

Capítulo 8.

Principios de mecánica estadística

La Mecánica Estadística representa uno de los cuerpos de doctrina centrales de la Química Física. Su papel es el de servir de conexión entre la visión microscópica de la Química Cuántica o la Espectroscopía, y la visión macroscópica de la Termodinámica. La descripción microscópica es de gran precisión y abundante en el detalle. Demasiado abundante cuando se trata de determinar el comportamiento de un cuerpo macroscópico. Por el contrario, la Termodinámica adopta una perspectiva esencialmente empírica, de modo que bastan unas pocas variables, fácilmente medibles, para caracterizar el estado termodinámico. La Mecánica Estadística sirve de nexo entre ambas descripciones, de manera que permite utilizar la información detallada de la imagen microscópica para pronosticar el comportamiento termodinámico.

Ergodicidad.

La receta estadística es, en principio, bien simple. Debe tomarse una muestra representativa de los estados posibles del sistema y determinar las propiedades promedio para la misma. El problema consiste en asegurar la representatividad de la muestra o, como se denomina en este contexto, la **ergodicidad** del procedimiento.

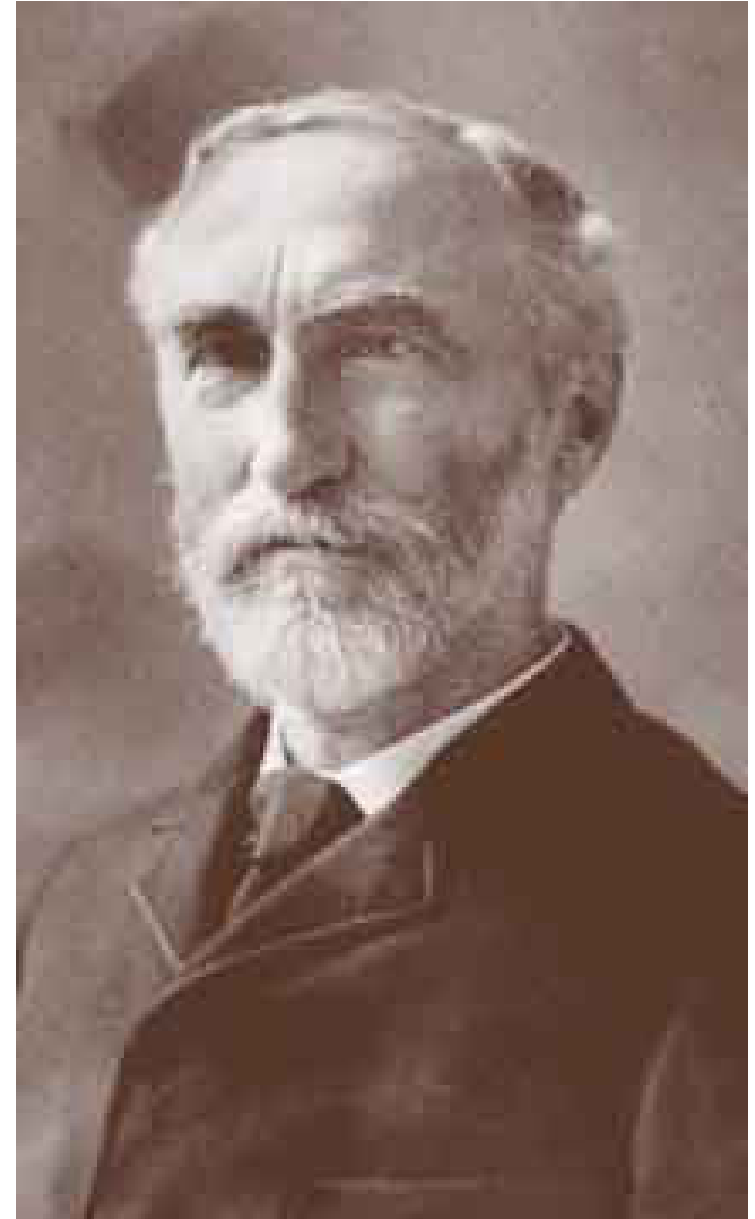
El conjunto de todos los estados posibles de un sistema puede describirse como una región de un **espacio de fases**, cuyas dimensiones coinciden con las variables mecánicas de las que depende la energía.

Es más fácil describir este concepto si adoptamos el punto de vista de la mecánica clásica. Un sistema formado por N partículas estaría entonces completamente caracterizado si conociéramos, en un instante dado, el valor de las $3N$ coordenadas de posición y de las $3N$ componentes del momento lineal de sus partículas. Por lo tanto, el espacio de fases clásico de este sistema depende de $6N$ variables: cada punto de este **hiperespacio** $6N$ -dimensional representa un estado posible.

El muestreo del espacio de fases se puede hacer de diversas formas. Un método puede consistir en comenzar con un estado inicial aleatorio y después resolver las ecuaciones dinámicas (p. ej. las ecuaciones de Newton o de Hamilton), siguiendo la evolución en el tiempo de dicho estado inicial. Tal es el fundamento de las técnicas de **Dinámica Molecular**, que conforman uno de los instrumentos de simulación más útiles.

