

Física Estadística

Tercer curso del Grado en Física

J. Largo & J.R. Solana

[largoju at unican.es](mailto:largoju@unican.es)

[solanajr at unican.es](mailto:solanajr@unican.es)

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Cantabria

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica. Interpretación estadística de la entropía y la temperatura

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Objetivo

- Relacionar las propiedades macroscópicas y las leyes de distribución en el estado de equilibrio del sistema.
- Interpretar la temperatura y la entropía, además de los postulados iniciales y los principios de la Termodinámica.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Las propiedades macroscópicas pueden obtenerse promediando sobre los sistemas de un colectivo:

- El colectivo a utilizar depende de las condiciones externas impuestas al sistema.
- Si las fluctuaciones son pequeñas, todos los colectivos son equivalentes.

Clasificadas en tres categorías.

1. **parámetros externos**, que tienen valores perfectamente establecidos por las condiciones externas
2. **magnitudes mecánicas**, como la presión y la energía interna que, aunque son magnitudes macroscópicas, dependen del estado interno del sistema termodinámico.
3. **Magnitudes termodinámicas específicas**, la temperatura y la entropía.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

El primer postulado de la Termodinámica

Todo sistema aislado en el curso del tiempo alcanza un estado de equilibrio termodinámico que no puede abandonar de modo espontáneo.

La Física Estadística conduce a admitir que el macroestado más probable corresponde al estado de equilibrio termodinámico.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

El segundo postulado de la termodinámica

conduce al concepto de temperatura como magnitud que caracteriza el equilibrio térmico entre dos sistemas.

Sin embargo, el establecimiento de la escala termodinámica o absoluta de temperaturas es una consecuencia del segundo principio de la Termodinámica.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

En Termodinámica existen dos mecanismos de transferencia de energía interna de un sistema a otro:

- El trabajo es un mecanismo de transferencia de energía de un sistema a otro con variación de parámetros extensivos.
- El calor es un mecanismo de transferencia de energía sin variación de parámetros externos y debida a diferencias de temperatura entre el sistema y el medio.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

El primer principio de la Termodinámica se expresa:

$$\Delta U = Q + W$$

Interpretación de la Física Estadística

“En un sistema aislado, todos los sistemas del colectivo representativo del sistema termodinámico tienen la misma energía y ésta permanece constante con el tiempo.”

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Considera un sistema global aislado, constituido por el sistema termodinámico, el medio con el que puede intercambiar trabajo y el foco con el que puede intercambiar calor.

La energía media de un colectivo global:

$$\langle U_{global} \rangle = \langle U_{sistema\ termodinamico} \rangle + \langle U_{medio} \rangle + \langle U_{foco} \rangle$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

La energía media $\langle U_g \rangle$ no puede cambiar con el tiempo,

$$\Delta \langle U_g \rangle = \Delta \langle U_s \rangle + \Delta \langle U_m \rangle + \Delta \langle U_f \rangle = 0$$

$$\Delta \langle U_s \rangle = -\Delta \langle U_f \rangle - \Delta \langle U_m \rangle$$

que es equivalente al primer principio si identificamos

- $Q = -\Delta \langle U_f \rangle$
- $\mathcal{W} = -\Delta \langle U_m \rangle$.

La primera parte del segundo principio

se refiere a los procesos reversibles y conduce a establecer el hecho de que **la variación infinitesimal de calor en un proceso reversible, admite un denominador integrante, T** que permite integrar la ecuación para obtener una función de estado S denominada entropía del sistema que es una función aditiva.

$$\delta Q = dU - \sum_i A_i da_i$$

$$\delta Q = TdS \quad (\text{procesos reversibles})$$

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

El factor integrante T puede elegirse de modo que sea una función única de la temperatura empírica θ del sistema:

$$T = T(\theta)$$

y define la *temperatura termodinámica* del sistema T .

El segundo principio de la Termodinámica establece los conceptos de temperatura termodinámica y de entropía.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la
Física Estadística
y la

Termodinámica

Los conceptos básicos de
la Termodinámica en la
Física Estadística

La Física Estadística y el
primer principio de la
Termodinámica

La Física Estadística y el
segundo principio de la
Termodinámica

Principio de incremento de
entropía

Relación entre las
funciones termodinámicas y
las funciones de partición
de los diversos colectivos

La Física Estadística y el
tercer principio de la
Termodinámica

- Un sistema aislado compuesto de dos subsistemas.
- El sistema total está en equilibrio, \rightarrow la entropía tiene un valor único $S_1 + S_2$.
- La probabilidad termodinámica máxima está determinada para el sistema ya que está en equilibrio.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

