

Parte I

Entropía

Índice

I	1
1. Probabilidades y física	1
1.1. Cambios irreversibles	1
1.2. Calor y temperatura	2
1.3. Ensemble Estadístico	3
1.4. Distribuciones binomial y Gaussiana	4
2. Entropía	7
2.1. Estados de un sistema macroscópico	7
2.2. Interacción termal y entropía	9
3. Parámetros termodinámicos	12
3.1. Temperature absoluta	12
3.2. Calor y trabajo	13
3.3. Entropía y funciones de estado	14
3.4. Comentarios	16
4. Leyes de la termodinámica y equilibrio	16
4.1. Procesos cuasiestáticos	16
4.2. Leyes de la termodinámica	17
4.3. Condiciones de equilibrio	18
4.4. Número de partículas variables	18
4.5. Transformadas de Legendre	19
4.6. Relaciones termodinámicas	21

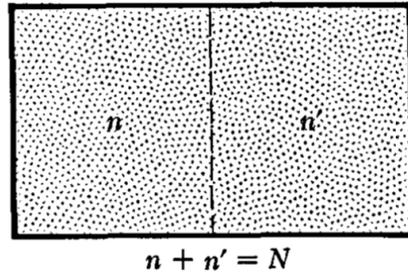
1. Probabilidades y física

1.1. Cambios irreversibles

fuelle: Reif

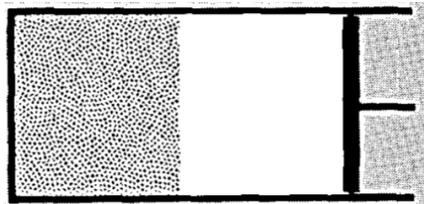
- Def.: Un sistema está en equilibrio cuando su estado macroscópico no cambia en el tiempo.

- Ejemplo: consideramos un volumen con una partición imaginaria, y donde f_1 y f_2 son las fracciones del número de partículas a ambos lados. f_1 y f_2 describen el estado macro del sistema. Hay 2^N combinaciones posibles de como distribuir N partículas entre los dos lados. Para $N = 10^{23}$, la frecuencia en que $f_2 = 0$ es $2^{-N} \sim 10^{-22}$.



_____ .3

- Podemos forzar una situación en que todas las partículas están en 1, pero el gas tiende a ocupar todo el volumen porque es la configuración mas probable.



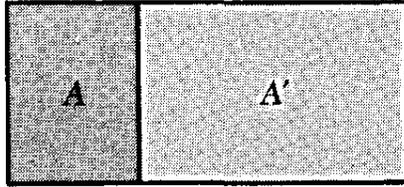
- \Rightarrow Un sistema aislado y en equilibrio se encuentra en el estado macroscópico correspondiente a la configuración microscópica mas frecuente.
- En el ejemplo, asignos una variable s_i a cada partícula, con $s_i = 1$ si i está al lado izquierdo, y $s_i = 0$ si no, entonces la configuración microscópica es $\{s_i\}_{i=1}^N$. $f_1 = \frac{1}{2}$ corresponde a la config. microscópica mas frecuente.

_____ .4

- Siguiendo con el ejemplo, el número de partículas en un volumen reducido V_0 es $\langle NV_0/V \rangle$, y en promedio cada partícula ocupa un volumen $v_1 = V/N$.
- De la misma manera, si la energía total es E , la situación mas probable es que esta energía se distribuya uniformemente entre las partículas, de manera que la energía promedio por partícula $\langle \epsilon \rangle = E/N$ también es la energía mas frecuente por partícula (por oposición, por ejemplo, a que la mitad de las partículas se queden con 0 energía y el resto con $2E/N$).

_____ .5

1.2. Calor y temperatura



- Consideramos dos sistemas A y A' en contacto, de manera que el conjunto A^* es un sistema aislado.
- Las moléculas de A y A' pueden intercambiar energía a través de la partición.
- La configuración microscópica mas frecuente de A^* es cuando la energía total está distribuida igualmente entre todas las partículas de $A^* \Rightarrow \langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon' \rangle$.
- Si inicialmente $\langle \epsilon \rangle \neq \langle \epsilon' \rangle$, llegamos a equilibrio con $E'_f + E_f = E'_i + E_i$.
- Definimos el calor Q como la cantidad total de energía cinética microscópica intercambiada,

$$Q \equiv E_f - E_i = \Delta U, \quad Q' \equiv E'_f - E'_i = \Delta U'. \quad (1)$$

_____ .6

- Si $\langle \epsilon > \epsilon' \rangle \rightarrow , \Delta E < 0$, calza con definición empírica de temperatura $\Rightarrow T \propto \langle \epsilon \rangle$, i.e.

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (2)$$

- Tarea: Reif problemas 1.9 a 1.13, Cap 6 Feynman I.

_____ .7

1.3. Ensemble Estadístico

- Podemos definir un conjunto grande de \mathcal{N} subsistemas de un sistema A , llamado “ensemble”. Alternativamente podemos considerar \mathcal{N} realizaciones imaginarias de A en un ensemble de sistemas A , o el mismo sistema A observado en \mathcal{N} tiempos distintos.
- Un experimento en un sistema A puede tener α resultados mutuamente exclusivos. La probabilidad de que ocurra el resultado r , con $r = 1, \dots, \alpha$, es

$$P_r = \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}}, \quad (3)$$

en que hemos ejecutado el experimento en \mathcal{N} copias de A y obtenido \mathcal{N}_r resultados r .