La simulación de un sistema complejo también puede llevarse a cabo mediante un muestreo aleatorio de los estados posibles del sistema, proporcionando a cada estado un peso estadístico equivalente a su probabilidad de ocurrir. Este tipo de procedimientos se conoce genéricamente con el nombre de **métodos de Montecarlo**, desde su introducción por Metropolis *et al.* en 1953 [J. Chem. Phys. **21** (1953) 1087].

En estas lecciones vamos a seguir, sin embargo, un procedimiento muy diferente. Se trata de la formulación de **colectivos**, ideada por **Josiah Williard Gibbs** a finales del siglo XIX. El método garantiza de antemano la ergodicidad y, además, proporciona ecuaciones analíticas muy útiles de las propiedades termodinámicas.



El método de Gibbs de los colectivos. Un colectivo es un conjunto formado por un número muy grande, \mathcal{A} , de sistemas, todos los cuales se encuentran en el mismo estado termodinámico. La idea es que esta colección de sistemas representen una muestra apropiada de todos los estados microscópicos y, por lo tanto, sus propiedades promedio sean las del sistema promedio ideal.

A lo largo de esta lección y de la siguiente hablaremos de colectivos, de sistemas y de moléculas o partículas. Un colectivo está formado por sistemas. Cada sistema, a su vez, está formado por partículas o moléculas. Emplearemos un convenio tipográfico para distinguir entre las propiedades que se refieren a uno u otro ámbito:

- Propiedades del colectivo: $\mathcal{A}, \mathcal{E}, \mathcal{V}, \mathcal{N}, \mathcal{S}, \mathcal{G}, \dots$
- Propiedades de un sistema: E, V, N, S, G, p, \dots
- Propiedades de una partícula (molécula): e, v, s, g, \dots

Vamos a restringir nuestra discusión a sistemas que se encuentran en equilibrio termodinámico y en los que sólo ocurre trabajo hidrostático (es decir, trabajo $p dV$). La extensión a otros tipos de trabajo es sencilla, pero la extensión a sistemas fuera del equilibrio está lejos de ser trivial.

En estas condiciones, el estado termodinámico de un sistema puede establecerse dando valor a tan sólo tres variables termodinámicas: una elegida de cada una de las tres parejas $\{N, \mu\}$ (número de partículas o potencial químico), $\{V, p\}$ (volumen o presión), y $\{E, T\}$ (energía interna o temperatura). Cada pareja está formada por una variable extensiva y otra intensiva. Existen, por lo tanto, ocho formas diferentes de definir el estado termodinámico de los sistemas que forman el colectivo. Las más importantes de entre ellas son:

- (N, V, E) , que da lugar al **colectivo microcanónico**,
- (N, V, T) , que define el **colectivo canónico**,
- (μ, V, T) , del **colectivo gran canónico**,
- y (N, p, T) , del **colectivo isobárico e isotérmico**.

También podemos describir las características de cada colectivo indicando las propiedades de las paredes que separan cada uno de los sistemas de los restantes. P. ej. los sistemas de un colectivo gran canónico están separados entre sí por paredes permeables, rígidas y diatermanas.

A continuación examinaremos las propiedades del colectivo canónico. Veremos después que los diferentes colectivos se relacionan entre sí y, lo que es más importante, que las propiedades de los distintos colectivos son equivalentes dentro del grado de error determinado por la desviación típica estadística.

El colectivo canónico: Un colectivo canónico está formado por un número muy grande, \mathcal{A} , de sistemas, cada uno de los cuales está limitado por paredes impermeables, rígidas y diatermanas, de manera que el estado termodinámico (N, V, T) de todos los sistemas es el mismo. El colectivo completo se encuentra completamente aislado del resto del universo, de manera que su energía total, \mathcal{E} , y el número total de partículas que contiene, \mathcal{N} , permanecen constantes.

Cada sistema puede existir en uno cualquiera de una colección de estados cuánticos, de energía $\{E_1, E_2, E_3, \dots\}$. Estas energías dependen, en general, del número de partículas y del volumen del sistema: $E_j(N, V)$.

El estado del colectivo se puede establecer con tres grados diferentes de detalle:

- **Macroestado**, que consiste en dar el valor de las tres variables termodinámicas (N, V, T) , que fijan el estado termodinámico compartido por todos y cada uno de los sistemas.
- **Microestado**: representa el extremo contrario. Debemos proporcionar el estado cuántico de cada sistema. Es decir, una lista del tipo: el sistema 1 se encuentra en el estado E_{25} , el sistema 2 en el estado E_{184} , y así sucesivamente.
- **Distribución**: que proporciona un grado intermedio de detalle. Nos conformamos con conocer *el número* de sistemas que se hallan en un estado E_i dado, renunciando a conocer cuáles son esos sistemas. Formalmente, si a_i representa el número de sistemas que se encuentran en el estado E_i , una distribución es un vector $\vec{a} = \{a_1, a_2, a_3, \dots\}$.

Si conociéramos la probabilidad de que ocurra una determinada distribución, $p(\vec{a})$, sería sencillo calcular la energía promedio de un sistema en el colectivo como:

$$\langle E \rangle = \sum_{\vec{a}} p(\vec{a}) \frac{\mathcal{E}(\vec{a})}{\mathcal{A}} = \sum_{\vec{a}} p(\vec{a}) \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_i a_i E_i, \quad (1)$$

donde la primera suma recorre todas las posibles distribuciones y la segunda todos los posibles estados cuánticos que un sistema puede adoptar. Esto se podría generalizar a todo tipo de propiedades que estén bien definidas para un estado cuántico de un sistema.