En consecuencia, hay una relación funcional entre S y W tal que:

$$S_1 = f(W_1) \quad y \quad S_2 = f(W_2)$$

La entropía es aditiva y, la entropía S del sistema total es:

$$S = S_1 + S_2$$

las probabilidades termodinámicas de dichos sistemas independientes son multiplicativas:

$$W = W_1 W_2$$

la entropía debe tomar la siguiente forma funcional

$$S = f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

La forma de la función f que satisface esta condición es:

$$S = k \ln W$$

Mediante un argumento similar, se obtiene para un colectivo de sistemas:

$$S = k \ln \Omega$$

La constante multiplicativa se representa por k debido a que coincide con la constante de Boltzmann.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Interpretación de k

Consideremos un recinto dividido en dos partes mediante un tabique en cada parte se encuentra un mol de un gas ideal distinto. Si se retira el tabique y se permite a los gases que se mezclen, el cambio de entropía, de acuerdo con la Termodinámica, es:

$$\Delta S = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

donde los x_i son las fracciones molares de la mezcla, n el número total de moles y R la constante de los gases.

En este caso $x_1 = x_2 = 1/2$ y $n = 2$,

$$\Delta S = R \ln 4$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la

Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Desde el punto de vista de la Física Estadística, cuando se retira la pared, hay exactamente el doble de celdas que cada partícula puede ocupar en el espacio de posiciones. En consecuencia, W_{max} se duplica para cada partícula presente

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{W_f}{W_i} \right) = k \ln \left[\left(\frac{W_{1f}}{W_{1i}} \right) \left(\frac{W_{2f}}{W_{2i}} \right) \right]$$

y en nuestro ejemplo

$$\Delta S = k \ln (2^{N_A} 2^{N_A}) = N_A k \ln 4$$

Comparando este resultado, se obtiene que $k = R/N_A$, es decir, k se trata de la constante de Boltzmann.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Paradoja de Gibbs

- La Termodinámica daría $N_A k \ln 4$ incluso si fuera el mismo gas.
- En Física Estadística la paradoja no se presenta, al ser los dos gases idénticos las moléculas son indiscernibles, luego el número de celdas disponibles para cada molécula no varía al quitar el tabique y no hay variación de entropía.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Teniendo en cuenta la expresión $S = k \ln W$

La probabilidad termodinámica de un macroestado en el caso de un sistema constituido por partículas discernibles, independientes y con niveles de energía no degenerados:

$$W_k = N! \prod_i \frac{1}{N_i!}$$

$$S = k \ln W \approx k \left(N \ln N - \sum_{i=0}^{\infty} N_i \ln N_i \right)$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Para la distribución de partículas individuales,

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}$$

$$\begin{aligned} S &= kN \ln N - k \sum_{i=0}^{\infty} N_i \ln \left[\left(\frac{N}{Z} \right) e^{-\beta \epsilon_i} \right] = \\ &= kN \ln N - k \sum_{i=0}^{\infty} N_i \ln N + k \sum_{i=0}^{\infty} N_i \ln Z + k \sum_{i=0}^{\infty} N_i \beta \epsilon_i = \\ &= kN \ln N - kN \ln N + kN \ln Z + k\beta U \end{aligned}$$

es decir la entropía se puede expresar:

$$S = kN \ln Z + k\beta U$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Teniendo en cuenta que la termodinámica nos dice que

$$(\partial S / \partial U)_{V, N} = 1 / T$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} &= \frac{1}{T} = \left[\frac{\partial (kN \ln Z + k\beta U)}{\partial U} \right]_{V, N} = \\ &= k\beta + k \left[\frac{\partial \left(N \ln \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} + \beta U \right)}{\partial \beta} \right]_{V, N, U} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N} = \\ &= k\beta + k \left[-N \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i}} + U \right] \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right) = \\ &= k\beta + k (-N \langle \epsilon \rangle + U) \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right) \end{aligned}$$

$$k\beta = \frac{1}{T}$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Demostramos que se obtiene el mismo resultado para el multiplicador de Lagrange β de la distribución canónica.

