estándar, definiendo así la probabilidad $P_1(E_1)$ de encontrar al subsistema 1 con energía E_1 .

- Puesto que todos los microestados del sistema total son igualmente probables (equiprobabilidad a priori de la microcanónica), $P_1(E_1)$ vendrá dada por la fracción de microestados en los que el subsistema 1 tiene energía E_1 fija, esto es:

$$P_1(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1, N_1, V_1) \Omega_2(E - E_1, N_2, V_2)}{\Omega(E, N, V)} \quad (20)$$

Obviamente, se puede escribir una expresión similar para el subsistema 2.

- Al igual que sucedía en el ejemplo sencillo del apartado anterior, la distribución $P_1(E_1)$ es típicamente muy picuda entorno a un valor particular E_1^* de la energía. En este caso tendremos que

$$U_1 = \langle E_1 \rangle = E_1^*. \quad (21)$$

Tanto E_1^* como la varianza $\sigma(E_1)$ de la distribución de energía están por determinar aún.

- El valor de E_1^* se calcula a partir de la condición de extremo (máximo) para la distribución de probabilidad:

$$\left[\frac{\partial P_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=E_1^*} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \left[\frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \Omega_2(E_2) + \Omega_1(E_1) \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_1} \right]_{E_1=E_1^*, E_2=E_2^*} = 0, \quad (22)$$

donde hemos definido $E_2 = E - E_1$ y hemos simplificado algo la notación suponiendo implícitos los valores de N_i y V_i . Por tanto, el estado de equilibrio de los dos subsistemas bajo contacto térmico es tal que ($dE_2 = -dE_1$)

$$\left[\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=E_1^*} = \left[\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E_2^*} \quad (23)$$

- Introduciendo ahora las funciones $\beta_i(E_i, N_i, V_i) \equiv \partial_{E_i} \ln \Omega_i(E_i, N_i, V_i)|_{E_i=E_i^*}$, con $i = 1, 2$, la condición de equilibrio térmico entre los dos subsistemas se reduce a

$$\boxed{\beta_1(E_1, N_1, V_1) = \beta_2(E_2, N_2, V_2) \equiv \beta} \quad (24)$$

- Este resultado es el análogo del Principio Cero de la Termodinámica: cuando dos sistemas se ponen en contacto térmico, permitiendo únicamente el trasvase de energía del uno al otro, se alcanza un equilibrio en el que se puede definir un parámetro llamado temperatura que toma el mismo valor en ambos sistemas.
- Deducimos por tanto que nuestra β debe ser una función de la temperatura.
- Hemos deducido el Principio Cero como un principio estadístico: al poner en contacto los dos subsistemas, lo más probable es que las energías se redistribuyan de manera que un parámetro (temperatura) tome el mismo valor en ambos.
- Recordando la relación/definición termodinámica:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (25)$$

y usando la expresión de Boltzmann: $S(E, N, V) = k \ln \Omega(E, N, V)$, obtenemos que

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}, \quad (26)$$

que relaciona β con la inversa de la temperatura y la constante de Boltzmann k . Esta relación de Boltzmann es uno de los resultados más importantes de toda la física.

- Usando esta relación para algún ejemplo concreto (por ejemplo un gas ideal) se puede determinar la constante de Boltzmann k .
- De modo completamente análogo podríamos haber permitido flujos de materia o cambios de volumen, y hubiéramos llegado a que en el equilibrio los potenciales químicos (μ) y las presiones (P) deben ser iguales en ambos subsistemas (así como a definiciones de μ y P como derivadas de la entropía, en coincidencia con las de la termodinámica). Hágase como ejercicio (Brey et al. pag 59).

- Hemos demostrado que el máximo de probabilidad ocurre cuando se satisface la igualdad de temperaturas (y/o presiones y potenciales químicos), pero para cerrar la demostración necesitamos ver que las fluctuaciones relativas en torno a dicho máximo son pequeñas.
- Para ello vamos a calcular la varianza de $P(E_1)$ en torno a E_1^* . Puesto que la energía E_1 del subsistema 1 proviene de la suma de muchas contribuciones monoparticulares (más o menos decorrelacionadas), su distribución de probabilidad convergerá típicamente a una Gaussiana de acuerdo al teorema del límite central. En este caso, podemos escribir

$$-\frac{1}{\sigma_1^2} = \left. \frac{\partial^2 \ln P_1(E_1)}{\partial E_1^2} \right|_{E_1=E_1^*} \quad (27)$$

- En general, aunque la distribución no fuese Gaussiana (si las correlaciones son fuertes, como por ejemplo cerca de un punto crítico), la segunda derivada anterior mide en cualquier caso la curvatura en torno al máximo, y por tanto da una idea de cómo de ancha es la distribución de energía.
- Tenemos entonces que, para la primera derivada,

$$\frac{\partial \ln P_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{1}{\Omega_1(E_1)} \frac{\partial \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{1}{\Omega_2(E_2)} \frac{\partial \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = \frac{1}{kT_1(E_1)} - \frac{1}{kT_2(E_2)} \quad (28)$$

y para la segunda

$$-\frac{\partial^2 \ln P_1(E_1)}{\partial E_1^2} = \frac{1}{kT_1^2 C_1} + \frac{1}{kT_2^2 C_2} \quad (29)$$

donde $C_i \equiv \partial E_i / \partial T_i$ no es otra cosa que el *calor específico* tal y como se define en termodinámica.

- Así, finalmente, como las temperaturas en equilibrio son iguales:

$$\sigma_1^2[E_1] = kT^2 \frac{C_1(E_1)C_2(E_2)}{C_1(E_1) + C_2(E_2)} \quad (30)$$

Y si admitimos que la energía y los calores específicos son extensivos, i.e. $E = Ne$ y $C_i = N_i c_i = Nx_i c_i$, con $x_i = N_i/N$, llegamos a

$$\sigma_1^2[E_1] = kT^2 N \frac{x_1 x_2 c_1 c_2}{x_1 c_1 + x_2 c_2} \quad (31)$$

- Por tanto, las fluctuaciones *relativas* de la energía (ésto es las fluctuaciones referidas al valor medio) tienden a 0 cuando N crece:

$$\boxed{\frac{\sigma_1[E_1]}{E_1} \sim \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0.} \quad (32)$$

Esto significa que, en el límite de N grande, la distribución $P_1(E_1)$ es una distribución arbitrariamente estrecha, cercana a una delta de Dirac.