_____ .8

- Para dos experimentos distintos, con resultados $r = 1, \dots, \alpha$, y $s = 1, \dots, \beta$,

$$P(r \text{ o } s) = P_r + P_s. \quad (4)$$

- Si r y s son estadísticamente independientes,

$$P(r \text{ y } s) = P_r P_s. \quad (5)$$

_____ .9

Valores medios

- Consideramos una variable aleatoria u que puede tener valores u_1, \dots, u_α como resultados de un experimento.
- Valor medio (o valor esperado):

$$\langle u \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r u_r, \quad (6)$$

y para una función de u ,

$$\langle f(u) \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r). \quad (7)$$

- Si u y v son independientes,

$$\langle f(u)g(v) \rangle = \sum_{r=1}^{\alpha} \sum_{s=1}^{\beta} P_r g(u_r) P_s g(v_s) = \langle f(u) \rangle \langle g(v) \rangle \quad (8)$$

- La dispersión mide las desviaciones típica en torno al valor medio:

$$\sigma(u) = \sqrt{\langle (u - \langle u \rangle)^2 \rangle}. \quad (9)$$

.10

1.4. Distribuciones binomial y Gaussiana

Ejemplo: sistema de spins Fuente: Feynman II, 34+35

- Para fijar ideas, consideramos un ejemplo práctico: la distribución de momentos magnéticos microscópicos. Existen 3 tipos de propiedades magnéticas:
 - Materiales diamagnéticos: no poseen dipolos magnéticos $\vec{\mu}$ permanentes. Su acoplamiento con \vec{B} es débil. Ejemplos: vidrio, cobre, o agua.
 - Materiales paramagnéticos: tienen dipolos magnéticos $\vec{\mu}$ permanentes. Su acoplamiento con \vec{B} es más fuerte que en el diamagnetismo. Ejemplos: oxígeno, titanio.
 - Materiales ferromagnéticos: tienen dipolos permanentes con comportamiento colectivo ordenado. Su acoplamiento con \vec{B} es el más fuerte. Ejemplos: Fe, Co, Ni.

.11

La mayoría de los materiales tienen algún tipo de acoplamiento magnético...

.12

- Para corrientes macroscópicas cerradas, $U = -\vec{m} \cdot \vec{B}$, con $\vec{m} = I\vec{S}$ momento dipolar magnético.
- Para entender las propiedades magnéticas de la materia estudiaremos el origen de los dipolos microscópicos.
- En el átomo de Bohr los e- tienen órbitas circulares, con velocidad v .
- La intensidad de corriente en este circuito es $-e\frac{v}{2\pi r}$.
- El dipolo microscópico $\vec{\mu}$ correspondiente a esta corriente es

$$\mu = -e\frac{v}{2\pi r}\pi r^2 = -\frac{e}{2}\frac{mvr}{m} \Rightarrow \boxed{\vec{\mu} = -\frac{e}{2m}\vec{L}},$$

en que \vec{L} es el momentum angular orbital.

- Resulta de mecánica cuántica que $L_z = n\hbar$, con $\hbar = \frac{1}{2\pi} 6,62 \cdot 10^{-34}$ J s.

.13

- Protones, neutrones y electrones giran en torno a un eje propio. A esta rotación se le llama *spin*, como la Tierra tiene *spin*.
- El momento magnético asociado es

$$\vec{\mu} = 2,002319\frac{q}{2m}\vec{S}, \text{ con } S_z = \frac{n\hbar}{2}, \text{ y } n = \pm 1.$$

- Notar que si bien el neutrón no tiene carga neta, si tiene $\vec{\mu}$ (\sim como si tuviese una carga negativa).
- En general ponemos

$$\vec{\mu} = g\frac{q}{2m}\vec{L},$$

en que g es el factor de Landé: $g = 1$ para mov. orbital, $g \approx 2$ para spin.

.14

- Para un átomo polielectrónico, se suman vectorialmente los momentos de cada constituyente del átomo. Por ejemplo, si $\sum \vec{L}_i = 0$ y $\sum_i \vec{S}_i = \vec{S}$ con $s = \frac{1}{2}$, y si se anula el spin nuclear, el momentum angular total del átomo es como el spin de un solo electrón.
- Energía de interacción con \vec{B} : $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \Rightarrow$ los átomos tendrán tendencia a acercarse a regiones de alto \vec{B} , y alinearse $\vec{\mu} \parallel \vec{B}$.
- Describimos el estado del sistema con su magnetización $\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i$.
- Debido a la excitación térmica, los momentum magnéticos no alcanzarán un orden perfecto. Pero podemos usar física estadística para estimar el valor esperado y la dispersión de \vec{M} .

.15

- Supongamos que en presencia de un campo \vec{B} , un spin tiene probabilidad $P(\uparrow) = p$, y $P(\downarrow) = q = 1 - p$.
- La probabilidad de una configuración particular con n spins \uparrow y m spins \downarrow es $P_1(n, m) = p^n q^m$. Pero existen $C_N(n)$ tales configuraciones, de manera de la probabilidad total de observar n spins \uparrow es $P(n) = C_N(n) p^n q^m$.
- $C_N(n)$ es el número de maneras de seleccionar n spins \uparrow en N átomos (i.e., es el número de maneras de distribuir n bolitas en N cajas, cabiendo 1 bolita por caja).
- Unos argumentos simples permiten concluir que $C_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$, o sea

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^m, \text{ distribución binomial.} \quad (10)$$

