

TEMA 1. Termodinámica Estadística: Fundamentos y Sistemas de Partículas Independientes.

Parte I: Fundamentos

- 1. Introducción a la Termodinámica Estadística**
- 2. Estados de un Sistema. Relación entre las Propiedades Macroscópicas y Microscópicas de un Sistema.**
- 3. Funciones Termodinámicas en el Colectivo Canónico.**
- 4. Propiedades e interpretación de la Función de Partición Canónica.**

1. Introducción a la Termodinámica Estadística.

La *mecánica estadística* proporciona el nexo de unión entre la descripción *mecánica* (cuántica o clásica) y *termodinámica* de un sistema macroscópico. Su objetivo es deducir las propiedades macroscópicas de un sistema (entropía, capacidad calorífica, tensión superficial, viscosidad ...) a partir de las propiedades microscópicas (geometría molecular, interacciones intermoleculares, masas moleculares ...).

La mecánica estadística se asienta sobre tres pilares: el punto de partida (la mecánica), el punto de llegada (la termodinámica) y el camino entre ambos (la estadística). Originariamente la mecánica estadística surge del trabajo de Maxwell y Boltzmann sobre los gases (Teoría Cinética de Gases, que estudiaremos en otro tema), aunque tomó un enfoque distinto a partir del trabajo de Gibbs (que publicó en 1902 su libro 'Elementary Principles in Statistical Mechanics'). Habitualmente la mecánica estadística se divide en dos partes:

- La mecánica estadística de equilibrio (o *termodinámica estadística*) que se ocupa de sistemas en equilibrio termodinámico)
- La mecánica estadística de no equilibrio dedicada al estudio de los fenómenos de transporte (de calor, materia ...) y de las reacciones químicas.

2. Estados de un Sistema. Relación entre las propiedades macroscópicas y microscópicas de un Sistema.

El problema que surge en la termodinámica estadística es el de conectar dos descripciones de un sistema macroscópico, es decir, formado por un gran número (N) de partículas o moléculas. El estado de un sistema (cada una de las formas en que puede presentarse) se puede especificar de dos maneras distintas, distinguiendo entonces entre:

- Estado Macroscópico o *Macroestado*: El estado del sistema se define por los valores de variables macroscópicas denominadas funciones de estado (no dependen de la historia del sistema) que vienen relacionadas por una ecuación de estado.

Para una sustancia pura en equilibrio el estado de un sistema queda definido por tres variables. Por ejemplo la Presión (P), la Temperatura (T) y el número de moles (n). Otras variables macroscópicas (el Volumen, V, por ejemplo) pueden obtenerse mediante la ecuación de estado correspondiente. Si nuestro sistema es un gas ideal $V = \frac{nRT}{P}$, si es un gas real podríamos usar otro tipo de

ecuaciones como la de van der Waals: $\left(P + \frac{an^2}{V}\right)(V - nb) = nRT$, donde a y b

son constantes propias de cada gas.

El macroestado en este caso queda completamente especificado usando tres variables o funciones de estado, ya que cualquier otra magnitud puede obtenerse a partir de ellas. Así la energía interna podría obtenerse como una función: $U=U(P,T,n)=U(V, T,n)=U(\dots)$.

- Estado microscópico o *Microestado*: La forma de especificar el estado microscópico de un sistema depende de si utilizamos la mecánica clásica o la cuántica en su descripción.

En mecánica clásica el estado microscópico de un sistema de N partículas queda especificado cuando se conocen las coordenadas y velocidades de todas ellas en un instante t dado:

$$x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, x_N, y_N, z_N \equiv \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$$

$$v_{x1}, v_{y1}, v_{z1}, \dots, v_{xN}, v_{yN}, v_{zN} \equiv \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N$$

Se necesitan por tanto 6N variables, a partir de las cuales podemos calcular las propiedades del sistema, tales como la energía total, suma de la cinética (K) y potencial (V_p)

$$E = K + V_p = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + V_p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1)$$

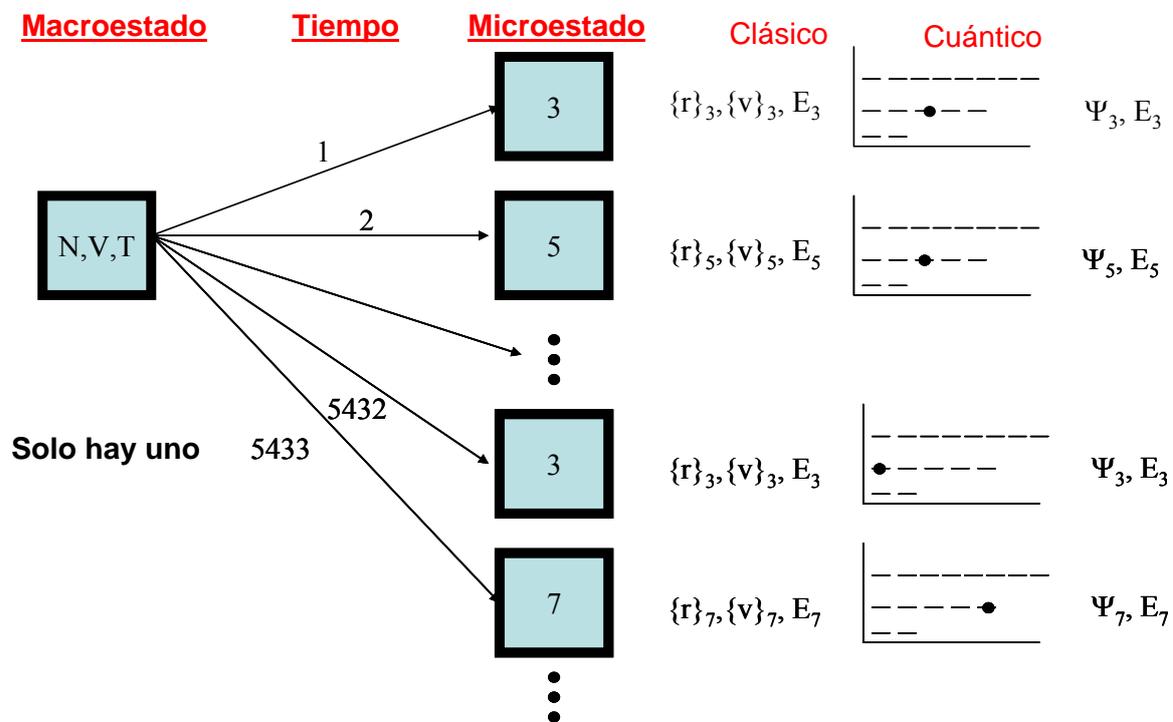
La energía del sistema dependerá del número de partículas y el volumen disponible $E=E(N,V)$

En mecánica cuántica el estado queda definido por la función de onda del sistema. Si hay N partículas necesitaremos $4N$ números cuánticos para especificar la función de onda (por ejemplo para un electrón necesitamos cuatro números cuánticos: n , l , m y el de espín, m_s). Conocida la función de onda podemos calcular la energía del sistema

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2)$$

siendo la energía, como en el caso anterior, función de N y V .

Por supuesto las descripciones micro y macroscópicas no son independientes entre sí. ¿Cuál es la relación entre ambas? Al pasar de una descripción microscópica a una macroscópica se produce una drástica selección de la información ya que pasamos de necesitar $4N$ (ó $6N$) variables a sólo unas pocas (3 para una sustancia pura). ¿Cómo se produce esta reducción?. Supongamos que tenemos un sistema en un recipiente cerrado de paredes rígidas y conductoras en contacto con un baño termostático. En este sistema el macroestado se puede especificar fácilmente mediante los valores del número de partículas, volumen y temperatura (por ejemplo 1 mol de gas a 298 K y ocupando un volumen de 20 L). Si observamos el sistema en distintos momentos su estado macroscópico no cambiará (está en equilibrio). Sin embargo, las moléculas que lo componen están en continuo movimiento cambiando rápidamente sus coordenadas y velocidades. Es decir, tenemos un único macroestado pero muchos microestados diferentes compatible con él. ¿Qué ocurre cuando medimos cualquier propiedad macroscópica?. Si intentamos medir una propiedad como la presión introduciendo un barómetro necesitaremos un tiempo finito para realizar la medición (por ejemplo 1 segundo) durante el cual el sistema pasará por un gran número de microestados (las velocidades con que se mueven las moléculas de un gas son del orden de cientos de m/s). Cada una de las variables macroscópicas corresponde realmente a un promedio temporal sobre todos los microestados visitados durante la medida. Esta relación entre estado macroscópico y microscópico queda recogido en el gráfico siguiente en el que el sistema pasa por infinidad de estados microscópicos mientras permanece en el mismo estado macroscópico.