Vamos a examinar cuatro aspectos cruciales que nos permitirán completar este programa de trabajo.

1. Postulado de equiprobabilidad de los microestados: Aceptaremos *a priori* que todos los microestados compatibles con un macroestado dado tienen la misma probabilidad de ocurrir.

Con este postulado, la probabilidad de una determinada distribución será proporcional al número de microestados que comprende, lo que es un problema sencillo de combinatoria, concretamente un problema de *permutaciones con repetición*. En efecto, si hay \mathcal{A} sistemas en total, de los cuales a_i se encuentran en el mismo estado cuántico E_i y no se pueden distinguir, el número de posibilidades vendrá dado por:

$$W(\vec{a}) = \frac{\mathcal{A}!}{a_1! a_2! a_3! \dots} = \frac{\mathcal{A}!}{\prod_k a_k!}, \quad (2)$$

donde la suma sobre k recorre todos y cada uno de los estados cuánticos posibles. A partir de aquí, el número total de microestados posibles lo obtendremos sumando $W(\vec{a})$ sobre todas las distribuciones:

$$W_{\text{total}} = \sum_{\vec{a}} W(\vec{a}). \quad (3)$$

La probabilidad de una distribución dada será entonces $p(\vec{a}) = W(\vec{a})/W_{\text{total}}$. Esta probabilidad nos permite obtener todo tipo de propiedades. Por ejemplo, una de las propiedades interesantes del colectivo es la probabilidad de que un estado dado se encuentre poblado:

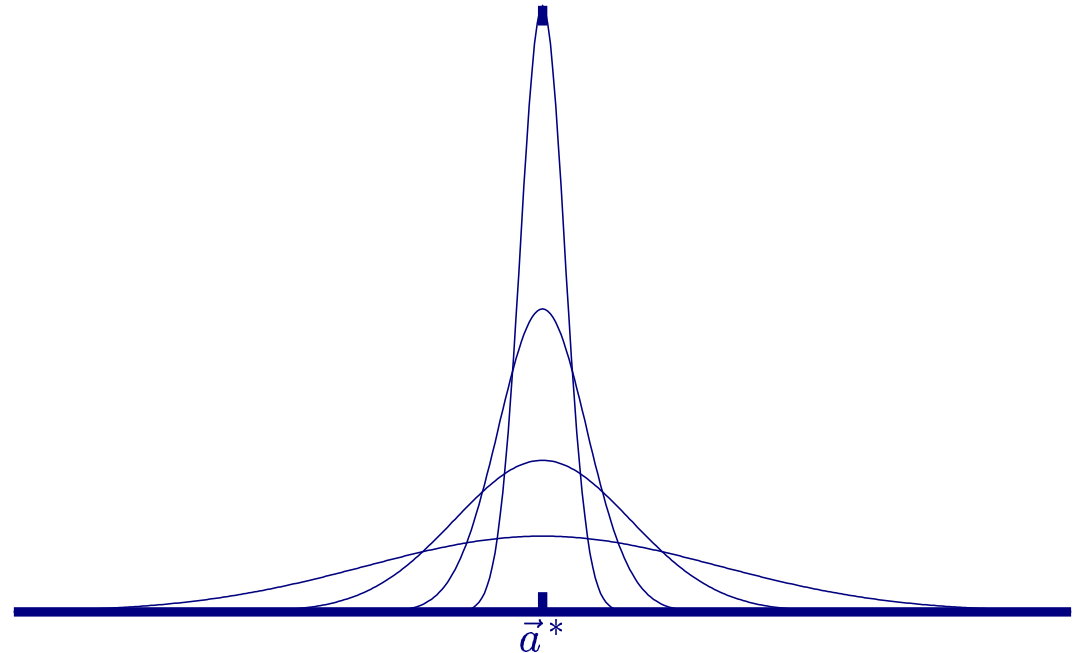
$$P_j = \left\langle \frac{a_j}{\mathcal{A}} \right\rangle = \frac{1}{\mathcal{A}} \sum_{\vec{a}} p(\vec{a}) a_j(\vec{a}) = \frac{1}{\mathcal{A} W_{\text{total}}} \sum_{\vec{a}} W(\vec{a}) a_j(\vec{a}). \quad (4)$$

2. Teorema de la distribución más probable: No todas las distribuciones tienen la misma probabilidad. De hecho, una consecuencia de que el número de sistemas \mathcal{A} sea muy grande es que tan sólo una distribución concreta, la **distribución más probable** \vec{a}^* , tiene una probabilidad apreciable de ocurrir. Formalmente:

$$\lim_{\mathcal{A} \rightarrow \infty} p(\vec{a}) = \delta(\vec{a}^*) \approx \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{a} = \vec{a}^* \\ 0 & \text{si } \vec{a} \neq \vec{a}^* \end{cases}, \quad (5)$$

donde $\delta(x)$ representa una función delta de Dirac.

Esquema: A medida que \mathcal{A} crece la distribución de probabilidad $p(\vec{a})$ se va haciendo más y más aguda, tendiendo a una función delta de Dirac.