.16

- La magnetización del sistema de N spins idénticos es $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i$, y en componente $\hat{z} \parallel \vec{B}$, $M_z = n\mu_o - m\mu_o = (2n - N)\mu_o$.
- La probabilidad asociada a un estado de magnetización es $P(n)$.
- **tarea:** se demuestra que $\langle \mu \rangle = p\mu_o$, $\langle M \rangle = Np\mu_o$, y $\sigma^2(M) = \langle (M - \langle M \rangle)^2 \rangle = Npq\mu_o^2$. Ayuda: convencerse que si $n = \sum_{i=1}^N \alpha_i$, con $\alpha_i = 0, 1$, y $P(\alpha = 1) = p$, entonces

$$\langle n \rangle = \sum_{\prod_i r_i} \prod_{i=1}^N P_i(\alpha_i = \alpha_i(r_i)) \sum_i \alpha_i = \sum_i \langle \alpha_i \rangle, \quad (11)$$

en que los $r_i = 0, 1$ rotulan el estado de cada α_i .

.17

- Siguiendo con el sistema de spins, con $M = (2n - N)\mu_o$ y $P(M) = P(n)$, si $N \gg 1$ definimos la densidad de probabilidad de M \mathcal{P} :

$$\mathcal{P}(M)dM = P(M) \frac{dM}{2\mu_o}, \quad (12)$$

donde $\frac{dM}{2\mu_o}$ es el número de valores discretos de M en dM .

- La probabilidad que $M \in [M, M + dM]$ es $\mathcal{P}dM$.
- Valor medio para distribución continua:

$$\langle f(u) \rangle = \int \mathcal{P}(u) f(u) du. \quad (13)$$

.18

- Usando la fórmula de Stirling, se demuestra (tarea) que si $N \gg 1$, la distribución binomial es muy angosta en torno al valor máximo $\bar{n} = Np$, y

$$P(n) = P(\bar{n}) \exp\left(-\frac{(n - \bar{n})^2}{2Npq}\right), \quad (14)$$

en que normalizamos $\int P(n)dn = 1$, y $P(\bar{n}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}$.

.19

2. Entropía

2.1. Estados de un sistema macroscópico

Niveles cuánticos Fuente: Reif 3

- 1 partícula en un pozo de potencial infinito:

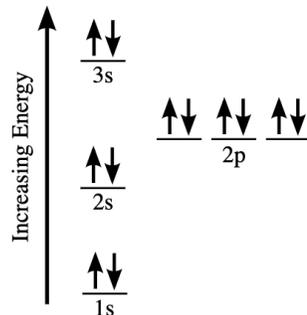
$$1D \longrightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 n^2}{L^2}, \quad (15)$$

$$3D \longrightarrow E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{n^2}. \quad (16)$$

- Atomo de hidrógeno:

$$E_n = -13,6\text{eV} \frac{1}{n^2}, \text{ con } n \text{ número cuántico principal.} \quad (17)$$

- En un átomo en general con Z electrones se llenan las capas electrónicas.



.20

Número de estados accesibles a 1 partícula

- $\Phi(E)$: # de estados con energía $< E$.
- $\Omega(E)$: # de estados con energías entre E y $E + dE$.

$$\Omega(E) = \Phi(E + dE) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE} dE. \quad (18)$$

- Pozo 1D:

$$\Phi(E) = n = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (19)$$

- Pozo 3D:

$$\Phi(E) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3}\pi n^3\right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3 (2mE)^{\frac{3}{2}}. \quad (20)$$

.21

Número de estados accesibles para un gas ideal

- Energía gas ideal:

$$E = \underbrace{f}_{\text{\# de grados de libertad}} \underbrace{\langle \epsilon \rangle}_{\text{promedio por grado de libertad}}. \quad (21)$$

- Como cada partícula es independiente de las otras,

$$\Phi(E) = \Phi(\langle \epsilon \rangle)^f. \quad (22)$$

- De Ec. 19,

$$\Phi(\langle \epsilon \rangle) = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{2m\langle \epsilon \rangle} \propto \langle \epsilon \rangle^{\frac{1}{2}}. \quad (23)$$

- \rightarrow Para el gas ideal completo,

$$\Phi(E) \propto \left(\frac{E}{f} \right)^{\frac{f}{2}}. \quad (24)$$

.22

Aproximación clásica

- Podemos aproximar a un continuo de niveles de energía si

$$\Delta E \ll kT, \quad (25)$$

donde ΔE es la separación típica entre niveles cuánticos.

- Además el principio de incerteza de Heisenberg en posición-momentum,

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (26)$$

relaciona la precisión con la que se puede medir q y p .

- De la dualidad onda-partícula $p = h/\lambda$, donde λ es la longitud de onda asociada a la partícula. Típicamente Δp es un porcentaje de p , y ponemos $\Delta p \lesssim p$. Entonces en el mejor de los casos $\Delta q \sim \lambda$.