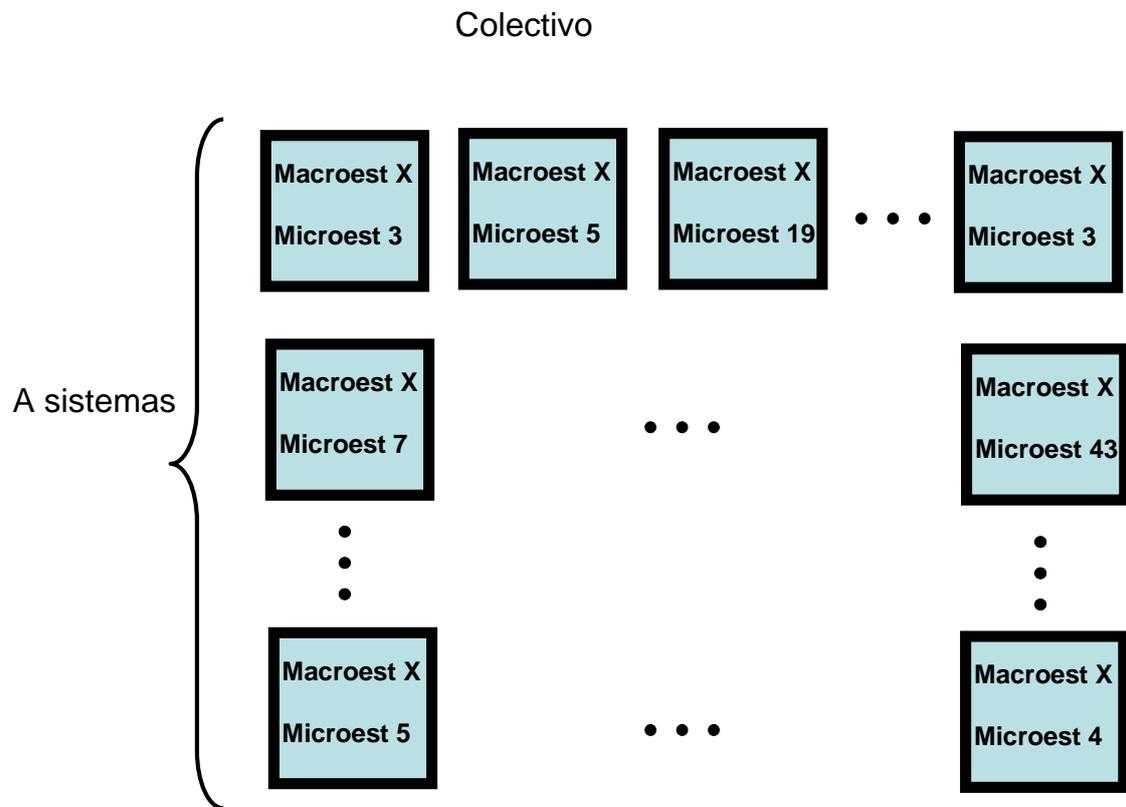
Hemos de notar tres aspectos importantes: i) hay muchos microestados compatibles con un macroestado en los sistemas macroscópicos ii) no todos los microestados son compatibles (si tenemos un sistema cerrado con un volumen de terminado no serán compatibles aquellos microestados que impliquen moléculas fuera de ese volumen) iii) a lo largo del tiempo cada microestado puede ser visitado varias veces.

El Colectivo

¿Cuál es la relación que existe entonces entre las propiedades macroscópicas del sistema y las microscópicas?. Como hemos señalado, durante el proceso de medida de una variable macroscópica se visitan un gran número de estados microscópicos, por lo que el valor obtenido será el resultado de un promedio sobre los microestados visitados. Por ejemplo la energía interna (magnitud termodinámica) es el promedio de las energías de todos los estados microscópicos visitados durante la evolución temporal del sistema:

$$U = \langle E \rangle_t \quad (3)$$

Recordemos que nuestro objetivo es el de ser capaces de calcular las propiedades macroscópicas a partir de las microscópicas. De acuerdo con la ecuación (3) para conocer la energía interna de nuestro sistema no sólo necesitamos conocer la energía de los diferentes microestados del sistema sino que además necesitamos conocer la evolución temporal del mismo, sabiendo qué microestados visita y durante cuánto tiempo. Evidentemente esto entraña una dificultad enorme. Afortunadamente podemos tomar un atajo. Supongamos que en lugar de tener la evolución temporal de un único sistema disponemos de un gran número (A) de sistemas idénticos, todos en el mismo estado macroscópico pero congelados en distintos estados microscópicos. A este conjunto se le conoce como *colectivo*:



La energía promedio en un colectivo se puede calcular sabiendo el número de sistemas del colectivo que se encuentran en un determinado microestado j (a_j):

$$\langle E \rangle_{\text{col}} = \sum_{i=1}^{\text{sistemas}} \frac{E_i}{A} = \sum_j^{\text{microest}} \frac{a_j E_j}{A} = \sum_j p_j E_j \quad (4)$$

Siendo p_j la probabilidad de que aparezca un determinado microestado en el colectivo.

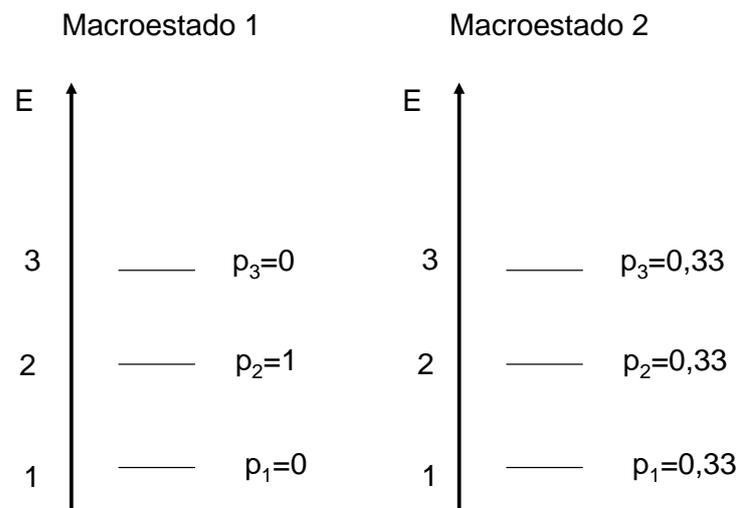
Si suponemos que el proceso de medida es grandísimo comparado con el tiempo que tarda nuestro sistema en pasar de un microestado a otro, entonces podremos suponer que durante este tiempo el sistema ha visitado todos los microestados compatibles con el estado macroscópico, permaneciendo en cada uno de ellos un tiempo proporcional a la probabilidad de ocupación de ese microestado p_j . En ese caso el promedio temporal de una propiedad macroscópica en el sistema de interés es igual al valor medio de dicha propiedad en el colectivo:

$$U = \langle E \rangle_t = \sum_j^{\text{microest}} p_j E_j \quad (5)$$

(Podemos entender esta ecuación pensando en el lanzamiento de un dado. Para conocer el valor medio de varios lanzamientos no hace falta realizarlos y anotar el resultado, sino simplemente conocer la probabilidad de que salga cada uno de los valores. Por supuesto la relación sólo se cumple si el número de lanzamientos es muy alto) Esta relación (5) se conoce como *hipótesis ergódica* y puede extenderse a cualquier propiedad mecánica del sistema.

$$\bar{X} = \sum_j p_j X_j \quad (6)$$

Esta hipótesis implica que para un determinado sistema, en el que son posibles unos determinados estados microscópicos, las variables macroscópicas se pueden calcular si conocemos la probabilidad de ocupación de los microestados. Así pues son estas probabilidades p_j los que definen el estado macroscópico en el que se encuentra nuestro sistema. Para conocer las propiedades macroscópicas ya no necesitamos seguir la evolución temporal sino conocer las probabilidades de cada microestado. Cuando el sistema cambia de un estado macroscópico a otro lo que ocurre es que cambian las probabilidades de ocupación de los microestados. Imaginemos un sistema para el que son posibles 3 microestados distintos (en los sistemas macroscópicos el número es grandísimo) con energías $E_1=1$, $E_2=2$ y $E_3=3$ (en unidades arbitrarias). La siguiente figura ilustra dos posibles estados macroscópicos distintos:



Tenemos dos estados macroscópicos diferentes repartiendo el sistema de forma distinta entre los microestados. En el primer caso el sistema se encontrará siempre en el microestado 2, mientras que en el macroestado 2 el sistema pasa el mismo tiempo en cada uno de los microestados posibles. Nótese que en este caso los dos macroestados tienen la misma energía interna:

$$U_1 = \sum_{j=1}^3 p_j E_j = 0 \cdot 1 + 1 \cdot 2 + 0 \cdot 3 = 2$$

$$U_2 = \sum_{j=1}^3 p_j E_j = 0,33 \cdot 1 + 0,33 \cdot 2 + 0,33 \cdot 3 = 2$$

Sin embargo, no todas las propiedades macroscópicas del sistema pueden calcularse de esta forma ya que algunas propiedades no tienen su equivalente microscópico, es decir, no están definidos para un determinado microestado. Podremos calcular todas aquellas propiedades que dependan de la energía o de la velocidad/posición de las partículas, tales como la presión o la energía interna, es decir las propiedades llamadas mecánicas. No podremos calcular por ejemplo la entropía, ya que no existe un valor de la entropía para cada microestado. La entropía depende de cómo el sistema se reparte entre los microestados y no del valor que toma una propiedad en cada microestado. Pensemos en el ejemplo anterior, el macroestado 1 corresponde a un sistema perfectamente ordenado, pues el sistema siempre se encuentra en el mismo microestado, mientras que el macroestado 2 corresponde al sistema perfectamente desordenado pues la probabilidad de todos los microestados es igual. En otras palabras, el macroestado 2 es de mayor entropía que el 1: $S_2 > S_1$. ¿Cómo podemos calcular la entropía? Para ello podemos hacer uso del concepto de colectivo. Para un colectivo de sistemas podemos medir su desorden como el número de formas de repartir los A sistemas que lo forman de manera que siempre haya a_1 en el microestado 1, a_2 en el 2 ... a_n en el n . (Estos números $a_1 \dots a_n$ no pueden cambiar ya que sino cambiaríamos el macroestado y por tanto la entropía). Como los sistemas son macroscópicos son distinguibles y por tanto el número de formas de repartir viene dado por la expresión:

$$W = \frac{A!}{a_1! a_2! \dots a_n!} = \frac{A!}{\prod_{j=1}^n a_j!} \quad (7)$$

(Por ejemplo, el número de formas de repartir cuatro letras a, b, c, d de forma que haya 3 en un grupo y 1 en otro es $\frac{4!}{3!1!} = 4$).

Una vez obtenido el desorden de un colectivo de sistemas, necesitamos una relación de esta magnitud con la entropía. Para conocer cuál es la relación podemos pensar en 1 sistema formado por dos partes (B y C) independientes. La entropía total será

$$S_{BC} = S_B + S_C$$

Por otra parte, el número total de formas de desordenar el sistema será el producto del número de formas de desordenar cada una de sus partes

$$W_{BC} = W_B \cdot W_C$$

La operación matemática capaz de relacionar un producto con una suma es el logaritmo, por lo que la relación entre desorden (W) y entropía (S) debe ser de la forma:

$$S = k \cdot \ln W \quad (8)$$

donde k es una constante de proporcionalidad conocida como constante de Boltzmann. Efectivamente para nuestro sistema BC:

$$S_{BC} = k \cdot \ln W_{BC} = k \cdot \ln W_B W_C = k \cdot [\ln W_B + \ln W_C] = k \cdot \ln W_B + k \cdot \ln W_C = S_B + S_C$$

Combinando las ecuaciones (7) y (8) para obtener la entropía de nuestro colectivo de sistemas:

$$S_{col} = k \ln \frac{A!}{\prod_j a_j!} = k \ln A! - k \ln \prod_j a_j! = k \ln A! - k \sum_j \ln a_j! \quad (9)$$

Para simplificar esta ecuación vamos a utilizar una relación matemática para el cálculo de logaritmos de factoriales de números muy grandes. Esta relación se conoce como la *aproximación de Stirling*:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad \text{para } N \text{ grandes} \quad (10)$$

Podemos comprobar la validez de esta aproximación comparando el valor exacto del logaritmo con el proporcionado por la fórmula para varios valores. Viendo la evolución del error con N es fácil darse cuenta de que será muy pequeño para sistemas macroscópicos (donde $N \sim 10^{23}$).

N	lnN!	NlnN-N	Error (%)
10	15,104	13,026	13,76
50	148,48	145,60	1,94
100	363,74	360,52	0,89
1000	5912,1	5907,7	0,07

Pueden encontrarse más detalles sobre esta aproximación en 'Physical Chemistry' de McQuarrie & Simon p. 809 y ss.

Usando la aproximación de Stirling en nuestra ecuación (9) recordando que el número de sistemas en un colectivo es tan grande como sea necesario:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{col}} &= kA \ln A - kA - k \sum_j a_j \ln a_j + k \sum_j a_j = kA \ln A - kA - k \sum_j a_j \ln a_j + kA = \\
 &= kA \ln A - k \sum_j a_j \ln a_j \quad (11)
 \end{aligned}$$

Esta será la entropía del colectivo de sistemas, pero como todos los sistemas son iguales (están en el mismo macroestado) todos deben de tener la misma entropía, por lo que la entropía del sistema S se puede obtener como:

$$S = \frac{S_{\text{col}}}{A} = k \ln A - k \sum_j \frac{a_j}{A} \ln a_j \quad (12)$$

Introduciendo ahora la probabilidad de que se dé un determinado microestado $p_j = a_j/A$ nos queda:

$$\begin{aligned}
 S &= k \ln A - k \sum_j p_j \ln(A p_j) = k \ln A - k \sum_j p_j \ln p_j - k \sum_j p_j \ln A = \\
 &= k \ln A - k \sum_j p_j \ln p_j - k \ln A \sum_j p_j = k \ln A - k \sum_j p_j \ln p_j - k \ln A = -k \sum_j p_j \ln p_j \quad (13)
 \end{aligned}$$

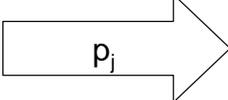
ya que la suma de las probabilidades de todos los microestados posibles debe ser la unidad. Como indica este resultado, la entropía de un sistema depende únicamente de cómo se reparte entre los diferentes microestados posibles (el

desorden). Un macroestado perfectamente ordenado corresponde a aquel en que la probabilidad de un microestado es la unidad y del resto cero. En ese caso, utilizando (13) obtenemos que su entropía es nula.

Tenemos por lo tanto las dos ecuaciones que nos permiten conectar el mundo microscópico con el macroscópico:

$$\boxed{U = \sum_j p_j E_j \quad S = -k \sum_j p_j \ln p_j} \quad (14)$$

Una vez solucionada la ecuación de Newton (clásica) o la de Schrödinger (cuántica) tendremos el conjunto de microestados de nuestro sistema y por lo tanto los posibles valores de la energía E_j . Las ecuaciones (14) permiten hacer el tránsito al mundo macroscópico, pues conociendo U y S podemos obtener cualquier propiedad termodinámica de nuestro sistema. Lo único que nos falta para completar el viaje desde la visión microscópica a la macroscópica es conocer las probabilidades p_j de cada uno de los microestados.