Partimos de la expresión de la energía media de los sistemas del colectivo, que puede ponerse en la forma:

$$\langle U_j \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} U_j$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Consideremos un cambio diferencial en $\ln Q(\beta, V, N)$, pero con $N = \text{cte}$

$$d \ln Q = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V, N} d\beta + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{\beta, N} dV$$

Teniendo en cuenta la distribución canónica,

$$\langle U_j \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} U_j \frac{G_j e^{-\beta U_j}}{Q} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V, N}$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

El segundo término

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{\beta, N} dV = \frac{1}{Q} \left[\frac{\partial \left(\sum_{j=0}^{\infty} G_j e^{-\beta U_j} \right)}{\partial V} \right]_{\beta, N} dV$$

o bien, ya que U_j depende de V :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{\beta, N} dV &= -\beta \sum_{j=0}^{\infty} \frac{G_j}{Q} e^{-\beta U_j} dU_j \\ &= -\beta \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} dU_j = -\beta \langle dU_j \rangle \end{aligned}$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

$$d \ln Q = - [U d\beta + \beta \langle dU_j \rangle]$$

teniendo en cuenta la relación $-U d\beta = -d(\beta U) + \beta dU$:

$$dU = \frac{1}{\beta} d(\ln Q + \beta U) + \langle dU_j \rangle$$

Para comprender el significado físico de $\langle dU_j \rangle$

$$dU = d \sum_j \frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} U_j = \sum_j U_j d \left(\frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} \right) + \sum_j \frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} dU_j$$

o bien:

$$dU = \sum_j U_j d \left(\frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} \right) + \langle dU_j \rangle$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

La variación de U puede producirse:

- Porque varíen las poblaciones \mathcal{N}_j de los niveles del colectivo
- O porque varíen las energías U_j de los niveles del colectivo

En el segundo caso no variará la probabilidad termodinámica \mathcal{W} del macroestado del colectivo. En consecuencia, la entropía del colectivo permanecerá constante.

$$dU = TdS - pdV$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

$$T dS = \sum_j U_j d \left(\frac{\mathcal{N}_j}{\mathcal{N}} \right) = \frac{1}{\beta} d (\ln Q + \beta U)$$

Comparando el primer miembro con el último, ha de ser:

$$T = c \beta^{-1}$$

$$S = \frac{1}{c} (\ln Q + \beta U)$$

La constante de proporcionalidad c , igual en ambas expresiones, representará solamente un factor de escala de la temperatura.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Escogemos la constante como el inverso de la constante de Boltzmann

$$\beta = 1/kT$$

como en la función de partición de partículas individuales.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

La segunda parte del segundo principio

si un sistema aislado evoluciona espontáneamente lo hace en el sentido en que aumenta la entropía y cuando alcanza el equilibrio la entropía es máxima.

Es decir, en cualquier proceso espontáneo infinitesimal de un sistema aislado se verificará $dS > 0$ y en el equilibrio se verificará $dS = 0$.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Desde el punto de vista de la Física Estadística,

en el estado inicial el sistema tiene una serie de microestados accesibles. Al eliminar una restricción, ciertos microestados que no eran accesibles en el estado inicial, se hacen ahora accesibles y el sistema evoluciona espontáneamente hacia un nuevo estado de equilibrio.

$$\Delta S = S' - S = k \ln \Omega' - k \ln \Omega = k \ln \frac{\Omega'}{\Omega} > 0$$

el aumento de entropía es debido al aumento del número de microestados accesibles al sistema.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Desde el punto de vista de la Termodinámica,

una vez que el sistema aislado alcanza el estado de equilibrio no puede abandonarlo espontáneamente, es decir, el sistema no puede evolucionar en el sentido de la entropía decreciente.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

En cambio, en Física Estadística

sí sería posible tal evolución, en el ejemplo anterior

$$\Delta S = k \ln(\Omega'/\Omega) = Nk \ln 2$$

La probabilidad de que, una vez alcanzado de nuevo el estado de equilibrio el gas evolucione espontáneamente hasta quedar todo él en una de las mitades del recinto es:

$$\frac{\Omega}{\Omega'} = e^{-\Delta S/k} = e^{-N \ln 2} = \frac{1}{2^N}$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

La entropía instantánea

del sistema puede evolucionar en el sentido decreciente, pero la entropía del sistema propiamente dicha no varía una vez alcanzado el equilibrio termodinámico.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Colectivo microcanónico

$$S(U, V, N) = k \ln \Omega(U, V, N)$$

relaciona la función de partición microcanónica con un potencial termodinámico, y constituye la **ecuación fundamental del colectivo microcanónico**.

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

La ecuación fundamental de la Termodinámica en forma diferencial para un sistema pVT nos permite obtener:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

de donde

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

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

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

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Colectivo canónico

$$S = k \ln Q + \frac{U}{T}$$
$$-kT \ln Q = U - TS$$

$$F(T, V, N) = -kT \ln Q(T, V, N)$$

la ecuación fundamental en el colectivo canónico.

