

Repaso de física estadística

Guillem Pérez Nadal

Prefacio

La física estadística es una rama de la física que conecta el mundo macroscópico con el mundo microscópico. Más concretamente, la física estadística nos da una prescripción para obtener la relación fundamental de un sistema termodinámico a partir de sus propiedades microscópicas. En estas notas repasamos el tema; para mucha más información les recomiendo que consulten las notas de David Tong, que pueden encontrar [acá](#).

1 Maximización de la entropía estadística

Empezamos repasando el cálculo de la distribución de probabilidad que maximiza la entropía estadística cumpliendo ciertos vínculos, algo que ya se estudió en la resolución del problema 18 de la guía 2 pero incluimos aquí también por completitud. Consideremos un experimento con espacio muestral M . Buscamos la distribución de probabilidad p que maximiza la entropía estadística

$$S_{\text{est}}(p) = - \sum_{m \in M} p_m \ln p_m \quad (1)$$

conocidos los valores de expectación de ciertas funciones $A_1, \dots, A_n : M \rightarrow \mathbb{R}$,

$$\langle A_k \rangle = \sum_{m \in M} A_{km} p_m = a_k. \quad (2)$$

Para encontrar esa distribución, aplicamos el método de los multiplicadores de Lagrange, es decir, extremizamos la función

$$F(p; \lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_n) = S_{\text{est}}(p) - \lambda_0 \left(\sum_m p_m - 1 \right) - \sum_{k=1}^n \lambda_k (\langle A_k \rangle - a_k). \quad (3)$$

Al imponer que la derivada de F respecto a los multiplicadores de Lagrange se anule, forzamos que la suma de las probabilidades sea 1 y que se cumplan los vínculos (2). Por otra parte, tenemos

$$0 = \frac{\partial F}{\partial p_m} = -\ln p_m - 1 - \lambda_0 - \sum_{k=1}^n \lambda_k A_{km}, \quad (4)$$

y por lo tanto

$$p_m = \frac{1}{Z} \exp \left(- \sum_{k=1}^n \lambda_k A_{km} \right), \quad (5)$$

donde $Z = e^{1+\lambda_0}$. Este factor recibe el nombre de *función de partición*. Como la suma de las probabilidades debe ser 1, nos podemos sacar de encima el multiplicador de Lagrange λ_0 ,

$$Z = \sum_{m \in M} \exp \left(- \sum_{k=1}^n \lambda_k A_{km} \right), \quad (6)$$

y el valor de los demás multiplicadores de Lagrange queda fijado implícitamente por los vínculos (2), que usando (5) y (6) toman la forma

$$a_k = \frac{1}{Z} \sum_{m \in M} A_{km} \exp \left(- \sum_{l=1}^n \lambda_l A_{lm} \right) = - \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \ln Z. \quad (7)$$

Las ecuaciones (5)-(7) constituyen la solución a nuestro problema (en realidad falta comprobar que la distribución que hemos encontrado es realmente el máximo de la entropía estadística y no otro tipo de extremo; eso se puede hacer usando la positividad de la entropía relativa, igual que hicimos en la sección 3 de las notas de repaso de probabilidad). ¿Cuál es entonces el valor máximo de la entropía estadística? Reemplazando (5) en (1) y usando los vínculos obtenemos

$$S_{\text{est}} = - \sum_{m \in M} p_m \left(- \ln Z - \sum_{k=1}^n \lambda_k A_{km} \right) = \ln Z + \sum_{k=1}^n \lambda_k a_k. \quad (8)$$

¿Cómo cambia este valor máximo al variar $a_1, \dots, a_n$? De (7) y (8) vemos que

$$dS_{\text{est}} = d \ln Z + \sum_{k=1}^n (a_k d\lambda_k + \lambda_k da_k) = \sum_{k=1}^n \lambda_k da_k, \quad (9)$$

y por lo tanto

$$\frac{\partial S_{\text{est}}}{\partial a_k} = \lambda_k. \quad (10)$$

Fíjense que podríamos haber llegado a esta última ecuación sin hacer ninguna cuenta, simplemente notando a partir de (7) y (8) que S_{est} es la transformada de Legendre de $\ln Z$.

2 Ensembles

Consideremos un sistema termodinámico simple en el estado de equilibrio (E, V, N) , al que nos referiremos como el *macroestado* del sistema (a partir de ahora llamamos E a la energía). Si bien a nivel macroscópico nada se mueve, a nivel microscópico el sistema puede estar cambiando de estado muy rápidamente.