.23

- Podemos pasar a un tratamiento corpuscular si la distancia típica entre moléculas $s \gg \Delta q$, o sea si

$$s \gg \lambda. \quad (27)$$

- Recuperamos el resultado de Ec. 19 en el espacio de fase (q, p) para 1 solo grado de libertad: el número de celdas independientes $\Delta q \times \Delta p$, con $p < \sqrt{2mE}$, es

$$\Phi(E = \frac{p^2}{2m}) = \frac{L}{\Delta q} \frac{p}{\Delta p} = \frac{L}{\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (28)$$

.24

2.2. Interacción termal y entropía

- Consideramos un sistema aislado A^* compuesto de dos subsistemas A y A' que solo pueden intercambiar calor: sus parámetros externos están fijos.

$$E + E' = E^* = \text{Cte.} \quad (29)$$

- Teorema: Si todos los estados accesibles a un sistema aislado tienen igual probabilidad, el sistema está en equilibrio.
- Demo: $\langle f \rangle = \sum_{r=1}^N P_r f_r$, con $P_r = 1/N \rightarrow \langle f \rangle$ no depende de t .
- El siguiente corolario es postulado: Los estados accesibles a un sistema aislado y en equilibrio son igualmente probables.

.25

- La probabilidad asociada a una cierta energía para $A \subset A^*$ es

$$P(E) = \mathcal{P} \Delta E = \frac{\Omega^*(E)}{\omega_{\text{Total}}} = \frac{d\Phi}{dE} \frac{\Delta E}{\omega_{\text{Total}}}, \text{ donde} \quad (30)$$

- $P(E)$ es la probabilidad de que $E \in [E, E + \Delta E]$ para A ,
- $\Delta E \sim \sigma$ es el ancho de la densidad de probabilidad en energía \mathcal{P} , y
- ω_{Total} es el número total de estados accesibles a A^* contando todas las energías E posibles para A , tal que $E + E' = E^*$.

.26

- Los sistemas A y A' son esencialmente independientes, incluso si interactúan térmicamente, porque solo las partículas en la interfaz participan de la interacción. El estado que ocupan la gran mayoría de las partículas de A no depende del estado particular que ocupan la mayoría de las partículas de A' :

$$\Omega^*(E) = \Omega(E) \overbrace{\Omega'(E^* - E)}^{E'} \quad (31)$$

- Entonces,

$$P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E^* - E), \text{ con } C \text{ constante,} \quad (32)$$

y $\frac{\partial P(E)}{\partial E} = 0$ da E_{max} , la energía más probable.

.27

- Equivalentemente podemos maximizar $\ln(P(E))$ para obtener E_{max} :

$$\frac{\partial \ln(P(E))}{\partial E} = \frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E} + \frac{\partial \ln(\Omega'(E'))}{\partial E} = 0, \quad (33)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E} = \frac{\partial \ln(\Omega'(E'))}{\partial E'}, \quad (34)$$

$$\Rightarrow \beta = \beta' \text{ si } \beta \equiv \frac{\partial \ln(\Omega(E))}{\partial E}. \quad (35)$$

- La condición que da E_{max} se puede entonces escribir $\beta = \beta'$.

.28

- Por ejemplo, para un gas ideal vimos (Ec. 24) que $\Phi(E) \propto \left(\frac{E}{f}\right)^{\frac{f}{2}}$, entonces de Ec.18,

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE} dE \propto \frac{f}{2} \left(\frac{E}{f}\right)^{\frac{f-2}{2}} dE \approx \left(\frac{E}{f}\right)^{\frac{f}{2}} dE, \quad (36)$$

y $\Omega(E) \propto E^{\frac{f}{2}}$, donde E es la energía por sobre el nivel fundamental.

- En este caso

$$\beta = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} = \frac{f}{2} \frac{1}{E}. \quad (37)$$

- Recordando que $E/f = \frac{1}{2}kT$ es la energía media por grado de libertad, concluimos que

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (38)$$

- Definición:

$$S^* \equiv k \ln(\Omega^*), \quad \text{entropía de un sistema aislado.} \quad (39)$$

- Maximizar $P(E)$ es equivalente a maximizar $S^*(E)$:

$$\frac{\partial \ln(P(E))}{\partial E} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \ln(\Omega^*(E))}{\partial E} = \frac{\partial S^*}{\partial E} = 0. \quad (40)$$

- Como vimos, de $\Omega^*(E) = \Omega(E)\Omega'(E^* - E)$, extremar S^* da la condición $\beta = \beta'$.
- Falta entonces identificar β en general.

- Para identificar β en general recurrimos a la estadística de Boltzmann, es decir cuando $A \ll A^*$. En ese caso, la probabilidad de encontrar a A en un estado r con energía E_r es

$$P_r = \frac{\Omega^*(E = E_r, E' = E^* - E)}{\omega_{\text{Total}}^*} \propto \Omega'(E^* - E_r). \quad (41)$$

- Expandimos $\ln(P_r)$ con $E_r \ll E^*$:

$$\ln(P_r) = \ln(\Omega'(E^*)) - \underbrace{\frac{\partial \ln(\Omega')}{\partial E'}}_{\beta'} E_r. \quad (42)$$

- Con la igualdad $\beta = \beta'$, llegamos entonces a

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}. \quad (43)$$

- El promedio de energía para cada uno de los grados de libertad (cuánticos) de una partícula es

$$\langle \epsilon \rangle = \sum P_r \epsilon_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} = -\frac{\partial \ln(\sum_r P_r)}{\partial \beta} \equiv \frac{1}{2} kT. \quad (44)$$

- Se suele definir la función partición $Z = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}$ para reescribir Ec. 44:

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \equiv \frac{1}{2} kT. \quad (45)$$

- La equivalencia en Ecs. 44 y 45 deriva de la definición de temperatura, pero también la podemos confirmar en casos particulares. Por ejemplo, para el caso infinito 1-D, para altas temperaturas se puede aproximar $\sum_{n=1}^{\infty} \rightarrow \int_{n=0}^{\infty} dn$, y concluir (tarea) que $Z \approx \sqrt{\pi} \left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \right)^{-1/2} \beta^{-1/2}$ y que $\beta = \frac{1}{kT}$.

