

# Notas de Termodinámica de Materiales

Alberto Herrera Gómez

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Querétaro*

## Contenido

Capítulo I	Repaso de Termodinámica.....	1
I.1	Definición de “mol”.....	1
I.2	Diagramas de estado.....	1
I.3	Ecuaciones de estado y ecuaciones fundamentales.....	1
I.4	Postulados de la termodinámica.....	1
I.5	Equilibrio.....	1
Capítulo II	Conceptos de Probabilidad.....	2
II.1	Probabilidad, eventos, axiomas.....	2
	a) Evento.....	2
	b) Espacio Muestral.....	2
	c) Probabilidad.....	2
	d) Axiomas.....	2
	e) Otras propiedades.....	3
II.2	Distribución binomial $P_M(n)$ .....	3
	a) Definición.....	3
	b) Derivación de $P_M(n)$ .....	4
	c) Otras propiedades.....	4
	d) Ejemplos.....	4
II.3	Promedio.....	5
	a) Definición.....	5
	b) Propiedades.....	5
II.4	Distribuciones continuas.....	5
	a) Definición.....	5
	b) Propiedades.....	6
	c) Cambio de variable.....	6
II.5	Desviaciones.....	6
	a) Desviación.....	6
	b) Desviación Estándar.....	6
Capítulo III	Formulación Microcanónica de la Mecánica Estadística.....	8
III.1	Conceptos básicos en Mecánica Estadística.....	8
	a) Estados macroscópicos y estados accesibles.....	8
III.2	Axiomas del Formalismo Microcanónico.....	8
	a) Transiciones entre estados permitidos.....	8
	b) Definición de equilibrio.....	8
III.3	Interacción térmica y definición de temperatura.....	8

III.4	Conteo de estados en sistemas factorizables .....	10
a)	Temperatura y presión en un gas ideal.....	10
b)	Temperatura de cristales .....	13
III.5	Conexión con la Termodinámica .....	14
b)	¿Es la entropía microcanónica aditiva?.....	15
Capítulo IV	Formalismo Canónico.....	17
IV.1	Definición de reservorio: sistema en contacto con un reservorio.....	17
IV.2	Función de Partición Canónica .....	18
IV.3	Conexión con la Termodinámica .....	18
IV.4	Entropía microcanónica vs. canónica.....	19
IV.5	Aplicación del formalismo canónico a sistemas factorizables .....	19
a)	Factorización en partículas no interactuantes (ideales).....	19
b)	Modos internos .....	20
c)	Probabilidad de microestados .....	21
d)	Sistemas con números cuánticos continuos .....	22
IV.6	Mecánica Estadística Clásica .....	22
a)	Gas ideal clásico bajo el formalismo Canónico .....	23
Capítulo V	Formalismo Gran Canónico.....	23
V.1	Sistema en contacto con un reservorio de partículas.....	25
V.2	Función de Partición Gran Canónica .....	25
V.3	Relación con la termodinámica.....	26
V.4	Gas ideal y no ideal en el formalismo Gran Canónico.....	27
a)	Gas ideal .....	27
b)	Gas no tan ideal .....	28
c)	Gas bosónico.....	28
d)	Problema de la agregación en almidón .....	28
Capítulo VI	Reformulación de la Mecánica Estadística .....	31
VI.1	Entropía como una medida del desorden .....	31
VI.2	Multiplicadores de Lagrange .....	33
VI.3	Maximización de la entropía.....	34
a)	Maximización general.....	34
b)	Sistema Microcanónico.....	35
c)	Sistemas Canónico.....	35
d)	Sistemas Gran Canónico.....	36
VI.4	Teorema H .....	36
a)	Interpretación adecuada de la Mecánica Cuántica .....	37
b)	Derivación del Teorema H.....	38
Capítulo VII	Potenciales Termodinámicos .....	40
VII.1	Formalismos Canónicos generalizados.....	40
VII.2	Repaso de los potenciales maximizados o minimizados para cada formalismo .....	40
a)	Sistema con las variables extensivas fijas (Microcanónico) .....	40
b)	Caso Canónico .....	40
c)	Caso Gran Canónico .....	40
VII.3	Transformaciones de Legendre .....	41
VII.4	Los potenciales como transformaciones de Legendre.....	41
VII.5	Principio de minimización de los potenciales .....	42
a)	Principio de maximización de la entropía.....	42
b)	Principio de minimización de la Energía Interna.....	42
c)	Principio de minimización de las Energías Libres.....	43

d)	Demostraciones alternativas directas de que $F$ es un extremo.....	44
e)	Demostraciones infructuosas de que $F$ es un mínimo.....	46
Capítulo VIII	Propiedades de los Potenciales Termodinámicos.....	48
VIII.1	Propiedades de la Energía Libre de Helmholtz.....	49
VIII.2	Propiedades de la Energía Interna.....	49
VIII.3	Propiedades de la Entalpía.....	49
a)	Entalpía como calor.....	49
b)	Procesos a entalpía constante.....	49
VIII.4	Propiedades de la Energía Libre de Gibbs.....	50
VIII.5	Ecuaciones fundamentales en las diferentes representaciones.....	51
Capítulo IX	Termodinámica.....	51
IX.1	Ecuaciones de Euler y de Gibbs-Duhem.....	53
IX.2	Gas ideal y de van der Waals.....	53
IX.3	Otros sistemas simples.....	53
IX.4	Capacidad calorífica.....	53
Capítulo X	Trabajo Máximo.....	54
X.1	Procesos posibles (Callen).....	54
a)	Ejemplos.....	54
b)	Elevación de la temperatura de un cuerpo aprovechando la diferencia en temperatura de otros dos ..	55
c)	Procesos cuasiestáticos y procesos reversibles.....	55
d)	Transferencia de calor.....	55
X.2	Trabajo Máximo.....	56
a)	Fuente de calor reversible ( $RHS$ ) y fuente de trabajo reversible ( $RWS$ ).....	56
b)	Teorema de Trabajo Máximo.....	56
c)	Ejemplos.....	57
X.3	Ciclo de Carnot.....	57
Capítulo XI	Relaciones de Maxwell.....	60
XI.1	Las relaciones de Maxwell (Callen).....	60
XI.2	Reducción de derivadas.....	60
a)	Ejemplo 1.....	60
b)	Ejemplo 2.....	61
c)	Ejemplo 3, Compresión adiabática.....	61
d)	Ejemplo 4, expansión libre adiabática.....	61
Capítulo XII	Equilibrio y estabilidad termodinámica.....	61
Capítulo XIII	Transformaciones de fase de primer orden.....	63
Capítulo XIV	Diagramas de fase para sistemas binarios.....	64
Capítulo XV	Solución para sistemas ideales y cercanos a ideal.....	65
Capítulo XVI	Termodinámica Irreversible.....	66
XVI.1	Relaciones de Onsager.....	66
XVI.2	Algunos fenómenos de transporte.....	66

## Probleuario

1.	Problemas: definición de “mol”	1
2.	Problemas: Diagramas de estado	1
3.	Problemas: Ecuaciones de estado y ecuaciones fundamentales	1
4.	Problemas: postulados de la termodinámica	1
5.	Problemas: Equilibrio	1
6.	Problemas: Conceptos básicos de probabilidad.	3
7.	Problemas: Distribución binomial.	4
8.	Problemas: Promedios, distribuciones continuas y desviaciones.	6
9.	Problemas: Interacción térmica.	10
10.	Problemas: Conteo de estados y gas ideal.	13
11.	Problemas: Temperatura de cristales y entropía microcanónica.	16
12.	Problemas: Formalismo Canónico.	17
13.	Problemas: Función de Partición Canónica y sistemas factorizables.	20
14.	Problemas: Modos internos y microestados.	22
15.	Problemas: Densidad de Estados.	22
16.	Problemas: Mecánica Estadística Clásica, gas ideal canónico.	23
17.	Problemas: Formalismo Gran Canónico.	28
18.	Problemas: Desorden.	33
19.	Problemas: Multiplicadores de Lagrange.	34
20.	Problemas: Entropía como desorden.	36
21.	Problemas: Teorema H.	39
22.	Problemas: Potenciales termodinámicos.	44
23.	Problemas: Demostración alternativa.	48
24.	Problemas: Energía Libre de Helmholtz	49
25.	Problemas: Entalpía	50
26.	Problemas: Energía Libre de Gibbs	51
27.	Problemas: Ecuaciones fundamentales	51
28.	Problemas: Procesos posibles	55
29.	Problemas: Procesos cuasiestáticos y procesos reversibles	55
30.	Problemas: Transferencia de calor	56
31.	Problemas: Trabajo Máximo	57
32.	Problemas: Ciclo de Carnot	59
33.	Problemas: Relaciones de Maxwell	60
34.	Problemas: Reducción de derivadas	61
35.	Problemas: Aplicaciones de la reducción de derivadas	61

# Capítulo I Repaso de Termodinámica

## I.1 Definición de “mol”

### 1. Problemas: Problemas: definición de “mol”

I.1 1.3.1-7 del Callen.

## I.2 Diagramas de estado

### 2. Problemas: Problemas: Diagramas de estado

I.2 1.8.1-7 del Callen.

## I.3 Ecuaciones de estado y ecuaciones fundamentales

### 3. Problemas: Problemas: Ecuaciones de estado y ecuaciones fundamentales

I.3 2.2.1-9 del Callen.

I.4 2.3.1-5 del Callen.

## I.4 Postulados de la termodinámica

### 4. Problemas: Problemas: postulados de la termodinámica

I.5 1.10.1-3 del Callen.

## I.5 Equilibrio

En el problema de dos subsistemas divididos por un pistón diatérmico,

- la igualdad de las temperaturas se encuentra con el principio de máxima entropía a energía interna constante (no se permite el cambio del volumen). Dejar cambiar el volumen viola que la energía interna sea constante. La igualdad en las presiones no se puede deducir del principio de máxima entropía.
- la igualdad en las presiones se encuentra con el principio de mínima energía a entropía constante (no se permite el intercambio de calor). Permitir una pared diatérmica y dejar pasar calor viola la premisa de entropía constante. Pedir que  $dS_1 + dS_2$  sea cero es exigir que las temperaturas sean iguales ya que  $dS$  es cero ya que  $S$  es considerada constante. La igualdad en las temperaturas no se puede deducir del principio de mínima energía.

El tratamiento correcto se encuentra en el artículo arXiv:1003.1556v1, en la página

<http://arxiv4.library.cornell.edu/abs/1003.1556?context=physics>

### 5. Problemas: Problemas: Equilibrio

I.6 2.6.2-4 del Callen.

I.7 2.7.1-3 del Callen.

I.8 2.8.1-2 del Callen.

I.9 2.9.1 del Callen.

## Capítulo II Conceptos de Probabilidad

### II.1 Probabilidad, eventos, axiomas

#### a) Evento

Definición:

Evento es el resultado de un experimento.

Simbolización:

Letras minúsculas latinas (i.e. “a”, “r”, etc.).

Ejemplos:

- Sale 6 al tirar un dado ( $a = 6$ ).
- Sale águila al tirar una moneda ( $r = \text{águila}$ ).
- Sale 4 y 3 al tirar dos dados

#### b) Espacio Muestral

Definición:

Espacio Muestral es el conjunto de todos los resultados posibles.

Simbolización:

Letras mayúsculas latinas (i.e. “A”, “R”, etc.).

Ejemplos:

- $A = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ ,  $a \in A$ .
- $R = \{\text{águila}, \text{sol}\}$ ,  $r \in R$ .
- $\{ [1, 1], [1, 2], \dots, [6,5], [6,6] \}$

#### c) Probabilidad

Definición:

$$\text{Ec. 1. } P_r = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{M_r}{M}$$

donde

- $P_r$  es la probabilidad de que ocurra un evento etiquetado como “r”.
- $M$  es el número de veces que se realiza el experimento.
- $M_r$  es el número de veces que el resultado es etiquetado como “r”.

Siempre se cumple que  $P_r < 1$ .

#### d) Axiomas

Suma de Probabilidades:

$$\text{Ec. 2. } \text{si } a \Rightarrow \text{no } b \quad \Rightarrow \quad P(a \text{ o } b) = P(a) + P(b)$$

Se cumple que:

Ec. 3. si  $A \cap B = \emptyset \Rightarrow P(A \cup B) = P(A) + P(B)$

donde  $a \in A$  y  $b \in B$ .

Ejemplos:

Producto de Probabilidades

$$\text{si } \begin{cases} a \text{ y } b \text{ son independientes} \\ a \text{ y } b \text{ son resultados de experimentos diferentes} \\ \text{que salga } a \text{ no afecta que salga o no } b \end{cases} \Rightarrow P(a \text{ y } b) = P(a) * P(b)$$

Ejemplos:

e) **Otras propiedades**

si  $P(A_1) = P(A_2) = \dots = P(A_N)$

y  $A_1 \cup A_2 \cup \dots \cup A_N = A$

$$\Rightarrow P(A_1) = \frac{1}{N}$$

**6. Problemas: Problemas: Conceptos básicos de probabilidad.**

II.1 Del 2.1 al 2.6 del Reif.

II.2 Una persona tira un dado hasta que le sale el número seis seguido del cinco. Calcule la probabilidad de que tire seis veces.

II.3 Una persona tira un dado hasta que le sale el número seis. Calcule el promedio del número de veces que tiene que tirar el dado. Para este fin calcule la probabilidad de que el dado sea tirado n veces, y luego promedie.

II.4 Una persona tira tres dados hasta que le salga algún par.

a) ¿Cuál es el espacio muestral?

b) ¿Cuáles son los elementos de este espacio muestral que pertenecen a “sale algún par”?

c) ¿Cuál es la probabilidad de que tire una vez?

d) ¿Tres veces?

II.5 Una persona tira tres dados hasta que le salga alguna tercia.

a) ¿Cuál es la probabilidad de que los tire una sola vez? (0.5p)

b) ¿Tres veces?

**II.2 Distribución binomial  $P_N(n)$**

a) **Definición**

$P_N(n)$  es la probabilidad de que n de N eventos indistinguibles e independientes tengan un mismo resultado A, sin importar el orden.

Es posible demostrar que

$$\text{Ec. 4. } P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n},$$

donde  $p$  es la probabilidad de que el resultado sea  $A$ . Esta expresión es equivalente al  $n$ -ésimo término de la potencia  $N$  del binomio  $(p+q)$ , con  $q = 1-p$ . De ahí su nombre.

**b) Derivación de  $P_N(n)$**

La probabilidad de que ocurra una cierta configuración  $ABB\dots ABAB$  es:

$$P(ABB\dots ABAB) = p^n q^{n'}$$

donde  $B$  es el complemento de  $A$  en el espacio muestral,  $q = 1-p$  es la probabilidad de ocurrencia de  $B$ , y  $n' = N-n$  es el número de veces que ocurre  $B$ .

La Ec. Ec. 4 se encuentra al considerar que número total de configuraciones que tienen  $n$  ocurrencias de  $A$  es  $N!/(n!n')$ . El número de elementos del espacio muestral que tienen  $n$  As, es  $N!/(n!n')$ .

**c) Otras propiedades**

El espacio muestral de un experimento con dos resultados posibles ( $A$  y  $B$ ) que se repite  $N$  veces, tiene  $2^N$  elementos.

**d) Ejemplos**

- Probabilidad de que salgan dos seises en cuatro tiros.
- Probabilidad de que 4 partículas estén en la mitad izquierda de una caja conteniendo 8 partículas ideales.
- Probabilidad de que el momento magnético sea  $3\mu$  en un sistema de 8 espines.

**7. Problemas: Distribución binomial.**

II.6 Del 6.1 al 6.4 del Mendenhall.

II.7 (6.5 del Mendenhall) Considere un defecto metabólico que ocurre en 1% de los nacimientos. En un día determinado nacen cuatro niños en un hospital.

- ¿Cuál es el espacio muestral?
- ¿Cuál es la probabilidad de que ninguno tenga el defecto?
- ¿De que no más de uno tenga el defecto?

II.8 Considere un gas de diez partículas clásicas (distinguibiles) ideales (no interactuantes). El volumen del recipiente es 5 litros.

- Calcule la probabilidad de que cuatro partículas determinadas (i.e., aquellas etiquetadas del 1 al 4) se encuentren en una región cuyo volumen es 1 litro.
- Calcule esta probabilidad cuando se exige que sólo esas partículas se encuentren en dicha región.
- Calcule la probabilidad de que cuatro partículas cualquiera estén en esa región, sin importar dónde estén las demás.
- Calcule la probabilidad de que sólo cuatro partículas cualquiera estén en esa región.

II.9 Un grano de sal es liberado en un contenedor con agua. Discuta la distribución de la posición de los átomos de cloro y sodio al transcurrir el tiempo.



## II.3 Promedio

### a) Definición

$$\text{Ec. 5. } \bar{u} = \sum_{r=1}^N P_r u_r,$$

donde  $u_r$  es el valor que toma la variable  $u$  cuando el resultado es  $r$ .  $r$  corre todo el espacio muestral. Otra forma de escribirlo es:

$$\text{Ec. 6. } \bar{f} = \sum_{r=1}^N P_r f(r).$$

Ejemplos:

Promedio del valor del dado.

Número de partículas en un lado de una caja conteniendo  $N$  partículas ideales.