2.4.2. Relación con el segundo principio

- La entropía fue introducida originalmente como una magnitud que explica la tendencia del calor de fluir de los sistemas calientes a los fríos. Vamos a ver cómo esta idea también aparece a partir de la interpretación estadística de la entropía.
- En particular, vamos a demostrar que la entropía de Boltzmann aumenta en un proceso irreversible.
- Sean E_1^A y E_2^A las energías de dos subsistemas antes de ponerlos en contacto, a cada uno de ellos corresponde una entropía $S_i^A = k \ln \Omega_i(E_i^A)$.
- Antes de ponerlos en contacto, los sistemas son independientes y por tanto $\Omega^A(E) = \Omega_1(E_1^A)\Omega_2(E_2^A)$. Tenemos entonces que $S^A = S_1^A + S_2^A$. Esto es de esperar, pues la entropía es extensiva.

- Al ponerlos en contacto, ambos subsistemas equilibran y alcanzan un **estado final B** con energía total $E = E_1^A + E_2^A$ tal que

$$\Omega^B(E) = \sum_{E_1=0}^E \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) \quad (33)$$

- Como hemos visto antes, $U_1 = E_1^{A*}$ es tal que maximiza $\Omega_1(E_1)$ y lo mismo para el sistema 2. **Típicamente tendremos que $E_1^A \neq E_1^{A*}$** , y como la Eq. (33) es una suma de términos positivos, entonces:

$$\Omega^B(E) \geq \Omega_1(E_1^A)\Omega_2(E_2^A). \quad (34)$$

Tomando logaritmos y multiplicando por k , llegamos a

$$\boxed{S^B \geq S_1^A + S_2^A = S^A} \quad (35)$$

lo que **demuestra que la entropía aumenta**, es decir, hemos probado la segunda ley de la termodinámica.

- **Resulta obvio que el número de microestados compatibles con el macroestado debe crecer al eliminar una ligadura**, pues los microestados con ligadura son un subconjunto del total de microestados posibles sin ligadura.
- Este resultado es muy similar al que ya vimos anteriormente de que la entropía siempre aumenta (como mucho puede quedar igual) al eliminar ligaduras en los sistemas.

2.4.3. Relación con el tercer principio

- Veamos ahora como deducir el tercer principio –también llamado **postulado de Nernst**– que establece la **inaccesibilidad del cero absoluto en procesos isentrópicos (misma entropía)**, a partir de la entropía de Boltzmann.
- Otra forma de enunciar este principio, debida a Planck, dice que **la entropía de un sistema toma un valor constante (típicamente 0) cuando la temperatura se aproxima a cero**. Veamos porqué.

- Conforme la temperatura baja hacia $T = 0$, el estado del sistema de interés típicamente converge al **estado fundamental**, que tiene una energía E_0 .
- En este caso la entropía vale:

$$S(T = 0) = S(E = E_0) = k \ln \Omega(E_0) \quad (36)$$

donde $\Omega(E_0)$ es la degeneración del estado fundamental.

- Es un hecho contrastado que **el estado fundamental o no es degenerado o tiene muy poca degeneración** por lo que dicha entropía (conocida como **entropía residual**) es de orden 1, o como mucho de orden $\ln N$.
- Por tanto, **la entropía por partícula $S(T = 0)/N \sim \mathcal{O}(\ln N/N)$ se anula a $T = 0$ en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$)**, de acuerdo con la formulación de Planck del tercer principio.
- Recordemos ahora la **definición de temperatura** como

$$\frac{1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln \Omega(E, N, V)}{\partial E} \right)_{N,V} \longleftrightarrow \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (37)$$

- Si se pudiese llegar a $T = 0$ desde estados con $T \neq 0$ a partir de procesos isentrópicos (misma entropía), esto querría decir que o bien la entropía a $T = 0$ no es nula (lo que contradice la discusión anterior), o bien que esos estados con $T \neq 0$ tendrían una entropía subextensiva o nula, lo que es incompatible con la termodinámica.
- Por tanto, la entropía de un sistema toma un valor constante (típicamente 0) cuando la temperatura se aproxima a cero.

2.5. Relación entre densidad de estados $\Omega(E)$ y número de estados $\gamma(E)$

- A veces es más sencillo calcular **volumenes en el espacio de las fases** (por ejemplo, entre energía 0 y energía E), i.e. el **número de estados $\gamma(E)$** con energías entre 0 y E , que calcular la **densidad de estados $\Omega(E)$** (esto es, superficies en el espacio de las fases).
- Estas dos magnitudes, $\gamma(E)$ y $\Omega(E)$, se relacionan a través de una derivada o una integral, i.e.

$$\Omega(E) = \int_{H(q,p)=E} dqdp = \frac{\partial\gamma(E)}{\partial E} \quad \longleftrightarrow \quad \gamma(E) = \int_0^E \Omega(\epsilon)d\epsilon = \int_{0 \leq H(q,p) \leq E} dqdp. \quad (38)$$

- Es importante darse cuenta que **la entropía se puede definir indistintamente en términos de $\Omega(E)$ y $\gamma(E)$** , como vamos a ver. O incluso en “capas” de energía E y anchura δE .
- **Estas 3 definiciones son equivalentes en el límite termodinámico** para sistemas “normales”, es decir para los que la entropía es extensiva, $S = Ns$.
- **En efecto:** $k \ln[\Omega(E)\delta E] = k \ln \Omega + k \ln(\delta E) = cN + \mathcal{O}(N^0) \approx k \ln \Omega(E)$.
- En el caso de $\gamma(E)$, definimos $S_\gamma(E) = k \ln \gamma(E)$, o equivalentemente $\gamma(E) = \exp(S_\gamma/k)$, y calculamos la derivada respecto a E

$$\Omega(E) = \frac{\partial\gamma(E)}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial S_\gamma}{\partial E} e^{S_\gamma/k} \quad (39)$$

Tomando ahora logaritmos y multiplicando por k ,

$$S_\Omega = S_\gamma + k \ln \frac{1}{k} (\partial S / \partial E), \quad (40)$$

y como el primer término es extensivo y el segundo no, **ambas entropías –calculadas con $\Omega(E)$ o con $\gamma(E)$ – coinciden en el límite termodinámico:**

$$\boxed{S_\gamma(E) \underset{N \rightarrow \infty}{=} S_\Omega(E)} \quad (41)$$

2.6. Ejemplo sencillo de cálculo en la microcanónica: el gas ideal

- Antes de seguir presentando las distintas colectividades, vamos a hacer en detalle un primer ejemplo de aplicación de la colectividad microcanónica para derivar la termodinámica de un **sistema sencillo: el gas ideal**.
- El gas ideal está compuesto por N partículas en un volumen V que no interaccionan entre sí. El Hamiltoniano del sistema incluye por tanto **sólo términos cinéticos** del tipo $E_i = \frac{1}{2}mv_i^2 = p_i^2/2m$, para cada una de las 3 componentes del momento de las N partículas que incluye el sistema. En particular, podemos escribir

$$H = \sum_{k=1}^N \left(\frac{p_{k,x}^2}{2m} + \frac{p_{k,y}^2}{2m} + \frac{p_{k,z}^2}{2m} \right) \equiv \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad (42)$$

donde el índice i representa ahora los diferentes grados de libertad cinéticos de las diferentes partículas y direcciones espaciales.