.32

- Como la energía promedio por grado de libertad es $\langle \epsilon \rangle = \frac{E}{f} = \frac{1}{2} kT$,

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0. \quad (46)$$

- Vemos que en una interacción térmica

$$\begin{aligned} A(T_i, E_i) &\longrightarrow A(T_f, E_f), \\ A'(T'_i, E'_i) &\longrightarrow A'(T'_f, E'_f), \end{aligned}$$

con $T_f = T'_f$ en equilibrio, si $E_f > E_i$ entonces de $\frac{\partial T}{\partial E} > 0$, $T_f > T_i$.

- \Rightarrow En una interacción térmica el sistema con mas alta T entrega calor al de mas baja temperatura.
- Adoptamos $\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial S}{\partial E}$ en general.

.33

- ¿Cómo cambia S en una interacción térmica?
- Consideramos $E_i \longrightarrow E_f = E_i + \delta Q$, con $\delta Q \ll E$, en que elegimos nivel fundamental con energía 0.
- Si no cambian los parámetros externos, de manera que $\Omega_f(E) = \Omega_i(E)$,

$$\begin{aligned} S_f &= k \ln(\Omega(E + \delta(Q))) \approx k \ln(\Omega(E)) + \delta Q \frac{\partial k \ln(\Omega(E))}{\partial E} \\ &= S_i + \beta k \delta Q. \end{aligned} \quad (47)$$

- Entonces el cambio de entropía asociado a un intercambio térmico δQ es

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (48)$$

.34

sistemas no aislados

- En el caso en que la energía total del sistema puede variar, es decir en el caso del subsistema $A \subset A^*$, consideramos el número de estados con $E \in [E, E + dE]$, $\Omega(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE} dE$.
- Vimos en Sec. 1.1 que la función distribución $\mathcal{P}(E)$ es muy angosta en torno a $\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT$, y la normalización $\int d\mathcal{P}(E) = 1$ se puede escribir

$$\mathcal{P}(\langle E \rangle) \Delta E = 1, \quad (49)$$

donde $\mathcal{P}(\langle E \rangle) = p(\langle E \rangle) \frac{d\Phi(E)}{dE}$, ΔE es el ancho definido por Ec. 49, y $p(\langle E \rangle)$ es la probabilidad de encontrar al sistema A en un estado con energía $\langle E \rangle$.

- Para sistemas no-aislados, también tenemos $S = k \ln(\Omega)$, con $\Omega = \frac{d\Phi(E)}{dE} \Delta E$, y usando Ec. 49, $S = -k \ln(p(\langle E \rangle))$.

.35

- Usando estadística de Boltzmann, i.e. $p(E) = \frac{e^{-\beta E}}{Z}$, también se puede reescribir $S = -k \ln(p(\langle E \rangle))$:

$$\ln(p(\langle E \rangle)) = -\ln(Z) - \beta \langle E \rangle = \langle -\ln(Z) - \beta E \rangle = \langle \ln(p(E)) \rangle. \quad (50)$$

- Entonces, en general si un sistema está a una temperatura fija T por contacto con otro sistema mas grande,

$$S = -k \sum_{n=1}^{\Omega} p_n \ln(p_n). \quad (51)$$

.36

3. Parámetros termodinámicos

3.1. Temperature absoluta

fuelle: Reif, cap. 5.

- En resumen, de consideraciones estadísticas vimos que

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} \equiv \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E}. \quad (52)$$

- Ahora formalizamos estas cantidades.
- **Termómetro**: sistema que interactúa solo térmicamente y para el cual existe un parámetro θ que varía significativamente cuando el sistema pierde o gana energía.
- Se puede calibrar el parámetro θ usando $T = PV/Nk$, por ejemplo.
- Escala de temperatura: el punto triple del agua corresponde a $P_t = 610,6 \text{ Pa}$, y $T_t = 273,16 \text{ K}$.

.37

- Para un gas ideal, usando $\Omega \propto (E - E_0)^{f/2}$, donde E_0 es la energía del nivel fundamental del gas, tenemos

$$\beta = \frac{f}{2(E - E_0)} = \frac{1}{kT}. \quad (53)$$

- Entonces, en el cero absoluto, cuando $T \rightarrow 0$, tenemos $E \rightarrow E_0$.
- También $S \rightarrow 0$, ya que hay 1 solo estado accesible al sistema (el nivel fundamental).

.38

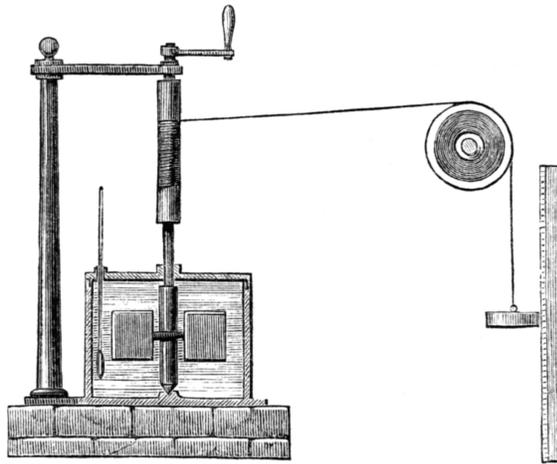
3.2. Calor y trabajo

Trabajo

- Conservación de la energía:

$$\Delta E = W + Q. \quad (54)$$

- Para medir trabajo usamos por ejemplo el dispositivo de Joule, con $\Delta E = E_f - E_i = W = mgh$. Conociendo W podemos medir $E(T)$.