Microestados			Macroestado	
Clásico	$\{r_j\}, \{v_j\}, E_j$		$U = \sum_j p_j E_j$	Otras propiedades termodinámicas
Cuántico	Ψ_j, E_j		$S = -k \sum_j p_j \ln p_j$	

El problema por lo tanto es el cálculo de la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado microestado. El cálculo hay que hacerlo para todos los microestados que sean compatibles con la descripción macroscópica del sistema y eso dependerá de la forma que elijamos para describir nuestro sistema. Por ejemplo, si tenemos un sistema aislado está claro que mantendrá la energía interna U constante. Por lo tanto, el sistema sólo podrá visitar aquellos microestados que tengan un determinado valor de la energía E . Sólo aquellos microestados cuya energía E_j tenga ese determinado valor serán compatibles con nuestro sistema. En ese caso, cuando se tiene un colectivo de sistemas en diferentes microestados, todos con la misma energía E , se habla de *colectivo microcanónico*. Si queremos describir un sistema en un baño

térmico con paredes rígidas, impermeables y conductoras, entonces tenemos un sistema de número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) constante. En ese caso serán compatibles todos los microestados que correspondan a ese valor de N y V , sin restricción en el valor de la energía, el cual, a nivel microscópico, podría variar. Tendremos entonces un *colectivo canónico*. Este colectivo es mucho más práctico en química que el microcanónico y por lo tanto es el que vamos a emplear para el cálculo de las probabilidades p_j .

Probabilidad de un Microestado en el Colectivo Canónico

En el colectivo canónico, el estado macroscópico queda fijado al conocer N , V y T , por lo que la energía interna se obtendrá como función de estas tres variables ($U(N,V,T)$). Sin embargo, como ya hemos dicho antes, la energía de los microestados es función únicamente de N y V ($E(N,V)$). Pensemos en un conjunto de N partículas independientes de masa m en una caja monodimensional de longitud a , la energía será:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8ma^2} n_{x,i}^2$$

De acuerdo con la siguiente igualdad las probabilidades de ocupación de los microestados deben de ser función de la temperatura:

$$U(N, V, T) = \sum_j p_j E_j(N, V) \quad (15)$$

Por otra parte parece lógico suponer que la relación entre el número de sistemas del colectivo que se encuentren en el microestado j y en el microestado i debe depender de las energías de ambos (E_i , E_j). Podríamos escribir por tanto:

$$\frac{p_j}{p_i} = f(E_i, E_j) \quad (16)$$

¿Cómo deben de combinarse las energías en esta función f ? La energía de un microestado depende de la elección arbitraria del cero de energías potenciales, sin embargo la relación entre las probabilidades de dos microestados no puede depender de esta elección. En consecuencia, la relación de probabilidades debe ser función de la diferencia de energías:

$$\frac{p_j}{p_i} = f(E_i, E_j) = f(E_i - E_j) \quad (17)$$

Si consideramos ahora tres microestados distintos (i, j, k). Por lo que acabamos de decir, podremos escribir:

$$\begin{array}{l} \text{-----} \quad E_i \\ \text{-----} \quad E_j \\ \text{-----} \quad E_k \end{array} \quad \frac{p_k}{p_j} = f(E_j - E_k) \quad \frac{p_j}{p_i} = f(E_i - E_j) \quad \frac{p_k}{p_i} = f(E_i - E_k) \quad (18)$$

Ahora bien se debe cumplir también la relación matemática: $\frac{p_k}{p_i} = \frac{p_j}{p_i} \frac{p_k}{p_j}$ por lo

que de acuerdo con las relaciones (18):

$$f(E_i - E_k) = f(E_i - E_j) f(E_j - E_k) \quad (19)$$

Si nos fijamos en esta ecuación, el término que aparece dentro de la primera función es la suma de lo que aparece dentro de las otras dos:

$$(E_i - E_k) = (E_i - E_j) + (E_j - E_k)$$

La única función matemática que cumple esta relación (el producto de dos funciones es igual a la función de la suma) es la exponencial $e^x \cdot e^y = e^{x+y}$. Por lo tanto la relación entre las probabilidades de dos microestados viene dada por:

$$\frac{p_j}{p_i} = e^{\beta(E_i - E_j)} \quad (20)$$

lo que implica que las probabilidades vienen dadas por:

$$p_i = C e^{-\beta E_i} = C \exp(-\beta E_i) \quad (21)$$

Para determinar completamente las probabilidades necesitamos conocer C y β . β la obtendremos en el apartado siguiente al comparar los resultados obtenidos con la termodinámica mientras que C se puede determinar por la condición de normalización. Efectivamente la suma de las probabilidades de todos los microestados debe ser la unidad:

$$1 = \sum_j p_j = C \sum_j \exp(-\beta E_j) \rightarrow C = \frac{1}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} \quad (22)$$

Quedando entonces la probabilidad de ocupación de un determinado microestado como:

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} \quad (23)$$

Al denominador de esta expresión se le conoce como *función de partición canónica* (Q) y es función de β y de las energías de los microestados, es decir, de N y V:

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad (24)$$

Nos queda por determinar β que, por lo dicho anteriormente, debe ser función de la temperatura. Para obtener β vamos a establecer la relación entre las funciones termodinámicas obtenidas a partir del colectivo canónico y las expresiones proporcionadas por la termodinámica.

3. Funciones Termodinámicas en el Colectivo canónico.

Utilizando las probabilidades que acabamos de obtener en el colectivo canónico, la energía interna puede escribirse como:

$$U = \sum_j p_j E_j = \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q} = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q} \quad (25)$$

Esta expresión puede simplificarse teniendo en cuenta que:

$$\left(\frac{\partial Q(N, V, \beta)}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial \sum_j e^{-\beta E_j}}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \sum_j \left(\frac{\partial e^{-\beta E_j}}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \sum_j -E_j e^{-\beta E_j} \quad (26)$$

con lo que sustituyendo en la ecuación (25) nos queda que la energía interna puede expresarse como función de Q:

$$U = - \frac{\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N, V}}{Q} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (27)$$

Para la entropía, sustituyendo en la expresión (13) nos queda:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_j p_j \ln p_j = -k \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \ln \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} = -k \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} [-\beta E_j - \ln Q] = \\ &= \beta k \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q} + \frac{k \ln Q}{Q} \sum_j e^{-\beta E_j} = \beta k U + k \ln Q \end{aligned} \quad (28)$$

Si comparamos la expresión que acabamos de obtener, con la que proporciona la termodinámica para un sistema a N , V y T constante $S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T}$, siendo A la energía libre de Helmholtz llegamos a la conclusión de que para que ambas expresiones sean compatibles tienen que cumplirse que:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (29)$$

$$A = -kT \ln Q \quad (30)$$

Ahora que ya sabemos el valor de β podemos reescribir nuestras expresiones para la energía interna y la entropía, quedando a partir de las ecuaciones (27) y (28)

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \frac{\partial T}{\partial \beta} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)^{-1} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (31)$$

$$S = \beta kU + k \ln Q = \frac{U}{T} + k \ln Q = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q \quad (32)$$

A partir de estas dos expresiones, que conectan los estados microscópicos con el macroscópico a través de la función de partición canónica podemos obtener cualquier magnitud termodinámica. Veamos algunos ejemplos como la presión, la entalpía, la energía libre de Gibbs o el potencial químico:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (33)$$

$$H = U + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (34)$$

$$G = H - TS = A + PV = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (35)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial n} \right)_{T,V} = N_A \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = -N_A kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (36)$$

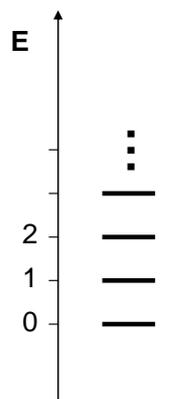
en la última expresión hemos tenido en cuenta que el número de moles n es igual al número de moléculas (N) dividido por el número de Avogadro (N_A).

4. Propiedades e interpretación de la Función de partición canónica.

Acabamos de ver que las propiedades termodinámicas de un sistema pueden expresarse en función de $Q(N,V,T)$ y de sus derivadas (con respecto a T , a V o a N). Vamos por tanto a dedicarnos a interpretar esta función de partición y sus características.

Interpretación de $Q(N,V,T)$

Supongamos un sistema con niveles de energía no degenerados ($g_i=1 \forall i$) y equiespaciados con valores de energía (en unidades arbitrarias) de 0, 1, 2, 3 ...



La función de partición $Q(N,V,T)$ se puede escribir como:

$$Q = \sum_j^{\text{microest}} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots =$$

$$= \exp\left(-\frac{0}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2}{kT}\right) + \dots = 1 + \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2}{kT}\right) + \dots$$

¿Qué valor toma $Q(N,V,T)$ a diferentes temperaturas?