Es decir, podemos encontrar al sistema en un número muy grande de estados microscópicos o *microestados*. ¿Cuál es la probabilidad de cada microestado? A priori, lo más natural es asumir que esa distribución es la que maximiza la entropía estadística de entre todas las que cumplen los vínculos impuestos por el macroestado. Ésa es la primera hipótesis fundamental de la física estadística; la segunda es que la entropía termodinámica es proporcional a la entropía estadística de esa distribución,

$$S = kS_{\text{est}}, \quad (11)$$

donde k es una constante, de manera que la entropía termodinámica mide qué tan incierto es el microestado en que se encuentra el sistema. Nótese que, como nuestro dato es (E, V, N) , esta ecuación nos da la relación fundamental. Así pues, la física estadística nos da una prescripción para calcular la relación fundamental de un sistema simple, tal como anunciábamos en el prefacio. Ahora, tanto el espacio muestral (el conjunto de microestados accesibles al sistema) como los vínculos dependen de las paredes que encierran al sistema. Las distintas posibilidades dan lugar a distintas distribuciones de probabilidad que se conocen como los *ensambles estadísticos*.

Ensamble microcanónico. Supongamos que el sistema está aislado. Entonces los microestados accesibles son todos los que tienen energía E , volumen V y número de partículas N . El macroestado no impone vínculos sobre la distribución de probabilidad, así que la que maximiza la entropía estadística es la uniforme: todos los microestados accesibles son igualmente probables. Esta distribución se llama el *ensamble microcanónico*. Por (11), la entropía es entonces

$$S = k \ln \Omega, \quad (12)$$

donde Ω es el número de microestados accesibles al sistema. Como se verá en el problema 8 de la guía 3, al aplicar esta ecuación para calcular la relación fundamental de un gas ideal (que microscópicamente es un sistema de partículas libres) y derivar de ella la ecuación de estado se obtiene

$$pV = NkT, \quad (13)$$

que, comparando con la ecuación de estado que se observa experimentalmente, $pV = (N/N_A)RT$, donde N_A es el número de Avogadro, fija

$$k = \frac{R}{N_A} \simeq 1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}. \quad (14)$$

Esta constante se conoce como la *constante de Boltzmann*.

Ensamble canónico. Supongamos que el sistema está en contacto con un reservorio térmico, del cual lo separa una pared diaterma, rígida e impermeable. Entonces los microestados accesibles al sistema son todos los que tienen volumen V y número de partículas N . El espacio muestral, pues, es más grande que en el caso anterior. La energía no está fija, y por lo tanto el valor E que medimos es el valor de expectación de esta cantidad (nótese que, dado que ninguna

medición es instantánea sino que involucra un cierto lapso de tiempo, al medir una cantidad que no está fija en realidad estamos tomando un promedio temporal). Este dato impone un vínculo sobre la distribución de probabilidad. Por las ecuaciones (5)-(7), la distribución que maximiza la entropía estadística es

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z_C}, \quad (15)$$

donde E_m es la energía del microestado m ,

$$Z_C = \sum_m e^{-\beta E_m} \quad (16)$$

y el multiplicador de Lagrange β se despeja de la ecuación

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_C. \quad (17)$$

La distribución de probabilidad (15) se conoce como el *ensamble canónico*, y la función de partición (16) se llama la *función de partición canónica*. Nótese que la suma en esta última ecuación es una suma sobre microestados, no sobre energías. De (8) y (11) vemos que la entropía es

$$S = k (\ln Z_C + \beta E). \quad (18)$$

Esta ecuación nos da la relación fundamental una vez hemos despejado β de (17). Sin embargo, hay una forma más sencilla de obtener la relación fundamental. En efecto, de (10) y (11) (junto con la definición de la temperatura, primera de las ecuaciones (7) del [repaso de termodinámica](#)) vemos que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k\beta, \quad (19)$$

y por lo tanto

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (20)$$

con lo cual, por (18), la energía libre de Helmholtz es

$$F = E - TS = -kT \ln Z_C. \quad (21)$$

Esta ecuación nos da la relación fundamental sin necesidad de despejar nada, porque Z_C ya viene expresado en función de T, V, N , las variables naturales de Helmholtz.