### b) Propiedades

Suma de promedios:

$$\text{Ec. 7. } \overline{f + g} = \bar{f} + \bar{g}.$$

Ejemplo:

Producto por una constante:

$$\text{Ec. 8. } \overline{c f} = c \bar{f}.$$

Ejemplo:

Producto de promedios:

Si dos eventos,  $r$  y  $s$ , son independientes, entonces:

$$\text{Ec. 9. } \overline{f(r) g(s)} = \bar{f}(r) \bar{g}(s).$$

Ejemplo:

Derivación:

## II.4 Distribuciones continuas

### a) Definición

Espacio muestral grande, i.e.:  $\{x_i\}$ ,  $0 \leq i \leq 10^6$

$$\text{Ec. 10. } P(a \leq x \leq b) \equiv \sum_{a \leq x_j}^{x_j \leq b} P(x_j) \approx P(x_m) \frac{b-a}{\Delta x} =$$

$$\frac{P(x_m)}{\Delta x} (b-a) \equiv \varphi(x_j) dx$$

$$P(a \leq x \leq b) \equiv$$

b) **Propiedades**

Se cumple que:

$$\text{Ec. 11. } \sum_i P(x_i) = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \wp(x) dx = 1.$$

c) **Cambio de variable**

Supongamos que:

$$\wp(x) = \begin{cases} \text{cte} & 0 \leq x \leq 1 \\ 0 & \text{otra forma} \end{cases}, \text{ y que } y = \sin(x); \text{ entonces } \wp(y) = ?$$

$$\text{Ec. 12. } \wp_y(y) dy = \wp_x(x) dx \Rightarrow \wp_y(y) = \frac{dx}{dy} \wp_x(x),$$

## II.5 Desviaciones

a) **Desviación**

$$\text{Ec. 13. } \Delta f(r) \equiv f(r) - \bar{f}.$$

Se cumple que:

$$\text{Ec. 14. } \overline{\Delta f(r)} = 0.$$

b) **Desviación Estándar**

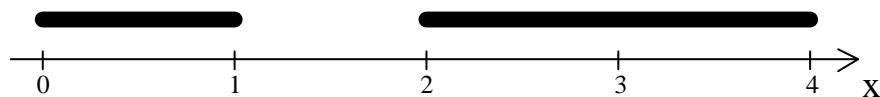
$$\text{Ec. 15. } \tilde{\Delta} f \equiv \sqrt{(\Delta f(r))^2}.$$

Ejemplo:

### 8. Problemas: Promedios, distribuciones continuas y desviaciones.

II.10 2.7, 2.9, 2.13, 2.14, 2.15, 2.16, 2.18 del Reif.

II.11 Un alfiler es guiado a través de tubos y es dejado caer de tal forma que puede incidir con la misma probabilidad en cualquier punto de la línea negra abajo mostrada:



Calcular:

- El promedio de la posición.
  - La desviación estándar.
  - Suponga que el origen se coloca al final del primer segmento (en  $x=1$ ). ¿Cuál es el promedio de la posición y su desviación estándar?
- II.12 Una canica es dejada caer desde el techo y es fotografiada en algún momento, siendo el momento de la toma de la fotografía igualmente probable para todo instante entre que la canica es soltada y llega al piso. La altura del techo es 3m. Si se toma el origen en éste, la posición de la canica será  $h = -1/2 g t^2$ .
- Calcular la probabilidad de que la fotografía muestre a la canica en la mitad inferior de la altura del techo ( $-3 < h < -1.5$ ).
  - ¿Cuál es la posición promedio y su desviación estándar?

- II.13 Los saltos de un caminante aleatorio guardan una probabilidad proporcional a  $\exp(-|x|/a)$ . ¿Cuál es el promedio de la posición y la desviación estándar después de  $N$  saltos?
- II.14 La probabilidad de que una partícula clásica tenga energía  $\varepsilon$  es proporcional a  $\exp(-\beta\varepsilon)$ . Considere que la densidad de estados es proporcional a la energía. Calcule la energía promedio.
- II.15 Se sabe que, al tirar una cierta moneda, sale águila tres veces más frecuentemente que sol. Esta moneda es lanzada tres veces al aire. Definiendo a  $X$  como el número de veces que aparece águila, establezca la distribución de probabilidad de  $X$  y su desviación estándar. Grafique su resultado.
- II.16 Considere dos parejas de caracoles hermafroditas, pero no auto-fertilizables. El número de hijos de cada pareja oscila, con la misma probabilidad, entre uno, dos y tres.
- Calcule el promedio de la población total (incluyendo a las parejas iniciales).
  - La desviación estándar de la población total.
  - El promedio y la desviación estándar del número de hijos.
  - El promedio y la desviación estándar del número de nietos, suponiendo que los hijos se reproducen de la misma manera que sus padres formando parejas entre ellos.
- II.17 Considere un caminante aleatorio que realiza  $N$  saltos y cuya probabilidad de desplazarse una distancia  $x$  está dada por:
- $$P(x) = \begin{cases} c|x| & \text{si } |x| \leq 1 \\ 0 & \text{de otra forma} \end{cases},$$
- donde  $c$  es una constante de proporcionalidad. Calcule el promedio y la desviación estándar de:
- $x$ ,
  - $|x|$ , y
  - $x^2$ .
- II.18 Considere un gas ideal de  $10^{10}$  partículas en un volumen de  $100\text{m}^3$  (gas muy diluido). Calcule el promedio y la desviación estándar del número de partículas en una región cuyo volumen es  $1\text{mm}^3$ .

# Capítulo III Formulación Microcanónica de la Mecánica Estadística

## III.1 Conceptos básicos en Mecánica Estadística

### a) Estados macroscópicos y estados accesibles

#### i) Especificación del estado de un sistema

Ejemplo: Sistema de tres espines  $\uparrow \downarrow \downarrow$

En general son requeridas  $3N$  o  $4N$  coordenadas, donde  $N$  es el número de partículas.

#### ii) Estados accesibles bajo ciertas condiciones

Ejemplo: con  $M = \mu_0 \sum_i s_i$ ,

¿cuáles son los estados accesibles si  $M = 2\mu_0$ ?

#### iii) Probabilidad y densidad de estados

Ejemplo: si todos los estados son igualmente accesibles, ¿cuál es la probabilidad de que  $M = 2\mu_0$ ?

¿Cuál es la densidad  $\rho_M(M)$ ?

¿Cuál es la densidad de probabilidad  $\wp_M(M)$ ?

#### iv) Sistemas macroscópicos

$E$  es continua:

$$\text{Ec. 16.} \quad \Omega(E < E' < E + \delta E) = \rho(E) \delta E.$$

## III.2 Axiomas del Formalismo Microcanónico

### a) Transiciones entre estados permitidos

En un sistema macroscópico existen transiciones entre los estados accesibles del sistema.

### b) Definición de equilibrio

En un sistema aislado en equilibrio, todos los estados conjuntos accesibles tienen la misma probabilidad de ser ocupados.

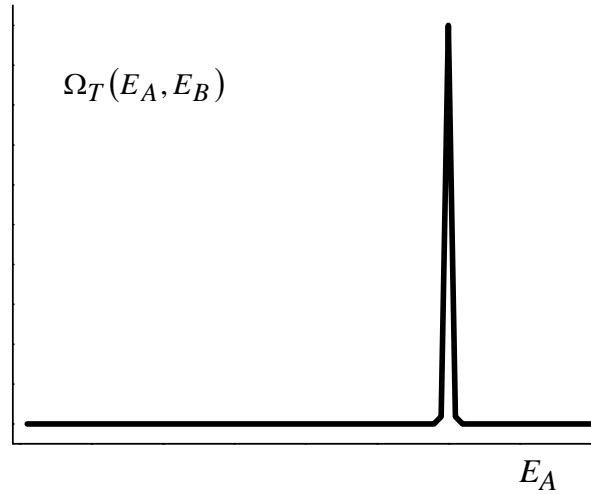
$$\text{Ec. 17.} \quad P_i = \frac{1}{\Omega_T}.$$

## III.3 Interacción térmica y definición de temperatura

Consideremos dos sistemas,  $A$  y  $B$ , en contacto térmico:

$$\text{Ec. 18.} \quad \Omega_T(E_A, E_B) = \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_B).$$

La energía total es fija ( $E_A + E_B = E_T = \text{constante}$ ).



**Figura III.1** Número de estados en función de la energía del subsistema A.

La configuración con mayor probabilidad es cuando

$$\text{Ec. 19.} \quad \frac{\partial}{\partial E_A} \Omega_T(E_A, E_B) = 0.$$

Esto implica que

$$\text{Ec. 20.} \quad \frac{\frac{\partial}{\partial E_A} \Omega_A(E_A)}{\Omega_A(E_A)} = \frac{\frac{\partial}{\partial E_B} \Omega_B(E_B)}{\Omega_B(E_B)}.$$

Definamos una cantidad a la que llamaremos  $\beta$ :

$$\text{Ec. 21.} \quad \beta_A \equiv \frac{\frac{\partial}{\partial E_A} \Omega_A(E_A)}{\Omega_A(E_A)} = \frac{\partial}{\partial E_A} \ln[\Omega_A(E_A)].$$

entonces es MUY probable que  $\beta_A = \beta_B$  en “equilibrio”, donde el equilibrio se logra cuando todos los estados accesibles son igualmente probables.

Ahora supongamos que  $\beta_A < \beta_B$ . Para alcanzar la condición  $\beta_A = \beta_B$ , es necesario que ocurra transferencia de energía. Esta transferencia ocurre del cuerpo con el menor valor de  $\beta$  hacia el de mayor valor (de A a B), ya que para cualquier sistema se cumple que:

$$\text{Ec. 22.} \quad \frac{\partial}{\partial E} \beta = \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega(E) < 0.$$

Esta desigualdad se puede demostrar de la siguiente manera. Consideremos dos sistemas idénticos en contacto térmico. La experiencia indica que la energía se repartirá por igual entre los dos sistemas. Esto implica que el máximo de la distribución de probabilidad corresponde a  $E_A = E_B$ , por lo que

$$\text{Ec. 23.} \quad \Omega_T(E + \Delta, E - \Delta) = \Omega(E + \Delta) \Omega(E - \Delta) < \Omega^2(E) = \Omega_T(E, E)$$

Esta desigualdad se cumple si, sólo si

$$\text{Ec. 24.} \quad \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln \Omega(E) < 0$$

La anterior ecuación es el principio de estabilidad termodinámica. El valor de  $\beta$  determina de cuál sistema a cuál habrá transferencia de energía. La temperatura es, entonces, función de  $\beta$ . De hecho, la definición de temperatura es

$$\text{Ec. 25.} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

donde la constante  $k$  será definida de tal forma que la definición mecánica-estadística de la temperatura coincida con la temperatura termodinámica del gas ideal. Como se verá más adelante,  $k$  es la constante de Boltzman.

### 9. Problemas: Interacción térmica.

III.1 3.1-3.5 del Reif.

III.2 A diferencia de las partículas de espín 1/2, las partículas de espín 1 pueden tomar tres valores: -1, 0 y +1. Considere un sistema A de tres partículas de espín 1 y de momento magnético  $\mu_0$  (posibles valores:  $-\mu_0$ , 0,  $+\mu_0$ ), en contacto con un sistema B de dos partículas de espín 1/2 de momento magnético  $2\mu_0$  (posibles valores:  $-2\mu_0$ ,  $+2\mu_0$ ). Antes de entrar en contacto térmico, la energía de A es  $-2\mu_0 B$  y la de B cero. Calcule el promedio de la energía del sistema A después de estar en contacto con el sistema B.

III.3 Encuentre todos los estados posibles de un sistema de tres partículas de espín 1/2 bajo un campo magnético B, y haga una gráfica del número de estados posibles contra la energía del sistema. ¿Para qué rango de energía la temperatura es negativa?

### III.4 Conteo de estados en sistemas factorizables

Factorizables = no interactuantes.

#### a) Temperatura y presión en un gas ideal

i) *Conteo de número de estados de una partícula en una dimensión*

La energía de partículas ideales dentro de una caja está determinada por tres números cuánticos (ignorando otros grados internos de libertad):

$$\text{Ec. 26.} \quad \varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Estamos interesados en calcular la densidad de estados ( $\rho$ ), la cual está definida en términos del número de estados accesibles a un sistema de  $N$  partículas clásicas ideales, cuando la energía del sistema está entre  $E$  y  $E + \delta E$ . (Note que la probabilidad de que el sistema se encuentre con energía  $E$  es cero.)

$$\text{Ec. 27.} \quad \Omega(E < E' < E + \delta E) = \rho(E) \delta E$$

Primero calculemos el número de estados accesibles ( $\Phi(\varepsilon) \equiv \Omega(0 \leq \varepsilon' \leq \varepsilon)$ ) a una partícula en una dimensión (para después generalizar a  $N$  partículas en tres dimensiones) bajo la restricción más laxa  $0 \leq \varepsilon' \leq \varepsilon$ . Esta condición puede expresarse como

$$\text{Ec. 28.} \quad n \leq \frac{\sqrt{2m\varepsilon L}}{\pi\hbar} \equiv n_0$$

Por lo tanto:

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m\varepsilon L}}{\pi\hbar} \quad (\text{una partícula en una dimensión}),$$

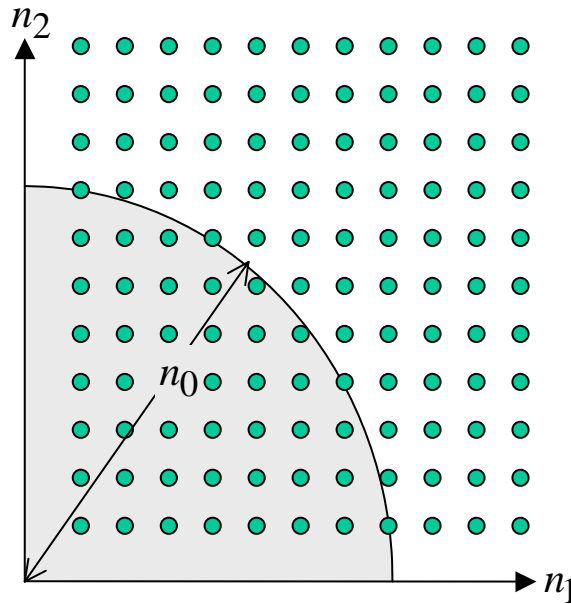
por lo que

$$\rho(\varepsilon) \equiv \frac{\partial\Phi(\varepsilon)}{\partial\varepsilon} = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} \frac{L}{\pi\hbar} \quad (\text{una partícula en una dimensión}),$$

ii) *Dos partículas en una dimensión*

El caso de dos partículas en una dimensión es un poco más laborioso, pero fácilmente generalizable. La condición cambia a

$$n_1^2 + n_2^2 \leq \frac{2m\varepsilon L^2}{\pi^2\hbar^2} \equiv n_0^2$$



**Figura III.2** Los puntos representan los estados cuánticos de dos partículas en una dimensión. Dentro de la zona sombreada se encuentran los estados cuya energía es menor que  $\varepsilon$ .

El número de puntos dentro de la región sombreada es MUY aproximadamente igual a su área:

$$\Phi(\varepsilon) \cong \frac{1}{4} \pi n_0^2 = \frac{m\varepsilon L^2}{2\pi\hbar^2} \quad (\text{una partícula en dos dimensiones}),$$

por lo que

$$\rho(\varepsilon) = \frac{mL^2}{2\pi\hbar^2} \text{ (dos partícula en una dimensiones).}$$

Es importante subrayar que éste fue un cálculo clásico, ya que no se están excluyendo los puntos donde ambas partículas tienen el mismo número cuántico (principio de exclusión de Pauli). Tampoco se está tomando en cuenta la indistinguibilidad de las partículas (los puntos  $(n_1, n_2)$  y  $(n_2, n_1)$  se contaron como distintos).

iii) *N partículas en tres dimensiones*

Para  $N$  partículas clásicas en tres dimensiones

$$\Phi(E) \sim n_0^{3N} = \left( \frac{2mL^2E}{\pi^2\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \text{ (N partículas en tres dimensiones).}$$

$$\text{Ec. 29.} \quad \rho(E) \sim V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \text{ (N partículas en tres dimensiones).}$$

iv) *Cálculo de la temperatura*

$$\begin{aligned} \text{Ec. 30.} \quad \beta(E) &= \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E \leq E' \leq E + \delta E) = \frac{\partial}{\partial E} \ln(\rho(E)\delta E) = \\ &= \left( \frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{E} \cong \frac{3N}{2E} = \frac{3}{2\varepsilon} \end{aligned}$$

por lo que

$$\text{Ec. 31.} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT$$

v) *Cálculo de la presión*

(Ver Problema 3.6 del Reif) Suponga que una partícula “clásica” (distinguible) con número cuántico  $(n_x, n_y, n_z)$  se encuentra en una caja unidimensional de longitud  $L$ . Su energía está dada por la Ecuación Ec. 26. Si la caja es comprimida por  $dL_x$ , el trabajo ejercido sobre la caja es  $-F_x dL_x$ , el cual es igual al aumento de la energía de la partícula:

$$\text{Ec. 32.} \quad -F_x dL_x = \frac{\partial E}{\partial L_x} dL_x \Rightarrow F_x = \frac{2\pi^2\hbar^2 n_x^2}{L_x^3}$$

La presión ejercida será entonces:

$$\text{Ec. 33.} \quad p = \frac{F_x}{L_y L_z} = \frac{2\pi^2\hbar^2 n_x^2}{L_y L_z L_x^3} = \frac{2\pi^2\hbar^2 n_x^2}{V L_x^2}$$

Evaluando el promedio de  $p$ : suponiendo que  $L_x=L_y=L_z$ :

$$\text{Ec. 34.} \quad \bar{p} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{V L_x^2} \bar{n_x^2} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{3V} \left( \frac{n_x^2}{L^2} + \frac{n_y^2}{L^2} + \frac{n_z^2}{L^2} \right)$$

La presión ejercida por  $N$  partículas será:



Ec. 35. 
$$P = N \overline{p} = \frac{2N\varepsilon}{3V} = \frac{NkT}{V}$$

Si escogemos a  $k$  como la constante de Boltzman, entonces la temperatura definida en Ec. 25 es igual a la temperatura de gas ideal.

**10. Problemas: Conteo de estados y gas ideal.**

III.4 3.7 y 3.9 del Reif.

III.5 Un tanque de gas contiene 50% de oxígeno y 50% de nitrógeno en masa. Determine la presión parcial de cada gas.