Si $T \rightarrow 0$ $Q = 1 + \exp(-\infty) + \exp(-\infty) + \dots = 1$

Si $T \rightarrow \infty$ $Q = 1 + \exp(0) + \exp(0) + \dots = 1 + 1 + 1 + \dots = n^{\circ}$ total microestados

Tomando como origen de energías el nivel más bajo, Q proporciona una estimación del número medio de microestados que son térmicamente accesibles al sistema. A cero kelvin sólo el microestado más bajo es accesible mientras que a temperatura infinita todos los microestados posibles son accesibles para el sistema. A medida que aumenta la temperatura el sistema accede a microestados de mayor energía. ¿Qué ocurre a temperaturas intermedias? Vamos a calcular $Q(N,V,T)$ a dos temperaturas diferentes ($kT=1$ y $kT=4$ en las mismas unidades que la energía)

E_i	$\exp(-E_i/kT)$	
	$kT=1$	$kT=4$
0	1.0	1.0
1	0.368	0.779
2	0.135	0.607
3	0.050	0.472
4	0.018	0.368
...		
20	$2.06 \cdot 10^{-9}$	$6.73 \cdot 10^{-3}$
...		
$Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$	1.582	4.521

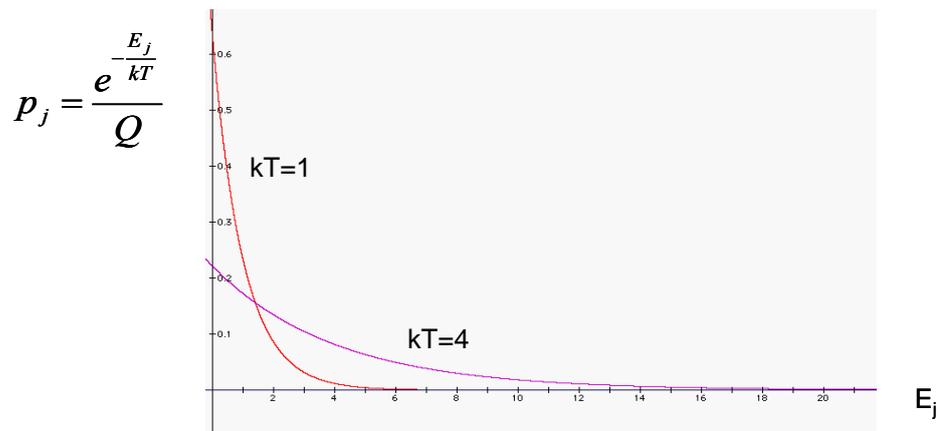
El valor de la función de partición nos da una estimación del número medio de microestados accesibles para el sistema. Si la energía térmica es tal que $kT \sim 1$, entonces el sistema podrá acceder hasta aquellos microestados en que $E \sim 1$, en este caso a los dos primeros ($Q \sim 1.5$). Si aumenta la temperatura de forma que $kT \sim 4$, entonces el sistema puede acceder hasta microestados de energía $E \sim 4$, es decir, los cinco primeros ($Q \sim 4.5$). De todas formas podemos darnos cuenta que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado

microestado j siempre disminuye con la energía $p_j = \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{Q}$.

P_j

E_j	$kT=1$	$kT=4$
0	0.632	0.221
1	0.233	0.172
2	0.085	0.134
3	0.032	0.104
4	0.011	0.081
...		

La siguiente figura muestra la evolución de la probabilidad frente a la energía para dos temperaturas diferentes:



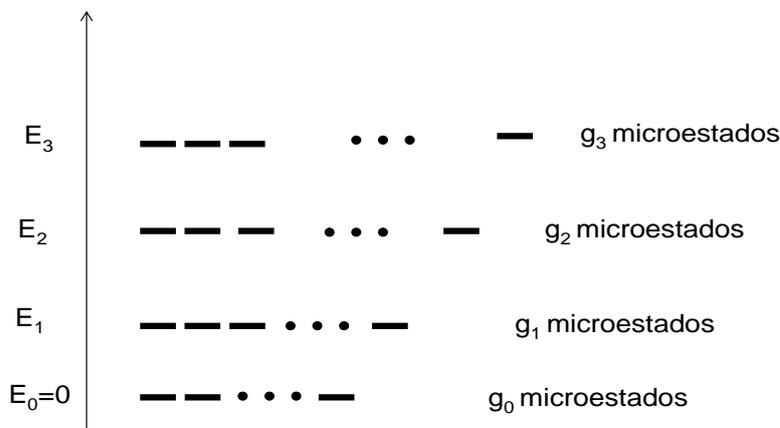
Podemos observar como la probabilidad de ocupación de un microestado disminuye con la temperatura. Siempre que estemos en una situación de equilibrio el microestado más poblado será el de menor energía, disminuyendo la probabilidad de ocupación del microestado a medida que aumenta la energía. Cuando aumentamos la temperatura aumenta la probabilidad de ocupación de los microestados más altos en energía y disminuye la de los microestados más bajos, pero siempre mantienen una mayor probabilidad los microestados de menor energía.

La relación entre las probabilidades de ocupación de dos microestados (k y l) de diferente energía es:

$$\frac{p_k}{p_l} = \frac{\frac{\exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)}{Q}}{\frac{\exp\left(-\frac{E_l}{kT}\right)}{Q}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_l}{kT}\right)} = e^{-\left(\frac{E_k}{kT} - \frac{E_l}{kT}\right)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (37)$$

Esta expresión, conocida como *Distribución de Boltzmann*, establece que, en situación de equilibrio, siempre que la diferencia de energía entre dos microestados ($\Delta E = E_k - E_l$) sea positiva la relación entre probabilidades p_k/p_l será menor que la unidad. Siempre será más probable el microestado de menor energía.

Supongamos ahora un sistema cuyos microestados pueden estar degenerados (existen más de uno con la misma energía). Además tomaremos como cero de energías el microestado con menor energía:



La función de partición es la suma sobre todos los microestados de la exponencial de menos la energía dividida por kT . Ahora bien, en esta suma todos los microestados degenerados contribuyen igual por lo que se pueden agrupar los términos a sumar por *niveles* de energía:

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_j^{\text{microest}} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \underbrace{\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}_{g_0} + \underbrace{\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}_{g_1} + \\
 &+ \underbrace{\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)}_{g_2} + \dots = g_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots = \\
 &= \sum_i^{\text{niveles}} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)
 \end{aligned}$$

Es decir que la función de partición puede expresarse también como una suma por niveles teniendo en cuenta la degeneración de cada nivel.

$$\boxed{Q = \sum_j^{\text{microest}} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \sum_i^{\text{niveles}} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (38)$$

¿Qué valor toma en este caso $Q(N,V,T)$ a diferentes temperaturas?. Usando la expresión que depende de los niveles y teniendo en cuenta que la energía del nivel fundamental es cero:

$$\begin{aligned}
 Q &= g_0 \exp(0) + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots = \\
 &= g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots
 \end{aligned}$$

$$\text{Si } T \rightarrow 0 Q = g_0 + g_1 \exp(-\infty) + g_2 \exp(-\infty) + \dots = g_0$$

$$\text{Si } T \rightarrow \infty Q = g_0 + g_1 \exp(0) + g_2 \exp(0) + \dots = g_0 + g_1 + g_2 + \dots = n^{\circ} \text{ total microest.}$$

Es decir, como habíamos concluido antes, tomando como origen de energías el nivel más bajo, Q proporciona una estimación del número medio de microestados que son térmicamente accesibles al sistema. A cero kelvin sólo el nivel fundamental es accesible mientras que a temperatura infinita todos los microestados posibles son accesibles para el sistema.