- El **espacio de las fases** tiene por tanto $6N$ dimensiones ($3N$ posiciones y $3N$ momentos).
- Para calcular la **entropía de Boltzmann**, necesitamos contar el **número de microestados con energía E** . O bien, usando la **relación entre densidad y número de estados** de la sección anterior, podemos calcular el número de microestados con energía *menor o igual que E* , esto es

$$\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leq E. \quad (43)$$

- La ecuación anterior es la **ecuación de una hiper-esfera (en el espacio de momentos) de dimensión $3N$ y radio $\sqrt{2mE}$** , por lo que el número de microestados $\gamma(E)$ no es más que el volumen de dicha hiper-esfera multiplicado por el volumen del recipiente elevado a N . Para hallar $\Omega(E)$ tan solo queda derivar respecto a E el número de estados.

- **Nota matemática:** el **volumen de una esfera de radio R en n -dimensiones** se puede escribir como

$$\mathcal{V}_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} R^n, \quad (44)$$

donde aparece la función gamma $\Gamma(n)$, que cumple $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$, y es tal que $\Gamma(n) = n!$ para valores enteros n y $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$.

Prueba: En general, el volumen de una esfera de dimensión n (o n -esfera) y radio R será proporcional a R^n , siendo la constante de proporcionalidad el volumen de la n -esfera de radio 1, i.e. $\mathcal{V}_n(R) = R^n \mathcal{V}_n(1)$. De manera similar, la superficie $A_{n-1}(R)$ de una n -esfera de radio R cumple que $A_{n-1}(R) = R^{n-1} A_{n-1}(1)$. Teniendo esto en mente, vamos a realizar la integral de una **Gaussiana n -dimensional**

$$f(u_1, u_2, \dots, u_n) = \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n u_i^2\right].$$

La integral multidimensional de esta función no es más que el producto de n integrales Gaussianas que sabemos resolver:

$$I = \int_{\mathbb{R}^n} f(u_1, \dots, u_n) du_1 \dots du_n = \prod_{i=1}^n \left(\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-u^2/2} \right)^n = (2\pi)^{n/2}.$$

La integral anterior también se puede resolver en coordenadas esféricas:

$$I = \int_{\mathbb{R}^n} f(u_1, \dots, u_n) du_1 \dots du_n = \int_0^{\infty} dr \int_{S_{n-1}(r)} dA e^{-r^2/2},$$

donde $S_{n-1}(r)$ es la $(n-1)$ -esfera de radio r y dA es el elemento de superficie $(n-1)$ -dimensional. La integral superficial da trivialmente la superficie de

una n -esfera de radio r , $A_{n-1}(r) = r^{n-1} A_{n-1}(1)$, luego

$$\begin{aligned} I &= A_{n-1}(1) \int_0^{\infty} dr r^{n-1} e^{-r^2/2} = A_{n-1}(1) 2^{\frac{n}{2}-1} \int_0^{\infty} dt t^{\frac{n}{2}-1} e^{-t} \\ &= A_{n-1}(1) 2^{\frac{n}{2}-1} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right), \end{aligned}$$

donde en la última integral hemos hecho el cambio $t = r^2/2$ y hemos introducido la función $\Gamma(n) \equiv \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt$. Comparando las dos expresiones para la integral I , obtenemos que

$$A_{n-1}(1) = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}.$$

El volumen de la n -esfera de radio R sigue entonces como

$$\mathcal{V}_n(R) = \int_0^{\infty} dr A_{n-1}(r) = A_{n-1}(1) \frac{R^n}{n} = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} R^n,$$

donde hemos usado que $n\Gamma(n) = \Gamma(n+1)$.

- Usando la expresión (44) para el volumen de una n -esfera, podemos escribir para el número de estados

$$\gamma(E, V, N) = \int_{0 \leq H(q,p) \leq E} dqdp = V^N \mathcal{V}_{3N}(\sqrt{2mE}) = V^N \times \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}, \quad (45)$$

y a partir de esta expresión podemos *en principio* calcular la entropía de Boltzmann $S_\Omega(E, V, N) \approx S_\gamma(E, V, N) = k \ln \gamma(E, V, N)$.

- Al hacer este cálculo, Boltzmann notó que aparecían dos problemas, uno de índole físico y otro más matemático. Con gran intuición, solucionó ambos problemas introduciendo dos correcciones simples en su cálculo, lo que se conoce como cuenta correcta de Boltzmann (ver apéndice al final del capítulo para más detalles). El origen físico de ambas correcciones es cuántico, aunque Boltzmann ya lo vislumbró mucho antes de la formulación de la mecánica cuántica.
- El primer problema, y más grave, es que la entropía que resulta del cálculo anterior no es extensiva. Boltzmann solucionó este problema dándose cuenta que las partículas del sistema son en realidad indistinguibles. Esto implica dividir el número de estados $\gamma(E)$ por un $N!$ adicional, descontando así el número de formas diferentes de etiquetar las partículas.
- El segundo problema consiste en que el volumen del espacio de las fases no es adimensional, en realidad tiene dimensiones de (acción) $^\nu$, siendo $\nu = 3N$ la mitad del número de grados de libertad. El argumento del logaritmo que aparece en la fórmula de Boltzmann para la entropía ha de ser adimensional¹, por lo que Boltzmann asumió

* Hay varias formas de convencerse de este hecho. Consideremos en primer lugar la definición del logaritmo a través de la igualdad $x = \exp(\ln x)$. Del desarrollo en serie de Taylor de la exponencial, $\exp(z) = \sum_{k=0}^{\infty} z^k/k!$, resulta evidente que (i) su argumento (z) no puede tener dimensiones –en caso contrario aparecerían todas las potencias de la dimensión en el desarrollo–, y (ii) si z no tiene dimensiones entonces $\exp(z)$ también es adimensional. Aplicando este razonamiento a la definición del logaritmo, $x = \exp(\ln x)$, queda claro que tanto $\ln x$ como x han de ser adimensionales. Otra forma de verlo parte de la definición integral del logaritmo,

que debe existir un volumen fásico asociado a cada microestado con unidades de (acción)^ν, y dividió el número de estados por esa constante, que hoy sabemos que es h^{3N} , con h la constante de Planck.