III.6 Un modelo simple de elasticidad en polímeros consiste en visualizar a una liga como un grupo de  $N$  segmentos de longitud  $a$  conectados en forma serial por los extremos, de manera que cada segmento contribuye a la longitud total de la liga según su orientación. Un extremo de la liga está fijo y al otro se le ha amarrado un objeto de peso  $W$ . La energía con la que contribuye cada segmento es la energía potencial gravitacional ( $-a W \cos\theta$ , con  $\theta$  el ángulo del segmento con la vertical). La temperatura del sistema es  $T$ . Considere que las posibles orientaciones de los segmentos son seis, positivas y negativas a lo largo de las tres dimensiones ( $\pm \hat{x}, \pm \hat{y}, \pm \hat{z}$ ).

- a) Calcule la longitud promedio de la liga.
- b) Calcule la “flacidez” de la liga ( $\partial L / \partial W$ ).
- c) Intente explicar, en términos de la entropía, porqué bajo este modelo la flacidez es más pequeña al aumentar la temperatura.
- d) Explique cuál formalismo (Canónico o Gran Canónico) utilizó y justifique su elección.
- e) Calcule la longitud promedio de la liga considerando ahora que todas las orientaciones de los segmentos son posibles (calcule la función de partición integrando sobre todas las posibles orientaciones).

III.7 Calcule el aumento en el número de estados accesibles de un sistema de  $10^{10}$  partículas ideales a temperatura ambiente cuando absorben un fotón de 1eV de energía.

**b) Temperatura de cristales**

i) *Modelo de Einstein*

$N$  átomos vibrando en tres dimensiones alrededor de su posición a una frecuencia fija. Cada uno de los  $3N$  modos de vibración puede tener energías que van como  $\varepsilon_n = \hbar\omega_0(n + 1/2)$ . El 1/2 será ignorado. El número total de cuantos es:

Ec. 36. 
$$\mathfrak{N} = \frac{E}{\hbar\omega_0}$$

Problema isomorfo a distribuir  $\mathfrak{N}$  canicas en  $3N$  cajas.



**Figura III.3** Cada esfera es un cuanto, y cada barra un grado de libertad.

Con  $3N-1$  divisores es suficiente.

$$\text{Ec. 37.} \quad \Omega(E) = \frac{(E/\hbar\omega_0 + 3N - 1)!}{(3N - 1)!(E/\hbar\omega_0)!}$$

Usando la formula de Stirling:

$$\text{Ec. 38.} \quad \ln M! \approx M \ln M - M \quad \text{para} \quad M \gg 1,$$

se encuentra que

$$\text{Ec. 39.} \quad \ln \Omega(E) = 3N \left[ \ln \left( 1 + \frac{E}{\hbar\omega_0} \right) + \frac{E}{\hbar\omega_0} \ln \left( 1 + \frac{\hbar\omega_0}{E} \right) \right]$$

$$\text{Ec. 40.} \quad \frac{1}{T} = \frac{k}{\hbar\omega_0} \ln \left( 1 + \frac{3N\hbar\omega_0}{E} \right)$$

ii) *Modelo de Debye*

Ahora las partículas pueden vibrar a frecuencias

$$\text{Ec. 41.} \quad \omega = v_l \frac{n\pi}{L}$$

con  $n$  cualquier número entero positivo. El problema se complica a calcular la manera de repartir la energía  $E$  entre muchas frecuencias, para lo cual no existen técnicas sencillas (no existe un análogo a la Ec. 36). Volveremos a este problema bajo el formalismo Canónico, donde se abandona la restricción de que la energía sea constante.

### III.5 Conexión con la Termodinámica

a) **Reconocimiento de la Entropía**

De la termodinámica sabemos que

$$\text{Ec. 42.} \quad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN,$$

o que

$$\text{Ec. 43.} \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad \text{y que} \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$$

De la Mecánica Estadística (Ecuación Ec. 21) hemos encontrado que

$$\text{Ec. 44.} \quad \frac{1}{kT} = \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E \leq E' \leq E + \delta E).$$

Por otro lado se puede demostrar que

$$\text{Ec. 45.} \quad \left( \frac{\partial(k \ln \Omega)}{\partial V} \right)_E = - \left( \frac{\partial(k \ln \Omega)}{\partial E} \right)_V \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_\Omega.$$

Para evaluar la última derivada es necesario entender qué significa dejar el número de estados accesibles constante. Se tiene que evaluar el cambio de la energía de cada uno de los estados accesibles, al cambiar el volumen. Todos los estados  $r$  que eran accesibles cuando la energía era  $E$ , ahora son accesibles cuando la energía es  $E + dE$ . No hay estados nuevos debido a que las soluciones a la ecuación de Schroedinger son continuas y existe la “conservación del número de

soluciones". De manera semejante a como se hizo anteriormente para el estado de una partícula, se puede demostrar que

$$\text{Ec. 46.} \quad P_r = -\frac{\partial E_r}{\partial V},$$

donde  $E_r$  es la energía del estado  $r$  de todo el sistema, y  $P_r$  es la presión que ejerce ese estado sobre las fronteras, por lo que

$$\text{Ec. 47.} \quad P \equiv \overline{P_r} = -\frac{\overline{\partial E_r}}{\partial V} = -\frac{\partial \overline{E_r}}{\partial V} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_\Omega.$$

Entonces tenemos

$$\text{Ec. 48.} \quad \left(\frac{\partial(k \ln \Omega)}{\partial V}\right)_E = -\frac{1}{T}(-P)$$

Que  $\partial S/\partial N = -\mu/T$  se puede demostrar de la misma manera:

$$\left(\frac{\partial(k \ln \Omega)}{\partial N}\right)_{E,V} = -\left(\frac{\partial(k \ln \Omega)}{\partial U}\right)_{N,V} \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,\Omega}.$$

La última derivada significa el cambio del promedio de la energía de cada uno de los estados accesibles, al cambiar el número de partículas. En forma heurística se propone que

$$\mu_r = \frac{\partial E_r}{\partial N},$$

donde  $E_r$  es la energía del estado  $r$  de todo el sistema, y  $\mu_r$  es el potencial químico si el sistema estuviera en el estado  $r$ .

$$\mu \equiv \overline{\mu_r} = \frac{\overline{\partial E_r}}{\partial N} = \frac{\partial \overline{E_r}}{\partial N} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,\Omega}.$$

Entonces tenemos

$$\left(\frac{\partial(k \ln \Omega)}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{1}{T}\mu.$$

Por lo tanto se puede hacer la asociación

$$\text{Ec. 49.} \quad S = k \ln \Omega(E \leq E' \leq E + \delta E),$$

### b) ¿Es la entropía microcanónica aditiva?

A todas luces, la entropía microcanónica (Figure 1.Table 1.Equation 1Ec. 49) y la canónica (Figure 1.Table 1.Equation 1Ec. 60) no son idénticamente iguales. De hecho, la entropía microcanónica ni siquiera está bien definida. La derivada del número de estados accesibles con energía menor a  $E$ , está bien definida y en principio se puede calcular, mas la cantidad  $\delta E$  no lo está (ver Ec. 27). Tiene otro problema importante: La entropía así definida no es intrínsecamente aditiva (extensiva), sino sólo lo es (muy) aproximadamente. Considere dos sistemas  $A$  y  $B$  idénticos, ambos inicialmente con energía entre  $E$  y  $E + \delta E$ . Cuando están aislados uno del otro, el número de estados accesibles al sistema es:

$$\text{Ec. 50.} \quad \begin{aligned} & \Omega_T(E_T < E'_T < E_T + \delta E_T) \\ & = \Omega_A(E < E'_A < E + \delta E) \Omega_B(E < E'_B < E + \delta E) \end{aligned}$$

Por lo tanto la entropía para sistemas no interactuantes es aditiva:

$$S_T(2E, 2N, 2V) = 2S(E, N, V)$$

En el momento en que entran en contacto térmico el espacio muestral aumenta y la energía de cada sistema puede tomar más valores, siempre respetando que  $E_T = 2E$  y que  $\delta E_T = 2\delta E$ :

$$\begin{aligned} & \Omega_T(E_T < E'_T < E_T + \delta E_T) = \\ & \Omega_A(0 < E'_A < \delta E) \Omega_B(E_T < E'_B < E_T + \delta E) + \\ & \Omega_A(\delta E < E'_A < 2\delta E) \Omega_B(E_T - \delta E < E'_B < E_T) + \\ & \Omega_A(2\delta E < E'_A < 3\delta E) \Omega_B(E'_B < E_T - \delta E) + \dots \end{aligned}$$

donde uno de los términos es el de la Ec. 50. A este problema se le da la vuelta argumentando que, en sistemas macroscópicos, donde la termodinámica es aplicable, el resto de los términos es despreciable frente al de la Ec. 50, y que la entropía es muy aproximadamente aditiva. En este caso, la igualdad Ec. 50 se vuelve muy aproximada aún en el caso de que los sistemas  $A$  y  $B$  entren en contacto térmico.

i) *Calculo clásico de la Entropía del gas ideal*

De la Ec. 29 se puede verificar que la Ec. 48 se cumple en particular para el caso de un gas ideal. Todo parecería bien, pero observemos a la entropía clásica del gas ideal. De la Ec. 29 tenemos que:

$$S_{\text{clásica}}^{\text{gas ideal}}(E, N, V) = kN \ln V + k \frac{3N}{2} \ln E + C.$$

Esta expresión no es aditiva (extensiva), esto es,

$$\text{Ec. 51.} \quad S_{\text{clásica}}^{\text{gas ideal}}(2E, 2N, 2V) \neq 2S_{\text{clásica}}^{\text{gas ideal}}(E, N, V),$$

por lo tanto, o el cálculo clásico de  $\ln \Omega(E \leq E' \leq E + \delta E)$  es incorrecto, o la asociación Ec. 49 no es válida. Como se verá más adelante, Ec. 49 es muy aproximadamente correcta, pero el cálculo clásico del número de estados accesibles no es válido: las partículas reales son cuánticas.

## 11. Problemas: Temperatura de cristales y entropía microcanónica.

III.8 15.2.1-3 del Callen.

## Capítulo IV Formalismo Canónico

### IV.1 Definición de reservorio: sistema en contacto con un reservorio

La probabilidad de que un sistema  $A$  en contacto con un reservorio a temperatura  $T$  (o  $\beta$ ) se encuentre en algún estado  $r$  está dado por:

$$\text{Ec. 52. } P_A(r) = \frac{\Omega_B(E_T - E_r)}{\Omega_T(E_T)}$$

Note que la energía del sistema  $A$  ya no está restringida. El espacio muestral del sistema  $A$  incluye estados con gran variedad de energías. Expandiendo el logaritmo se obtiene:

$$\begin{aligned} \text{Ec. 53. } \ln P_A(r) &= \ln \frac{\Omega_B(E_T)}{\Omega_T(E_T)} - \frac{\partial \ln \Omega_B(E_T)}{\partial E_T} E_r \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega_B(E_T)}{\partial E_T^2} E_r^2 - \dots \\ &= C' - \beta_B E_r + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta_B(E_T)}{\partial E_T} E_r^2 - \dots \end{aligned}$$

Pero, por definición de reservorio, su temperatura no cambia con cantidades finitas de energía (tal como  $E_r$ ), por lo que

$$\text{Ec. 54. } P_A(r) = C \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)$$

### 12. Problemas: Formalismo Canónico.

IV.1 4.1-4.7 del Reif.

IV.2 Varios electrones se encuentran atrapados en un pozo cuántico al cual se ha aplicado un campo magnético de un tesla (10,000 gauss).

- ¿A qué temperatura el número de electrones paralelos al campo magnético será el doble del de los electrones antiparalelos?
- ¿Qué campo se tendría que aplicar para que esto ocurra a temperatura ambiente?

IV.3 Una partícula con carga eléctrica se encuentra dentro de un recipiente cuya temperatura es  $T$  y su volumen  $2V$ , el cual está dividido en dos recipientes del mismo volumen por una partición que contiene un pequeño agujero. En el agujero que conecta los dos recipientes se encuentra un campo eléctrico de tal forma que la partícula tiene un potencial cero en un lado y un potencial  $\varepsilon_e$  en el otro.

- ¿Cual es la probabilidad de que la partícula se encuentre en el lado donde su potencial es cero?
- ¿Cómo se vería este resultado afectado por los modos internos de vibración de la partícula?

IV.4 Un electrón y un protón se unen para formar un átomo de hidrógeno. Ambos, el electrón y el protón, tienen un espín de  $1/2$ . Si suponemos la suma cuántica de los momentos angulares de estas dos partículas se realiza de la misma manera en que se suman los momentos angulares de dos electrones, los valores posibles de momento angular ( $S$ ) de

este átomo son 0 o 1. Si  $S = 1$ , la proyección del momento angular ( $m_S$ ) en la dirección  $z$  puede ser 1, 0, o -1. Esto nos deja con cuatro estados posibles:

- ( $S=0, m_S = 0$ ),
- ( $S=1, m_S = 1$ ),
- ( $S=1, m_S = 0$ ), y
- ( $S=1, m_S = -1$ ).

La energía del átomo en un campo magnético es igual a  $-B m_S$ . Calcule la susceptibilidad magnética.

- IV.5 Un sistema está compuesto por  $N$  fermiones a temperatura  $T$ . Suponga el estado de cada fermión está caracterizado por dos números cuánticos ( $n_1, n_2$ ) enteros positivos, y que la energía de los estados ocupados  $\epsilon_{n_1, n_2}$  es igual a  $\alpha(n_1 + n_2)$ , donde  $\alpha$  es una constante. Para hacer los cálculos que a continuación se solicitan, será de utilidad visualizar al número de estados con energía menor que  $\epsilon$  como el área de un triángulo en el espacio ( $n_1, n_2$ ). Muestre que la “superficie”  $\epsilon_{n_1, n_2} = \epsilon$  es una línea a  $-45^\circ$ .
- a) Calcule la función de dispersión del sistema.
  - b) Calcule la energía promedio a temperatura  $T$ .

IV.6 Problema 16.5-1 del Callen.

IV.7 Problema 16.5-2 del Callen.

## IV.2 Función de Partición Canónica

La condición de normalización implica que

$$\text{Ec. 55. } P_A(r) = \frac{\exp(-\beta E_r)}{Z}$$

donde la función de partición  $Z$  está definida como

$$\text{Ec. 56. } Z \equiv \sum_r \exp(-\beta E_r).$$

Entre las bondades de  $Z$  se encuentra que

$$\text{Ec. 57. } \bar{E} = \sum_r P_r E_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} E_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\sum_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z.$$

Para un sistema con grados de libertad translacionales se cumple también que:

$$\text{Ec. 58. } P = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} P_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial V}\right)}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \left(\frac{\partial \ln Z / \beta}{\partial V}\right)_\beta.$$

## IV.3 Conexión con la Termodinámica

De la termodinámica sabemos que

$$\text{Ec. 59. } dF = -SdT - PdV,$$

o que

$$\text{Ec. 60. } S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad \text{y que} \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

De la ecuación anterior se puede demostrar que

$$\text{Ec. 61. } U = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} .$$

En efecto

$$\text{Ec. 62. } \frac{\partial \frac{F}{T}}{\partial \frac{1}{T}} = F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial \frac{1}{T}} = F + \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \frac{1}{T}} = F + \frac{1}{T} (-S) (-T^2) = U .$$

Comparando con Ec. 57 y Ec. 58, se puede hacer la asociación

$$\text{Ec. 63. } F = -kT \ln Z$$

#### IV.4 Entropía microcanónica vs. canónica

La Ec. 56 puede expresarse de la siguiente forma:

$$Z = \sum_r \exp(-\beta E_r) = \int dE \Phi'(E, N, V) e^{-\beta E} ,$$

donde  $\Phi'$  es la derivada respecto a  $E$  del número de estados  $\Phi$  accesible al sistema cuando la energía es menor a  $E$  (ver Ec. 27). Ya que la función  $\Phi'(E, N, V)$  es una función fuertemente creciente de  $E$  (del tipo factorial), y  $e^{-\beta E}$  es una función rápidamente decreciente de  $E$ , el producto  $\Phi'(E, N, V) e^{-\beta E}$  tiene un máximo MUY picudo (ver Sección III.3). Por esta razón, sólo uno de los términos de la suma (integral), el correspondiente a  $E = \bar{E} \equiv U$ , es importante, por lo que se puede hacer la aproximación

$$\text{Ec. 64. } Z \cong \delta E \Phi'(U, N, V) e^{-\beta U} ,$$

por lo tanto

$$F \cong U - kT \delta E \ln \Phi'(U, N, V) ,$$

y, recordando que  $F = U - TS$

$$S \cong kT \delta E \ln \Phi'(U, N, V) ,$$

la cual es precisamente la expresión microcanónica de la entropía. Como se verá en algunos ejemplos, el resultado numérico que se obtiene en el cálculo de la entropía en ambos formalismos, es el mismo. La razón es que estos cálculos siempre involucran aproximaciones, las cuales son comparativamente mucho más burdas que la involucrada en la Ec. 64.

#### IV.5 Aplicación del formalismo canónico a sistemas factorizables

##### a) Factorización en partículas no interactuantes (ideales)

El estado está determinado por  $4N$  números cuánticos. A cada partícula le corresponden 4 de esos números. La energía total es simplemente igual a la suma de las energías individuales ( $\mathcal{E}_{i,r}$ ), sin tomar en cuenta las interacciones:

$$\text{Ec. 65. } E_r = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{i,r} .$$

por lo que

$$\begin{aligned} \text{Ec. 66. } Z &= \sum_{j_1, \dots, j_N} e^{-\beta(\varepsilon_{1,j_1} + \dots + \varepsilon_{N,j_N})} = \sum_{j_1, \dots, j_N} \prod_{i=1}^N e^{-\beta \varepsilon_{i,j_i}} \\ &= \prod_{i=1}^N \sum_{j_i} e^{-\beta \varepsilon_{i,j_i}} = \prod_{i=1}^N z_i \end{aligned} .$$

donde

$$\text{Ec. 67. } z_i = \sum_{j=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{i,j}} .$$

es la función de partición correspondiente a la partícula  $i$ .

i) *Cristal de Einstein revisado*

Para un conjunto de  $3N$  vibradores idénticos distinguibles de frecuencia  $\omega_0$ , de energía  $n\hbar\omega_0$

$$\text{Ec. 68. } z = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega_0} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}}$$

por lo que

$$\text{Ec. 69. } \ln Z = \ln \frac{1}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega_0})^{3N}} = -3N \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_0})$$

Calculando la energía promedio se encuentra que:

$$\text{Ec. 70. } E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{3N\hbar\omega_0}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}}$$

por lo que

$$\text{Ec. 71. } \beta = \frac{1}{\hbar\omega_0} \ln \left( 1 + \frac{3N\hbar\omega_0}{E} \right)$$

recuperándose la expresión Ec. 41, la cual fue obtenida del formalismo Microcanónico.

