

# FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan M. Tenti

Clase 14

# SISTEMAS EN CONTACTO CON UN BAÑO TÉRMICO

Podemos pensar a nuestro sistema (S) y el baño térmico (B) a temperatura T como los subsistemas de un sistema aislado separados por una pared diatérmica, rígida e impermeable,  $E = E_S + E_B$

$$\Omega(E, V, n) = \Omega_S(E_S)\Omega_B(E_B),$$

donde simplificamos la notación ya que los volúmenes y números de partículas no se modifican.

$$\Omega(E) = \Omega_S(E_S)\Omega_B(E - E_S)$$

La probabilidad  $P_i$  de que el sistema este en un microestado i con  $E_i$ , es proporcional a  $\Omega_S(E_i)$ . Pero esta probabilidad también se puede asociar con la probabilidad del sistema total donde mi sistema está en i:

$$P_i(E) \propto \Omega_S(E_i)\Omega_B(E - E_i)$$

Dado que el sistema está en un determinado microestado con energía  $E_i$ ,  $\Omega_S(E_i) = 1$

$$P_i(E) \propto \Omega_B(E - E_i)$$

# SISTEMAS EN CONTACTO CON UN BAÑO TÉRMICO:

Dado que el baño térmico es un sistema muy grande,  $E_i \ll E_B \approx E$ , podemos desarrollar su entropía en serie a primer orden con respecto a  $E_i \approx 0$ :

$$S_B(E - E_i) = k_B \ln \Omega_B(E) + \left. \frac{\partial(k_B \ln \Omega_B(E - E_i))}{\partial(E - E_i)} \right|_{E_i=0} \frac{\partial(E - E_i)}{\partial E_i} E_i + \dots$$
$$S_B(E - E_i) = k_B \ln \Omega_B(E) - \frac{\partial(k_B \ln \Omega_B(E))}{\partial E} E_i + \dots$$

Reemplazando:  $S_B(E - E_i) = k_B \ln \Omega_B(E - E_i) = k_B \ln \Omega_B(E) - \frac{1}{T} E_i + \dots$

$$e^{\ln \Omega_B(E - E_i)} = e^{\ln \Omega_B(E) - \frac{1}{k_B T} E_i}$$

$$\Omega_B(E - E_i) = \Omega_B(E) e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad \Rightarrow \quad P_i(E) \propto e^{-E_i/k_B T}$$

La exponencial es el factor de Boltzmann, y nos dice que todos los estados con energía  $E_i$  tienen la misma probabilidad. De esta forma, si fijamos la energía todos los estados yacen en una hipersuperficie de energía  $E_i$ , pero si fijamos T pueden estar en cualquier hipersuperficie con una probabilidad decreciente con  $E_i$  y creciente con T.

Si tenemos  $g(E_i)$  estados con  $E_i$ , la  $P_i(E) \propto g(E_i) e^{-E_i/k_B T}$

# SISTEMAS EN CONTACTO CON UN BAÑO TÉRMICO:

Las probabilidades deben cumplir  $\sum_i P_i(E_i) = C \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} = 1$ , a partir de esto definimos:

La función de partición canónica:  $Z(T, V, n) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$

Y la probabilidad de un estado con energía  $E_i$  para mi sistema:  $P_i(E) = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$

Podemos extender al continuo y definir la densidad de probabilidades y la función de partición canónicas:

$$\rho_c(q_v, p_v) = \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}}}{Z(T, V, n)} \quad \text{y} \quad Z(T, V, n) = \frac{1}{h^{3n}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3n}q d^{3n}p$$

# ENSAMBLE CANÓNICO

Los sistemas que lo componen tienen energías que no están fijas a un valor, y así ellos pueden ocupar todo el espacio de fase.

Cada uno de los  $M$  sistemas del ensamble a un dado tiempo puede estar en alguna de las celdas en la que dividimos el espacio cumpliendo que los números de ocupación de estas satisfagan:

$$M = \sum_i n_i$$

La probabilidad que un microestado aparezca en el ensamble de los  $M$  sistemas es:

$$P_i = \frac{n_i}{M}$$

En el equilibrio se debe establecer un valor medio de la energía que llamaremos  $U$ :

$$U = \langle E \rangle = \sum_i P_i E_i = \sum_i \frac{n_i}{M} E_i \quad \text{o}$$
$$MU = \sum_i n_i E_i \quad (3)$$

# ENSAMBLE CANÓNICO

$$M = \sum_i n_i \quad y \quad MU = \sum_i n_i E_i$$

La distribución  $\{n_i\}$  puede alcanzarse de diferentes formas.