Ensamble grancanónico. Supongamos que el sistema está en contacto con un reservorio térmico y de partículas, del cual lo separa una pared diaterma, rígida y permeable. Entonces los microestados accesibles al sistema son todos los que tienen volumen V , de manera que el espacio muestral es aún más grande que en el caso anterior. La energía y el número de partículas no están fijos, y por

lo tanto los valores E y N que medimos son los valores de expectación de esas cantidades. Tenemos, pues, dos vínculos sobre la distribución de probabilidad. Por (5)-(7), la que maximiza la entropía estadística es

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m - \gamma N_m}}{Z_{GC}}, \quad (22)$$

donde E_m y N_m son la energía y el número de partículas del microestado m ,

$$Z_{GC} = \sum_m e^{-\beta E_m - \gamma N_m} \quad (23)$$

y los multiplicadores de Lagrange β y γ se despejan de las ecuaciones

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GC} \quad N = -\frac{\partial}{\partial \gamma} \ln Z_{GC}. \quad (24)$$

La distribución de probabilidad (22) se llama el *ensamble grancanónico*, y la función de partición (23) es la *función de partición grancanónica*. Por (8) y (11), la entropía es

$$S = k(\ln Z_{GC} + \beta E + \gamma N), \quad (25)$$

ecuación de la cual sacamos la relación fundamental una vez despejados β y γ de (24). De nuevo, hay una forma más sencilla de obtener la relación fundamental, que consiste en notar a partir de (10) y (11) (junto con la primera y tercera de las ecuaciones (7) del [repaso de termodinámica](#)) que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k\beta \quad -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} = k\gamma \quad (26)$$

y por lo tanto

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad \gamma = -\frac{\mu}{kT}. \quad (27)$$

Usando esta ecuación y (25) en la expresión del potencial grancanónico (que a partir de ahora llamamos Ξ en lugar de Ω para que no se confunda con el número de microestados), obtenemos

$$\Xi = E - TS - \mu N = -kT \ln Z_{GC}, \quad (28)$$

y esta ecuación nos da la relación fundamental sin necesidad de despejar nada, porque, por (27), la función de partición grancanónica ya viene expresada en función de T, V, μ , las variables naturales de Ξ .

Comentario práctico: cuando uno empieza a trabajar con el ensamble grancanónico, ya no escribe γ en la función de partición (23) sino que lo reemplaza directamente por $-\beta\mu$ haciendo uso de (27). Eso está perfecto, pero puede dar lugar a un error muy típico: escribir la relación entre E y β , primera ecuación en (24), como una derivada a μ constante. Ésa no es una derivada a μ constante sino a $\gamma = -\beta\mu$ constante. ¡Tengan esto presente y no caigan en ese error!

Ensamble isobárico. Supongamos por último que el sistema está en contacto con un reservorio térmico y de presión, del cual lo separa una pared diaterma, móvil e impermeable. En ese caso, los microestados accesibles al sistema son todos los que tienen N partículas. La energía y el volumen no están fijos, y los valores E y V que medimos son sus valores de expectación. Dejo para ustedes el desarrollo de este caso; van a ver que todo es análogo al ensamble grancanónico reemplazando N por V , μ por $-p$ y Ξ por G , la energía libre de Gibbs.

Si bien los cuatro ensambles son distintos, en la práctica son equivalentes, y eso se debe a que el número de partículas del sistema es gigantesco, del orden de 10^{23} . Vamos a ver eso. Se llama *límite termodinámico* al límite $N \rightarrow \infty$ con todas las variables intensivas fijas, de manera que todas las variables extensivas van como N . Ése es el límite que nos interesa en termodinámica. Consideremos el ensamble canónico. Haciendo un ligero cambio de notación respecto a la que hemos venido usando en esta sección, llamaremos E a la función que a cada microestado m le asigna su energía E_m , de manera que lo que antes llamábamos E ahora es $\langle E \rangle$. Veamos cómo fluctúa esta función. Tenemos

$$\begin{aligned}\langle E^2 \rangle &= \sum_m E_m^2 p_m = \frac{1}{Z_C} \sum_m E_m^2 e^{-\beta E_m} = \frac{1}{Z_C} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z_C \\ &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_C + \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_C \right)^2\end{aligned}\quad (29)$$

(dejo para ustedes que chequeen el último paso; es simplemente usar la regla de la derivada del producto). Por lo tanto, por (17) y (20), la varianza de E es

$$\Delta E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = kT^2 C_V. \quad (30)$$

Ahora, tanto $\langle E \rangle$ como C_V son extensivos, así que van como N en el límite termodinámico y por lo tanto

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\langle E \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0. \quad (31)$$

Así pues, en el límite termodinámico las fluctuaciones de la energía en el ensamble canónico desaparecen. En otras palabras, aunque la energía no esté fija es como si lo estuviera, y por lo tanto el ensamble canónico es equivalente al microcanónico. Razonando de manera análoga se obtiene que los otros ensambles también son equivalentes al microcanónico en el límite termodinámico. En realidad, eso no debe sorprendernos: cada ensamble nos da la relación fundamental en un recipiente distinto, y en termodinámica la relación fundamental no depende del recipiente que contenga al sistema.