### 13. Problemas: Función de Partición Canónica y sistemas factorizables.

IV.8 4.8-4.13, 4.18-21, 4.24-27, 4.29-30 del Reif.

IV.9 4.14-17, 4.22-23, 4.28 del Reif.

IV.10 Calcule la capacidad calorífica de un sistema de  $N$  partículas de espín 2 y de momento magnético  $\mu_0$  (posibles valores:  $-2\mu_0, -\mu_0, 0, +\mu_0, +2\mu_0$ ) bajo la influencia de un campo magnético  $B$  a temperatura  $T$ .



- IV.11 Calcule la capacidad calorífica de un sistema de  $N$  partículas sujetadas cada una por un resorte y en contacto con un reservorio de temperatura  $T$ . La frecuencia natural de cada sistema partícula-resorte es  $\omega$ . Las posibles energías de vibración de cada partícula son  $(n+1/2)\hbar\omega$ .
- IV.12  $N$  átomos de hidrógeno están fuertemente adsorbidos (no pueden escapar) en sitios distinguibles en una superficie a temperatura  $T$ . Sólo cuentan con tres grados de libertad, todos de vibración, el primero de estiramiento ( $\omega_1$ ) y otros dos de doblamiento ( $\omega_2$ ). Suponga que  $\omega_2 < \omega_1$ .
- Calcule la función de partición.
  - Calcule el calor específico.
  - Grafique el calor específico en función de la temperatura. Para este fin considere los rangos  $kT < \hbar\omega_2$ ,  $\hbar\omega_2 < kT < \hbar\omega_1$  y  $\hbar\omega_1 < kT$ .
- IV.13 Una mezcla a temperatura  $T$  está compuesta de  $N_A$  átomos de tipo A y  $N_B$  átomos de tipo B. Cada átomo de tipo A puede estar en su estado base o en un estado excitado de energía  $\varepsilon$  (el resto de los estados son prácticamente inaccesibles). Los átomos B pueden estar en su estado base o en estados excitados de energía  $2\varepsilon$ .
- Calcule la energía libre de Helmholtz.
  - Calcule la capacidad calorífica.

b) **Modos internos**

Ec. 72.  $Z = Z_{\text{trans}} Z_{\text{vib}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{elect}} Z_{\text{nuc}}$

i) *Modos vibrantes*

Ec. 73.  $Z_{\text{vib}} = (z_{\text{vib}})^N$

Ec. 74.  $z_{\text{vib}} = \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}\right)^N$

ii) *Modos rotacionales*

Ec. 75.  $\varepsilon_l = l(l+1)\varepsilon$ ,  $l = 0, 1, 2, \dots$ ,  $\varepsilon = \frac{\hbar^2}{\text{moment of inertia}}$

Ec. 76.  $Z_{\text{rot}} = (z_{\text{rot}})^N$

Ec. 77.  $z_{\text{rot}} = \sum (2l+1)e^{-\beta l(l+1)\varepsilon} \approx \int_0^{\infty} dx e^{-\beta\varepsilon x} = \frac{kT}{\varepsilon}$

Esto se logra haciendo el cambio de variable  $x = l(l+1)$ . (Discutir límites de aplicabilidad.)

c) **Probabilidad de microestados**

Ec. 78.  $P_j^i = \frac{\sum_{\text{estados donde la partícula } i \text{ está en el estado } j} P_k}{z_i}$ ,  $= \frac{e^{-\beta\varepsilon_{i,j}}}{z_i}$ ,

lo cual coincide con la Ec. 55. (Demostrar la ecuación anterior.)

#### 14. Problemas: Modos internos y microestados.

IV.14 16.3.1-3, 16.4.1-2 del Callen.

##### d) Sistemas con números cuánticos continuos

###### i) Cristal de Debye revisado

La frecuencia de los modos colectivos de vibración están caracterizados por tres números cuánticos  $(n_x, n_y, n_z)$

$$\text{Ec. 79. } \omega(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi}{L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2},$$

con  $0 \leq n_x \leq N_x$ , etc., con  $N_x$  el numero de celdas unitarias en la dirección  $x$ . El número total de modos posibles de vibración es  $3N = N_x N_y N_z$ . Cada uno de estos modos puede tener una amplitud de  $0, 1, 2, \dots$ , con una energía  $\varepsilon_{\omega, n} = n\hbar\omega$ , con  $n = 0, 1, 2, \dots$ . La función de partición de cada modo normal es:

$$\text{Ec. 80. } z(n_x, n_y, n_z) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\hbar\omega} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\beta\hbar\frac{\pi}{L}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}\right)}.$$

Cada modo de vibración es independiente. por lo que

$$\text{Ec. 81. } \ln Z = \sum_{n_x, n_y, n_z} \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega(n_x, n_y, n_z)}}\right)$$

Esta suma es complicada, pero se puede evaluar en forma bastante aproximada bajo el esquema de densidad de estados.

###### ii) Densidad de estados

La suma se puede realizar, al menos numéricamente de la siguiente manera:

$$\text{Ec. 82. } \ln Z = \int \ln\left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right) D(\omega) d\omega$$

donde  $D(\omega)d\omega$  es el número de tríadas  $(n_x, n_y, n_z)$  cuya frecuencia  $\omega$  cae en el rango  $(\omega, \omega+d\omega)$ .

En forma general se puede demostrar que:

$$\text{Ec. 83. } D(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} k^2(\omega) \frac{dk(\omega)}{d\omega}$$

Esto permite el cálculo de varias cantidades.

#### 15. Problemas: Densidad de Estados.

IV.15 16.7.1-3 del Callen.

IV.16 Demostrar la ecuación 16.47 del Callen.

IV.17 Demostrar la ecuación 16.51 del Callen.

IV.18 Demostrar la ecuación 16.54 del Callen.

IV.19 16.8.1-4 del Callen.

IV.20 Demostrar la ecuación 16.64 del Callen.

## IV.6 Mecánica Estadística Clásica

La Mecánica Estadística Clásica está definida por la siguiente ecuación:

$$\text{Ec. 84. } Z = \int e^{-\beta H} \prod_j \frac{dq_j dp_j}{h}$$

donde  $H$  es el hamiltoniano dependiente de todas las coordenadas  $q_j$  y  $p_j$  de todas las partículas. Cada estado “cuántico” tiene un volumen igual a  $\hbar$ .

El tratamiento clásico y cuántico de una partícula ideal derivan el mismo resultado (demostrarlo).

$$\text{Ec. 85. } z = \frac{V}{\hbar^3} (2\pi kT)^{3/2}$$

### a) Gas ideal clásico bajo el formalismo Canónico

Ya que la  $z$  de una partícula es la misma bajo el tratamiento clásico y cuántico, el tratamiento clásico de  $N$  partículas ideales es semejante al cuántico si se ignora la indistinguibilidad de las partículas y el principio de exclusión de Pauli. Suponiendo que las partículas no interactúan entre sí de *ningún* (aún las partículas ideales interactúan a través del principio de exclusión de Pauli) modo:

$$\text{Ec. 86. } F_{\text{clásica}} = -kT \ln Z = -NkT \ln \left[ \frac{V}{\hbar^3} (2\pi kT)^{3/2} \right]$$

Es muy interesante observar que el ignorar los efectos cuánticos no permite identificar a  $F_{\text{clásica}}$  con la energía libre de Helmholtz, ya que  $F_{\text{clásica}}$  no es extensiva. Si el volumen, al igual que el número de partículas, aumenta al doble, y la temperatura se mantiene constante, la Energía Libre de Helmholtz no sería simplemente el doble, i.e.  $F_{\text{clásica}}(T, 2N, 2V) = 2F_{\text{clásica}}(T, N, V) + 2N \ln 2 \neq 2F_{\text{clásica}}(T, N, V)$ .

La condición de indistinguibilidad es fácilmente incorporable al tratamiento clásico:

$$\text{Ec. 87. } Z_{\text{clásica mejorada}} = \frac{z^N}{N!}$$

Ahora el potencial de Helmholtz ya es extensivo:

$$\text{Ec. 88. } F_{\text{clásica mejorada}} = -NkT \ln \left[ \frac{V}{N\hbar^3} (2\pi kT)^{3/2} \right] - NkT,$$

$F_{\text{clásica mejorada}}$  es suficientemente correcta a temperaturas altas y presiones bajas, por lo que su uso es extensivo.

Añadir el principio de exclusión de Pauli (y así incorporar todo lo necesario para obtener un tratamiento cuántico correcto) es muy difícil en este contexto, por lo que regresaremos al gas ideal más adelante bajo el formalismo Gran Canónico.

Nótese que este problema no se presentó en el caso de bosones (radiación electromagnética y vibraciones), ya que en estos no se aplica la exclusión.

## 16. Problemas: Mecánica Estadística Clásica, gas ideal canónico.

IV.21 Demostrar la ecuación 16.70 del Callen.

- IV.22 Demostrar la ecuación 16.72 del Callen.
- IV.23 Demostrar la ecuación 16.77 del Callen.
- IV.24 16.10.1-5 del Callen.

## Capítulo V Formalismo Gran Canónico

### V.1 Sistema en contacto con un reservorio de partículas

Recuérdese que el formalismo Canónico fue introducido porque es difícil contabilizar el número de estados accesibles cuando se tiene la restricción de que la energía total es fija. Introducir el principio de exclusión de Pauli es muy difícil, si no imposible, cuando se tiene la restricción de que el número de partículas es fijo. Recurriremos a otro reservorio, ahora no sólo de energía, sino también de partículas:

La probabilidad de que un sistema  $A$  en contacto con un reservorio de energía y de partículas, se encuentre en algún estado  $r$  está dado por:

$$P_A(r) = \frac{\Omega_{res}(E_T - E_r, N_T - N_r)}{\Omega_T(E_T, N_T)}$$

Note que ni la energía ni el número de partículas del sistema  $A$  están restringidos. El espacio muestral del sistema  $A$  incluye estados con gran variedad de energías y de número de partículas. Expandiendo el logaritmo se obtiene:

$$\begin{aligned} \ln P_A(r) &= \ln \frac{\Omega_{res}(E_T, N_T)}{\Omega_T(E_T, N_T)} - \frac{\partial \ln \Omega_{res}(E_T, N_T)}{\partial E_T} E_r \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega_{res}(E_T, N_T)}{\partial E_T^2} E_r^2 - \dots - \frac{\partial \ln \Omega_{res}(E_T, N_T)}{\partial N_T} N_r \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega_{res}(E_T, N_T)}{\partial N_T^2} N_r^2 - \dots \\ &= C' - \beta_{res} E_r + \beta_{res} \mu_{res} N_r + O(2) + \dots \end{aligned}$$

donde se ha definido al Potencial Químico  $\mu_{res}$  como

$$\beta_{res} \mu_{res} \equiv - \frac{\partial \ln \Omega_{res}(E_T, N_T)}{\partial N_T} N_r,$$

y se ha invocado que la temperatura y el potencial químico del reservorio no cambian si la energía o el número de partículas varían en cantidades finitas. Entonces:

$$P_A(r) = C \exp\left(-\frac{E_r - \mu N_r}{kT}\right).$$

### V.2 Función de Partición Gran Canónica

La condición de normalización implica que

$$P_A(r) = \frac{\exp[-\beta(E_r - \mu N_r)]}{\mathcal{Z}}$$

donde ahora  $\mathcal{Z}$  es la función de partición Gran Canónica definida como

$$Z \equiv \sum_r \exp[-\beta(E_r - \mu N_r)].$$

En forma semejante al formalismo Canónico, se cumple que

$$U \equiv \bar{E} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{\mu/T, V} \quad \text{y} \quad P = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T, \mu}.$$

La función de partición Gran Canónica cumple además:

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

### V.3 Relación con la termodinámica

Cabe mencionar que

$$dG = -SdT - PdV - Nd\mu,$$

donde hemos obviado la barra indicadora de promedio. De la ecuación anterior se puede demostrar que

$$U = \left(\frac{\partial(\beta G)}{\partial \beta}\right)_{\beta\mu}.$$

En efecto

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\mu/T} = G + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\mu/T} = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mu/T},$$

Pero

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{\mu/T} &= -S - N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{\mu/T} = -S - N \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu}{T}\right)}{\partial T}\right)_{\mu/T} \\ &= -S - N \frac{\mu}{T}, \end{aligned}$$

Por lo que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\mu/T} &= G + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial \frac{1}{T}}\right)_{\mu/T} = G - T \left(-S - N \frac{\mu}{T}\right) = \\ &G + TS + \mu N = U. \end{aligned}$$

Comparando con 0 y 0, se puede hacer la asociación

$$G = -kT \ln Z$$

## V.4 Gas ideal y no ideal en el formalismo Gran Canónico

### a) Gas ideal

Ahora dividiremos el problema no en partículas, sino en estados. Hacer el conteo de esta manera es simple ya que al eliminar la restricción de un número fijo de partículas, los estados no interactúan en absoluto. Esto se demuestra de la siguiente forma: La probabilidad  $f_{i,1}$  de que un estado esté ocupado (el subíndice “1” significa “ocupado”) por una partícula está dado por (demostrarlo):

$$f_{i,1} = \frac{\sum_{\text{estados donde el estado } i \text{ está ocupado}} P_k}{z_i} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}}{z_i}.$$

donde ahora  $z_i$  es la función de partición Gran Canónica del estado  $i$ :

$$z_i = \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_{i,j} - j\mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}.$$

La suma sobre  $j$  es sobre todas las distintas ocupaciones del estado  $i$ . Se ha supuesto que la energía del estado vacío es cero, y que la energía del estado  $i$  ocupado es  $\varepsilon_i$ . El tratamiento con base en estados y no en partículas se acaba de demostrar a través de la relación (demostrarlo):

$$Z = \prod_i z_i.$$

En forma heurística (demostrable fácilmente) se puede ver que a través de  $f_i$  se puede calcular un sinnúmero de cantidades, i.e.:

$$U = \sum_{i,j} f_{i,j} \varepsilon_{i,j} = \sum_{i,j} \frac{\varepsilon_{i,j}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{i,j} - j\mu)}},$$

donde el índice  $j$  corre entre los dos valores posibles para fermiones: 0 y 1. El estado  $i$  está realmente caracterizado por cuatro números cuánticos:  $\mathbf{k}$  ( $= \pi\hbar/(V)^{1/3} [n_x, n_y, n_z]$ ) y  $\sigma$  (espín), por lo que

$$Z = \prod_{\mathbf{k}, \sigma} \left( 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma} - \mu)} \right).$$

Si la energía es independiente del espín tenemos que:

$$Z = \prod_{\mathbf{k}} \left( 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right)^2,$$

y que

$$G = 2 \sum_{\mathbf{k}} \ln \left( 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \right).$$

Calcular  $G$  es ligeramente irrelevante porque los cálculos se realizan a través de  $f_i$  de la manera indicada en la 0. Un cálculo común en semiconductores es el número de portadores:

$$N = 2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_f)}} = 2 \int d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - E_f)}},$$

La Teoría de Semiconductores tiene **mucho** que ver con el cálculo de  $D(\varepsilon)$ .

**b) Gas no tan ideal**

A través del formalismo Gran Canónico es fácil hacer cálculos termodinámicos para ciertos tipos comunes de interacción. Es común encontrar sistemas de fermiones donde la interacción mas importante es la coulombica entre partículas con la misma  $\mathbf{k}$  pero con diferente espín, la cual es de la siguiente manera:

$$\varepsilon_k = \begin{cases} 0 & \text{si ambos están desocupados} \\ \varepsilon_k & \text{si alguno está ocupados} \\ 2\varepsilon_k + \eta & \text{si ambos están ocupados} \end{cases}$$

$\eta$  es la energía de interacción, la cual puede ser tan grande que haga prohibitivo la ocupación simultánea de dos estados con la misma  $\mathbf{k}$ . En este caso, la función de partición del conjunto de estados  $\mathbf{k}$  está dada por:

$$z_k = 1 + 2e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} + e^{-\beta(2\varepsilon_k + \eta - 2\mu)}$$

y

$$G = -kT \sum_{\mathbf{k}} \ln \left( 1 + 2e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} + e^{-\beta(2\varepsilon_k + \eta - 2\mu)} \right)$$

**c) Gas bosónico**

El problema de un gas ideal de bosones fue resuelto bajo el formalismo Canónico (revisarlo).

**d) Problema de la agregación en almidón**

(Describir el problema).  $N$  sitios, e1 si desocupado, e2 si ocupado, y 2e2 si doble ocupado.

**17. Problemas: Formalismo Gran Canónico.**

V.1 17.3.1, 17.3.3-4, 17.3.6-7 del Callen.

V.2 18.1.1, 18.1.3-6 del Callen.

V.3 18.2.1 del Callen.

V.4 Lo mismo que el 18.2.1 del Callen, pero para bosones.

V.5 18.3.1 del Callen.

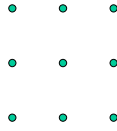
V.6 18.6.1-2 del Callen.

V.7 Demostrar la Ecuación 18.28 del Callen.