Si  $\omega_i$  es la probabilidad de encontrar un sistema del ensamble en la celda  $i$  del espacio de fases, la probabilidad de obtener una dada distribución será:

$$W(\{n_i\}) = M! \prod_i \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i!}$$

Para encontrar la distribución más probable de números de ocupación  $\{n_i\}^*$ , consideramos que el máximo de  $W(\{n_i\})$  da la misma distribución que el máximo de  $\ln W(\{n_i\})$ . Reescribiendo:

$$\ln W(\{n_i\}) = M \ln M - M - \sum_i n_i \ln n_i - n_i - n_i \ln \omega_i$$

La condición de extremo establece que  $d \ln(W(\{n_i^*\})) = 0$ , lo que nos lleva a:

$$d \ln W(\{n_i^*\}) = - \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i) dn_i = 0,$$

pero los  $dn_i$  no son independientes, y es un problema de extremos condicionados que resolveremos con multiplicadores de Lagrange.

# ENSAMBLE CANÓNICO

$$M = \sum_i n_i \quad MU = \sum_i n_i E_i \quad d \ln W(\{n_i^*\}) = - \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i) dn_i = 0$$

Para esto, diferenciamos las condiciones sobre los  $n_i$  y las multiplicamos por un factor arbitrario:

$$\lambda \sum_i dn_i = 0, \quad -\beta \sum_i E_i dn_i = 0 \quad \text{y restando} \quad \sum_i (\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda + \beta E_i) dn_i = 0$$

Con esta propuesta podemos considerar los  $dn_i$  independientes de modo que:

$$(\ln n_i - \ln \omega_i - \lambda + \beta E_i) = 0$$

Desde donde obtenemos que la distribución buscada es:  $n_i^* = \omega_i e^\lambda e^{-\beta E_i}$

Si todas las celdas tienen el mismo tamaño, entonces las  $\omega_i$  son iguales y podemos escribir:

$$P_i = \frac{n_i}{M} = \frac{\omega_i e^\lambda e^{-\beta E_i}}{\sum_i \omega_i e^\lambda e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad \text{y asociamos } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\text{Pasando al continuo } Z(T, V, N) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \Rightarrow Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3N} q d^{3N} p$$

$$\text{y } P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z} \Rightarrow \rho_c(q_v, p_v) = \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}}}{Z}$$

## RELACIONES CON LAS VARIABLES TERMODINÁMICAS:

La entropía como un promedio en el ensamble:

$$S(T, V, n) = -k_B \langle \ln P_i \rangle \quad \text{o en el continuo} \Rightarrow S(T, V, n) = -k_B \langle \ln \rho_c(q_v, p_v) \rangle$$

En el caso continuo:  $S(T, V, n) = \frac{1}{h^{3n}} \int \rho_c(q_v, p_v) (-k_B \ln(\rho_c(q_v, p_v))) d^{3n}q d^{3n}p$

Reemplazando la densidad de estados  $\rho_c(q_v, p_v) = \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}}}{Z}$  y operando:

$$S(T, V, N) = \frac{k_B}{h^{3n}} \int \rho_c(q_v, p_v) \left( \frac{H(q_v, p_v)}{k_B T} + \ln Z \right) d^{3n}q d^{3n}p = \frac{\langle H \rangle}{T} + k_B \ln Z$$

$$S(T, V, n) = \frac{U}{T} + k_B \ln Z$$

Obtenemos una relación entre Z y la energía libre de Helmholtz que es el potencial canónico:

$$F = U - TS = -k_B T \ln(Z(T, V, n))$$

# RELACIONES CON LAS VARIABLES TERMODINÁMICAS:

$$F = U - TS = -k_B T \ln(Z(T, V, N))$$

Derivando respecto de  $\beta$ :  $\frac{\partial(k_B \ln Z)}{\partial \beta} = \frac{k_B}{Z} \frac{\partial(\sum_i e^{-\beta E_i})}{\partial \beta} = -\frac{k_B}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -k_B U$

$$U = -\frac{\partial(\ln Z)}{\partial \beta}$$

Para el caso de partículas indistinguibles, tenemos el factor de corrección de Gibbs  $n!$  para evaluar el número de estados y esto implica incorporarlo en la función de partición y la densidad de estados:

$$Z_{ind}(T, V, N) = \frac{Z_d}{n!} \quad y \quad \rho_{c_{ind}} = n! \rho_{c_d}$$

El último caso se puede aplicar cuando el hamiltoniano es invariante al intercambio de partículas, como en el caso de partículas no interactuantes.