En lugar de tratar de demostrar este teorema vamos a ver un ejemplo ilustrativo:

Ejemplo: Supongamos que el colectivo esta formado por $\mathcal{A} = 50$ sistemas, que ocupan uno de los estados de energía $\{E_1 = 0, E_2 = \epsilon, E_3 = 2\epsilon, E_4 = 3\epsilon, E_5 = 4\epsilon, E_6 = 5\epsilon\}$. Supongamos que la energía total del colectivo está fijada en $\mathcal{E} = 5\epsilon$. Podemos enumerar todas las distribuciones posibles y determinar su probabilidad (Tabla de la derecha).

| | a_1 | a_2 | a_3 | a_4 | a_5 | a_6 | $W(\vec{a})$ | $p(\vec{a})$ | |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|--------------|------|
| 1 | 49 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 50 | 0.00 | |
| 2 | 48 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 2450 | 0.00 | |
| 3 | 48 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 2450 | 0.00 | |
| 4 | 47 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 58800 | 0.02 | |
| 5 | 47 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 58800 | 0.02 | |
| 6 | 46 | 3 | 1 | 0 | 0 | 0 | 921200 | 0.29 | |
| 7 | 45 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2118760 | 0.67 | |
| | Total: | | | | | | | 3162510 | 1.00 |

| \mathcal{A} | W_{total} | $p(\vec{a}^*)$ |
|---------------|-----------------------|----------------|
| 50 | 3.16×10^6 | 0.67 |
| 10^3 | 8.42×10^{12} | 0.98 |
| 10^6 | 8.33×10^{27} | 0.99998 |

Este ejemplo está realmente muy alejado del tamaño de una muestra macroscópica. Cuando aumenta el número de sistemas en el colectivo la distribución de probabilidad converge rápidamente hacia una delta de Dirac y la distribución más probable se convierte, en la práctica, en el suceso seguro.

La distribución más probable es aquella que hace máximo $W(\vec{a})$. Esta función, sin embargo, toma valores enormes y resulta más cómodo tratar con $\ln W(\vec{a})$, que tiene idénticos máximos. Además

$$\ln W(\vec{a}) = \ln \frac{\mathcal{A}!}{\prod_k a_k!} = \ln \mathcal{A}! - \ln \left(\prod_k a_k! \right) = \ln \mathcal{A}! - \sum_k \ln a_k!, \quad (6)$$

y podemos hacer uso de la **aproximación de Stirling**,

$$\ln n! \xrightarrow{n \gg 1} n \ln n - n + 1 \approx n \ln n - n, \quad (7)$$

para escribir

$$\ln W(\vec{a}) \approx \mathcal{A} \ln \mathcal{A} - \mathcal{A} - \sum_k a_k \ln a_k + \underbrace{\sum_k a_k}_{\mathcal{A}} \quad (8)$$

Por otra parte, debemos asegurar que el número de sistemas, \mathcal{A} , y la energía total del colectivo, \mathcal{E} , permanezcan constantes. Este problema de *máximo con condiciones* se puede tratar mediante el **método de multiplicadores indeterminados de Lagrange**. Para ello construimos una función objetivo

$$g(\vec{a}) = \ln W(\vec{a}) - \alpha \overbrace{\sum_k a_k}^{\mathcal{A}} - \beta \overbrace{\sum_k a_k E_k}^{\mathcal{E}} \quad (9)$$

donde α y β son factores desconocidos. Al haber incorporado las condiciones del problema en la

función objetivo, podemos minimizar ésta libremente con respecto a las variables a_j . La condición necesaria de mínimo será

$$\begin{aligned} \forall_j : \frac{\partial g}{\partial a_j} = 0 &\implies \frac{\partial \ln W}{\partial a_j} - \alpha \underbrace{\frac{\partial}{\partial a_j} \sum_k a_k}_{=1} - \beta \underbrace{\frac{\partial}{\partial a_j} \sum_k a_k E_k}_{=E_j} = 0 \\ \implies \frac{\partial}{\partial a_j} (\mathcal{A} \ln \mathcal{A} - \sum_k a_k \ln a_k) - \alpha - \beta E_j &= -\ln a_j - \frac{a_j}{a_j} - \alpha - \beta E_j = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

La solución es única, de manera que se trata de los coeficientes de la distribución más probable:

$$\forall_j : a_j^* = e^{-\alpha-1} e^{-\beta E_j}. \quad (11)$$

Aún no hemos terminado. Debemos obtener los multiplicadores α y β . El primero es el más sencillo. Para que el número total de sistemas sea \mathcal{A} debe cumplirse:

$$\mathcal{A} = \sum_j a_j^* = e^{-\alpha-1} \sum_j e^{-\beta E_j} = e^{-\alpha-1} Q, \quad (12)$$

donde hemos introducido $Q = \sum_j e^{-\beta E_j}$, que recibe el nombre de **función de partición canónica**. Despejando,

$$a_j^* = \frac{\mathcal{A} e^{-\beta E_j}}{\sum_k e^{-\beta E_k}} = \frac{\mathcal{A}}{Q} e^{-\beta E_j}. \quad (13)$$

Si dividimos por el número total de sistemas obtenemos la *probabilidad de que el estado cuántico j*

se encuentre poblado:

$$P_j = \frac{a_j^*}{\mathcal{A}} = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_j}. \quad (14)$$

Este es un resultado muy importante: La población de un estado cuántico es proporcional a su **exponencial de Boltzmann**, $e^{-\beta E_j}$.