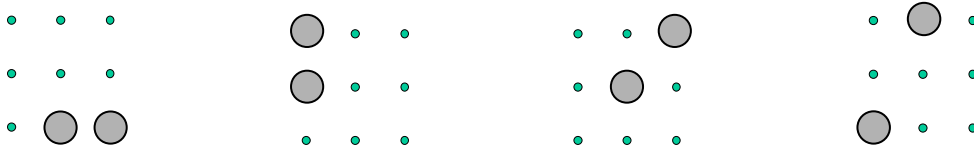
V.8 Un sistema a temperatura  $T$  y potencial químico  $\mu$  constituido por un conjunto de estados y un número no fijo de electrones. Los estados tienen energía  $\varepsilon_i = A i^2$ , con  $-\infty < i < \infty$ .



- a) Encuentre el potencial gran canónico.  
 b) Ahora suponga que el número de electrones es  $N$  y calcule el potencial químico.
- V.9 Un sistema consiste de dos partículas indistinguibles y nueve sitios. Las partículas pueden estar en cualquiera de los nueve sitios, pero no en el mismo al mismo tiempo. Los sitios están distribuidos de la siguiente forma:



La energía de cada partícula es  $\epsilon_1$ , pero si las dos partículas se encuentran en sitios contiguos, la energía del sistema es mayor por una cantidad  $\epsilon_2$ . Por sitios contiguos se entiende aquellos sitios que están juntos vertical u horizontalmente, mas no diagonalmente. Esto se ejemplifica en el siguiente dibujo:



En los dos primeros diagramas se considera que las partículas están contiguas, mientras que en los dos últimos no.

- a) Utilice análisis combinatorio para contar el número total de arreglos. Cuento el número de posibles arreglos donde las partículas estén contiguas.  
 b) Calcule, para una temperatura dada, la energía promedio del sistema.  
 c) Considere ahora que las partículas son distinguibles y, después de contar el número de arreglos total y de arreglos contiguos, calcule la energía promedio.  
 d) Regresando a partículas indistinguibles, considere que la población de partículas puede ahora ser cero, uno o dos. Suponiendo posible el intercambio de partículas con un reservorio con potencial químico  $\mu$ , calcule el número de partículas promedio y la energía promedio.  
 e) Con las mismas condiciones del inciso anterior, determine el número de ocupación cuando  $T=0$  en los siguientes casos:  
 $\epsilon_1 < \mu < 2 \epsilon_1$   
 $2\epsilon_1 < \mu < 2 \epsilon_1 + \epsilon_2$   
 $2 \epsilon_1 + \epsilon_2 < \mu$   
 f) Supongamos ahora que tenemos un conjunto de  $N$  sistemas semejantes al descrito anteriormente que pueden intercambiar partículas entre si, y que el número de partículas es  $1.5N$ . Esto nos obliga a forzar a que el número promedio de partículas por sistema es 1.5. Calcule el potencial químico.
- V.10 Un gas ideal de  $N$  moléculas de hidrógeno está contenido en un recipiente cúbico de volumen  $V (=L^3)$  a una presión  $p$  y temperatura  $T$ . Ignore los modos de vibración y rotación, sólo considere el de translación. Las moléculas de hidrógeno pueden ser absorbidas en  $M$  sitios de la pared. La energía de absorción es negativa e igual a  $\epsilon_a$ .
- a) Calcule la función de partición.  
 b) Encuentre una expresión para el potencial químico.  
 c) Encuentre una expresión para la fracción de las moléculas en estado gaseoso.
- V.11 Considere un gas ideal de  $N$  fermiones de espín  $3/2$ . A diferencia de los fermiones de espín  $1/2$ , donde las posibles orientaciones o valores de  $m_s$  son  $-1/2$  y  $+1/2$ , para

- fermiones de espín  $3/2$  los valores posibles de  $m_s$  son  $-3/2$ ,  $-1/2$ ,  $+1/2$  y  $+3/2$ . Al calcular la función de partición, cada una de las orientaciones puede considerarse un estado independiente que puede estar ocupado o desocupado.
- Encuentre una expresión para la función de partición (gran canónico).
  - Encuentre una expresión para la función de partición incluyendo la interacción de las partículas con un campo magnético  $B$ . (Los momentos magnéticos de las diferentes orientaciones de espín son  $-2\mu$ ,  $-\mu$ ,  $+\mu$  y  $+2\mu$ .)
- V.12 En un sólido, a temperatura  $T$  y potencial químico  $\mu$ , existen  $M$  estados, cada uno con capacidad de hasta dos electrones. La energía del estado cuando está vacío es muy alta, por lo que sólo considere ocupaciones de uno ( $\epsilon_1$ ) y de dos electrones ( $2\epsilon_1 + \delta$ ). Calcule, en función de  $T$  y  $\mu$ , la fracción del tiempo en la que cada estado contiene dos electrones.
- V.13 Considere un sólido compuesto por  $N_A$  átomos y  $N_A$  electrones. Cada átomo puede albergar a un electrón con energía de  $-20\text{meV}$ . Dentro del cristal existen otros  $4N_A$  sitios de electrones libres con energía cero.
- Encuentre el valor del potencial químico a temperatura ambiente.
  - Calcule la fracción de electrones libres a temperatura ambiente.
  - Calcule la temperatura a la cual es necesario enfriar el sólido para que el 99% de los electrones se encuentren atrapados.
  - Calcule el calor específico a temperatura cero.
  - Suponga ahora que, cuando el electrón está atrapado, puede vibrar con una frecuencia base de  $10^{15}$  Hz. ¿En cuánto se ve cambiada la fracción de electrones libres?
- V.14 Considere un sistema de tres sitios (con capacidad de cero o una partícula cada uno) colineales y dos partículas. Cada una de las partículas (fermiones) puede localizarse en cada uno de los tres sitios. Si las partículas están juntas, pueden además vibrar. El sistema está sumergido en un baño a temperatura  $T$ .
- Calcule la función de partición.
  - Calcule la energía interna.
- V.15 Considere un gas ideal de  $N$  electrones que además pueden ser absorbidos en  $M$  sitios. La energías de absorción son  $\epsilon_1$ , con una degeneración de dos (uno para cada espín), y  $\epsilon_2$ , con una degeneración de ocho.
- Calcule la función de partición (gran canónico).
  - Encuentre una expresión para el potencial químico (no es necesario despejar).

## Capítulo VI Reformulación de la Mecánica Estadística

La definición de la entropía cambia según el formalismo:

$$S = \begin{cases} k \ln \Omega & \text{Microcanónico} \\ U/T - k \ln \sum e^{-E_r/kT} & \text{Canónico} \\ U/T - \mu N/T - k \ln \sum \exp^{-(E_r - \mu N_r)/kT} & \text{Gran Canónico} \end{cases},$$

Se demostró que numéricamente son entre sí MUY aproximadamente iguales. ¿Habría entonces una definición más general que involucre a todos los formalismos? Esta definición se da a través de una nueva formulación de la Mecánica Estadística.

### VI.1 Entropía como una medida del desorden

Resulta que las expresiones que hemos encontrado para la probabilidad  $f_r$  de que ocurra el estado  $r$

$$\text{Ec. 89. } f_r = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & \text{Microcanónico} \\ \frac{\exp(-E_r/kT)}{Z} & \text{Canónico} \\ \frac{\exp(-(E_r - \mu N_r)/kT)}{Z} & \text{Gran Canónico} \end{cases},$$

son las que maximizan el desorden ( $-\sum f_i \ln f_i$ ) bajo las constricciones dadas (Microcanónico:  $E$ ,  $N$  y  $V$  fijos; Canónico:  $T$ ,  $N$  y  $V$  fijos; Gran Canónico:  $T$ ,  $\mu$  y  $V$  fijos). También resulta que el desorden, en todos estos casos, es numéricamente igual (salvo una constante de proporcionalidad, la cual es  $k$ ) a la entropía

$$\text{Ec. 90. } S = -k \sum_r f_r \ln f_r.$$

El desorden está completamente definido a través de los siguientes requisitos:

- Definido en términos de  $\{f_r\}$ .
- Si  $f_r = 1$  para alguna  $r$ , entonces el desorden es cero.
- El desorden es máximo cuando  $f_1 = f_2 = \dots = 1/\Omega$ .
- El desorden crece con  $\Omega$ .
- El desorden es aditivo, i.e.

$$\text{des} = f_1 \text{ des}_1 + f_2 \text{ des}_2 + \text{des}(f_1, f_2).$$

Demostrar que a través de estas condiciones se recupera Ec. 90, está más allá de los objetivos de este curso. Demostrar que Ec. 90 cumple con las condiciones es trivial para las primeras cuatro. Se demostrará la última condición:

$$\begin{aligned}
des &= -\sum_r f_r \ln f_r = -\sum_{r=1}^{n_1} f_r \ln f_r - \sum_{r=n_1+1}^{n_2} f_r \ln f_r - \dots \\
&= -\sum_i g_i \sum_j^{i\text{-ésimo intervalo}} \frac{f_r}{g_i} \ln f_r
\end{aligned}$$

donde se ha definido

$$g_i \equiv -\sum_{r=n_{i-1}+1}^{n_i} f_r \equiv \sum_r^{i\text{-ésimo intervalo}} f_r$$

Entonces

$$\begin{aligned}
des &= -\sum_i g_i \sum_r^{i\text{-ésimo intervalo}} \left( \frac{f_r}{g_i} \ln \frac{f_r}{g_i} + \frac{f_r}{g_i} \ln g_i \right) \\
&= \sum_i g_i \left( -\sum_r^{i\text{-ésimo intervalo}} \frac{f_r}{g_i} \ln \frac{f_r}{g_i} \right) - \sum_i \ln g_i \sum_r^{i\text{-ésimo intervalo}} f_r \\
&= \sum_i g_i dis_i - \sum_i g_i \ln g_i
\end{aligned}$$

donde se ha definido

$$dis_i = -\sum_r^{i\text{-ésimo intervalo}} \frac{f_r}{g_i} \ln \frac{f_r}{g_i}$$

Nótese que

$$\sum_r^{i\text{-ésimo intervalo}} \frac{f_r}{g_i} = 1$$

por lo que  $f_r/g_i$  representa la probabilidad de que el estado sea el  $r$ -ésimo si se sabe que el estado está en el  $i$ -ésimo intervalo.

Ahora falta por demostrar que las expresiones en Ec. 89 maximizan a la entropía (desorden). Para esto necesitamos aprender sobre los Multiplicadores de Lagrange.

## 18. Problemas: Desorden.

VI.1 Demuestre que el desorden ( $\sum f_j \ln f_j$ ) es aditivo, esto es, que la siguiente relación es válida al dividir el sistema en dos partes:

$$\text{Desorden} = f^{(1)} \times \text{Desorden}^{(1)} + f^{(2)} \times \text{Desorden}^{(2)}$$

## VI.2 Multiplicadores de Lagrange

Supongamos que se quiere encontrar el extremo (máximo o mínimo) de una función  $h(x,y)$ . Sólo es necesario resolver el sistema de ecuaciones

$$\text{Ec. 91. } \partial_1 h(x_m, y_m) = 0, \quad \partial_2 h(x_m, y_m) = 0.$$

Ahora supongamos que se requiere que la solución caiga en la curva  $y = y(x)$ . Una forma sería sustituir y resolver

$$\partial_1 h(x_m, y_m(x_m)) + \partial_2 h(x_m, y_m(x_m)) y'(x_m) = 0.$$

y encontrar el nuevo  $x_m$ . La condición extra redujo el número de ecuaciones en uno.

Existe otra forma de resolverlo (método de Multiplicadores de Lagrange) mucho más elegante y poderosa, y fácilmente generalizable a muchas condiciones. A la condición la escribimos como  $g(x,y) = 0$ , y lo que se va a acabar haciendo es que, en lugar de minimizar a  $h$ , minimizamos a  $w \equiv h + \lambda g$ . De la condición de extremo de  $h$  tenemos:

$$\partial_1 h(x_m, y_m) \delta x + \partial_2 h(x_m, y_m) \delta y = 0.$$

Como  $\delta x$  y  $\delta y$  no son independientes (debido a la condición  $g$ ), cada uno de los términos no puede ser igualado a cero, tal como se hizo en la Ec. 91.  $\delta x$  y  $\delta y$  tienen que satisfacer la condición  $g$ :

$$\partial_1 g(x_m, y_m) \delta x + \partial_2 g(x_m, y_m) \delta y = 0.$$

La suma de ambas ecuaciones sigue dando cero:

$$[\partial_1 h(x_m, y_m) + \lambda \partial_1 g(x_m, y_m)] \delta x + [\partial_2 h(x_m, y_m) + \lambda \partial_2 g(x_m, y_m)] \delta y = 0.$$

donde  $\lambda$  es una constante aún libre. Esta la escogemos de tal forma que  $\partial_1 h(x_m, y_m) + \lambda \partial_1 g(x_m, y_m) = 0$ , por lo que el segundo término también tiene que ser cero, por lo que tenemos el sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \partial_1 h(x_m, y_m) + \lambda \partial_1 g(x_m, y_m) &= 0 \\ \partial_2 h(x_m, y_m) + \lambda \partial_2 g(x_m, y_m) &= 0 \end{aligned}$$

bajo la condición  $g(x,y) = 0$ . El sistema de ecuaciones se resuelve en términos de  $\lambda$ , y la mayoría de las veces no es necesario resolver para  $\lambda$  para encontrar  $(x_m, y_m)$ . Resumiendo, lo que se hace es minimizar a  $w(x, y) \equiv h(x, y) + \lambda g(x, y)$  suponiendo que  $\delta x$  y  $\delta y$  son independientes, y, si es necesario, resolver para  $\lambda$ .

## 19. Problemas: Multiplicadores de Lagrange.

### VI.3 Maximización de la entropía

#### a) Maximización general

Se requiere maximizar a la entropía bajo la condición de normalización

$$\sum_r f_r = 1.$$

Como se va a maximizar a través de multiplicadores de Lagrange, en realidad la función que se va a maximizar es

$$-k \sum_r f_r \ln f_r - \lambda_1 k \sum_r f_r.$$

escogiendo a  $\lambda_1$  de manera que se cumpla con la condición de normalización. Por lo tanto podemos redefinir a la entropía como

$$\text{Ec. 92. } S \equiv -k \sum_r f_r \ln f_r - \lambda_1 k \sum_r f_r.$$

y ya no incluir la condición de normalización. Tenemos también que exigir que las variables macroscópicas sean, en promedio, las observadas:

$$\text{Ec. 93. } \sum_r f_r E_r = U,$$

$$\text{Ec. 94. } \sum_r f_r N_r = N,$$

$$\text{Ec. 95. } \sum_r f_r V_r = V,$$

Entonces

$$\delta \left( \begin{array}{l} -k \sum_r f_r \ln f_r - \lambda_1 k \sum_r f_r - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r - \\ \lambda_3 k \sum_r f_r N_r - \lambda_4 k \sum_r f_r V_r \end{array} \right)$$

$$= -k \sum_r (\ln f_r + 1 + \lambda_1 + \lambda_2 E_r + \lambda_3 N_r + \lambda_4 V_r) \delta f_r = 0$$

Tratando a cada una de las variables como independiente:

$$\ln f_r + 1 + \lambda_1 + \lambda_2 E_r + \lambda_3 N_r + \lambda_4 V_r = 0,$$

por lo que

$$f_r = e^{-(1 + \lambda_1 + \lambda_2 E_r + \lambda_3 N_r + \lambda_4 V_r)}$$

b) **Sistema Microcanónico**

En el sistema Microcanónico las variables extensivas ( $U$ ,  $N$  y  $V$ ) están fijas. Esto es, el espacio muestral considera sólo estados  $r$  donde  $E_r = U$ ,  $N_r = N$ , y  $V_r = V$ , por lo que

$$f_r = e^{-(1+\lambda_1+\lambda_2 E_r+\lambda_3 N_r+\lambda_4 V_r)} = \frac{1}{\Omega},$$

y llegando a que  $f_r$  es una constante. Para encontrar dicha constante aplicamos la condición de normalización, concluyendo que  $\Omega$  es el número de estados accesibles al sistema bajo las mentadas restricciones.

Esto recupera la expresión Microcanónica para la probabilidad de cada estado accesible. Recuerdese que la aseveración de que la probabilidad es constante, fue a través de un postulado. Como se demostró anteriormente, la entropía del sistema Microcanónico no es intrínsecamente aditiva.

Es importante señalar que la función que ha sido maximizada

$$\begin{aligned} & -k \sum_r f_r \ln f_r - \lambda_1 k \sum_r f_r - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r - \lambda_3 k \sum_r f_r N_r - \lambda_4 k \sum_r f_r V_r \\ & = -k \sum_r f_r \ln f_r - k \sum_r (\lambda_1 + \lambda_2 E_r + \lambda_3 N_r + \lambda_4 V_r) f_r \\ & = S \end{aligned}$$

es simplemente la entropía bajo la condición de normalización.

c) **Sistemas Canónico**

En el caso Canónico se considera cualquier valor posible de la energía (aún  $N_r = N$ , y  $V_r = V$  para toda  $r$ ), y se encuentra que

$$f_r = e^{-(1+\lambda_1+\lambda_3 N_r+\lambda_4 V_r)-\lambda_2 E_r} = \frac{e^{-\lambda_2 E_r}}{Z}.$$

donde, por la condición de normalización se ha encontrado que:

$$e^{1+\lambda_1+\lambda_3 N_r+\lambda_4 V_r} = \sum_r e^{-\lambda_2 E_r} \equiv Z.$$

A través del gas ideal podríamos otra vez demostrar que  $\lambda_2 = 1/kT$ , recuperando el formalismo Canónico.

La función que ha sido maximizada

$$\begin{aligned}
& -k \sum_r f_r \ln f_r - \lambda_1 k \sum_r f_r - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r - \lambda_3 k \sum_r f_r N_r - \lambda_4 k \sum_r f_r V_r \\
& = -k \sum_r f_r \ln f_r - k(\lambda_1 + \lambda_3 N_r + \lambda_4 V_r) \sum_r f_r - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r \\
& = -k \sum_r f_r \ln f_r - k\lambda' \sum_r f_r - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r \\
& = S - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r
\end{aligned}$$

es la entropía (bajo la condición de normalización) menos un multiplicador de Lagrange veces  $U$ .