Antes habíamos explicado que los microestados son tanto más probables cuanto menor es su energía. Esta afirmación no se mantiene cuando hablamos de niveles. Para saber la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado nivel de energía tenemos que sumar las probabilidades de todos los microestados que pertenecen a ese nivel, y al ser todas iguales (tienen la misma energía) la probabilidad de ocupación del nivel i viene dada por la expresión:

$$p_i = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q} \quad (39)$$

y la ley de distribución de Boltzmann se escribe:

$$\frac{p_k}{p_l} = \frac{g_k}{g_l} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad \Delta E = E_k - E_l \quad (40)$$

Para saber la cuál es el nivel de energía más probable necesitamos saber sus degeneraciones. Pensemos en un sistema formado por dos partículas distinguibles e independientes en una caja cúbica de lado a . La energía del sistema es la suma de las energías de las dos partículas:

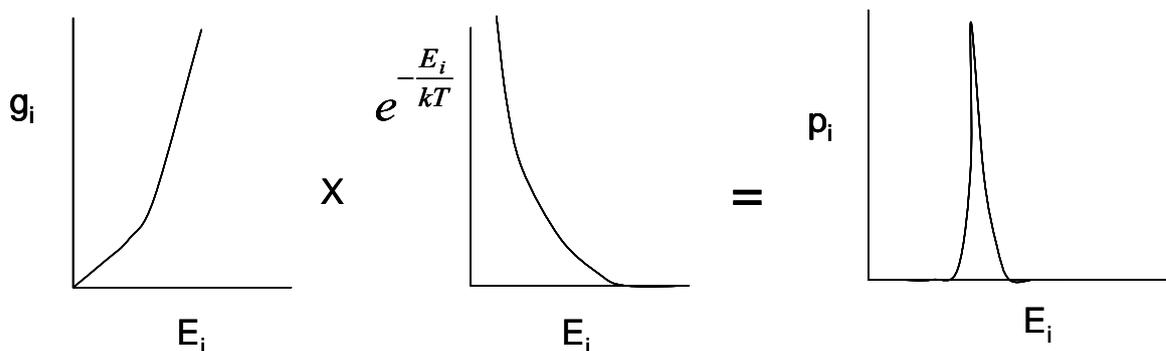
$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{h^2}{8ma^2} [n_{x,1}^2 + n_{y,1}^2 + n_{z,1}^2] + \frac{h^2}{8ma^2} [n_{x,2}^2 + n_{y,2}^2 + n_{z,2}^2]$$

El nivel fundamental sólo se tiene si todos los valores de los números cuánticos son iguales a la unidad (partícula 1 (1,1,1), partícula 2(1,1,1)). El nivel fundamental es no degenerado y contiene un solo microestado. En cambio el primer nivel no fundamental se puede conseguir con varias combinaciones de números cuánticos:

	Microestado 1	Microestado 2	Microestado 3	Microestado 4	...
Partícula 1	(2,1,1)	(1,2,1)	(1,1,2)	(1,1,1)	...
Partícula 2	(1,1,1)	(1,1,1)	(1,1,1)	(2,1,1)	...

El primer nivel excitado está mucho más degenerado que el fundamental, de forma que aunque el microestado más probable sea el (1,1,1)(1,1,1), puede ocurrir que el nivel fundamental no sea el más probable. Por ejemplo la probabilidad del microestado fundamental puede ser del 10 % y la de los que aparecen en el primer nivel excitado sea del 2%, pero como resulta que hay 6 posibles microestados la probabilidad del primer nivel excitado (12%) resulta ser mayor que la del nivel fundamental.

En los sistemas macroscópicos (con un número de partículas de $\sim 10^{23}$) la degeneración aumenta muy rápidamente con la energía (al aumentar la energía aumenta también el número de formas de distribuirla entre las partículas). En concreto se puede demostrar que la degeneración aumenta como $E^{3N/2}$, V^N , $m^{3N/2}$, siendo N el número de partículas (ver McQuarrie & Simon, 'Physical Chemistry'). Por lo tanto la probabilidad de ocupación de un nivel ya no es una función que decrece con la energía (como en la figura anterior) sino la combinación de una función decreciente ($e^{-E/kT}$) y otra creciente (g).



Las propiedades de los sistemas vendrán por lo tanto determinadas por aquellos niveles de energía más probables de ser ocupados durante la evolución del mismo:

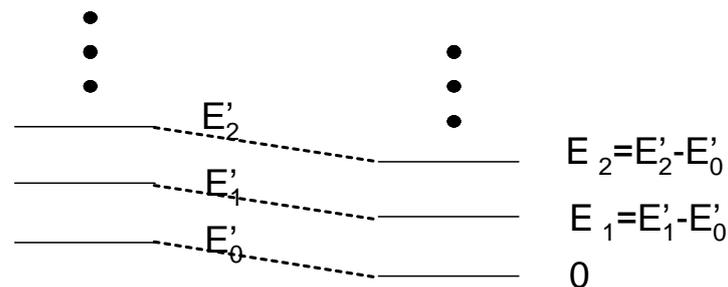
$$U = \sum_j^{\text{microestados}} p_j E_j = \sum_i^{\text{niveles}} p_i E_i \quad (41)$$

Sólo necesitamos considerar aquellos niveles que tienen unas probabilidades significativas, es decir aquellos que presentan unas energías determinadas

alrededor de la energía media del sistema (la figura anterior nos muestra que $p_i \sim 0$ cuando la energía se aleja por exceso o defecto del valor medio)..

Dependencia del origen de energías

Hemos comentado anteriormente que el origen de energías (potenciales) es arbitrario por lo que, en principio, podremos escoger uno u otro, cambiando el valor de las energías de los microestados. Por otra parte acabamos de ver que tomando como cero el microestado de energía más baja podemos interpretar la función de partición como el número de microestados accesible. ¿Cómo afecta la elección del origen de energías a la función de partición? Y lo que es más importante ¿afecta a las propiedades termodinámicas calculadas para el sistema?. Supongamos que tenemos un sistema cuyos microestados tienen como energía (en un determinado origen): E'_0, E'_1, E'_2, \dots . Si decidimos cambiar el origen y situarlo en el microestado de menor energía, ahora tendremos los valores: $0, E_1 = E'_1 - E'_0, E_2 = E'_2 - E'_0, \dots$:



A la función de partición calculada con la primera escala la denominaremos Q' y a la calculada con la segunda Q :

$$Q' = e^{-\beta E'_0} + e^{-\beta E'_1} + e^{-\beta E'_2} + \dots$$

$$Q = e^{-\beta 0} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \dots = e^{-\beta(E'_0 - E'_0)} + e^{-\beta(E'_1 - E'_0)} + e^{-\beta(E'_2 - E'_0)} + \dots$$

Evidentemente ambas magnitudes no valen lo mismo. Sacando factor común $\exp(\beta E'_0)$ en la segunda:

$$Q = e^{\beta E'_0} (e^{-\beta E'_0} + e^{-\beta E'_1} + e^{-\beta E'_2} + \dots) = e^{\beta E'_0} Q' \quad (42)$$

Es decir, cambiando el origen de energías cambia el valor de la función de partición. Ya hemos visto que la escala más práctica es la que sitúa el origen en el microestado de menor energía. Ahora bien, ¿cambiarán en algo las propiedades termodinámicas, calculadas con las expresiones vistas anteriormente (ecuaciones de la 27 a la 36)? En principio la descripción del

sistema no debería de depender de una elección arbitraria. Veamos qué ocurre al calcular la probabilidad de ocupación de un microestado j con la escala de la derecha (Q) y luego relacionarla con la de la izquierda (Q'):

$$p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q} = \frac{e^{-\frac{(E_j - E'_0)}{kT}}}{e^{-\frac{E'_0}{kT}} Q'} = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}} e^{\frac{E'_0}{kT}}}{e^{-\frac{E'_0}{kT}} Q'} = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q'} = p'_j \quad (43)$$

Las probabilidades son las mismas. ¿y la entropía, depende del origen de energía?. Si calculamos S utilizando Q y usamos la relación 42 para obtener S' :

$$\begin{aligned} S &= kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q = kT \left(\frac{\partial \ln e^{\frac{E'_0}{kT}} Q'}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln e^{\frac{E'_0}{kT}} Q' = \\ &= kT \left(\frac{\partial \left(\frac{E'_0}{kT} \right)}{\partial T} \right) + kT \left(\frac{\partial \ln Q'}{\partial T} \right)_{N,V} + k \left(\frac{E'_0}{kT} \right) + k \ln Q' = \\ &= -\frac{E'_0}{kT} + \frac{E'_0}{kT} + kT \left(\frac{\partial \ln Q'}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q' = kT \left(\frac{\partial \ln Q'}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q' = S' \end{aligned} \quad (44)$$

Lógicamente la entropía no depende del cambio de escala de energías ya que tampoco cambian las probabilidades de ocupación de los microestados:

¿Qué le ocurre a la energía interna? ¿Depende del origen de energía?. Si calculamos la energía interna (U) usando la escala de la izquierda (Q) podemos relacionarla con la escala de la derecha (Q') quedando:

$$\begin{aligned} U &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln e^{\beta E'_0} Q'}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{E'_0}{kT} \right)}{\partial T} + \left(\frac{\partial \ln Q'}{\partial T} \right)_{N,V} \right] = \\ &= -E'_0 + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q'}{\partial T} \right)_{N,V} = U' - E'_0 \end{aligned} \quad (44)$$

Es decir, al cambiar la escala de energías en E_0 , lógicamente la energía interna cambia en esa magnitud. Esto no es un problema ya que nosotros estamos interesados en *cambios de energía interna*, y esos cambios serán los mismos independientemente del origen de energías seleccionado.