- Por tanto, el número de estados se puede escribir como

$$\gamma(E, V, N) = V^N \times \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} (3N/2)! N!}. \quad (46)$$

Tomando logaritmos, obtenemos que

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \underset{N \rightarrow \infty}{=} k \ln \gamma(E, V, N) = kN \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right) - \ln N - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{5}{2} \right],$$

donde hemos aplicado la aproximación de Stirling, $\ln N! \approx N \ln N - N$. Agrupando términos, llegamos a

$$S(E, V, N) = kN \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] \right\}. \quad (47)$$

que es una entropía extensiva y que depende únicamente de E , N y V .

- Es sencillo (e instructivo) comprobar que sin el factor $N!$ (debido a la indistinguibilidad de las partículas) la entropía NO sería extensiva (a este hecho se le llama a veces paradoja de Gibbs).
- Usando la definición termodinámica de la temperatura y despejando la energía, obtenemos la conocida expresión de la energía de un gas perfecto

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3Nk}{2E} \implies \boxed{E = \frac{3}{2} NkT}. \quad (48)$$

$\ln x = \int_1^x dz/z$. Esta definición ya deja claro que $\ln x$ es adimensional. Por otra parte, si x tuviera dimensiones (de longitud, por ejemplo), la definición anterior arroja resultados diferentes para el logaritmo de 1km o el de 1000m, cuando esperaríamos el mismo resultado, de lo que se deduce que x ha de ser adimensional.

- A partir de aquí podemos obtener también el calor específico, que es también extensivo: $C_V = 3Nk/2$ (por partícula es $c_v = 3k/2$).
- A veces se escribe la entropía en función de la **longitud de onda térmica** que definió **Louis de Broglie**:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \implies S(T, V, N) = Nk \left[\frac{5}{2} - \ln(n\Lambda^3) \right], \quad (49)$$

donde $n = N/V$ es la densidad de partículas. Esta última expresión para la entropía del gas idea es conocida como **ecuación de Sackur-Tetrode** en termodinámica.

- De modo similar, podemos usar otra relación de la termodinámica, esta vez para la presión, $\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{NK}{V}$, para obtener

$$PV = NkT, \quad (50)$$

deduciendo así la **ecuación de estado de los gases perfectos**.

- Usando las dos expresiones anteriores, obtenemos que $PV = 2E/3$. De manera similar se pueden calcular todos los potenciales y constantes de la termodinámica para el gas ideal.
- Finalmente, si expresamos la ecuación de los gases perfectos como $PV = n_m RT$, donde $n_m = N/N_{Av}$ es el número de moles (siendo N_{Av} el número de Avogadro), tenemos entonces que $R = kN/n_m = kN_{Av}$ y

$$k = R/N_{Av}. \quad (51)$$

Hemos encontrado así una **expresión para la constante de Boltzmann en términos de constantes termodinámicas**, que permite determinar $k = 1,38064852 \times 10^{-23} J/K$.

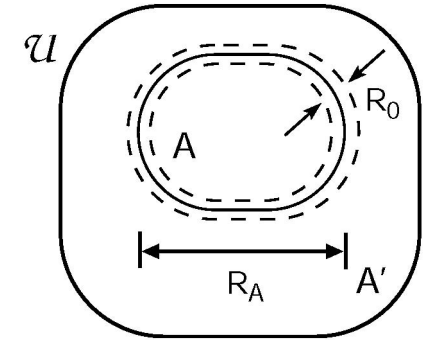
2.7. Limitaciones de la colectividad microcanónica

- **Matemáticas:** 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 interaccionan con sus alrededores (intercambian energía y materia).
- Nos interesa entender las **leyes que gobiernan tales intercambios**, así como las **condiciones de equilibrio sistema-medio**. Para ello vamos a desarrollar **otras colectividades** en las próximas secciones.
- Es importante resaltar que **en el laboratorio no puede controlarse la energía E** , pero **la temperatura T si es un parámetro accesible**, pues se mide con un termómetro y se controla con un **baño térmico**. La naturaleza de este baño es poco importante si su T no varía apreciablemente a pesar de que haya intercambios de energía entre el baño y el sistema.
- En la siguiente sección consideraremos, en lugar de un sistema aislado, un sistema que interacciona con un baño térmico, en equilibrio a la misma T . Este análisis dará lugar a la **colectividad canónica**.

3. Colectividad canónica

- Sea un sistema macroscópico aislado \mathcal{U} (*universo*) en equilibrio termodinámico, en el que distinguimos una parte, A , y el resto A' formando una *partición disjunta*, ésto es:

$$\mathcal{U} = A \cup A' \quad A \cap A' = \emptyset \quad (52)$$



- Este sistema macroscópico aislado cumple las siguientes *propiedades*:
 - \mathcal{U} tiene una *energía* $E_{\mathcal{U}}$ dada, y contiene $N_{\mathcal{U}}$ *partículas* en un *volumen* $V_{\mathcal{U}}$ constante.
 - El *subsistema* A tiene un *número fijo de partículas* N_A y ocupa un volumen V_A , aunque *puede intercambiar energía con* A' .
 - Tanto A como A' son macroscópicos, siendo A *mucho más pequeño que* A' . En particular, nos interesará más adelante el siguiente *límite*:

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

- De la descripción anterior, podemos concluir que:
 - \mathcal{U} puede describirse en 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 A' .
- Bajo estas condiciones, la energía del sistema total se puede escribir como

$$E_{\mathcal{U}} = E_A + E_{A'} + E_{AA'} \quad (53)$$

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

- Para una **amplia familia de potenciales de interacción** de interés físico y para **configuraciones del sistema típicas**, se cumple que:

$$\boxed{|E_A| \simeq V_A \quad , \quad |E_{A'}| \simeq V_{A'} \quad , \quad \lim_{V_A \rightarrow \infty} \frac{E_{AA'}}{E_A} = 0} \quad (54)$$

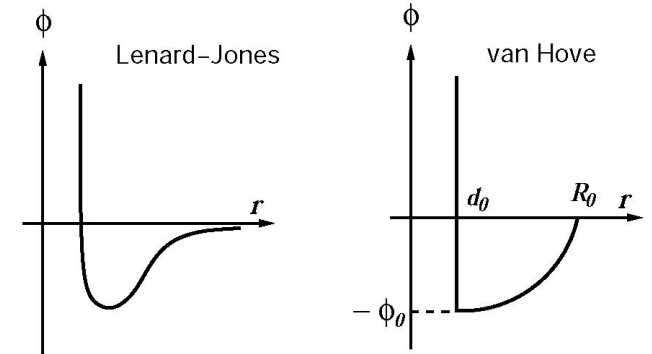
y por lo tanto $E_U \simeq E_A + E_{A'}$.