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Colectivo macrocanónico

De la relación entre las funciones de partición macrocanónica y canónica:

$$\Xi = \sum_j z^{N_j} Q_j = \sum_j Q_j e^{\mu N_j / kT}$$

reemplazando la suma por su término máximo:

$$\Xi = z^N Q = Q e^{\mu N / kT}$$

Este resultado se obtiene una vez identificado el multiplicador indeterminado de Lagrange, α como $\alpha = -\mu/kT$.

Demostración

$$\Xi = e^{-\alpha N} Q$$

impondremos la condición de máximo, con respecto a N , al $\ln \Xi$.

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V} = \alpha$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -\frac{\mu}{kT}$$

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

$$\ln \Xi = \ln Q + \frac{\mu N}{kT} = -\frac{F}{kT} + \frac{G}{kT} = \frac{pV}{kT}$$

es decir:

$$pV(T, V, \mu) = kT \ln \Xi(T, V, \mu)$$

la ecuación fundamental del colectivo macrocanónico.

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

$$kT \ln \Xi = kT \ln Q + \mu N = -F + \mu N$$

$$d(kT \ln \Xi) = d(-F + \mu N) = SdT + pdV + Nd\mu$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = \left[\frac{\partial (pV)}{\partial V} \right]_{T, \mu}$$

$$S = \left[\frac{\partial (kT \ln \Xi)}{\partial T} \right]_{V, \mu} = \left[\frac{\partial (pV)}{\partial T} \right]_{V, \mu}$$

$$N = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left[\frac{\partial (pV)}{\partial \mu} \right]_{T, V}$$

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Colectivo isotérmico-isobárico

La relación entre las funciones de partición isotérmica-isobárica y canónica, cuando las fluctuaciones de volumen son pequeñas, es:

$$Q_p = e^{-\beta pV} Q$$

Sin embargo, este resultado se obtiene una vez identificado el multiplicador indeterminado de Lagrange γ como $\gamma = p/kT$.

Demostración

$$Q_p = e^{-\gamma V} Q$$

Para determinar γ imponemos la condición de máximo al $\ln Q_p$, con respecto a V ,

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = \gamma$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{p}{kT}$$

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

$$\ln Q_p = \ln Q - \frac{pV}{kT} = -\frac{F}{kT} - \frac{pV}{kT} = \frac{-G}{kT}$$

es decir:

$$G(T, p, N) = -kT \ln Q_p(T, p, N)$$

la ecuación fundamental del colectivo isotérmico-isobárico.

Ecuaciones fundamentales

- **colectivo microcanónico**

$$S(U, V, N) = k \ln \Omega(U, V, N)$$

- **colectivo canónico**

$$F(T, V, N) = -kT \ln Q(T, V, N)$$

- **colectivo macrocanónico**

$$pV(T, V, \mu) = kT \ln \Xi(T, V, \mu)$$

- **colectivo isotérmico-isobárico**

$$G(T, p, N) = -kT \ln Q_p(T, p, N)$$

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica

Los conceptos básicos de
la Termodinámica en la
Física Estadística

La Física Estadística y el
primer principio de la
Termodinámica

La Física Estadística y el
segundo principio de la
Termodinámica

Principio de incremento de
entropía

Relación entre las
funciones termodinámicas y
las funciones de partición
de los diversos colectivos

La Física Estadística y el
tercer principio de la
Termodinámica

Tercer principio de la Termodinámica,

según el enunciado de Planck “la entropía de toda sustancia cristalina pura, de densidad finita, en equilibrio termodinámico, es nula en el cero absoluto”.

La entropía de un sistema aislado viene dada

$$S = k \ln \Omega$$

donde $\Omega = V_{\Gamma}/h^f$.

En el cero absoluto, el sistema tiende a ocupar el mínimo volumen posible en el espacio Γ .

- Desde el punto de vista clásico, $V_{\Gamma} = 0$, en cuyo caso la entropía se haría $-\infty$.
- Desde el punto de vista cuántico, $V_{\Gamma} = h^f$.

Física Estadística

Largo-Solana

Conexión entre la Física Estadística y la

Termodinámica

Los conceptos básicos de la Termodinámica en la Física Estadística

La Física Estadística y el primer principio de la Termodinámica

La Física Estadística y el segundo principio de la Termodinámica

Principio de incremento de entropía

Relación entre las funciones termodinámicas y las funciones de partición de los diversos colectivos

La Física Estadística y el tercer principio de la Termodinámica

Obtégase las siguientes relaciones

- $U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N}$
- $U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu/T}$
- $U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_p}{\partial T} \right)_{N,p/T}$