- Una forma de trabajo para procesos infinitesimales es $dW = -PdV$.

.39

Calor

- Para medir calor, consideramos dos sistemas A y B en contacto con una pared diátermica, en que los parámetros macros de B no cambian (o sea $W = 0$ para B).
- Equipamos A de un termómetro, y le inyectamos energía en forma de trabajo, o sea $\Delta E_A = W$.
- Con el termómetro medimos ΔE_A , y conocemos W de manera que la conservación de la energía para el sistema total $A + B$ da el calor entregado a B :

$$Q = W - \Delta E_A. \quad (55)$$

.40

- Definición capacidad calórica C_y :

$$C_y \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_y, \quad (56)$$

donde δQ es el calor recibido por el sistema, dT es el consecuente aumento de temperatura, e y es algún parámetro macro del sistema que se mantiene constante.

- Calor específico:

$$c_y \equiv \frac{C_y}{n}, \quad (57)$$

donde n es el número de moles o el número de partículas en el sistema.

- Si los parámetros externos (i.e. el volumen) se mantienen fijos, entonces $\delta W = 0$, y

$$C_y = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_y = \left. \frac{dE}{dT} \right|_y = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_y. \quad (58)$$

- Por ejemplo, a volumen constante,

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V. \quad (59)$$

- Para el gas ideal en un recipiente a volumen constante,

$$C_V = \frac{3}{2} Nk. \quad (60)$$

.41

.42

3.3. Entropía y funciones de estado

- Consideramos un sistema A que solo interactúa con un reservorio. Vimos que el cambio de entropía de A que conlleva un pequeño intercambio de calor δQ es

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_x(T) \frac{dT}{T}, \quad (61)$$

y para darse este proceso es necesario que la temperatura del reservorio suba a $T + dT$.

- Vemos entonces que $S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} C_x(T) \frac{dT}{T}$.
- Si C_x es constante, entonces

$$S_b - S_a = C_x \ln \left(\frac{T_b}{T_a} \right). \quad (62)$$

- Vemos que para que dS y ΔS en Ecs. 61 y 62 sean finitos, es necesario que $\lim_{T \rightarrow 0} C_x(T) = 0$.

.43

Ejemplo: calor específico de los sólidos

- Concluimos que la equipartición de la energía, con $\frac{1}{2}kT$ por grado de libertad, no sirve cuando $T \rightarrow 0$.
- Ejemplo: Calor específico de los sólidos (Einstein 1905, ver cátedra).
 - Física clásica: $C_V = 3Nk$. Vemos que $\lim_{T \rightarrow 0} C_V \neq 0$.
 - Física cuántica:

$$C_V = \frac{3N(\hbar\omega)^2}{kT^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(-1 + e^{\frac{\hbar\omega}{kT}})^2}. \quad (63)$$

Vemos que $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$, y que $\lim_{T \rightarrow \infty} C_V = 3Nk$.

.44

- Los parámetros macroscópicos $\{x_i\}_{i=1}^{\nu}$ que determinan completamente el estado macroscópico de un sistema termodinámico se llaman ‘funciones de estados’.
- Las ecuaciones que relacionan las variables de estados son las ecuaciones de estados.
- Un cambio infinitesimal en una función de estado $y(\{x_i\}_{i=1}^{\nu})$ se escribe

$$dy = \sum_i \frac{\partial y}{\partial x_i} dx_i. \quad (64)$$

- dy es un diferencial exacto. En cambio, δQ y δW no son diferenciales de funciones de estados de un sistema, dependen del proceso mientras que dy solo dependen del estado inicial y del estado final.
- En 3D, una manera de verificar si $\sum f_i dx_i$ es un diferencial exacto es comprobar que $\vec{\nabla} \times \vec{f} = 0$.

.45

- Se distinguen dos tipos de funciones de estados. Consideramos un sistema A compuesto de dos subsistemas A_1 y A_2 .
 - y intensivo: $y = y_1 = y_2$. Ejemplo: T, P, c_V .
 - y extensivo: $y = y_1 + y_2$. Ejemplo: V, E, N, C_V .
- Los parámetros intensivos no dependen del tamaño del sistema (# de partículas), mientras que los parámetros extensivos son proporcionales al tamaño.

.46

3.4. Comentarios

Entropía y la flecha de tiempo

- Universo en su conjunto no está en equilibrio. Es un sistema cerrado? Interactúa con la métrica?
- Leyes de la mecánica son invariantes antes $t \leftrightarrow -t$, pero en sistemas estadísticos una inversión de t dejaría S en un mínimo, en lugar de un máximo.
- Flecha de tiempo tiene que ver con expansión del universo? Tiene que ver con el colapso del paquete de ondas?
- Clausius 1865: Ley de aumento de S .
- Boltzmann 1870s, explicación estadística: “Si en un instante la entropía de un sistema cerrado no tiene un valor máximo, entonces en un tiempo posterior su entropía aumentará.”. \Rightarrow Flecha de tiempo e irreversibilidad.