La función de partición canónica, Q , es el objeto más importante de la estadística del colectivo. Como veremos enseguida, todas las propiedades termodinámicas del colectivo se pueden obtener a partir de la función de partición. De algún modo, la función de partición tiene tanta importancia en estadística como la función de onda en mecánica cuántica.

Para llegar a ese punto debemos considerar cómo se determinan las propiedades termodinámicas del colectivo. En primer lugar, debemos distinguir entre aquellas propiedades termodinámicas que tienen un equivalente mecánico, como son la energía (E_j) o la presión ($-\partial E_j / \partial V$) de aquellas otras que son genuinamente macroscópicas y carecen de una versión microscópica, tal como es el caso de la temperatura (T) o de la entropía (S). De ambos tipos de propiedades se ocupan los dos siguientes postulados.

3. Postulado de Gibbs: Las propiedades del colectivo que tienen un origen mecánico se pueden obtener promediando las correspondientes propiedades de cada sistema. Por ejemplo:

$$E = \langle E \rangle = \sum_j E_j P_j = \frac{1}{Q} \sum_j E_j e^{-\beta E_j}, \quad p = \langle p \rangle = -\frac{1}{Q} \sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N e^{-\beta E_j}. \quad (15)$$

4. Postulado de Boltzmann: La entropía del colectivo es proporcional al logaritmo neperiano del número de microestados que comprende su estado macroscópico:

$$S = k_B \ln W(\vec{a}^*), \quad (16)$$

donde $k_B = 1.3806505(24) \times 10^{-23} \text{ J/K}$ recibe el nombre de **constante de Boltzmann** y está relacionada con la constante R de los gases y el número de Avogadro N_A : $k_B = R/N_A$.

No podemos demostrar la ecuación de Boltzmann que, por cierto, figura como epitafio en su tumba del Zentralfriedhof (cementerio central) de Viena. Pero sí podemos argumentar en favor de su plausibilidad: • La entropía del universo crece en todo proceso espontáneo e irreversible (una forma de enunciar el segundo principio de termodinámica). • Espontáneamente el colectivo tiende al desorden, esto es, al estado que se puede construir de un número máximo de maneras diferentes (el estado que maximiza W). • La entropía es una propiedad extensiva, es decir, aditiva, mientras que W es multiplicativa, de manera que S debe relacionarse con $\ln W$. En cualquier caso, la justificación de este postulado está en el hecho de que nos permite construir una teoría estadística que describe correctamente el comportamiento de la materia.



Como primera aplicación del postulado de Boltzmann vamos a determinar β . Partimos de

$$\begin{aligned} S &= \mathcal{A}S = k_B \ln W(\vec{a}^*) = k_B \left(\mathcal{A} \ln \mathcal{A} - \sum_j a_j^* \ln a_j^* \right) = k_B \left(\mathcal{A} \ln \mathcal{A} - \sum_j a_j^* \ln \left[\frac{\mathcal{A}}{Q} e^{-\beta E_j} \right] \right) \\ &= k_B \left(\cancel{\mathcal{A} \ln \mathcal{A}} - \ln \mathcal{A} \sum_j a_j^* + \mathcal{A} \ln Q + \beta \sum_j a_j^* E_j \right) = \mathcal{A} k_B \ln Q + k_B \beta \mathcal{A} E. \end{aligned} \quad (17)$$

Tomaremos ahora la diferencial de esta expresión, teniendo en cuenta que la energía cuántica de un estado depende del volumen y del número de partículas, $E_j(N, V)$, pero N es constante dado que estamos tratando con un colectivo canónico:

$$\begin{aligned} dS &= k_B \frac{dQ}{Q} + k_B E d\beta + k_B \beta dE = k_B \frac{1}{Q} \sum_j e^{-\beta E_j} \left(-\beta dE_j - E_j d\beta \right) + k_B E d\beta + k_B \beta dE \\ &= \cancel{-k_B \frac{1}{Q} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} d\beta} + k_B \beta \frac{1}{Q} \sum_j e^{-\beta E_j} \left(-\frac{\partial E_j}{\partial V} \right) dV + \cancel{k_B E d\beta} + k_B \beta dE \\ &= k_B \beta p dV + k_B \beta dE. \end{aligned} \quad (18)$$

Si despejamos dE podemos ver una expresión del primer principio de termodinámica en condiciones de reversibilidad y trabajo mecánico:

$$dE = -pdV + \frac{1}{k_B \beta} dS = -pdV + T dS \quad \implies \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (19)$$

y la determinación de β nos permite completar las ecuaciones estadísticas.