## PARTÍCULAS NO INTERACTUANTES:

El hamiltoniano de un sistema de  $n$  partículas no interactuantes se puede escribir como la suma de los hamiltonianos de cada partícula:

$$H(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots) = \sum_{i=1}^n h_i(q_i, p_i)$$

Para partículas distinguibles la función de partición canónica:

$$Z_d(T, V, n) = \frac{1}{h^{3n}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3n} q d^{3n} p = \frac{1}{h^{3n}} \prod_{i=1}^n \int e^{-\frac{h_i(q_v, p_v)}{k_B T}} d^3 q_i d^3 p_i$$

$$Z_d(T, V, n) = Z(T, V, 1)^n$$

Para partículas indistinguibles agregamos el factor de Gibbs:  $Z_{ind}(T, V, n) = \frac{1}{n!} Z(T, V, 1)^n$

Similarmente, en el caso discreto:

$$Z_d(T, V, N) = \sum_p e^{-\frac{E_p}{k_B T}} = \prod_i \sum_p e^{-\frac{e_i}{k_B T}} = Z_d(T, V, 1)^n \quad y \quad Z_{ind} = \frac{Z_d(T, V, 1)^n}{n!}$$

# PARTÍCULAS NO INTERACTUANTES:

La densidad de probabilidades del sistema:  $\rho_{cd}(q_v, p_v) = \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}}}{Z(T, V, n)} = \frac{e^{-\frac{h_1}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)} \frac{e^{-\frac{h_2}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)} \cdots \frac{e^{-\frac{h_n}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)}$

$$\rho_{cind}(q_v, p_v) = n! \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}}}{Z(T, V, n)} = n! \frac{e^{-\frac{h_1}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)} \frac{e^{-\frac{h_2}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)} \cdots \frac{e^{-\frac{h_n}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)}$$

$\rho_c$  es la probabilidad de encontrar al sistema de  $n$  partículas en un dado punto del espacio de fases del sistema,  $(q_v, p_v)$  y es igual al producto de las probabilidades de encontrar la partícula  $i$  en el estado  $(q_i, p_i)$  del espacio de fases de una partícula.

$$\rho_{ci}(q_i, p_i) = \frac{e^{-\frac{h(q_i, p_i)}{k_B T}}}{Z(T, V, 1)}$$

El número de partículas en un estado con energía  $E_i$  que posee una degeneración  $g(E_i)$  es:  $n_i = \frac{n g(E_i) e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$

De esta forma, conectamos la densidad en el espacio de una partícula con la del espacio de fase del sistema de  $n$  partículas no interactuantes. En un lenguaje de ensambles, como el microestado de cada partícula es independiente del resto, la podemos pensar como un sistema en sí misma y al resto como un baño térmico.

## EL GAS IDEAL EN EL ENSAMBLE CANÓNICO

$$Z_{ind}(T, V, n) = \frac{1}{h^{3n} n!} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3n} q_v d^{3n} p_v$$

$$Z_{ind}(T, V, n) = \frac{V^n}{n! h^{3n}} \prod_{i=1}^{3n} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dp$$

Usando:  $u = \sqrt{\beta/2m} p$  y  $dp = \frac{1}{\sqrt{\beta/2m}} du$  reescribimos la integral:

$$\left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du = \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}}$$

Llegamos a la función de partición:

$$Z_{ind}(T, V, n) = \frac{V^n}{n! h^{3n}} \prod_{i=1}^{3n} \sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} = \frac{V^n}{n!} \left(\frac{2m\pi}{\beta h^2}\right)^{\frac{3n}{2}}$$

$$Z_{ind}(T, V, n) = \frac{V^n}{n!} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3n}{2}} \quad \text{y Usando } F(T, V, n) = -k_B T \ln Z$$

$$F(T, V, n) = -k_B T \ln \left( \frac{V^n}{n!} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3n}{2}} \right) = -k_B T \ln \left( V \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)^n + k_B T \ln n!$$

Tomando el límite termodinámico y la aproximación de Stirling:

$$F(T, V, n) = -k_B T \left( -n \ln n + n + n \ln \left( V \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right) = -k_B T n \left( 1 + \ln \left( \frac{V}{n} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

Un camino alternativo es usar  $Z(T, V, 1)$ , ya que el gas ideal es un sistema de partículas no

$$\text{interactuantes : } Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int e^{-\frac{h(q_v, p_v)}{k_B T}} d^3 p d^3 q = \frac{V}{h^3} \prod_{i=1}^3 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p_v^2}{2m}} dp_v = V \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$Z_{ind}(T, V, n) = \frac{Z(T, V, 1)^n}{n!} = \frac{V^n}{n!} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}n} \quad \text{¡llegamos al mismo resultado!}$$

## EL GAS IDEAL EN EL ENSAMBLE CANÓNICO

$$F(T, V, n) = -k_B T n \left( 1 + \ln \left( \frac{V}{n} \left( \frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right) \quad Z_{ind}(T, V, n) = \frac{V^n}{n!} \left( \frac{2m\pi}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}n}$$

Estos resultados ya los obtuvimos usando el microcanónico, esto es un ejemplo que muestra la equivalencia de los ensambles para determinar las propiedades de los sistemas bajo estudio.