.47

Conexión informática

fuelle: Apuntes Victor Fuenzalidad

- Cómo definir una función que mida desorden, dado información sobre las probabilidades asociadas a los estados del sistema? Queremos una función aditiva, i.e. que se puedan sumar los desordenes, y que no sea negativa.
- Una función que cumple con estos requisitos es $f(x) = -K \ln(x)$, donde $f(x)$ sería el desorden asociado al estado x con probabilidad x , y K es alguna constante > 0 .
- Si Ω estados posibles, promediamos para obtener la función incerteza total:

$$I = -K \sum_{i=1}^{\Omega} x_i \ln(x_i). \quad (65)$$

- Si $K = 1/\ln(2)$, obtenemos la entropía de Shannon, con unidad de “bits”.

.48

4. Leyes de la termodinámica y equilibrio

4.1. Procesos cuasiestáticos

- Para un proceso cuasiestático, $dS = \delta Q/T$. Si además el proceso es adiabático, $\delta Q = 0$, y $dS = 0$.
- Consideremos por ejemplo la expansión de un gas ideal en un recipiente adiabático.
 - Primero consideramos el proceso ‘brusco’: simplemente retiramos una partición de manera que el gas llene todo el volumen. Como $S = k \ln(\Omega)$ y $\Omega \propto V^N E^{3N/2}$ (ver Ec. 36)., $\Delta S = kN \ln(2)$ si $V_2 = 2V_1$.

- En el proceso ‘lento’, expandimos el volumen con un pistón igualando la presión del gas, es decir solo aplicamos trabajo. Como $dE = \delta Q + \delta W = \delta W = -PdV$, mientras que $dS = 0$. En la expansión el sistema pierde energía.
- En un proceso cuasiestático y adiabático no cambia S , y por lo tanto Ω es constante: la ocupación de los niveles cuánticos no cambia.

.49

- Formalicemos el cálculo de dS en general, con $S = k \ln(\Omega)$. Consideramos $S(E, \{x_i\})$ en que los $\{x_i\}$ son parámetros externos, y en general $E(\{x_i\})$ mientras que los parámetros x_i son independientes entre ellos.
- Recordemos que $\Omega = \frac{d\Phi}{dE} \Delta E$, con $\Delta \mathcal{P}|_{\max} = 1$, y $\mathcal{P}(E) = \frac{d\Phi}{dE}$ ya que todos los estados son igualmente probables.
- Aplicando la regla de la cadena,

$$d \ln(\Omega) = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} (dE + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i). \quad (66)$$

- Entonces

$$dS = \frac{1}{T} (dE + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i). \quad (67)$$

- Identificamos $-dW = \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i$, de manera que $dE = TdS + dW$, con $dW = -PdV$ si $x_i = V$ (o sea en este caso $\frac{\partial E}{\partial x_i} = P$).

.50

4.2. Leyes de la termodinámica

1. Conservación de la energía:

$$\Delta E = W + Q$$

2. En un cambio de estado de un sistema aislado la entropía siempre aumenta

$$\Delta S \geq 0.$$

Para un proceso infinitesimal, $dS = \delta Q/T$.

3. Cero absoluto:

$$T \rightarrow 0, S \rightarrow 0$$

4. Entropía absoluta:

$$S = k \ln(\Omega)$$

.51

4.3. Condiciones de equilibrio

Entropía máxima vs. energía mínima

- Estudiamos el equilibrio de un sistema A compuesto por los subsistemas A_1 y A_2 , que interactúan mecánicamente y termalmente (es decir están separados por una pared diatérmica y móvil, como un pistón).
- El equilibrio corresponde al máximo de entropía para el sistema aislado A : $dS = dS_1 + dS_2 = 0$. Con energía total $E = E_1 + E_2$ y volumen total $V = V_1 + V_2$ constantes, expandimos $dE = TdS - PdV$ para concluir que $dS = 0$ corresponde a $T_1 = T_2$ y $P_1 = P_2$ (tarea).
- Llegamos a las mismas condiciones de equilibrio si consideramos energía mínima, $dE = 0$, con entropía total $S = S_1 + S_2$ y volumen total V constantes.
- ¿Por qué energía mínima y no máxima? Supongamos que E no es mínima en equilibrio. Podríamos extraer trabajo del sistema, y devolverlo en calor, manteniendo E Cte pero aumentando $S \Rightarrow$ contradicción con S máx.

.52

- Alternativamente, consideramos el caso en que A_1 y A_2 intercambian $dE_1 = -dE_2$, pero $dE_1 = \delta W_1$, mientras que $dE_2 = \delta W_2 + \delta Q_2$ (Greiner p84-85).
- Suponemos que $dE_2 = -\delta W_1 > 0$, o sea $\delta Q_2 = -\epsilon \delta W_1$. Una fracción de δW_1 se pierde en roce interno a A_2 , es decir una fracción del trabajo entregado a A_2 se disipa en calor.
- Como $\delta Q_1 = 0$, $dS_1 = 0$, y $dS_1 + dS_2 > 0$.
- \Rightarrow el proceso sigue espontáneamente hasta que A_1 ya no pueda entregar más trabajo, o sea cuando haya llegado al mínimo de energía.

.53

4.4. Número de partículas variables

- La energía de un gas depende del número de partículas. En general, el ‘potencial químico’ μ es el cambio de energía asociado a incrementar en 1 el # de partículas a entropía y volumen constantes, o sea

$$\mu = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V}. \quad (68)$$

- Para el diferencial exacto de energía, tenemos

$$dE = TdS - PdV + \mu dN. \quad (69)$$

.54

- El equilibrio termodinámico entre dos sistemas A_1 y A_2 que pueden intercambiar calor, trabajo, y partículas, con $A = A_1 + A_2$ aislado, esta dado por $dS = dS_1 + dS_2 = 0$, lo que implica que $T_1 = T_2$, $P_1 = P_2$ y $\mu_1 = \mu_2$.
- Para lograr el equilibrio, hay un aumento de entropía $dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$, y manteniendo $E = E_1 + E_2$, $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ constantes,

$$d(S_1 + S_2) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1, \quad (70)$$

si $\mu_1 > \mu_2$, vemos que $dS \geq 0$ requiere que $dN_1 \leq 0$, y las partículas fluyen de una región de alto potencial a regiones de bajo potencial.