Antes de continuar, es interesante que examinemos la variación de energía del colectivo, para poner de manifiesto un aspecto que hemos utilizado implícitamente en demostración anterior. Partimos de:

$$\mathcal{E} = \sum_j a_j^* E_j \quad \Longrightarrow \quad d\mathcal{E} = \overbrace{\sum_j a_j^* dE_j}^{=\delta\mathcal{W}} + \overbrace{\sum_j E_j da_j^*}^{=\delta\mathcal{Q}}. \quad (20)$$

En esta ecuación, $d\mathcal{E}$ representa la variación de energía interna del colectivo que se compone, como vemos, de dos partes. En primer lugar, está el cambio asociado a la variación de energía de los estados cuánticos de cada sistema, que interpretamos como el trabajo ($\delta\mathcal{W}$). En segundo lugar, sin variar el espectro de estados energéticos, se produce un cambio de energía interna debido a la variación de las poblaciones, es decir, del número de sistemas que ocupan cada estado. Esto es lo que interpretamos como calor ($\delta\mathcal{Q}$). La ecuación anterior representa, por lo tanto, la interpretación estadística del primer principio de termodinámica.

La función de partición canónica y las propiedades termodinámicas del colectivo: Como ya anticipamos, la función de partición canónica contiene la información estadística acerca del colectivo. Recordemos su definición:

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\beta E_j} = \sum_j^{\text{estados}} e^{-E_j(N, V)/k_B T}. \quad (21)$$

Vemos que Q depende de las tres variables que fijan el macroestado del colectivo. La dependencia

de la temperatura es explícita, y la dependencia con respecto a N y V es heredada del hecho que la energía de los estados cuánticos de cada sistema depende de ambas variables.

Algunos autores usan el símbolo $Z(N, V, T)$ para la función de partición canónica debido a su muy descriptiva denominación en alemán: *Zustandsumme* (suma sobre estados).

Presión, energía y potencial químico se pueden obtener derivando $\ln Q$ con respecto a V , T y N , es decir, sus respectivas variables conjugadas:

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{1}{Q} \sum_j (-\beta) \left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right)_{N,T} e^{-\beta E_j} = \beta p \quad \Rightarrow \quad p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T}, \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{Q} \sum_j \left(\frac{E_j}{k_B T^2}\right) e^{-\beta E_j} = \frac{E}{k_B T^2} \quad \Rightarrow \quad E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{V,T} = \frac{1}{Q} \sum_j (-\beta) \left(\frac{\partial E_j}{\partial N}\right)_{V,T} e^{-\beta E_j} = -\beta \mu \quad \Rightarrow \quad \mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{V,T}, \quad (24)$$

Para obtener la última ecuación hemos introducido una definición microscópica del potencial químico de un estado cuántico: $\mu_j = (\partial E_j / \partial N)_{V,T}$. Esta definición tiene una gran importancia en el estudio de la capacidad aceptora o donora de electrones de las moléculas y, en definitiva, de su electronegatividad.

La entropía se puede determinar fácilmente dividiendo por el número de sistemas la entropía del colectivo que obtuvimos anteriormente (eq. 17):

$$\boxed{S = k_B \ln Q + \frac{E}{T}} \implies \boxed{S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}}. \quad (25)$$

Hemos dejado para el final la que quizás es la relación más trascendente. Así como Q es función de (N, V, T) , las variables que determinan el macroestado del colectivo canónico, existe un potencial termodinámico que tiene esa misma terna como variables naturales. Se trata de la **función de Helmholtz** A (otros autores la denominan F) cuya variación en un sistema puro es:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} dV + \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} dN = -SdT - pdV + \mu dN. \quad (26)$$

Haciendo uso de la relación entre A y la energía interna ($A = E - TS$), podemos ver que la energía libre de Helmholtz adquiere una expresión particularmente simple expresada en términos de la función de partición canónica:

$$\boxed{A = -k_B T \ln Q}. \quad (27)$$

Esta relación tan simple no es casual, como veremos enseguida.

Otros colectivos: Vamos a examinar el colectivo microcanónico, de alguna manera el más básico y del cual se derivan todos los restantes colectivos. El macroestado queda fijado por las variables (N, V, E) , de manera que cada sistema, lo mismo que el colectivo como un todo, se encuentra aislado del resto del universo y no existe flujo de materia, trabajo ni energía. En estas condiciones, la única distribución posible es aquella que sitúa a cada sistema en el nivel cuántico de energía E . Este nivel tendrá, en general, una degeneración $\Omega(N, V, E)$, de manera que cada sistema se puede encontrar en uno cualquiera de los Ω estados de idéntica energía. El número total de microestados del colectivo será $W = \Omega^A$ y el postulado de Boltzmann nos permite escribir:

$$S = k_B \ln W = k_B A \ln \Omega \quad \Longrightarrow \quad S = k_B \ln \Omega. \quad (28)$$

La función $\Omega(N, V, E)$ no es otra cosa que la **función de partición del colectivo microcanónico**. Además, S es precisamente el potencial termodinámico cuyas variables naturales son (N, V, E) :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,E} dN = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (29)$$

Pero

$$dS = k_B d \ln \Omega = k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V} dE + k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N,E} dV + k_B \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{V,E} dN, \quad (30)$$

y comparando obtenemos las expresiones microcanónicas para la temperatura, presión y potencial químico. Volvemos, por lo tanto, a advertir la existencia de una relación privilegiada entre la

función de partición y el potencial termodinámico definidos por la terna de variables que fijan el macroestado. Este tipo de relación ocurre en todos los colectivos.