3 Factorización de la función de partición

El hecho de que los cuatro ensambles sean equivalentes en el límite que nos interesa (el límite termodinámico) implica algo muy importante: para calcular

la relación fundamental de un sistema podemos usar cualquier ensamble, no importa si el sistema está aislado, en contacto con un reservorio térmico, etc. El único criterio que hay que aplicar para elegir un ensamble es el de la simplicidad.

Para elegir cuál de los cuatro ensambles usamos no hay que fijarse en las paredes que rodean al sistema, sino en cuál de ellos es más fácil calcular la función de partición.

La propiedad que suele hacer que una función de partición sea fácil de calcular es la factorización. Consideremos la función de partición más general, ecuación (6), y supongamos que el sistema se puede descomponer en un número fijo g de grados de libertad con las siguientes propiedades:

- (i) Los grados de libertad son distinguibles, es decir, pueden ser etiquetados.
- (ii) El conjunto de microestados accesibles al sistema es

$$M = M_1 \times \cdots \times M_g,$$

donde M_i es el conjunto de estados accesibles al grado de libertad i . Esto significa que los microestados tienen la forma $m = (m_1, \dots, m_g)$, donde m_i es un estado del grado de libertad i , y que el estado de cada grado de libertad es independiente de los demás.

- (iii) Para todo k, i existen funciones $A_k^{(i)} : M_i \rightarrow \mathbb{R}$ tales que

$$A_{k(m_1, \dots, m_g)} = A_{km_1}^{(1)} + \cdots + A_{km_g}^{(g)},$$

es decir, las funciones A_k son aditivas respecto a esta descomposición.

Si se cumplen estas tres propiedades tenemos

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{m_1 \in M_1} \cdots \sum_{m_g \in M_g} \exp \left(- \sum_{k=1}^n \lambda_k A_{km_1}^{(1)} \right) \cdots \exp \left(- \sum_{k=1}^n \lambda_k A_{km_g}^{(g)} \right) \\ &= \sum_{m_1 \in M_1} \exp \left(- \sum_{k=1}^n \lambda_k A_{km_1}^{(1)} \right) \cdots \sum_{m_g \in M_g} \exp \left(- \sum_{k=1}^n \lambda_k A_{km_g}^{(g)} \right) \end{aligned} \quad (32)$$

y por lo tanto

$$Z = Z_1 \cdots Z_g, \quad (33)$$

donde

$$Z_i = \sum_{m_i \in M_i} \exp \left(- \sum_{k=1}^n \lambda_k A_{km_i}^{(i)} \right) \quad (34)$$

es la función de partición del grado de libertad i . Es decir, si se cumplen las tres propiedades la función de partición factoriza como el producto de las de cada grado de libertad. En particular, si los grados de libertad son idénticos tenemos

$$Z = (Z_1)^g. \quad (35)$$

Típicamente, la función de partición de un grado de libertad es fácil de calcular, y eso simplifica el cálculo de la función de partición del sistema. Ahora, que exista una descomposición del sistema con las tres propiedades de arriba depende del ensamble en el que trabajemos (obviamente no está garantizado que exista en ningún ensamble, pero cuando lo haga en general va a ser en un ensamble y no en los demás), y eso es una brújula que nos guía a la hora de decidir en qué ensamble nos conviene más trabajar. Veámoslo con ejemplos de la guía 3.

Problema 4. En este problema se considera un sistema de partículas distinguibles y no interactuantes, cada una de las cuales puede encontrarse en dos estados, de energías ϵ y $-\epsilon$. Podemos visualizar el sistema como una cadena de spines que pueden apuntar hacia arriba o hacia abajo; un estado genérico sería como se muestra en la figura.