Podemos hacer una conexión entre los ensambles si observamos que si existen  $g(E)$  estados con energía entre  $E$  y  $E + \Delta E$ , todos tendrán el mismo factor de Boltzmann y por lo tanto la misma probabilidad. Lo que nos lleva a que poder escribir a la función de partición en función de la densidad de estados  $g(E)$ :

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v)}{k_B T}} d^{3N} q_v d^{3N} p_v = \frac{1}{h^{3N}} \int g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

Y la probabilidad de encontrar un dado sistema en el estado con energía entre  $E$  y  $E + \Delta E$  es:

$$P(E)dE = \frac{g(E)}{Z} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE$$

El factor de Boltzmann, relacionado a un dado microestado, decae exponencialmente con la energía del estado, ya que la misma crece como  $N$ . Por el otro, la densidad de estados es una medida del tamaño de la superficie energía, la cual a su vez crece exponencialmente con  $N$ . Así, para alguna energía los dos efectos se compensan, dando lugar a una probabilidad finita. Para una dada  $T$ , la energía donde eso ocurre corresponde al mínimo de la energía libre microcanónica  $F = E - TS_{mc}(E)$ .

# TEOREMA DE EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGIA

En un sistema clásico, cuyo hamiltoniano es cuadrático en  $M$  variables del espacio de fases, es decir se expresa:

$$H(X_i) = \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \alpha_i X_i^2$$

Cada grado de libertad  $X_i$  contribuye a la energía interna en  $\frac{1}{2} k_B T$  independientemente del valor específico de  $\alpha_i$  ¿Se les ocurren ejemplos de grados de libertad y valores de  $\alpha_i$ ?

$$U = \frac{M}{2} k_B T = \frac{M' n}{2} k_B T$$

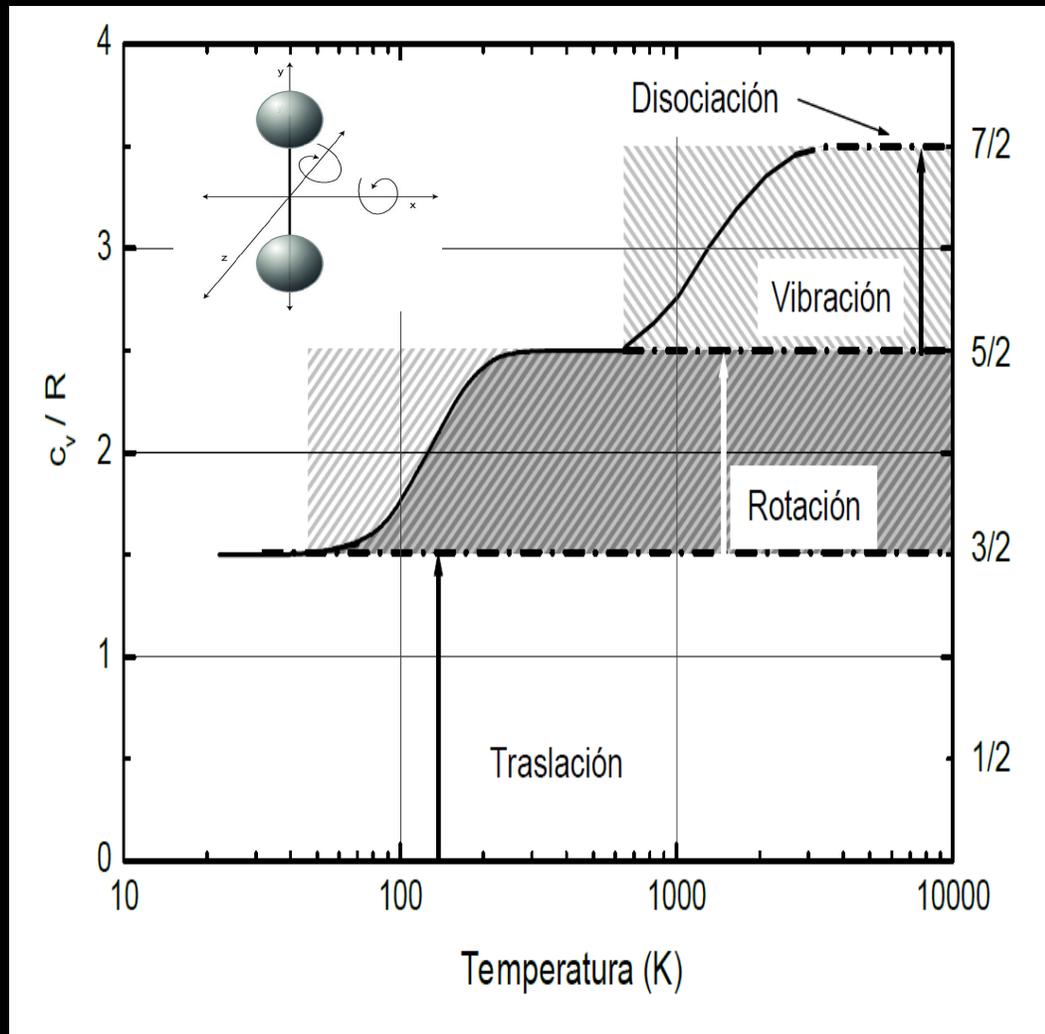
donde  $M'$  es son los grados de libertad por partícula