**d) Sistemas Gran Canónico**

Ahora sólo se pide que  $V_r = V$  para toda  $r$ , y se encuentra que

$$f_r = e^{-(1+\lambda_1+\lambda_4 V_r)-\lambda_2 E_r-\lambda_3 N_r} = \frac{e^{-\lambda_2 E_r}}{\mathcal{Z}}.$$

donde, por la condición de normalización se ha encontrado que:

$$e^{1+\lambda_1+\lambda_3 N_r} = \sum_r e^{-\lambda_2 E_r - \lambda_4 V_r} \equiv \mathcal{Z}.$$

recuperando el Gran Canónico si se asocia a  $-\lambda_3$  con  $\beta\mu$ .

La función que ha sido maximizada

$$\begin{aligned}
& -k \sum_r f_r \ln f_r - \lambda_1 k \sum_r f_r - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r - \lambda_3 k \sum_r f_r N_r - \lambda_4 k \sum_r f_r V_r \\
& = -k \sum_r f_r \ln f_r - k(\lambda_1 + \lambda_4 V_r) \sum_r f_r - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r - \lambda_3 k \sum_r f_r N_r \\
& = -k \sum_r f_r \ln f_r - k\lambda' \sum_r f_r - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r - \lambda_3 k \sum_r f_r N_r \\
& = S - \lambda_2 k \sum_r f_r E_r - \lambda_3 k \sum_r f_r N_r
\end{aligned}$$

es la entropía (bajo la condición de normalización) menos un multiplicador de Lagrange veces  $U$ , menos un multiplicador de Lagrange veces  $N$ .

**20. Problemas: Entropía como desorden.**

VI.2 17.2.1-2 del Callen.

VI.3 18.1.2 del Callen.

VI.4 Demostrar la ecuación 16.77 del Callen.

VI.5 Desarrolle por ambos, el formalismo de maximización del desorden y el formalismo Gran Canónico, el potencial para el caso de  $N$  partículas a temperatura  $T$  tales que la magnetización varía para mantener el campo magnético constante.



- VI.6 Un sistema está contenido en un recipiente con paredes porosas a través de las cuales el intercambio de partículas es permitido, y está inmerso en un baño a temperatura  $T$ .
- Derive el potencial adecuado a través del formalismo Gran Canónico.
  - Derive el potencial adecuado a través de la maximización del desorden. Identifique los parámetros con las variables intensivas del sistema.

## VI.4 Teorema H

(Ver el Apéndice A-12 del Reif, Fundamentals of statistical and thermal physics)

El Teorema H es la demostración de la Segunda Ley de la Termodinámica con herramientas de la Mecánica Estadística, la cual a su vez está basada en la Mecánica Cuántica. No se va a demostrar como lo hizo Boltzman, ya que ahora tenemos mucho más herramientas y entendemos mejor a la Mecánica Cuántica. Es importante mencionar que es posible hacer la demostración del Teorema H siempre y cuando se interprete a la Mecánica Cuántica de una forma no aceptada por todo mundo, sino más bien aceptada por pocos. De hecho, no existe un consenso de cómo compatibilizar a la Termodinámica con la Mecánica Cuántica.

### a) Interpretación adecuada de la Mecánica Cuántica

Consideremos un sistema aislado fuera de equilibrio. Recuérdesse que uno de los axiomas de la Mecánica Estadística es que los sistemas macroscópicos se pueden describir con un conjunto de estados accesibles  $\{r\}$ , y que existen transiciones entre ellos. Esto exige suponer la existencia de una probabilidad finita de transición por unidad de tiempo entre dos estados accesibles (con la misma energía)  $r$  y  $s$ :  $W_{r \rightarrow s}$ .

La Mecánica Cuántica es la herramienta para encontrar las secciones transversales  $W_{r \rightarrow s}$  si se considera que los estados  $r$  son autoestados de un hamiltoniano independiente del tiempo, y que las transiciones son causadas por perturbaciones dependientes del tiempo. Antes de continuar con la demostración del Teorema H, consideremos las implicaciones de la afirmación anterior. Sabemos que ningún hamiltoniano independiente del tiempo conecta a sus autoestados. Si sólo hubiera hamiltonianos independientes del tiempo, no habría transiciones entre estados y la entropía nunca aumentaría. ¿Cómo de originan los hamiltonianos dependientes del tiempo? Directamente de las partículas; revisemos qué una partícula.

Nuestra concepción de las cosas es a través de partículas. Todo lo vemos como un conjunto de partículas y de sus interacciones. De hecho, las interacciones entre partículas se describen, en su manera más fundamental (Teoría de Campo), como el intercambio de partículas bosónicas. Los hamiltonianos que describen los choques entre partículas son dependientes del tiempo, y aquellos que describen la formación de otras partículas más grandes (tales como núcleos, átomos o cristales), son independientes del tiempo. Los hamiltonianos independientes del tiempo dan lugar a partículas más grandes, resultado de la unión estable de varias partículas. Un cristal no se describe en términos de átomos, sino de fonones, los cuales son, a su vez, otras partículas. Los electrones dentro de un cristal no son dispersados por los átomos, sino por fonones. Las partículas, pensadas como entes que pueden interactuar con otras y que dan origen a hamiltonianos dependientes del tiempo, ya no son los átomos, sino los fonones. El estado global de un sistema siempre lo vemos como un conjunto de estados cuánticos de sus partículas. El estado de un cristal lo describimos con la población de fonones en cada modo, y de la población de electrones excitados en las bandas o en estados localizados. Si queremos describir el comportamiento de electrones en un cristal, calculamos las secciones transversales de interacción

entre uno de los electrones excitados y algún fonón. Esa es la manera de hacerlo, y la que describe cuantitativamente el comportamiento de los materiales. No es simplemente una manera aproximada de hacerlo, sino *la* forma de hacerlo. El gran control y capacidad de predicción de la Teoría de Campo, la electrónica y de la ingeniería nuclear, es un claro indicio de que el tratamiento de las partículas a través de perturbaciones dependientes del tiempo es más que simplemente una aproximación.

Entonces, los estados macroscópicos se definen a través del conjunto de los números cuánticos de sus partículas, los cuales pueden cambiar a través de interacciones entre ellas. El estado macroscópico no es posible describirlo en términos de un conjunto de números cuánticos que describan al sistema completo, ya que los sistemas macroscópicos no tienen un hamiltoniano independiente del tiempo que los describa. Esto es porque las partículas son locales, y no se pueden describir a través de hamiltonianos independientes del tiempo, y los sistemas macroscópicos son muy grandes como para ignorar la localización de las partículas. Las transiciones entre un estado macroscópico a otro son causados por choques entre sus partículas capaces de interactuar (un electrón en un nivel profundo no es capaz de interactuar con fotones, fonones, u otras partículas poco energéticas, es transparente a ellas), y que lo llevan a otro conjunto de números cuánticos.

**b) Derivación del Teorema H**

De la definición de sección transversal, y de la conservación de la probabilidad

$$\sum_r P_r = 1$$

tenemos

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s P_s W_{s \rightarrow r} - \sum_s P_r W_{r \rightarrow s}.$$

Resulta que para todas las interacciones conocidas, se tiene que

$$W_{r \rightarrow s} = W_{s \rightarrow r} \equiv W_{sr},$$

i.e. todos los Hamiltonianos son Hermíticos.

$$\frac{dP_r}{dt} = \sum_s (P_s - P_r) W_{sr}.$$

De aquí se puede calcular el cambio de la entropía con respecto al tiempo:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &= -k \frac{d}{dt} \sum_r P_r \ln P_r = -k \sum_r \frac{dP_r}{dt} (\ln P_r + 1) = \\ &= -k \sum_r \sum_s (P_s - P_r) W_{sr} (\ln P_r + 1) \end{aligned}$$

o bien, ya que los índices son mudos

$$\frac{dS}{dt} = -k \sum_s \sum_r (P_r - P_s) W_{rs} (\ln P_s + 1).$$

por lo que

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{2}k \sum_s \sum_r (P_r - P_s) W_{rs} (\ln P_r - \ln P_s).$$

pero

$$(P_r - P_s)(\ln P_r - \ln P_s) \geq 0 \quad \forall \quad P_r \geq 0, P_s \geq 0.$$

por lo tanto  $dS/dt$  es siempre mayor o igual a cero. Es cero cuando

$$P_r = P_s \quad \forall \quad r, s,$$

esto es, en equilibrio.

**21. Problemas: Teorema H.**

## Capítulo VII Potenciales Termodinámicos

### VII.1 Formalismos Canónicos generalizados.

La entalpía es el potencial que resulta de dejar variar el volumen, dejando fija la energía y el número de partículas. Existen más posibilidades, tales como dejar fijo el número de moléculas de una especie. Como se verá más adelante, siempre será necesario dejar al menos una variable extensiva fija.

### VII.2 Repaso de los potenciales maximizados o minimizados para cada formalismo

#### a) Sistema con las variables extensivas fijas (Microcanónico)

Tal como se discutió, la función que se maximiza cuando las variables extensivas ( $U$ ,  $N$  y  $V$ ) están fijas es la entropía (bajo la condición de normalización)

$$S = S(U, N, V), \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN,$$

La expresión  $f_r = 1/\Omega$  es la solución a la maximización de la entropía cuando las variables extensivas ( $U$ ,  $N$  y  $V$ ) están fijas.  $dS$  es cero cuando  $U$ ,  $N$  y  $V$  están fijas.

#### b) Caso Canónico

Cuando se permite el intercambio térmico, la función que se maximiza es

$$\text{Ec. 96. } S - \frac{1}{T} \sum_r f_r E_r$$

o bien  $F \equiv U - TS$  es minimizada. Se puede demostrar que

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN.$$

Las variables naturales de  $F$  son ( $T$ ,  $N$  y  $V$ ).  $dF$  es cero cuando  $T$ ,  $N$  y  $V$  están fijas.  $T$  es un multiplicador de Lagrange cuyo trabajo es garantizar que  $\sum f_r E_r = U$ . Si cambia  $U$ , entonces se tendrá que escoger otro valor de  $T$ . De igual manera, si se cambia  $T$  se obtiene otro valor de  $U$  y del resto de las variables. Es por eso que es posible considerar a  $T$  como una variable independiente.

#### c) Caso Gran Canónico

Cuando se permite el intercambio térmico y de partículas, la función que se maximiza es

$$S - \frac{1}{T} \sum_r f_r E_r - \frac{\mu}{T} \sum_r f_r N_r$$

o bien  $G \equiv U - TS - \mu N$  es minimizada. Se puede demostrar que

$$dG = -SdT - PdV - Nd\mu.$$

Las variables naturales de  $G$  son  $(T, \mu$  y  $V)$ .  $dG$  es cero cuando  $T, \mu$  y  $V$  están fijas.  $T$  y  $\mu$  son multiplicadores de Lagrange cuyo trabajo es garantizar que  $\sum f_r E_r = U$  y que  $\sum f_r N_r = N$ . Si cambia  $U$  o  $N$ , entonces se tendrá que escoger otro valor de  $T$  y de  $\mu$ . De igual manera, si se cambia  $T$  o  $\mu$  se obtiene otro valor de  $U, N$  y del resto de las variables. Es por eso que es posible considerar a  $T$  y  $\mu$  como variables independientes.

### VII.3 Transformaciones de Legendre

Considere una función  $h(x,y)$ . Supongamos que se quiere manejar a  $z$ , en lugar de a  $x$ , como variable independiente, donde

$$z \equiv \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)_y .$$

$h$  es una función natural de  $(x,y)$ , ya que  $h$  es constante cuando  $(x,y)$  lo son. Esto tiene como consecuencia que, si  $x$  es eliminada a favor de  $z$ , la función  $h(x,y)$  no podría ser reconstruida (ver Sección 5.2 del Callen). En cambio  $g = h - z x$  sí lo es:

$$\begin{aligned} dg &= d(h - z x) = \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial h}{\partial y} \right)_x dy - z dx - x dz \\ &= \left( \frac{\partial h}{\partial y} \right)_x dy - x dz \end{aligned}$$

Esto es,  $g$  es constante cuando  $(z,y)$  lo son. Además, a través de las ecuaciones  $g(z,y)$  y  $g = h - z x$ , y  $x = (\partial g / \partial z)_y$ , es posible recuperar la función  $h(x,y)$  de la siguiente manera: se despeja  $z(x,y)$  de la ecuación  $x = (\partial g(z, y) / \partial z)_y$  y se substituye en  $h(x, y) = g(z, y) + z x$ . Por esta razón, las funciones  $h$  y  $g$  (transformadas de Legendre una de la otra), son equivalentes y contienen la misma información.

### VII.4 Los potenciales como transformaciones de Legendre

Se puede ver que

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

por lo que la energía libre de Helmholtz es una transformada de Legendre de la entropía, donde ahora las variables son  $T = (\partial S / \partial U)_{N,V}$ ,  $N$  y  $V$ . De igual manera se puede ver que

$$-\frac{G}{T} = S - \frac{1}{T} U - \frac{\mu}{T} N = S - \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} U - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} N ,$$

es una transformada de Legendre de la entropía, donde ahora las variables son  $T = (\partial S / \partial U)_{N,V}$ ,  $\mu = (\partial S / \partial N)_{U,V}$  y  $V$ . Al igual que  $F, G$  contiene la misma información que  $S$ .

## VII.5 Principio de minimización de los potenciales

Ya vimos que  $F$  es un máximo cuando la energía se deja variar, y que la nueva variable natural de  $F$  es  $T$  (sustituyendo a  $U$ ). Todo concuerda. En realidad no son “principios”, ya que se demostrarán a partir de uno sólo (el de la entropía) usando la Mecánica Estadística.

### a) Principio de maximización de la entropía

Del principio de maximización de la entropía respecto a todas las  $\{f_r\}$ , demostraremos que la energía es un mínimo:

- Las variables internas tomarán valores tales que el valor de la entropía será el máximo permitan los valores dados de las variables extensivas.

Esto es, las variables internas se acomodarán de manera que  $S$  se maximice. Podemos entender por variables internas a todas las  $\{f_r\}$ , o a combinaciones de ellas. También podemos imaginar paredes internas que dividen al sistema, y que se va a acomodar de manera que  $S$  sea máxima. Considere a  $X$  como una variable interna, la cual es función de  $\{f_r\}$ . Se puede demostrar fácilmente que  $S$  es un máximo respecto a  $X$ :

$$\frac{\partial S}{\partial X} = \sum_r \frac{\partial S}{\partial f_r} \frac{\partial f_r}{\partial X} = 0 \quad \text{porque} \quad \frac{\partial S}{\partial f_r} = 0 \quad \forall r, \text{ y}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X^2} = \sum_r \left( \frac{\partial^2 S}{\partial f_r^2} \left( \frac{\partial f_r}{\partial X} \right)^2 + \frac{\partial S}{\partial f_r} \frac{\partial^2 f_r}{\partial X^2} \right) = \sum_r \frac{\partial^2 S}{\partial f_r^2} \left( \frac{\partial f_r}{\partial X} \right)^2 < 0 \quad \text{porque} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial f_r^2} < 0 \quad \forall r.$$

Nótese que se tuvo que suponer que las variables extensivas están dadas para así poder invocar que  $S$  es un máximo respecto a  $\{f_r\}$ .

### b) Principio de minimización de la Energía Interna

Cabe aclarar que sólo hay un principio (el de maximización de la entropía), y que los demás son derivaciones de éste y que contienen la misma información (uno implica al otro y viceversa).

Del principio de maximización de la entropía, demostraremos que la energía es un mínimo:

- $U$  toma el valor menor que permitan los valores dados de  $S$  y del resto de las variables extensivas.

$$P \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_S = - \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_X \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_U = 0 \quad \text{porque} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_U = 0.$$

Demostrar que es un mínimo (la derivada de  $P$  es positiva) es más complicado (ver Sección 5.1 del Callen), ya que derivar la expresión anterior a  $S$  constante es difícil. Usando un cambio de variables ( $U, X$ ), lo que Callen hizo fue primero demostrar que

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \right)_S = \left( \frac{\partial P}{\partial X} \right)_S = \left( \frac{\partial P}{\partial U} \right)_X \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_S + \left( \frac{\partial P}{\partial X} \right)_U = \left( \frac{\partial P}{\partial X} \right)_U$$

Esto se hizo porque, a  $U$  constante,  $P$  es más fácil de derivar:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= \frac{\partial}{\partial X} \left[ -\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \right] \\
&= -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X - \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \frac{\partial}{\partial X} \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X \right] \\
&= -\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X
\end{aligned}$$

pero  $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X > 0$  para cualquier restricción  $X$ , y  $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$  (se acaba de demostrar), por lo

que

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S > 0.$$

### c) Principio de minimización de las Energías Libres

Como se observa en la Ec. 96, al maximizar a la entropía bajo la restricción de que la energía promedio está dada (esto es, a  $\beta$  constante), se está minimizando a  $F$ . Matemáticamente esto se puede demostrar utilizando las propiedades de las transformaciones de Legendre.