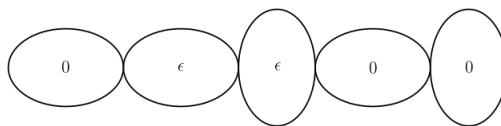


En el ensamble canónico, la función de partición factoriza como el producto de las de cada partícula, porque éstas son distinguibles, sus estados son independientes en este ensamble y la energía es la suma de las energías de cada una (por ser no interactuantes). Además, como las partículas son idénticas se tiene $Z_C = (Z_1)^N$. La función de partición de una partícula es muy fácil de calcular,

$$Z_1 = e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon} = 2 \cosh(\beta\epsilon), \quad (36)$$

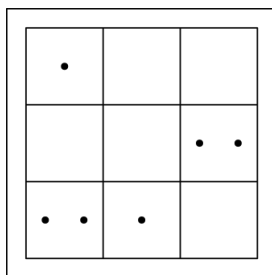
de manera que hemos resuelto el problema prácticamente sin esfuerzo. Esto no funciona en el ensamble microcanónico, porque el vínculo de la energía impide que los estados de las distintas partículas sean independientes, y tampoco en el grancanónico, porque en ese caso el número de partículas no está fijo (recuerden que el punto de partida del desarrollo que da lugar a la factorización es una descomposición del sistema en un número fijo de grados de libertad). Eso no significa que la función de partición no se pueda calcular en esos ensambles (sí se puede, y de hecho el problema 4 lo pide), pero el ensamble más fácil es el canónico. (No hemos hecho referencia al isobárico porque la longitud no es una variable de este sistema.)

Problema 6. En este problema se considera una cadena lineal formada por eslabones distinguibles, cada uno de los cuales puede tener dos longitudes, a o b , y dos energías, 0 o ϵ , de manera que hay cuatro estados posibles por eslabón. Un estado genérico del sistema sería como se muestra en la figura.



Los eslabones son distinguibles y no interactuantes, pero aun así la función de partición canónica no factoriza porque sus estados no son independientes debido al vínculo de la longitud. Para que la función de partición factorice nos conviene liberarnos de ese vínculo, es decir, pasar al isobárico. En este ensamble la función de partición sí factoriza, así que éste es el ensamble fácil.

Problema 15. En este problema se considera un recipiente dividido en celdas, de manera que cada celda puede contener como máximo dos partículas. La energía de una celda es 0 si contiene una partícula o ninguna, y ϵ si contiene dos. El problema no lo dice explícitamente, pero se sobreentiende que las partículas son indistinguibles, de manera que dar un estado del sistema es decir cuántas partículas hay en cada celda. Un estado genérico sería como se muestra en la figura.



En este caso las partículas no son buenos grados de libertad para que la función de partición factorice, porque son indistinguibles; en su defecto, podemos probar con las celdas, que son distinguibles. En el ensamble canónico los estados de cada celda no son independientes entre sí debido al vínculo del número de partículas, así que en ese ensamble la función de partición no factoriza, pero en el grancanónico sí lo hace porque ahí no tenemos ese vínculo. Así pues, en este caso el ensamble fácil es el grancanónico.

4 El postulado 2 de la termodinámica

Recordemos el problema básico de la termodinámica: tenemos un sistema aislado compuesto por dos sistemas simples, 1 y 2, separados por una pared inicialmente adiabática, rígida e impermeable, y nos preguntamos cuál es el macroestado de equilibrio al que llega el sistema después de cambiar alguna propiedad de la pared. La termodinámica responde a esta pregunta con el postulado 2: para cada sistema simple existe una función $S(E, V, N)$ (la entropía) tal que el

macroestado de equilibrio es el que maximiza $S_1 + S_2$ de entre todos los accesibles al sistema. Como hemos visto, la física estadística nos dice qué función es la entropía; ahora deberíamos comprobar que esa función está de acuerdo con el postulado 2. Para hacer eso, podemos trabajar en cualquier ensamble; elegimos el microcanónico porque en éste la dependencia en (E, V, N) es explícita. En el ensamble microcanónico todos los microestados son igualmente probables, así que la probabilidad de un macroestado $(E_1, V_1, N_1), (E_2, V_2, N_2)$ es el número de casos favorables sobre el número de casos posibles,

$$P(E_1, V_1, N_1; E_2, V_2, N_2) = \frac{\Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E_2, V_2, N_2)}{\Omega_{\text{tot}}}, \quad (37)$$

donde $\Omega_i(E_i, V_i, N_i)$ es el número de microestados del sistema i compatibles con el macroestado (E_i, V_i, N_i) y Ω_{tot} es el número total de microestados accesibles al sistema compuesto. Ahora, sabemos que en el límite termodinámico las fluctuaciones van a ser despreciables, así que podemos estar seguros de que encontraremos al sistema en el macroestado más probable. Ése es el que maximiza $\Omega_1\Omega_2$, y por lo tanto también $S_1 + S_2$. Concluimos pues que, de acuerdo con la definición de entropía de la física estadística, la suma de las entropías se maximiza en el equilibrio, en concordancia con el postulado 2 de la termodinámica.