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

$$H = T + \Phi$$

donde $T = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}$ es la **energía cinética** de las partículas, y $\Phi = \sum_{j < n=1}^N \varphi(r_{jn})$ es la **energía potencial** de interacción entre pares de partículas.

Los **potenciales típicos** de interacción φ entre moléculas neutras comparten dos características importantes: constan de una **parte repulsiva a cortas distancias** (núcleo duro o impenetrable), y una **atracción a distancias intermedias** (ambas de origen cuántico). Un potencial φ realista y muy estudiado en la literatura es el **potencial de Lennard-Jones** (imagen izquierda), pero supondremos por sencillez en nuestros cálculos un **potencial de van Hove** (imagen derecha). Ambos comparten las dos propiedades fundamentales antes citadas.



En estas condiciones sabemos que **si el momento lineal típico de cada partícula es de orden unidad**, $p_i \sim \mathcal{O}(1)$, entonces

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \sim N \sim V \quad (55)$$

En cuanto a la parte de interacción, notemos que el potencial de van Hove comparte con el resto de potenciales típicos de interacción entre moléculas neutras la característica de que **cada partícula interacciona con un número finito de otras partículas**. Si llamamos d_0 al tamaño característico del núcleo duro, y R_0 al rango de su interacción, podemos escribir:

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

Así, la energía en una configuración típica cumple que $|E| = |T + \Phi| \sim V$, o tiene una cota de este orden. Aplicando este resultado a los sistemas A y A' concluimos que $|E_A| \sim V_A$, $|E_{A'}| \sim V_{A'}$, y puesto que $V_{A'} \gg V_A$, tendremos que $|E_{A'}| \gg |E_A|$.

Para **estimar $|E_{AA'}|$** utilizamos el hecho que, dado un potencial de tipo van Hove, sólo contribuyen a la interacción entre A y A' **partículas en un corredor de anchura R_0** , que rodea la superficie del sistema A , luego:

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

Por tanto, en el límite $V_A, V_{A'} \rightarrow \infty$, hemos demostrado que $\boxed{E_{AA'} \approx E_A + E_{A'}}$ y además $\boxed{|E_{A'}| \gg |E_A|}$. *q.e.d.*

- **En términos simples:** hemos probado que **para este tipo de potenciales de corto alcance la interacción entre ambos subsistemas da una contribución “superficial” a la energía total**, que es despreciable en el límite termodinámico.
- Para **potenciales más realistas, tipo Lennard–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 medio de una función dinámica definida únicamente en A** . Sea $\alpha = (q, p) \in \Gamma$ un microestado del sistema total \mathcal{U} . De las N partículas del sistema, tenemos N_A en el subsistema A y $N_{A'} = N - N_A$ en A' , por lo que **podemos particionar los microestados del sistema total como $\alpha = (\alpha_A, \alpha_{A'})$** , con $\alpha_A \in \Gamma_A$ y $\alpha_{A'} \in \Gamma_{A'}$, siendo Γ_A el espacio de las fases restringido al subsistema A , i.e. $\alpha_A = (q_A, p_A)$ y $q_A \in A$ (equivalentemente para A'). Si $b_A \equiv b(\alpha_A)$ es una función dinámica para el subsistema A (definida sobre Γ_A), podemos escribir para su **valor esperado**:

$$\langle b_A \rangle = \frac{1}{\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}, V_{\mathcal{U}})} \int_{\Gamma} d\alpha_A d\alpha_{A'} b(\alpha_A) \delta(H(\alpha) - E_{\mathcal{U}}). \quad (56)$$

- Hemos demostrado antes que **para las configuraciones típicas se cumple que $E_{\mathcal{U}} \approx E_A + E_{A'}$, o equivalentemente $H(\alpha) \approx H_{A'}(\alpha_{A'}) + H_A(\alpha_A)$** , luego

$$\begin{aligned} \langle b_A \rangle &= \frac{1}{\Omega_{\mathcal{U}}} \times \int_{\Gamma_A} d\alpha_A b(\alpha_A) \int_{\Gamma_{A'}} d\alpha_{A'} \delta \left[H_{A'}(\alpha') - (E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A)) \right] \\ &= \int_{\Gamma_A} d\alpha_A b(\alpha_A) \frac{\Omega_{A'}[E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A, V_{\mathcal{U}} - V_A]}{\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}, V_{\mathcal{U}})} \equiv \int_{\Gamma_A} d\alpha_A b(\alpha_A) \rho(\alpha_A). \end{aligned} \quad (57)$$

- En conclusión, podemos releer la expresión anterior y decir que **el subsistema A ocupa un microestado α_A de su espacio de las fases Γ_A con probabilidad**

$$\begin{aligned} \rho(\alpha_A) &= \frac{\Omega_{A'}[E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A, V_{\mathcal{U}} - V_A]}{\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}, V_{\mathcal{U}})} \equiv \frac{\Omega_{A'}[E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A)]}{\Omega_{\mathcal{U}}} \\ &= \frac{\exp \left[\frac{1}{k} S_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A)) \right]}{\Omega_{\mathcal{U}}} \end{aligned} \quad (58)$$

- Podemos utilizar el hecho de que para configuraciones típicas $H_A(\alpha_A) \ll E_{\mathcal{U}}$ y hacer un desarrollo en serie del argumento de la exponencial ($S_{A'}/k = \ln \Omega_{A'}$) en torno al estado $E_{\mathcal{U}}$

$$\begin{aligned} S_{A'}/k &= \ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A)) = \ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}}) - \left[\frac{\partial \ln \Omega_{A'}(E)}{\partial E} \right]_{E=E_{\mathcal{U}}} H_A(\alpha_A) + \dots \\ &\simeq \ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}}) - \beta H_A(\alpha_A) \end{aligned} \quad (59)$$

donde

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega_{A'}(E)}{\partial E} \right]_{E=E_{\mathcal{U}}} \quad (60)$$

En consecuencia,

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

de donde se obtiene que

$$\rho(\alpha_A) = \frac{\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A))}{\Omega_{\mathcal{U}}} \simeq \frac{\Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}})}{\Omega_{\mathcal{U}}} e^{-\beta H_A(\alpha_A)} \implies \boxed{\rho(\alpha_A) \equiv \frac{1}{Z} e^{-\beta H_A(\alpha_A)}}, \quad (61)$$

y donde, según las definiciones, los parámetros Z y β son independientes de $H_A(\alpha_A)$.