Determinaremos a continuación la conexión entre $Q(N, V, T)$ y $\Omega(N, V, E)$. La definición de la función de partición canónica contiene la suma sobre todos los estados cuánticos. Sin embargo, también podríamos sumar sobre niveles energéticos si tenemos en cuenta que varios estados pueden compartir la misma energía. Es decir:

$$Q(N, V, T) = \sum_j^{\text{estados}} e^{-\beta E_j} = \sum_E^{\text{niveles}} \Omega(N, V, E) e^{-\beta E}, \quad (31)$$

que proporciona la relación entre las funciones de partición microcanónica y canónica.

De manera similar, en el colectivo **gran canónico**:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N} = \sum_N \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{-\gamma N}, \quad (32)$$

$$pV = k_B T \ln \Xi, \quad (33)$$

y en el colectivo **isobárico-isotérmico**:

$$\Delta(N, p, T) = \sum_V \sum_j e^{-\beta E_{Vj}(N)} e^{-\delta V} = \sum_V \sum_E \Omega(N, V, E) e^{-\beta E_{Vj}(N)} e^{-\delta V}, \quad (34)$$

$$G(N, p, T) = -k_B T \ln \Delta, \quad (35)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, $\gamma = -\mu/k_B T$, y $\delta = p/k_B T$.

Fluctuaciones y equivalencia termodinámica de los colectivos: Hemos examinado las propiedades promedio de un sistema en un colectivo. Sin embargo, el promedio no es la única función estadística que merece la pena examinar. La varianza, $\sigma_x^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, proporciona información acerca de la agrupación más o menos estrecha de los valores de la magnitud en torno al valor medio. Dicho de otro modo, todas las propiedades termodinámicas de un sistema (temperatura, presión, energía interna, etc) fluctúan dentro de un rango más o menos estrecho de valores. La varianza y su raíz cuadrada, la desviación típica, indican la importancia de tales fluctuaciones.

Como ejemplo vamos a examinar las fluctuaciones de energía en el colectivo canónico:

$$\begin{aligned}
 \sigma_E^2 &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Q} \sum_j E_j^2 e^{-\beta E_j} - \langle E \rangle^2 = -\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_j E_j e^{-\beta E_j} - \langle E \rangle^2 \quad (36) \\
 &= -\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} (Q \langle E \rangle) - \langle E \rangle^2 = -\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{V,N} - \langle E \rangle \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N} - \langle E \rangle^2 \\
 &= -\left[\left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} + \langle E \rangle \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \left(\frac{d\beta}{dT} \right)^{-1} - \langle E \rangle^2 \\
 &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} + k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N} \langle E \rangle - \cancel{\langle E \rangle^2} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B T^2 \langle C_v \rangle
 \end{aligned}$$

En un gas ideal $\langle E \rangle = \mathcal{O}(Nk_B T)$ y $\langle C_v \rangle = \mathcal{O}(Nk_B)$, de manera que

$$\frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = (k_B T^2 \langle C_v \rangle)^{1/2} \langle E \rangle^{-1} = \mathcal{O}(1/\sqrt{N}). \quad (37)$$

Es decir, comparada con el valor promedio de la energía, la desviación típica de la misma decrece en proporción a la raíz cuadrada del número de partículas que forman el sistema. Este es un resultado prototípico: a medida que los sistemas crecen en tamaño, la importancia de las fluctuaciones disminuye siguiendo la ley de escala $N^{-1/2}$. Por este motivo, en el examen de sistemas macroscópicos ordinarios es común que ignoremos las fluctuaciones de las propiedades termodinámicas. Sin embargo, su importancia es muy grande cuando examinamos el comportamiento de pequeños agregados de materia.

Por otra parte, en las cercanías de los puntos críticos del diagrama de fases de una sustancia, pueden darse las circunstancias que aumentan las fluctuaciones hasta convertirlas en un fenómeno macroscópico y dominante. Pero esta importante propiedad escapa de nuestro programa de estudio.

En el colectivo canónico, (N, V, T) son variables que se consideran de valor fijo, por cuanto determinan el macroestado, mientras que sus parejas (μ, p, E) fluctúan de un modo que la función de partición nos permite determinar. De manera similar ocurre en los restantes colectivos, con la diferencia que la terna de variables fijas y la de variables que fluctúan es diferente en cada caso. Sin embargo, esta elección de variables fijas y variables fluctuantes es esencialmente arbitraria. **Dentro del error determinado por las fluctuaciones, todos los colectivos deben dar lugar a propiedades termodinámicas equivalentes**, de manera que podemos elegir el tipo de colectivo que usaremos en

función de la conveniencia matemática.