Minimicemos  $U$  pero manteniendo  $T$  constante. Para esto necesitamos aplicar el principio de minimización de  $U$  al sistema completo:

$$\left(\frac{\partial(U_r + U)}{\partial X}\right)_{S_r + S} = 0$$

y permitamos la transferencia de calor (Energía Libre de Helmholtz,  $F$ ), de calor y de partículas (Energía Libre de Gibbs,  $G$ ), etc. En ese caso el cambio de energía del reservorio es

$$dU_r = T_r dS_r - P_r dV_r - \mu_r dN_r$$

Si sólo permitimos el intercambio de calor, tendremos

$$\left(\frac{\partial U_r}{\partial X}\right)_{S_r + S} = T_r \left(\frac{\partial S_r}{\partial X}\right)_{S_r + S}.$$

Pero, por conservación de energía tenemos

$$T_r \left(\frac{\partial S_r}{\partial X}\right)_{S_r + S} = -T_r \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{S_r + S},$$

por lo que

$$\text{Ec. 97.} \quad 0 = \left( \frac{\partial(U_r + U)}{\partial X} \right)_{S_r + S} = \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_{S_r + S} + \left( \frac{\partial U_r}{\partial X} \right)_{S_r + S}$$

$$= \left( \frac{\partial(U - T_r S)}{\partial X} \right)_{S_r + S}$$

La condición de que la entropía total es un máximo es equivalente a exigir que las temperaturas sean las mismas:

$$0 = \left( \frac{\partial(S_r + S)}{\partial X} \right)_{U_r + U} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{U_r + U} \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_{U_r + U} +$$

$$\left( \frac{\partial S_r}{\partial U_r} \right)_{U_r + U} \left( \frac{\partial U_r}{\partial X} \right)_{U_r + U} =$$

$$= \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_{U_r + U}$$

por lo que  $T = T_r$ , (estamos pensando que el movimiento de  $X$  implica intercambio de energía entre el sistema y el reservorio, i.e. la derivada no es cero). La Ec. 97 se transforma en

$$0 = \left( \frac{\partial(U - T_r S)}{\partial X} \right)_{S_r + S} = \left( \frac{\partial(U - TS)}{\partial X} \right)_T = \left( \frac{\partial F}{\partial X} \right)_T$$

Esto es,  $F$  es un extremo. Ahora demostramos que es un mínimo.

$$0 \leq \left( \frac{\partial^2(U_r + U)}{\partial X^2} \right)_{S_r + S} = \left( \frac{\partial^2 U_r}{\partial X^2} \right)_{S_r + S} + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \right)_{S_r + S} =$$

$$= 0 + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \right)_{S_r + S} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \right)_T$$

El primer término es cero porque  $X$  es una variable extensiva. De igual forma se puede demostrar que  $G$  es mínimo cuando se permite intercambio de calor y de partículas, y que  $H$  es mínimo cuando se permite el intercambio de volumen.

## 22. Problemas: Potenciales termodinámicos.

VII.1 17.3.2, 17.3.5 del Callen.

VII.2 Demuestre que la función de partición correspondiente a un sistema caracterizado por  $T$ ,  $\mu$  y  $P$ , es idénticamente igual a 1.

VII.3 Considere un recipiente de volumen  $V$  a temperatura  $T$  dividido por un pistón. En un lado se encuentra inicialmente 1kg de aire ( $N_2$  77%, y  $O_2$  23%) y en el otro 2kg de oxígeno. Considere que los gases son ideales y que la temperatura es alta.

- Calcule  $V_1$  y  $V_2$  y  $p$  en función de la temperatura.
- Mismo cálculo pero suponiendo que el pistón se vuelve permeable al oxígeno.
- Utilice el formalismo Gran Canónico para resolver los incisos anteriores.



VII.4 Un gas ideal está compuesto por  $N_A$  y  $N_B$  moléculas de tipo A y B a temperatura  $T$  contenidas en un volumen  $V$ . Suponga que una de las paredes se hace permeable al gas B.

a) Construya el potencial adecuado. Las variables de este potencial deberán ser  $(T, V, N_A, \mu_B)$ . Encuentre una expresión para la función de partición.

b) Suponga que el gas es ideal y encuentre la presión del sistema.

VII.5 Problema de la agregación en almidón.\*

d) **Demostraciones alternativas directas de que  $F$  es un extremo**

Demostrar que  $F$  es un extremo también se puede hacer correcta y fácilmente por otros métodos.

i) *La directa*

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

Derivando respecto a  $X$ , pero manteniendo  $T, V$  y  $N$  constante obtenemos

$$\left. \frac{\partial F}{\partial X} \right|_{T, V, N} = 0.$$

Esto es,  $F$  es un extremo respecto a variables internas cuando  $T, V$  y  $N$  se mantienen constantes.

ii) *Otra también muy directa*

Del principio de minimización de la energía tenemos:

$$\left( \frac{\partial U(S, X)}{\partial X} \right)_S = 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \right)_S \geq 0.$$

Ahora impondremos la condición

$$\text{Ec. 98.} \quad \left( \frac{\partial U(S, X)}{\partial S} \right)_X = T = \text{cte},$$

por lo tanto  $S$  ya no es independiente de  $X$ .

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U(S(T, X), X)}{\partial X} \right)_T &= \left( \frac{\partial U(S, X)}{\partial S} \right)_X \left( \frac{\partial S(T, X)}{\partial X} \right)_T + \left( \frac{\partial U(S, X)}{\partial X} \right)_S \left( \frac{dX(S, T)}{dX} \right)_T \\ &= T \left( \frac{\partial S(T, X)}{\partial X} \right)_T + \left( \frac{\partial U(S, X)}{\partial X} \right)_S \end{aligned}$$

Donde se aplicó la condición de la Ec. 98. De aquí podemos arreglar

$$\left( \frac{\partial}{\partial X} [U(S(T, X), X) - TS(T, X)] \right)_T = \left( \frac{\partial U(S, X)}{\partial X} \right)_S = 0$$

El segundo miembro es cero por el principio de minimización de  $U$ . Haciendo explícita la definición de  $F$  tenemos:

$$\left. \frac{\partial}{\partial X} \right|_T [U(T, X) - TS(T, X)] = \left. \frac{\partial}{\partial X} \right|_T F(T, X) = 0$$

Esto es, cuando se impone la condición de que la temperatura es constante,  $F$  es un extremo.

e) **Demostraciones infructuosas de que F es un mínimo**

Demostrar directamente que es un mínimo no es tan simple; de hecho, no me fue posible hacerlo (si a alguien se le ocurre cómo, por favor díganme). He aquí tres maneras equivocadas de hacerlo:

i) *Demostración de que F es un mínimo: manera infructuosa 1*

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 U(S(T, X), X)}{\partial X^2} \right)_T &= \frac{\partial}{\partial X} \Big|_T \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_X \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_T + \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_S \right\} \\ &= \frac{\partial}{\partial X} \Big|_T \left\{ T \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_T + \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_S \right\} \\ &= T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial X^2} \right)_T + \frac{\partial}{\partial X} \Big|_T \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_S \end{aligned}$$

Arreglando tenemos

$$\left( \frac{\partial^2 (U - TS)}{\partial X^2} \right)_T = \frac{\partial}{\partial X} \Big|_T \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_S$$

Reconociendo a  $F$ , de aquí se llega a que

$$\text{Ec. 99.} \quad \left( \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} \right)_T = \frac{\partial}{\partial X} \Big|_T \left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_S$$

Sabemos que

$$\left( \frac{\partial U}{\partial X} \right)_S = - \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_X \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_U = -T \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_U, \text{ entonces}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 F}{\partial X^2}\right)_T &= -\frac{\partial}{\partial X}\bigg|_T T\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = -T\frac{\partial}{\partial X}\bigg|_T\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = \\
&= -T\frac{\partial}{\partial X}\bigg|_U\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U - T\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T\frac{\partial}{\partial U}\bigg|_X\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \\
&= -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U - T\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X\partial U}\right) \\
&= -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U - T\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T\left(\frac{\partial}{\partial X}\bigg|_U\frac{1}{T}\right) \\
&= -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_U \\
&= -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_U\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_U \\
&= -T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X\left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_U^2
\end{aligned}$$

El primer término es positivo porque  $S$  es un máximo, pero el segundo es negativo, por lo que **no** podemos concluir que  $F$  es un mínimo.

ii) *Demostración de que  $F$  es un mínimo: manera infructuosa 2*

Partiendo de la Ec. 99 tenemos

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 F}{\partial X^2}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial X}\bigg|_T\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = \frac{\partial S}{\partial X}\bigg|_T\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial X} + \frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\bigg|_S = \\
&= \frac{\partial S}{\partial X}\bigg|_T\frac{\partial T}{\partial X}\bigg|_S + \frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\bigg|_S = \frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\bigg|_S + \frac{\partial S}{\partial X}\bigg|_T\left(-\frac{\partial T}{\partial S}\bigg|_X\frac{\partial S}{\partial X}\bigg|_T\right) = \\
&= \frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\bigg|_S - \frac{\partial S}{\partial X}\bigg|_T^2\frac{\partial T}{\partial S}\bigg|_X
\end{aligned}$$

El primer término es positivo porque  $U$  es un mínimo a  $S$  constante, pero el segundo es negativo porque los calores específicos siempre son positivos.

iii) *Demostración de que  $F$  es un Mínimo: manera infructuosa 3*

Tampoco pude de la manera en que lo hace el Callen para  $U$  (p. 134-135, o en la Sección VII.5b) de estas notas):

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial X^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial X}\bigg|_T P \quad \text{con} \quad P \equiv \frac{\partial F}{\partial X}\bigg|_T$$

Haciendo a P función de F y de X tenemos

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial X^2}\right)_T = \frac{\partial F}{\partial X}\bigg|_T \frac{\partial P}{\partial F}\bigg|_X + \frac{\partial X}{\partial X}\bigg|_T \frac{\partial P}{\partial X}\bigg|_F = \frac{\partial P}{\partial X}\bigg|_F$$

El primer término es cero en equilibrio

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial X^2}\right)_T &= \frac{\partial}{\partial X}\bigg|_F \frac{\partial F}{\partial X}\bigg|_T = \frac{\partial}{\partial X}\bigg|_F \left( -\frac{\partial F}{\partial T}\bigg|_X \frac{\partial T}{\partial X}\bigg|_F \right) = \\ &= -\frac{\partial^2 T}{\partial X^2}\bigg|_F \frac{\partial F}{\partial T}\bigg|_X + \frac{\partial T}{\partial X}\bigg|_F \frac{\partial}{\partial X}\bigg|_F \frac{\partial F}{\partial T}\bigg|_X \end{aligned}$$

y después ¿qué?.

### 23. Problemas: Demostración alternativa.

VII.6 Demostrar, en una forma alternativa sin utilizar un reservorio, que los potenciales son mínimos en equilibrio.\*

## Capítulo VIII Propiedades de los Potenciales Termodinámicos

Según en qué condiciones se realicen los procesos que estamos midiendo (isotérmico, isobárico, isocórico, adiabático, etc., o combinaciones de estos), se escoge el potencial termodinámico que se va a emplear en los cálculos. En este capítulo se muestra la conveniencia de cada potencial termodinámico. (Callen, Cap. 6).

### VIII.1 Propiedades de la Energía Libre de Helmholtz

Considere un sistema (máquina) que interactúa con un *RWS* mientras se mantiene a temperatura  $T$  (implica contacto con un reservorio a temperatura  $T$ ); entonces:

$$\begin{aligned}dW_{RWS} &= -dU - dU_{res} = -dU - T_{res}dS_{res} = -dU + T_{res}dS \\ &= -dU + TdS = -dF ,\end{aligned}$$

o bien

$$W_{RWS} = -\Delta F$$

### 24. Problemas: Problemas: Energía Libre de Helmholtz

VIII.1 6.2.1-3 del Callen.

### VIII.2 Propiedades de la Energía Interna

Considere un sistema (máquina) que mantiene sus variables extensivas constantes, excepto la entropía (recibe calor de alguna forma); entonces:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN = TdS = dQ$$

o bien

$$Q = \Delta U$$

### VIII.3 Propiedades de la Entalpía

#### a) Entalpía como calor

Considere un sistema (máquina) que interactúa con un reservorio a presión constante, masa constante, etc., pero que puede intercambiar volumen y recibir calor por algún medio; entonces:

$$dH = TdS + VdP + \mu dN = TdS = dQ$$

o bien

$$Q = \Delta H$$

#### b) Procesos a entalpía constante

Resulta que el paso de un fluido a través de una obturación, conserva su entalpía. Suponga que un fluido es empujado por un pistón a presión  $P_1 > P_2$ , donde  $P_2$  es la presión (constante) del otro lado de la cámara

$$U_2 - U_1 = \Delta U = W + Q = W \text{ si el proceso es adiabático.}$$

El total del trabajo hecho sobre el sistema es:

$$W = P_1V_1 - P_2V_2$$

si las presiones se mantienen constantes. Entonces:

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$$

o bien

$$H_2 = H_1$$

Existe una temperatura arriba de la cual el proceso de obturación implica el calentamiento del gas, y por debajo de ésta causa un enfriamiento. Calcularlo es complicado, pero ilustra la necesidad del Capítulo de Relaciones de Maxwell. Cuando el cambio de presión entre una y otra cámara es infinitesimal, tenemos:

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{H,N} dP = - \left. \frac{\partial T}{\partial H} \right|_{P,N} \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T,N} dP = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T,N}}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P,N}} dP$$

pero

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad \text{implica}$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{T,N} = T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} + V \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P,N} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,N}$$

por lo que

$$dT = - \frac{T \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} + V}{T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,N}} dP$$

pero

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N} = -V\alpha \quad \text{y} \quad T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,N} = C_P$$

entonces

$$dT = \frac{v}{c_P} (T\alpha - 1) dP$$

Arriba de la temperatura donde  $T\alpha = 1$ , un proceso de obturación aumentará la temperatura.

## 25. Problemas: Problemas: Entalpía

VIII.2 6.3.1-5 del Callen.

### VIII.4 Propiedades de la Energía Libre de Gibbs

Considere un sistema multicomponente a temperatura y presión dadas y que permite reacciones químicas

$$0 \leftrightarrow \sum_j \nu_j A_j$$

En equilibrio  $G$  es un mínimo

$$0 = dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dN_j = \sum_j \mu_j dN_j$$

por lo que

$$\sum_j \mu_j \nu_j = 0$$

El equilibrio químico es expresable en términos de los coeficientes estequiométricos y los potenciales químicos; estos últimos son función de las concentraciones.

## 26. Problemas: Problemas: Energía Libre de Gibbs

VIII.3 6.4.1 del Callen.

## VIII.5 Ecuaciones fundamentales en las diferentes representaciones

Así como de una ecuación fundamental es posible encontrar las ecuaciones de estado, de las ecuaciones de estado es posible encontrar las ecuaciones fundamentales.

## 27. Problemas: Problemas: Ecuaciones fundamentales

VIII.4 Un sistema obedece las siguientes relaciones:  $U = PV$ , y  $P = BT^2$ , donde  $B$  es una constante. Encuentre la ecuación fundamental del sistema.

VIII.5 Un mol de gas de van der Waals está contenido en un cilindro con un pistón movable en contacto con un reservorio de presión atmosférica.

a) Demuestre la siguiente relación para un gas de van der Waals.

$$b) \quad h = -\frac{2a}{v} + RT \left( c + \frac{v}{v-b} \right)$$

c) ¿Cuánto calor requiere ser suministrado para que el gas se expanda de 20 a 50 litros?

VIII.6 Un gas obedece las siguientes relaciones:

$$U = \frac{1}{2}PV \quad \text{y} \quad T^2 = \frac{AU^{3/2}}{VN^{1/2}},$$

donde  $B$  es una constante positiva. El sistema obedece el postulado de Nernst. El gas, inicialmente a  $T_i$  y  $P_i$ , es pasado a través de una boquilla en un proceso Joule-Thomson. La presión final es  $P_f$ . Calcular la temperatura final.

VIII.7 Un sistema obedece las siguientes ecuaciones:

$$T = \frac{u}{b} \quad \text{y} \quad P = avT,$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes. Dos de estos sistemas, cada uno de un mol y volumen  $v_0$ , están inicialmente a temperaturas  $T_1 > T_2$ . Ambos sistemas cambian su volumen a  $v_f$  y a una temperatura común  $T_f$ . El proceso es realizado de tal forma que se entrega el máximo trabajo a una fuente de trabajo reversible.

a) ¿Cuál es la temperatura final?

b) ¿Cuánto trabajo fue entregado?

c) Exprese sus respuestas en términos de  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $v_0$ ,  $v_f$  y de las constantes  $a$  y  $b$ .

VIII.8 Encuentre las tres ecuaciones de estado para un sistema cuya ecuación fundamental es

$$U = N \frac{\theta S^2}{RN^2} - N \frac{R\theta V^2}{N^2 V_0^2},$$

donde  $R$ ,  $\theta$  y  $V_0$  son constantes. Demuestre que, para este sistema,  $\mu = -u$ .



## Capítulo IX Termodinámica

### IX.1 Ecuaciones de Euler y de Gibbs-Duhem

Ecuaciones de Euler y de Gibbs-Duhem

IX.1 3.1.1, 3.2.1, 3.3.1-4 del Callen.

### IX.2 Gas ideal y de van der Waals

Gas ideal y de van der Waals

IX.2 3.4.1-15 del Callen.

IX.3 3.5.1-6 del Callen.

IX.4 Se desea levantar un automóvil que pesa una tonelada con un pistón de  $0.5\text{m}^2$  de área. Para este fin, el gas dentro del pistón será calentado. Inicialmente el volumen del gas es de  $3\text{m}^3$  y está a presión atmosférica ( $1.033\text{kg/cm}^2$ ) y temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ). Estime la temperatura a la cual el pistón podrá sostener el automóvil.

IX.5 Un gas está contenido en un recipiente adiabático de volumen  $V$  a presión  $P$  y temperatura  $T$ . La presión exterior al recipiente es  $P/2$ . Una de las paredes del recipiente es movida hasta obtener equilibrio mecánico con el exterior.

a) ¿Qué sucede con la temperatura?

b) Indique en cuál de los siguientes dos casos el cambio de temperatura será mayor:  
El proceso es realizado cuasiestáticamente.

La pared es dejada en libertad.

c) Estime el cambio en la temperatura en los dos casos anteriores.

IX.6 Describa un ejemplo de sistema termodinámico e indique:

a) Sus variables intensivas y extensivas.

b) Dependiendo de su capacidad de interactuar con el ambiente, indique su ecuación de Primera Ley.

IX.7 Describa brevemente las leyes de la termodinámica.

IX.8 Un contenedor aislado adiabáticamente del exterior está dividido en dos por una barrera. Una de sus mitades contiene gas y la otra está vacía. Discuta el efecto que tendría en la temperatura la eliminación súbita de la barrera.

### IX.3 Otros sistemas simples

Otros sistemas simples

IX.9 3.6.1-3 del Callen.