Apliquemos el teorema de equipartición al análisis de los calores específicos:

$$c_v = \left. \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{VN} = \left. \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{VN} = \left. \frac{1}{N} \frac{\partial nu}{\partial T} \right|_{Vn} = \frac{M' k_B n}{2 N} = \frac{M'}{2} R$$

Para moléculas monoatómicas tenemos 3 grados de libertad por molécula,  $M'=3$  y  $c_v = \frac{3}{2} R$

# CALOR ESPECIFICO DE UN GAS DIATÓMICO



A temperatura ambiente se deben agregar a los grados de libertad traslacionales los rotacionales, sumando al hamiltoniano 2 términos cuadráticos relacionados a las coordenadas angulares que determinan la orientación de las moléculas.

La energía interna agrega la contribución de estos términos,  $u = \frac{5}{2}k_B T$  y  $M' = 5$ .  $c_v = \frac{5}{2}R$

Cuando se activan los modos vibracionales se incorporan dos términos cuadráticos por molécula y  $u = \frac{7}{2}k_B T$  y  $c_v = \frac{7}{2}R$ .

El calor específico no da información acerca de los grados de libertad activos.

# CALOR ESPECIFICO EN SOLIDOS

Si pensamos en un material sólido y usamos equipartición de la energía para calcular el calor específico, tenemos que considerar  $n$  átomos como  $n$  osciladores tridimensionales armónicos, cuyo hamiltoniano tendrá términos cuadráticos en las coordenadas y momentos.

$$u = \frac{6}{2}k_B T = 3k_B T \quad \text{y} \quad c_v = 3k_B$$

Esta descripción no reproduce satisfactoriamente el comportamiento para bajas temperaturas, pues el calor específico de un sólido debe anularse a medida que se reduce su temperatura.

A temperaturas altas los estados más energéticos del oscilador se pueblan cada vez más, de manera que la correspondiente “distribución de presencia” se hace cada vez más parecida a la predicha por la clásica. El comportamiento a altas temperaturas es la ley de Dulong y Petit.

Modelos alternativos son los modelos de Debye y Einstein que veremos en la próxima clase consideran a los átomos como osciladores armónicos cuánticos.

# DEMOSTRACIÓN DEL TEOREMA DE EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA

La función de partición de una partícula:

$$Z(T, V, 1) = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta h(p_v, q_v)} d^3 q d^3 p = B(X, M) \int e^{-\beta \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \alpha_i X_i^2} d\vec{X}^M$$

donde  $B(M, X)$  incluye la integración de todos los grados de libertad que no están incluidos en el hamiltoniano y con  $M$  indicamos el número de grados de libertad incluidos.

$$Z(T, V, 1) = B(M, X) \prod_{i=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_i X^2}{2}} dX = B(M, X) \prod_{i=1}^M \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \alpha_i}}$$

$$u = - \frac{\partial \ln(Z(T, V, 1))}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln \left( B(M, X) \prod_{i=1}^M \sqrt{\frac{2\pi}{\beta \alpha_i}} \right)}{\partial \beta}$$

$$u = \frac{\partial \sum_{i=1}^M \ln \sqrt{\beta}}{\partial \beta} = \frac{M}{2} k_B T$$



FIN

CLASSE 14