En palabras de T. L. Hill: *“En termodinámica, las relaciones funcionales entre las variables termodinámicas de un sistema son independientes del entorno (abierto, cerrado, isobárico, isotérmico, etc). Otra manera de decir esto es que la elección de variables termodinámicas independientes es arbitraria y no prescrita por el entorno. En mecánica estadística, tal como debíamos esperar, hemos llegado a la misma conclusión: con independencia del entorno, podemos seleccionar cualquier colectivo o función de partición (y por lo tanto variables termodinámicas independientes) que deseemos al calcular las propiedades termodinámicas; los resultados deben de ser independientes de la elección.”*

Ejercicios

1. Un sistema macroscópico puede encontrarse en cuatro posibles niveles de energía, $\{E_k\} = \{\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon\}$, con degeneraciones $\{g_k\} = \{1, 2, 2, 4\}$. Supongamos que tenemos un colectivo formado por muchas réplicas de este sistema, que siguen una distribución canónica (con temperatura T), de forma que la probabilidad de que una réplica escogida al azar se encuentre en un estado dado es proporcional a $e^{-E_i/k_B T}$, donde E_i es la energía de ese estado. (A) Calcula la distribución de probabilidad en los distintos niveles de energía, $\{p_k\}$, debidamente normalizada, y relaciona la constante de normalización con la función de partición canónica. (B) Haciendo uso de la variable $x = e^{-\epsilon/k_B T}$, calcula la probabilidad de cada uno de los cuatro niveles en los siguientes casos: (i) $k_B T \ll \epsilon$; (ii) $k_B T = \epsilon$; y (iii) $k_B T \gg \epsilon$. Discute estos resultados. (C) Para una distribución de probabilidad discreta, el valor promedio de una

- variable se puede calcular como $\langle E \rangle = \sum_k p_k E_k$. Calcula la energía promedio para cada uno de los tres casos del apartado anterior. (D) En un colectivo canónico, la energía promedio también se puede obtener a partir de las derivadas de la función de partición. Obtén una expresión general para $\langle E \rangle$ en este colectivo, y compárala con los valores obtenidos en el apartado anterior.
2. (A) Utiliza la función de partición gran canónica $\Xi(\mu, V, T)$ para determinar las propiedades promedio de N , p y E . (B) Encuentra una expresión para σ_N en el colectivo gran canónico. (C) Demuestra que las fluctuaciones de la densidad cumplen $\sigma_\rho / \langle \rho \rangle = \sigma_N / \langle N \rangle = \sqrt{k_B T \kappa_p / V}$, donde $\kappa_p = -(1/V)(\partial V / \partial p)_{T, N}$ es la compresibilidad. Comprueba que en las cercanías del punto crítico en el diagrama de fases de una sustancia pura $\kappa_p \rightarrow \infty$, de manera que las fluctuaciones de densidad son visibles macroscópicamente. Se manifiestan porque dispersan de manera muy eficiente la luz, lo que origina el fenómeno conocido como **opalescencia crítica**.
3. Considera un colectivo canónico modelo formado por cuatro réplicas o sistemas (N, V, T) , que rodeamos con una pared adiabática, impermeable y rígida, de modo que el colectivo completo es una réplica microcanónica ($\mathcal{N} = 4N, \mathcal{V} = 4V, \mathcal{E} = \sum_j a_j E_j$), donde j recorre los estados cuánticos de un sistema, y a_j indica el número de sistemas en cada estado. Supongamos que el espectro de estados energéticos consta de cuatro niveles no degenerados: $\{E_1 = \epsilon, E_2 = 2\epsilon, E_3 = 3\epsilon, E_4 = 4\epsilon\}$. (A) Escribe las 35 distribuciones posibles \vec{a} que cumplen la ligadura $\mathcal{A} = \sum_j a_j = 4$. (B) Determina la probabilidad de cada distribución y utiliza esta probabilidad para obtener la energía promedio de un sistema. (C) Las 35 distribuciones se agrupan en función de su número de microestados como sigue: hay 4 distribuciones con

$W = 1, 12$ con $W = 4, 6$ con $W = 6, 12$ con $W = 12$ y una con $W = 24$. A cada distribución podemos asignarle una *entropía de información* $S = -\sum_j p_j \log(p_j)$, donde $p_j = a_j/\mathcal{A}$ es la probabilidad de que la réplica i tenga energía E_i . El cálculo de los valores de S demuestra que todas las distribuciones de un grupo tienen igual entropía. Esta relación entre S y W puede expresarse como $S = a \log(W) + b$. Calcula los valores óptimos de las constantes a y b para este ejemplo y comprueba que la distribución más probable es la de entropía máxima. (D) Calcula la función de partición canónica de este modelo, $Q(N, V, T)$, a las temperaturas de 300, 1000 y 3000 K si $\epsilon = 1000 k_B$. Calcula, para cada temperatura, las probabilidades de los cuatro niveles de energía utilizando la expresión canónica $P_j = Q^{-1} \exp(-E_j/k_B T)$. Discute el efecto de T en Q y en las probabilidades P_j , y compara los resultados con los del apartado anterior.

4. La función de Helmholtz $A(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T)$ es el potencial termodinámico fundamental del colectivo canónico, del que podemos deducir todas las relaciones termodinámicas. Utilizando su definición $A = E - TS$ y su forma diferencial $dA = -SdT - PdV + \mu dN$, encuentra expresiones termodinámico-estadísticas (en términos de la función de partición canónica) para S , p , μ y E . Comprueba que estas expresiones coinciden con las obtenidas derivando $\ln Q$.
5. El cero de energía potencial es arbitrario. Muestra cómo se modifican las magnitudes Q , $P_j = Q^{-1} e^{-\beta E_j}$, E , p , S y A en un colectivo canónico si desplazamos el cero de energía al nivel fundamental E_0 , es decir, si realizamos la transformación: $E_i \rightarrow E_i - E_0$. Interpreta físicamente estas modificaciones.