IX.10 3.8.1-2 del Callen.

### IX.4 Capacidad calorífica

Capacidad calorífica

IX.11 3.9.1-17 del Callen.

## Capítulo X Trabajo Máximo

El problema del Trabajo Máximo fue lo que dio origen a la única ciencia que está “completa”, la Termodinámica. La imposibilidad experimental de las máquinas perpetuas hizo pensar que éstas violaban algún principio. A éste lo expresaron en términos de la Segunda Ley y dio origen al concepto de entropía, mucho antes de que se le reconociera como una medida del desorden.

### X.1 Procesos posibles (Callen)

El problema fundamental de la termodinámica es la predicción del estado final de equilibrio cuando se quita una restricción. Cualquier proceso que ocurra cuando se quite una restricción obedecerá que:

- La energía total se conservará.
- La entropía no disminuirá.

La Termodinámica es capaz de predecir el máximo trabajo que es posible realizar, sin importar la máquina que se utilice, antes de que el sistema llegue al equilibrio. Por problemas de diseño, la mejor máquina hoy en día es capaz de utilizar sólo el 10 o 20% del máximo trabajo teóricamente posible.

#### a) Ejemplos

##### i) *Máximo calor extraíble de dos fuentes de volumen fijo*

Considere que desea realizar algún trabajo (e.g. subir un elevador) y para esto cuenta con dos fuentes idénticas, una fría a  $T_{10}$  y otra caliente a  $T_{20}$ . Cuando las dos fuentes llegan al equilibrio entre ellas (a una temperatura común  $T_f$ ), ya no es posible extraer más trabajo.

Si suponemos que el calor específico de las fuentes es constante, tenemos:

$$W = -\Delta U = c(T_{10} + T_{20} - 2T_f),$$

Ahora calculemos el cambio de entropía

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{cdT}{T},$$

entonces

$$S = S_0 + c \ln \frac{T}{T_0},$$

por lo que el cambio total de entropía es

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = c \ln \frac{T_f}{T_{10}} + c \ln \frac{T_f}{T_{20}} = 2c \ln \frac{T_f}{\sqrt{T_{10}T_{20}}},$$

El cambio en la entropía es positivo si la temperatura final es mayor que el promedio geométrico de las temperaturas iniciales. Esto implica

$$\sqrt{T_{10}T_{20}} \leq T_f \leq \frac{T_{10} + T_{20}}{2}.$$

El mejor de los casos es cuando la temperatura final toma su valor mínimo, por lo que

$$W_{\max} = 2c \left( \frac{T_{10} + T_{20}}{2} - \sqrt{T_{10}T_{20}} \right).$$

b) **Elevación de la temperatura de un cuerpo aprovechando la diferencia en temperatura de otros dos**

Por conservación de energía tenemos

$$T_{10} + T_{20} + T_{30} = T_h + 2T_c.$$

el cambio en entropía es

$$\Delta S = c \ln \frac{T_c^2 T_h}{T_{10} T_{20} T_{30}},$$

Exigir que sea positivo se convierte en

$$T_h(T_{10} + T_{20} + T_{30} - T_h) \geq T_{10} T_{20} T_{30},$$

La desigualdad de segundo grado se puede resolver por los métodos convencionales.

**28. Problemas: Problemas: Procesos posibles**

X.1 4.1.1-3 del Callen.

X.2 4.6.7 del Callen.

c) **Procesos cuasiestáticos y procesos reversibles**

- Procesos cuasiestáticos son aquellos procesos en donde, en cada momento, el sistema está en equilibrio.
- Procesos reversibles son aquellos procesos cuasiestáticos en los que la entropía total no aumenta.

**29. Problemas: Problemas: Procesos cuasiestáticos y procesos reversibles**

X.3 4.2.1-4 del Callen.

d) **Transferencia de calor**

$$dS = dS_1 + dS_2 = dQ \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

$$\Delta S = \int_{T_{10}}^{T_f} \frac{C_1(T_1)}{T_1} dT_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} \frac{C_2(T_1)}{T_2} dT_2.$$

$$\Delta U = \int_{T_{10}}^{T_f} C_1(T_1) dT_1 + \int_{T_{20}}^{T_f} C_2(T_2) dT_2.$$

Si las  $C$ 's son independientes de la temperatura, entonces

$$\Delta S = C_1 \ln \frac{T_f}{T_{10}} + C_2 \ln \frac{T_f}{T_{20}} \quad \text{y} \quad T_f = \frac{C_1 T_{10} + C_2 T_{20}}{C_1 + C_2}$$

la cual es positiva definida.

### 30. Problemas: Problemas: Transferencia de calor

X.4 4.4.1-6 del Callen.

## X.2 Trabajo Máximo

### a) Fuente de calor reversible (RHS) y fuente de trabajo reversible (RWS)

Para que una máquina entregue trabajo a una *fente* es necesario que cuente con una fuente de calor. Las fuentes de trabajo que se considerarán serán reversibles (RHS), esto es, el trabajo que se les entregue se podrá recuperar, en su totalidad, como trabajo.

- $Q_{RHS}$  es el calor que se entrega a la fuente de calor, i.e., si la fuente gana calor,  $Q_{RHS}$  es positivo.
- $W_{RWS}$  es el trabajo que se entrega a la fuente de trabajo, i.e., si la fuente recibe trabajo (nuestro sistema o máquina entrega trabajo),  $W_{RWS}$  es positivo.

### b) Teorema de Trabajo Máximo

De la conservación de energía tenemos

$$dU + dQ_{RHS} + dW_{RWS} = 0.$$

donde  $dQ_{RHS}$  es el calor absorbido por la fuente de calor reversible (RHS), y  $dW_{RWS}$  es el trabajo hecho sobre la fuente de trabajo reversible (RWS). De la Segunda Ley tenemos

$$dS_{tot} = dS + \frac{dQ_{RHS}}{T_{RHS}} \geq 0.$$

La fuente de trabajo no es considerada porque no recibe calor, por lo que su entropía no cambia. De aquí se demuestra que

$$dW_{RWS} \leq T_{RHS} dS - dU.$$

El máximo trabajo que se puede entregar, que corresponde a  $dS_{tot} = 0$ , es

$$dW_{RWS}^{\max} = T_{RHS} dS - dU = \left(1 - \frac{T_{RHS}}{T}\right)(-dQ) + (-dW).$$

Todo el trabajo puede ser entregado, pero sólo una fracción del calor puede ser entregado como trabajo.  $(1 - T_{RHS}/T)$  es llamada “eficiencia termodinámica”.

Para encontrar el trabajo máximo es más práctico resolver los problemas en términos parecidos a los ejemplos anteriores, esto es, resolviendo las siguientes ecuaciones:

$$\Delta U + Q_{RHS} + W_{RWS} = 0.$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \int \frac{dQ_{RHS}}{T_{RHS}} = 0.$$

c) **Ejemplos**

i) *Trabajo Máximo cuando el sistema realiza trabajo*

Ver p. 106-107 del Callen

Sistema = gas ideal  $(T_i, v_i) \rightarrow (T_f, v_f)$

RHS = reservorio a  $T_{res}$ .

Trabajo máximo implica

$$\Delta S + \frac{Q_{res}}{T_{res}} = 0.$$

$$W_{RWS}^{\max} = -\Delta U - Q_{RHS} = -\Delta U - (-T_{res}\Delta S).$$

Ahora calculemos  $\Delta U$  y  $\Delta S$ : Recordamos que, para un gas ideal:

$$U = \frac{3}{2}NkT.$$

$$S = Ns_0 + Nk \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N} \right].$$

por lo que

$$\Delta U = \frac{3}{2}Nk(T_f - T_i). \quad \text{y} \quad \Delta S = Nk \ln \left[ \left( \frac{T_f}{T_i} \right)^{3/2} \frac{V_f}{V_i} \right]$$

$$W_{RWS}^{\max} = -\frac{3}{2}Nk(T_f - T_i) + NkT_{res} \ln \left[ \left( \frac{T_f}{T_i} \right)^{3/2} \frac{V_f}{V_i} \right]$$

Supongamos que el proceso fue adiabático:

$$\left( \frac{T_f}{T_i} \right)^{3/2} = \frac{V_i}{V_f}$$

entonces

$$W_{RWS}^{\max} = -\frac{3}{2}Nk(T_f - T_i)$$

ii) *Separación de isótopos*

Ver p. 108-109 del Callen

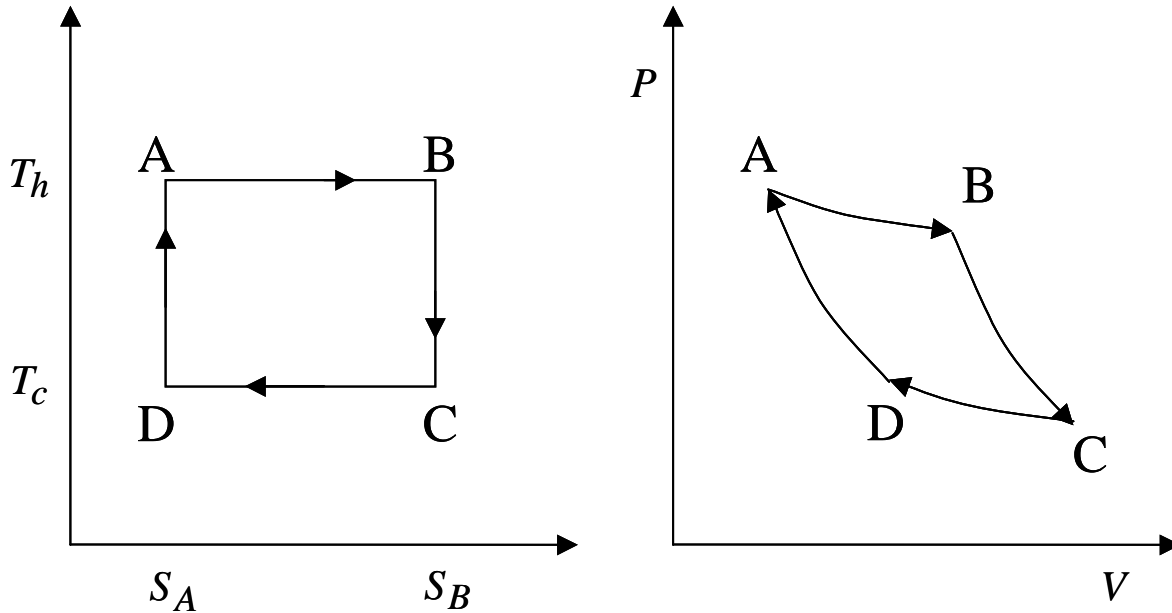
**31. Problemas: Problemas: Trabajo Máximo**

X.5 4.5.1-22 del Callen.

### X.3 Ciclo de Carnot

i) *El ciclo*

Dos RHS y un RWS. ¿Cuál es la manera más eficiente de hacer trabajo?



**Figura X.1** Ciclo de Carnot en la representación  $S$ - $T$  y  $V$ - $P$ .

- Se saca  $Q_{AB}$  del RHS caliente y se entrega  $W_{AB}$  al RWS
- Se entrega  $W_{BC}$  al RWS
- Se mete  $-Q_{CD}$  al RHS frío y se absorbe  $W_{CD}$  del RWS
- Se saca  $W_{DA}$  del RWS

ii) *Ejemplo: gas ideal*

Las fórmulas del gas ideal que necesitamos son:

$$U = \frac{3}{2} NkT .$$

$$S = Ns_0 + Nk \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \frac{N_0}{N} \right] .$$

$$\frac{V_0}{V} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad \text{para los procesos adiabáticos}$$

Ahora vayamos paso por paso:

- Se entrega  $Q_{RHS,h}^{A \rightarrow B}$  al RHS caliente (en realidad se absorbe, ya que  $Q_{RHS,h}^{A \rightarrow B}$  es negativo) y se entrega  $W_{RWS}^{A \rightarrow B}$  al RWS isotérmicamente:

$$Q_{RHS,h}^{A \rightarrow B} = T_h \Delta S_{RHS,h}^{A \rightarrow B} = -T_h \Delta S = -T_h Nk \ln \left[ \frac{V_B}{V_A} \right]$$

$$W_{RWS}^{A \rightarrow B} = -W_{A \rightarrow B} = -\Delta U_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B} \quad (\text{gas ideal})$$

$$= -Q_{RHS,h}^{A \rightarrow B} = T_h Nk \ln \left[ \frac{V_B}{V_A} \right]$$

- Se entrega  $W_{RWS}^{B \rightarrow C}$  al RWS en forma adiabática:

$$W_{RWS}^{B \rightarrow C} = -\Delta U = \frac{3}{2} Nk(T_h - T_c)$$

$$\frac{V_B}{V_C} = \left( \frac{T_C}{T_B} \right)^{3/2}$$

- Se mete  $Q_{RHS,c}^{C \rightarrow D}$  del RHS frío y se entrega  $W_{RWS}^{C \rightarrow D}$  al RWS (en realidad se utiliza, ya que  $W_{RWS}^{C \rightarrow D}$  es negativo) isotérmicamente

$$Q_{RHS,c}^{C \rightarrow D} = -T_c \Delta S_{C \rightarrow D} = -T_c Nk \ln \left[ \frac{V_C}{V_D} \right]$$

$$W_{RWS}^{C \rightarrow D} = -W_{C \rightarrow D} = Q_{RHS}^{C \rightarrow D} = T_c Nk \ln \left[ \frac{V_D}{V_C} \right]$$

- Se entrega  $W_{RWS}^{D \rightarrow A}$  al RWS (en realidad se utiliza, ya que  $W_{RWS}^{D \rightarrow A}$  es negativo)

$$W_{RWS}^{D \rightarrow A} = \frac{3}{2} Nk(T_c - T_h)$$

Los volúmenes están relacionados de la siguiente manera

$$V_D = \frac{3}{2} Nk(T_c - T_h)$$

El total del calor entregado es

$$W_{RWS} = W_{RWS}^{A \rightarrow B} + W_{RWS}^{B \rightarrow C} + W_{RWS}^{C \rightarrow D} + W_{RWS}^{D \rightarrow A} =$$

$$= T_h Nk \ln \left[ \frac{V_B}{V_A} \right] + T_c Nk \ln \left[ \frac{V_D}{V_C} \right] = (T_h - T_c) Nk \ln \left[ \frac{V_B}{V_A} \right]$$

Nótese que se cumple que

$$W_{RWS} = -Q_{RHS,h} \left( 1 - \frac{T_c}{T_h} \right)$$

### 32. Problemas: Problemas: Ciclo de Carnot

X.6 4.7.1-6 del Callen.

## Capítulo XI Relaciones de Maxwell

Las relaciones de Maxwell sirven, entre otras cosas, para, a partir de

$$c_P \equiv \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{P,N} \quad (\text{p. 84 del Callen}),$$

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,N}, \text{ y}$$

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{T,N},$$

encontrar cualquier otra derivada termodinámica.

### XI.1 Las relaciones de Maxwell (Callen)

Las derivadas parciales conmutan

$$\frac{\partial^2 Z(x, y)}{\partial y \partial x} \equiv \frac{\partial Z(x, y)}{\partial y} \Big|_x \left( \frac{\partial Z(x, y)}{\partial x} \Big|_y \right) = \frac{\partial Z(x, y)}{\partial x} \Big|_y \left( \frac{\partial Z(x, y)}{\partial y} \Big|_x \right) \equiv \frac{\partial^2 Z(x, y)}{\partial x \partial y}$$

Por lo que las derivadas cruzadas de los potenciales son iguales, e.g.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G(T, P, N)}{\partial P \partial T} \Big|_N &\equiv \frac{\partial}{\partial P} \Big|_{T,N} \frac{\partial G(T, P, N)}{\partial T} \Big|_{P,N} = -\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T,N} \\ &= \frac{\partial^2 G(T, P, N)}{\partial T \partial P} \Big|_N \equiv \frac{\partial}{\partial T} \Big|_{P,N} \frac{\partial G(T, P, N)}{\partial P} \Big|_{T,N} = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,N} \end{aligned}$$

esto es

$$-\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_{T,N} = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P,N}$$

Sólo es necesario recordar el signo.

### 33. Problemas: Problemas: Relaciones de Maxwell

XI.1 7.2.1-3 del Callen.

### XI.2 Reducción de derivadas

Reducir cualquier derivada en términos de  $c_P$ ,  $\alpha$ , y  $\kappa_T$ .

#### a) Ejemplo 1

Problema 7.3-1 del Callen. Demostrar  $TdS = Nc_V dT + (T\alpha/\kappa_T)dV$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV$$



El primer término es directamente  $Nc_V$ . La segunda derivada es menos directa. Primero usamos Maxwell para eliminar a  $S$ :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{1}{\kappa_T V} V \alpha$$

b) **Ejemplo 2**

Reducir  $\left. \frac{\partial P}{\partial U} \right|_{G,N}$ . (Ver p. 187).

**34. Problemas: Problemas: Reducción de derivadas**

XI.2 7.3.1-7 del Callen.

c) **Ejemplo 3, Compresión adiabática**

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{S,N} dP = \frac{T v \alpha}{c_P} dP$$

$$d\mu = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{S,N} dP = \left( v - \frac{s T v \alpha}{c_P} \right) dP$$

d) **Ejemplo 4, expansión libre adiabática**

$$dT = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{U,N} dV = \left( \frac{P}{c_V N} - \frac{T \alpha}{N c_V \kappa_T} \right) dV$$

No es reversible porque  $S$  no se conserva.

**35. Problemas: Problemas: Aplicaciones de la reducción de derivadas**

XI.3 7.4.1-24 del Callen.

## **Capítulo XII Equilibrio y estabilidad termodinámica**

## **Capítulo XIII Transformaciones de fase de primer orden**

## **Capítulo XIV Diagramas de fase para sistemas binarios.**

## **Capítulo XV Solución para sistemas ideales y cercanos a ideal**

## **Capítulo XVI Termodinámica Irreversible**

**XVI.1 Relaciones de Onsager.**

**XVI.2 Algunos fenómenos de transporte.**