- La medida ρ así obtenida es la **distribución canónica** o **factor de Boltzmann**. Esta distribución constituye uno de los resultados centrales de la física estadística, y caracteriza la estadística de los sistemas de equilibrio que pueden intercambiar energía con su entorno (pero no su número de partículas ni su volumen).
- Los valores medios de los observables en la colectividad canónica se pueden escribir como:

$$\langle b_A \rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma_A} e^{-\beta H(\alpha_A)} b(\alpha_A) d\alpha_A \quad (62)$$

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

- El siguiente paso consiste en **identificar el significado físico de los parámetros Z y β** .
- **En al caso de Z** , en principio parecería complicadísimo de calcular, pues depende del estado del resto universo a través de su imagen dinámica Ω , que ya vimos que en general es un objeto difícil de calcular. Sin embargo, **Z se puede obtener de manera "sencilla" exigiendo la normalización** de la función densidad ρ en el subsistema A :

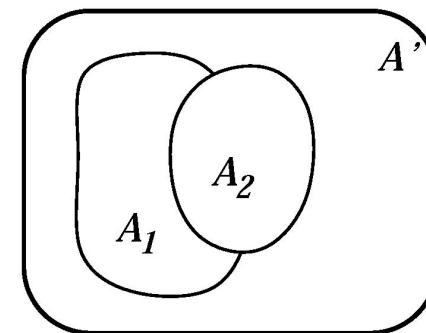
$$\int d\alpha \rho(\alpha) = 1 \quad \implies \quad \boxed{Z(\beta, N, V) = \int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)}}, \quad (63)$$

donde ya se sobreentiende que integramos sobre el espacio de las fases del subsistema A . **$Z(\beta, N, V)$ es conocida como función de partición (canónica)** y es **uno de los conceptos más importantes y útiles de la Mecánica Estadística del equilibrio**.

- **En cuanto a β** , ya vimos anteriormente al estudiar la relación de la entropía de Boltzmann con el principio cero de la termodinámica que está relacionado con la temperatura inversa, **$\beta = 1/kT$** . Estudiemos esta conexión más detalladamente.

Debe ocurrir que β sea independiente del subsistema A estudiado. En efecto, supongamos que β dependiese de dicho subsistema, esto es, **asumamos por un momento que $\beta = \beta(A)$** .

Sean 2 **subsistemas A_1 y A_2** en contacto térmico mútuo y a su vez con los alrededores A' (ver figura). Asumimos 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** (como hemos hecho en el caso general).



La densidad de probabilidad de que el sistema se encuentre en un microestado $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2)$, es:

$$\rho(\alpha) = Z(\beta(A_1 \cup A_2))^{-1} e^{-\beta(A_1 \cup A_2)[H_1(\alpha_1) + H_2(\alpha_2)]} \quad (64)$$

donde $\alpha_{1,2}$ representan los grados de libertad de los sistemas 1 y 2 respectivamente. Por otra parte, la probabilidad de que el sistema 1 (resp. 2) se encuentre en un estado $\alpha_{1,2}$ es

$$\rho_k(\alpha_k) = Z(\beta(A_k))^{-1} e^{-\beta(A_k)H_k(\alpha_k)}, \quad (65)$$

con $k = 1, 2$. 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:

$$\rho(\alpha_1, \alpha_2) = \rho_1(\alpha_1)\rho_2(\alpha_2) \quad (66)$$

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 $Z = Z_1 \times Z_2$.

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_1 y A_2 y es infinitamente más grande que éstos (ya sabemos de antes, que es proporcional a la inversa de la temperatura).

- Estudiemos ahora la relación entre Ω y Z . Sus definiciones, por normalización, son

$$Z = \int_{\Gamma} d\alpha e^{-\beta H(\alpha)}, \quad \Omega(E) = \int_{\Gamma} d\alpha \delta(E - H(\alpha)). \quad (67)$$

Como ya sabemos, $\Omega(E)$ cuenta el número de microestados con energía E . Podemos entonces escribir

$$Z = \int_{\Gamma} d\alpha \int_0^{\infty} dE \delta(E - H(\alpha)) e^{-\beta E} \quad (68)$$

y por tanto, intercambiando las integrales,

$$\boxed{Z = \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E} \Omega(E)}, \quad (69)$$

esto es, la función de partición canónica $Z(\beta, V, N)$ es la transformada de Laplace de $\Omega(E, V, N)$, siendo β el parámetro conjugado a la energía.

- La relación entre Ω y Z se puede invertir usando la transformada de Laplace inversa

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} d\beta e^{\beta E} Z(\beta) \quad (70)$$

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 .

- Identifiquemos ahora a nivel físico quienes son β y Z : Sabemos que $\Omega = \exp[S(E)/k]$ y, además, podemos suponer (sin haberlo demostrado rigurosamente en general) que la entropía es extensiva: $S(E) \simeq Ns(e)$ donde $e = E/N$. Así:

$$Z = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E) = N \int_0^\infty de \exp[-N(\beta e - s(e)/k)] \quad (71)$$

Cuando $N \rightarrow \infty$ podemos utilizar el método del punto de silla (o "steepest descent", ver ec. (8) arriba) para realizar la integral:

$$Z \simeq \sqrt{N} \exp[-N(\beta e^* - s(e^*)/k)] \quad (72)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial e}(\beta e - s(e)/k)|_{e^*} = 0 \quad \implies \quad \beta = \frac{1}{k} \frac{\partial s(e^*)}{\partial e^*} \quad (73)$$

- Nótese que suponemos que existe una única solución e^* . Esto no es cierto siempre (por ejemplo, si hay cambios de fase); en cuyo caso la demostración es algo más sutil y necesita prestar más atención a los detalles matemáticos.
- Siguiendo el mismo argumento podemos calcular (en el límite $N \rightarrow \infty$)

$$\frac{1}{N} \langle H(\alpha) \rangle \equiv u = -\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = e^* \quad (74)$$

esto es e^* es la energía interna por partícula del sistema. Y en términos de variables extensivas: $U = E^*$.