El valor de la energía interna relativa al origen permanece invariante a un cambio de escala. Si reordenamos el resultado anterior:

$$U - E'_0 = U - 0$$

E_0 es la energía que tendría el sistema en la escala de la izquierda cuando estuviese siempre en el estado fundamental, es decir, cuando $T=0$. En la escala de la derecha, la energía interna a $T=0$ sería obviamente 0. Por lo tanto podemos decir que el valor de la energía interna que podemos obtener siempre es igual con respecto al valor a $T=0$ ($U(0)$). Sea cual sea el origen que establezcamos (pensemos por ejemplo en energías de formación, de disociación de enlace, ...) el valor de la energía interna a una determinada temperatura con respecto al que tendría a $T=0$ lo podemos calcular usando una función de partición con origen en el nivel fundamental. Así, es más correcto expresar la fórmula 31 como:

$$U - U(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (45)$$

Lo mismo tendremos para cualquier magnitud que dependa de U , por ejemplo las energías libres y la entalpía:

$$A - A(0) = -kT \ln Q \quad (46)$$

$$G - G(0) = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (47)$$

$$H - H(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (48)$$

Como conclusión podemos tomar el origen de energías arbitrariamente ya que ello no afecta a la descripción que podamos hacer del sistema y de los procesos que sigue. Habitualmente, ya que es lo más práctico, tomaremos el microestado más bajo como origen de energías.

Interpretación de Calor y Trabajo

La termodinámica estadística nos proporciona las fórmulas para obtener las funciones de estado macroscópicas (G , S , H , U) a partir de la función de partición canónica (que depende de la temperatura y de los niveles energéticos de nuestro sistema). Obviamente no puede proporcionarnos expresiones análogas para el calor y el trabajo puesto que éstos no son funciones de estado. Sin embargo, podemos intentar utilizar la termodinámica estadística para entender la diferencia entre ambas formas de intercambiar la energía.

Para ello supongamos un sistema cerrado al que comunicamos cierta cantidad infinitesimal energía de forma reversible. De acuerdo con la termodinámica:

$$dU = \delta w_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}} \quad (50)$$

La energía del sistema puede aumentar porque comunicamos calor al sistema o porque realizamos un trabajo sobre él.

Si utilizamos la termodinámica estadística, de acuerdo con la ecuación (14):

$$U = \sum_j p_j(N, V, T) E_j(N, V) \quad (51)$$

por lo que un cambio en la energía (dU) se traduce bien en una variación de los niveles energéticos (dE) o en la probabilidad de ocupación de éstos (dp):

$$dU = \sum_j p_j dE_j + \sum_j E_j dp_j \quad (52)$$

Los niveles de energía pueden cambiar por un cambio en el volumen que ocupa el sistema o del número de partículas que lo forman:

$$dE_j = \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV + \left(\frac{\partial E_j}{\partial N} \right)_V dN \quad (53)$$

Supongamos que nuestro sistema está cerrado con paredes rígidas (N , V constantes). En ese caso el trabajo es nulo y también lo será dE_j por lo que las ecuaciones (50) y (52) quedan:

$$dU = \delta Q_{\text{rev}}$$

$$dU = \sum_j E_j dp_j \quad N, V \text{ constantes}$$

Por lo tanto comparando ambas expresiones podemos ver que cuando nuestro sistema intercambia calor lo que ocurre es que cambian las probabilidades de ocupación de los microestados.

$$\delta Q_{\text{rev}} = \sum_j E_j dp_j \quad (54)$$

Para un proceso donde el trabajo sea no nulo, podremos igualar también los términos que quedan en las ecuaciones (50) y (52) con lo que:

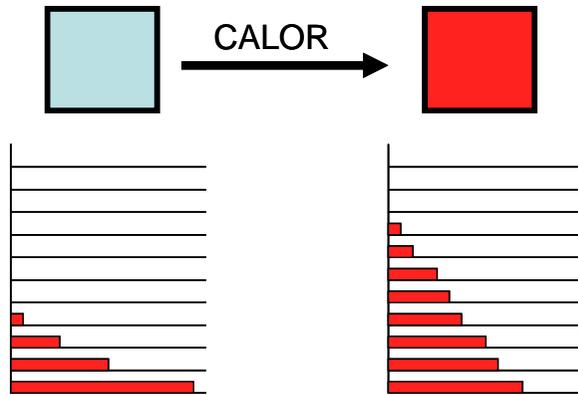
$$\delta w_{\text{rev}} = \sum_j p_j dE_j \quad (55)$$

Es decir, que al realizar trabajo lo que cambia son los niveles energéticos (pensemos en la partícula en una caja cúbica de lado a , cuyos niveles de

energía dependen de que expansionemos o contraigamos el tamaño)

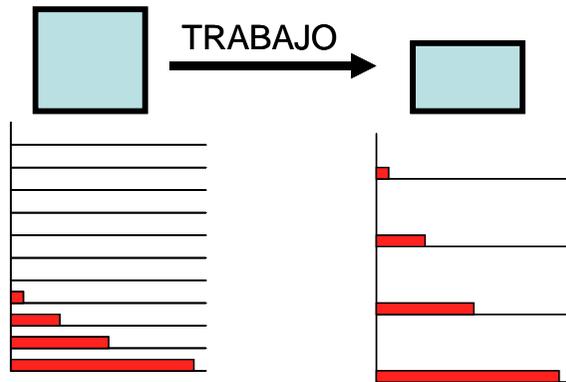
$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} = \frac{h^2 n^2}{8mV^{2/3}}.$$

Por lo tanto, tal y como resume la siguiente figura podemos intercambiar energía con nuestro sistema de dos formas: alterando los niveles de energía (realizando trabajo) o alterando las probabilidades de ocupación de los mismos (calor). La energía del sistema aumenta o disminuye por cualquiera de esos dos mecanismos.



$$U = \sum_j p_j E_j$$

Diagram illustrating the effect of heat (CALOR) on the internal energy equation $U = \sum_j p_j E_j$. The term p_j is circled in red and labeled "Cambia" (Changes), indicating that the probability of the system being in state j changes when heat is added. The term E_j is labeled "No cambia" (Does not change), indicating that the energy levels themselves remain constant.



$$U = \sum_j p_j E_j$$

Diagram illustrating the effect of work (TRABAJO) on the internal energy equation $U = \sum_j p_j E_j$. The term E_j is circled in red and labeled "Cambia" (Changes), indicating that the energy levels themselves change when work is done on the system. The term p_j is labeled "No cambia" (Does not change), indicating that the probabilities of the system being in state j remain constant.

Anexo I. Colectivo Microanónico: probabilidades y concepto de temperatura

En el colectivo canónico, el estado macroscópico queda fijado al conocer N , V y E . Por lo tanto, en nuestro colectivo sólo deberemos considerar aquellas soluciones del hamiltoniano $\hat{H}(N,V)$ cuya energía sea precisamente E . Para calcular la probabilidad de cada una de estas soluciones o microestados podemos hacer uso de uno de los principios fundamentales de la Mecánica Estadística, el *principio de igualdad a priori*, según el cual, las soluciones de un mismo hamiltoniano con una misma energía deben de tener la misma probabilidad. Este principio nos lleva al siguiente conjunto de probabilidades para las soluciones del hamiltoniano:

$$\left. \begin{array}{l} p_i = C \quad \forall \quad E_i = E \\ p_i = 0 \quad \forall \quad E_i \neq E \end{array} \right\}$$

La constante C puede obtenerse de la condición de normalización de las probabilidades. Si suponemos que existen g microestados en el nivel energético E , entonces:

$$\sum_i p_i = 1 \Rightarrow g \cdot C = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{g}$$

Quedando por lo tanto que las probabilidades de los microestados en el colectivo microcanónico son:

$$\left. \begin{array}{l} p_i = \frac{1}{g} \quad \forall \quad E_i = E \\ p_i = 0 \quad \forall \quad E_i \neq E \end{array} \right\}$$

Con estas probabilidades podemos ya calcular propiedades termodinámicas. En concreto podemos obtener la energía interna y la entropía pues el resto de propiedades pueden obtenerse a partir de éstas. Para la energía interna tendremos:

$$U = \sum_i p_i E_i = g \cdot \left[\frac{1}{g} E \right] = E$$

Lógicamente este es el resultado esperado. Si su energía está fijada, el valor medio macroscópico coincidirá con este valor. Para la entropía podremos escribir:

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i = -k \sum_i \frac{1}{g} \ln \frac{1}{g} = -kg \left[\frac{1}{g} \ln \frac{1}{g} \right] = -k \ln \frac{1}{g} = k \ln g$$

La entropía en un colectivo microcanónico aumenta conforme aumentan el número de microestados disponibles. Lógicamente, cuanto mayor sea el número de microestados, mayor será el número de formas en las que podremos encontrar a nuestro sistema y mayor por tanto el desorden.