- Puesto que sabemos de la termodinámica que la temperatura cumple $T^{-1} = \partial s(u)/\partial u$ podemos concluir que

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} \quad (75)$$

Esto es, como ya habíamos visto anteriormente, β refleja el efecto del entorno sobre el sistema cuando permitimos que intercambien entre sí energía estando en equilibrio mútuo y siendo uno infinitamente más grande que el otro. A' es lo que llamamos un baño térmico y su efecto sobre el sistema A queda caracterizado por el parámetro temperatura.

- Finalmente, tomando logaritmos en la expresión (72) para Z , obtenemos

$$\lim_{N \rightarrow \infty} -\frac{1}{\beta} \ln Z = U - TS(U), \quad (76)$$

y a ésto se le llama en termodinámica **energía libre de Helmholtz** $A(T)$ (que no es otra cosa que la transformada de Legendre de la entropía).

- **Así, dado un hamiltoniano $H(\alpha)$, calculamos la función de partición Z y podemos obtener la energía libre de Helmholtz y con ella toda la termodinámica.** Escrito de otro modo $A = -kT \ln Z$ con $A = U - TS$.
- Por tanto, si el potencial termodinámico dependiente de U era la entropía $S(U)$ en la microcanónica, su análogo dependiente de T en la colectividad canónica es la energía libre de Helmholtz $A(T)$.
- Observemos la importancia del cálculo que acabamos de realizar: hemos visto que, en el límite termodinámico –aplicando la aproximación de punto silla– $A(T) \equiv -kT \ln Z$ es igual a $U - TS(U)$, es decir, $A(T)$ es la transformada de Legendre de la entropía $S(U)$, y por tanto podemos identificarlo con la energía libre de

Helmholtz. De esta forma **HEMOS RECUPERADO LA TECNICA FUNDAMENTAL DEL FORMALISMO DE LA TERMODINAMICA**: hacer **transformadas de Legendre** para cambiar el tipo de dependencia de una magnitud (energía en este caso) a su magnitud conjugada (la temperatura aquí).

- ¿Cual es el origen de la relación de tipo transformada de Legendre entre los diferentes potenciales termodinámicos? **El límite termodinámico** $N \rightarrow \infty$. Este límite, realizado a nivel técnico a través de la **aproximación de punto de silla**, selecciona entre todas las posibles energías E que contribuyen a la función de partición, $Z = \int_0^\infty dE \Omega(E) \exp(-\beta E)$, aquella que hace máxima la energía libre de Helmholtz, que no es otra que la energía media del sistema, ver ecs. (71)-(73). Vemos aquí la **relación íntima entra la estructura matemática de la termodinámica y su carácter macroscópico** ($N \rightarrow \infty$).
- De aquí se siguen los distintos potenciales de la termodinámica, que se pueden expresar como derivadas de $A(T, V, N)$ o lo que es lo mismo en términos de derivadas de $\ln Z$. La **energía interna** se escribe como

$$U = Nu = A + TS = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z . \quad (77)$$

Para la **entropía**

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,N} = k \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) . \quad (78)$$

y la **energía interna de Gibbs** se escribe como $G = N\mu = A + PV$, donde μ es el **potencial químico** del sistema:

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T} = -kT \frac{\partial \ln Z}{\partial N} . \quad (79)$$

- También podemos calcular la **presión**

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = n^2 \left(\frac{\partial a}{\partial n}\right)_{N,T} = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (80)$$

y sus magnitudes derivadas, como el **calor específico a volumen constante**:

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right) = \frac{1}{N} k \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z, \quad (81)$$

y la **compresibilidad de temperatura constante**:

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left[n \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \right]^{-1} \quad (82)$$

- Notemos ahora que, **tomando logaritmos en la distribución de Boltzmann**:

$$\rho(\alpha) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\alpha)} \quad \implies \quad \ln \rho(\alpha) = -\beta H(\alpha) - \ln Z, \quad (83)$$

y teniendo en cuenta que $A = U - TS$, que $U = \int d\alpha H(\alpha) \rho(\alpha)$ y la **normalización de $\rho(\alpha)$** , obtenemos que

$$\frac{S}{k} = \beta (U - A) = \beta \int d\alpha \rho(\alpha) H(\alpha) + \ln Z = \int d\alpha \rho(\alpha) (\beta H(\alpha) + \ln Z) = - \int d\alpha \rho(\alpha) \ln \rho(\alpha) \quad (84)$$

Esto no es más que la expresión de la **entropía canónica** o **entropía de Gibbs**:

$$S = -k \int d\alpha \rho(\alpha) \ln \rho(\alpha). \quad (85)$$

4. Colectividad macrocanónica

- La colectividad canónica (N, V, T) es preferible a la colectividad microcanónica (N, V, E) por las siguientes razones:
 - 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 energía con éste; interesan las leyes que gobiernan este intercambio.
 - Trabajar con ligaduras globales es complicado. El formalismo canónico es más sencillo que el microcanónico, lo que se traduce en un mayor rango de aplicaciones.
- Pero la colectividad canónica tiene algunas limitaciones parecidas a la microcanónica. Así, por ejemplo, en la práctica 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 (T, V, μ) . Esta colectividad se denomina colectividad 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 $N_{\mathcal{U}} \gg N_A \gg 1$.
- De manera similar a lo que obtuvimos en la colectividad canónica, es sencillo escribir la probabilidad de encontrar al subsistema abierto A en un microestado α_A con energía $H_A(\alpha_A)$ y con N_A partículas. Como el sistema total \mathcal{U} está aislado y viene descrito por la colectividad microcanónica, todos sus microestados compatibles con las ligaduras $(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}, V_{\mathcal{U}})$ son igualmente probables. Por tanto la probabilidad que nos interesa no es más que el cociente entre el número de configuraciones en las que el subsistema A tiene precisamente energía $H_A(\alpha_A)$ y N_A partículas, esto es $\Omega_{A'}[E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A]$, y el número total de microestados accesibles al sistema total, $\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}})$, esto es

$$\rho(\alpha_A, N_A) = \frac{\Omega_{A'}[E_{\mathcal{U}} - H_A(\alpha_A), N_{\mathcal{U}} - N_A(\alpha_A)]}{\Omega_{\mathcal{U}}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}})} \quad (86)$$