A partir de U y S podemos obtener otras propiedades. De particular interés resulta analizar la temperatura. Normalmente, como así ocurrirá en el colectivo canónico, la temperatura es una variable que podemos controlar fácilmente desde el punto de vista experimental y por tanto será una de las variables elegidas para describir nuestro sistema. La temperatura vendrá impuesta a la descripción microscópica del sistema. Sin embargo, eso no ocurre en el colectivo microcanónico, por lo que este ofrece una oportunidad única para analizar esta magnitud a partir de la aproximación microscópica. En termodinámica, la temperatura absoluta de un sistema se puede definir a partir de la energía interna y la entropía como:

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

Sustituyendo los resultados encontrados para el colectivo microcanónico:

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

Por lo que:

$$T = \frac{g}{k} \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{N,V}^{-1}$$

La temperatura está por tanto relacionada con la *accesibilidad de microestados*, tanto a la energía a la que se encuentra el sistema (g) como a energías ligeramente mayores o menores ($(\partial g / \partial E)_{N,V}$). Una temperatura alta implica que son accesibles un gran número de microestados (g grande) y/o que este número no cambia significativamente aumentando o disminuyendo la energía ($(\partial g / \partial E)_{N,V}$ pequeña). Una temperatura baja indica que hay disponibles pocos microestados y/o que aumentando la energía del sistema podríamos acceder a un número mucho mayor.

La relación que acabamos de obtener nos informa también sobre cómo cambia el número de microestados que hay en un determinado nivel en los sistemas macroscópicos (aquellos para los que se puede definir una temperatura). Efectivamente, si tenemos en cuenta que la temperatura absoluta es un número positivo, esto implica necesariamente que:

$$T > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{N,V} > 0$$

Es decir, que la degeneración o número de microestados con una misma energía crece con la misma: a mayor energía más microestados degenerados. Este número de microestados es astronómicamente grande en los sistemas macroscópicos. Podemos hacer una estimación utilizando la relación entre entropía y número de microestados. Efectivamente, la entropía de un sistema formado por un mol de moléculas en estado gaseoso es del orden de R ($S \approx n \cdot R = 8.3 \text{ cal/K}$). Así pues:

$$R = k \ln g \Rightarrow \ln g = \frac{R}{k}$$

Aunque aún no hemos proporcionado un valor para la constante de Boltzmann podemos adelantar que el cociente R/k es justamente el número de Avogadro, con lo que nos queda para g :

$$\ln g = N_A \Rightarrow g = e^{N_A} \Rightarrow g \approx 10^{10^{23}}$$

Es decir, que la estimación que podemos hacer para g es que es un número muchísimos órdenes de magnitud mayor que el número total de átomos que hay en el Universo!

Anexo II. Probabilidades y Segundo Principio

Una vez establecida la conexión entre las descripciones microscópicas y macroscópicas es interesante detenerse a comprobar que ambas conducen a idénticas conclusiones. En concreto vamos a mostrar en este punto cómo las probabilidades de ocupación de los microestados en el colectivo canónico, deducidas con argumentos muy simples, cumplen con lo esperado de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica. Según este principio los sistemas evolucionan provocando un aumento de la entropía del universo y el equilibrio se alcanza cuando esta entropía alcanza un valor máximo. En determinadas circunstancias es posible predecir esta evolución sin necesidad de seguir la entropía del universo sino únicamente propiedades del sistema bajo estudio. Así cuando los procesos se producen a presión y temperatura constante los sistemas evolucionan hasta alcanzar un mínimo en la energía libre de Gibbs, mientras que si el proceso ocurre a volumen y temperatura constante el criterio de equilibrio es el mínimo en la energía libre de Helmholtz del sistema. Así pues, para que las probabilidades obtenidas en el colectivo canónico sean compatibles con el segundo principio es necesario que conduzcan a un mínimo de la función energía libre de Helmholtz $A=U-TS$. De acuerdo con las expresiones vistas para la energía interna y la entropía esta energía libre puede escribirse en función de las probabilidades tal y como aparece en la siguiente expresión:

$$A = \sum_j p_j E_j + kT \sum_j p_j \ln p_j \quad (A1)$$

En principio la condición de mínimo podríamos imponerla tomando la derivada de esta expresión respecto a las probabilidades e igualando a cero:

$$\frac{dA}{dp_j} = \sum_j E_j dp_j + kT \sum_j \left[dp_j \ln p_j + p_j \frac{dp_j}{p_j} \right] = 0 \quad (A2)$$

Sin embargo esto sería válido únicamente en el caso de que las probabilidades fuesen independientes unas de otras, lo que no es cierto ya que están ligadas por la condición de normalización

$$\sum_j p_j = 1 \quad (A3)$$

Esta condición implica que las probabilidades no pueden cambiar independientemente unas de otras (si unas aumentan otras tendrán que disminuir para mantener la condición de normalización):

$$\sum_j dp_j = 0 \quad (A4)$$

Así pues hay que obtener un mínimo de la energía libre de Helmholtz pero condicionado a que las probabilidades estén normalizadas. La forma más sencilla de obtener este mínimo de la ecuación A1 manteniendo la condición A3 es utilizar la técnica de multiplicadores de Lagrange. En este caso la función a derivar e igualar a cero será la resultante de sumar a A1 la condición impuesta por A3 multiplicada por un factor a determinar. Así construimos la siguiente función:

$$\sum_j p_j E_j + kT \sum_j p_j \ln p_j + \alpha \left[\sum_j p_j - 1 \right] \quad (A5)$$

donde α es el multiplicador de Lagrange. Derivando A5 e igualando a cero:

$$\begin{aligned} \sum_j E_j dp_j + kT \sum_j [dp_j \ln p_j + dp_j] + \alpha \sum_j dp_j &= 0 \\ \sum_j [E_j + kT \ln p_j + kT + \alpha] dp_j &= 0 \end{aligned} \quad (A6)$$

Para que esta expresión se anule para todo j será necesario que la expresión entre corchetes sea nula, con lo que:

$$E_j + kT \ln p_j + kT + \alpha = 0 \quad (A7)$$

y despejando las probabilidades:

$$\begin{aligned} \ln p_j &= -\frac{E_j}{kT} - \frac{kT + \alpha}{kT} \\ p_j &= e^{-\frac{kT + \alpha}{kT}} e^{-\frac{E_j}{kT}} = \alpha' e^{-\frac{E_j}{kT}} \end{aligned} \quad (A8)$$

que es justamente la expresión que habíamos encontrado anteriormente para las probabilidades. Evidentemente, esta comprobación del segundo principio puede utilizarse también como forma alternativa para derivar las probabilidades de ocupación en el colectivo canónico. α' se puede determinar a partir de la condición de normalización.

Esta misma argumentación puede ser utilizada para obtener las probabilidades en otros colectivos. Así, en el colectivo microcanónico (equivalente del sistema aislado que no puede intercambiar masa ni energía con los alrededores) la condición de equilibrio sería el máximo en la entropía del sistema (por supuesto respetando la normalización de las probabilidades). Es fácil demostrar (y lo dejamos como posible ejercicio) que en este caso las probabilidades que conducen a dicha condición son $p_j=1/g$, donde g son los microestados accesibles al sistema.