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

$$\ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}} - H_A, N_{\mathcal{U}} - N_A) \simeq \ln \Omega_{A'}(E_{\mathcal{U}}, N_{\mathcal{U}}) - H_A \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{\substack{E=E_{\mathcal{U}} \\ N=N_{\mathcal{U}}}} - N_A \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial N} \right)_{\substack{E=E_{\mathcal{U}} \\ N=N_{\mathcal{U}}}} \quad (87)$$

- Sabemos que $\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial E} \right)_{\substack{E=E_U \\ N=N_U}}$, y definimos μ como

$$-\beta\mu = \left(\frac{\partial \ln \Omega_{A'}}{\partial N} \right)_{\substack{E=E_U \\ N=N_U}}, \quad (88)$$

y si además exigimos que la **probabilidad esté normalizada**:

$$\sum_{N_A=0}^{\infty} \int d\alpha_A \rho(\alpha_A) = 1, \quad (89)$$

se tiene que

$$\rho(\alpha_A, N_A) = \frac{1}{\Xi(T, V, \mu)} \exp[-\beta H_A(\alpha_A) + \beta\mu N_A] \quad (90)$$

donde definimos la **función de partición macrocanónica** como

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha \exp[-\beta H_N(\alpha) + \beta\mu N]. \quad (91)$$

- Nótese que, usando la definición de la función de partición canónica $Z(T, V, N)$, podemos escribir

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int d\alpha e^{-\beta H_N(\alpha)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T, V, N) \quad (92)$$

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

- Observemos que del mismo modo que la función de partición canónica se obtiene como una transformada de Laplace (respecto a la energía) de la $\Omega(E, V, V)$, **la función de partición macrocanónica es la transformada de Laplace (discreta, pues N es discreto) de $Z(T, V, N)$** . Esta relación matemática ya anticipa que **el potencial termodinámico asociado a la colectividad macrocanónica será dual Legendre a la energía libre de Helmholtz de la canónica**.

- En la literatura se define la **fugacidad** (o, para los químicos, **actividad**) como $z \equiv e^{\beta\mu}$. En términos de la fugacidad

$$\Xi(T, V, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(T, V, N) \quad (93)$$

- Vamos a demostrar ahora que el parámetro **μ es precisamente el potencial químico**, siguiendo un esquema similar al que usamos para la identificación de β .

Demostración: Si sabemos que para $N, V \rightarrow \infty$, $Z(T, V, N) \simeq \exp[-\beta A(T, V, N)]$ y definimos $n = N/V$, y además suponemos que A es extensiva, $A(T, N, V) \simeq V a(T, n)$ (ya lo demostraremos más adelante), entonces podemos reescribir la función de partición macrocanónica como

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T, V, N) \simeq \sum_{N=0}^{\infty} \exp [V\beta (\mu n - a(T, n))] \simeq \sqrt{V} \exp [V\beta (\mu n^* - a(T, n^*))] \quad (94)$$

donde hemos usado de nuevo la aproximación de punto de silla (válida en el límite termodinámico $V \rightarrow \infty$), y donde n^* es solución de la ecuación

$$\mu = \frac{\partial a(T, n^*)}{\partial n^*}. \quad (95)$$

De la misma manera que en la canónica vimos que $u = e^*$, aquí se demuestra análogamente (en esta aproximación) que $n^* = \langle N/V \rangle$. Pero la expresión anterior (derivada de la energía libre de Helmholtz respecto a n) es precisamente la definición del **potencial químico** en la termodinámica. q.e.d.

- De la ec. (94) anterior, obtenemos el **potencial macrocanónico** $J(T, V, \mu)$ en el límite termodinámico

$$J(T, V, \mu) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \ln \Xi(T, V, \mu) = \mu N^* - A(T, V, N^*), \quad (96)$$

donde $N^* = \langle N \rangle$ es el número de partículas promedio del sistema. Nótese que el potencial macrocanónico de la termodinámica es $\mathcal{F} = A - \mu N$. Sin embargo en Mecánica Estadística suele usarse $-\mathcal{F} = J(V, \mu, T)$. Recordando ahora que $\mu N = G$ es la energía libre de Gibbs, y que ésta se escribe como $G = A + PV$, podemos escribir $J = G - A = A + PV - A = PV$, esto es, $J(T, V, \mu)$ coincide, salvo por un factor de volumen, con la presión del sistema.

$$J(T, V, \mu) = P(T, \mu) V.$$

Por tanto podemos escribir la presión como

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

- El potencial macrocanónico satisface las propiedades del potencial **gran-canónico** de la termodinámica (también llamado **potencial de Landau**).

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

- Usando las anteriores expresiones, podemos escribir

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

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

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](#).

OBSERVACIONES FINALES

- Notemos que, tras calcular las funciones de partición en las distintas colectividades, [cambia ligeramente el planteamiento inicial](#) que proponía calcular promedios

$$\langle b \rangle \propto \int_{\Gamma} d\alpha b(\alpha) \rho(\alpha) \quad (97)$$

- Resulta que *toda la información relevante macroscópicamente está contenida en las normalizaciones o funciones de partición, lo que simplifica notablemente el problema.*
- Una vez [obtenida la función de partición basta hacer derivadas](#) para obtener todos los observables que se deseen, tanto termodinámicos como no termodinámicos.
- [Por ejemplo](#), podremos calcular el promedio de cualquier observable que no esté contemplado por la Termodinámica como por ejemplo las funciones de correlación a dos o más puntos.

5. Apéndice A: Efectos cuánticos en el límite clásico

- En este apéndice vamos a discutir en detalle aspectos de la “*cuenta correcta de Boltzmann*”, que ya apareció mencionada en el ejemplo de gases ideales con la colectividad microcanónica.
- 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 canónica*:

$$Z_{cl} = \int_{\Gamma} d\alpha e^{-\beta H} \quad (98)$$

- Ya notamos antes *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

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

cuyo módulo nos dice la probabilidad de *encontrar conjuntamente las N partículas* en cada una de las posiciones $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. 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 idénticas 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

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

OBSERVACIONES:

- **Existe un efecto cuántico persistente en el límite clásico: $h^\nu N!$ que es fundamental tener en cuenta.**
- La aparición del factor h^ν puede ser explicada 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.
- Este factor adicional en la clásica se denomina **cuenta correcta de Boltzmann**.