.55

4.5. Transformadas de Legendre

- Para un función $f(x)$, $df = f'(x)dx \equiv pdx$.
- Con $g = f - xp$, $dg = pdx - xdp - pdx = -xdp$, y pasamos a una descripción en términos de p .
- g es la transformada de Legendre de f en p .

.56

Entalpía

- La entalpía es $H = E + PV$, con $dH = dE + PdV + VdP = TdS + VdP$.
- $\Rightarrow H(S, P)$, pasamos de una descripción en V a una descripción en P .
- Condición de equilibrio para un sistema A en interacción adiabática con reservorio de presión A_r : $dS = 0$, $dP = 0$, $\Rightarrow dH = 0$.
- Otra manera de ver la entalpía como el potencial a minimizar para el equilibrio adiabático a P cte es que la energía total del sistema conjunto $A + A_r$ es constante, i.e. $d(E + E_r) = 0$:

$$d(E + E_r) = 0 = dE - P_r dV_r = dE + P_r dV = d(E + P_r V) = dH, \quad (71)$$

donde usamos que $V + V_r = \text{Cte}$.

.57

- Si agregamos calor δQ a un sistema, su variación de energía es $dE = \delta Q - PdV$, y

$$dH = d(E + PV) = \delta Q - PdV + d(PV) = \delta Q - PdV + PdV = \delta Q \text{ a } P \text{ constante.} \quad (72)$$

- En un proceso adiabático a P constante H se conserva (ej.: reacciones químicas en la atmosfera).
- La capacidad calórica a P constante es

$$C_p = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \quad (73)$$

- Ejemplo: entalpía del gas ideal (ver ejercicio 5.7 Reif). Consideramos un gas ideal, con ecuaciones de estados $PV = NkT$ y $E = \frac{3}{2}NkT$, sometido a presión constante, por ejemplo con un pistón vertical con presión debida al peso de una masa.
- Tenemos $H = E + PV = \frac{5}{2}NkT$, y $C_P = \frac{5}{2}NkT > C_V = \frac{3}{2}NkT$.

.58

Energía libre de Helmholtz

- La energía libre es $F = E - TS$, \Rightarrow

$$dF = -SdT - PdV. \quad (74)$$

- Las condiciones de equilibrio para un sistema A en contacto con A_r , un reservorio de T (o sea a T contante), y con V constante, corresponden a $dF = 0$.
- Alternativamente, la energía del sistema conjunto $A+A_r$ es constante:

$$0 = d(E + E_r) = dE + T_r dS_r, \quad (75)$$

y maximizando la entropía total, $d(S + S_r) = 0$, tenemos

$$dE - T_r dS = 0 \Rightarrow dF = 0. \quad (76)$$

- **tarea:** demostrar que $F = kT \ln Z$, con $Z = \sum_r \exp(-\beta E_r)$, en que la suma cubre todos los estados del sistema A .

.59

Energía libre de Gibbs

- La energía libre de Gibbs es $G = E - TS + PV$, \Rightarrow

$$dG = dE - TdS - SdT + PdV + VdP = -SdT + VdP. \quad (77)$$

- Vemos que $dG = 0$ a T y P constantes.
- En términos de un sistema A interactuando con un reservorio A_r de temperatura y presión,

$$\begin{aligned} d(E + E_r) &= 0 \\ &= dE - T_r dS + P_r dV = TdS - T_r dS - PdV + P_r dV = 0, \end{aligned} \quad (78)$$

donde usamos $dE_r = T_r dS_r - P_r dV_r$, $dS_r = -dS$, y $d(V + V_r) = 0$.

.60

Gran potencial

- Para el gran potencial, $\Omega = E - TS + \mu N$,

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu. \quad (79)$$

- $d\Omega = 0$ para un sistema en contacto con reservorio de T y partículas (equivalente a $\mu = \mu_r$).
- Para el sistema conjunto, sin intercambio de trabajo, y con $N + N_r$ constante.

$$\begin{aligned} d(E + E_r) &= 0 \\ &= dE + T_r dS_r + \mu_r dN_r = TdS - T_r dS + \mu dN - \mu_r dN = 0 \end{aligned} \quad (80)$$

.61

4.6. Relaciones termodinámicas

Relación de Euler

- Consideramos que una función es homogénea de orden n si

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_N) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (81)$$

- Ej. $f(x, y, z) = xy^2 + z^3 - 6x^4/y$ es homogénea de orden 3.
- Teorema:

$$nf(x_1, \dots, x_N) = x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dots + x_N \frac{\partial f}{\partial x_N}. \quad (82)$$

- Demo: diferenciar Ec. 81 con $\frac{\partial}{\partial \lambda}$ y tomar $\lambda = 1$.

.62

- Aplicación a la termodinámica: Las cantidades extensivas son homogéneas de orden 1,

$$E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N). \quad (83)$$

- De la relación de Euler, tenemos

$$E = \frac{\partial E}{\partial S} S + \frac{\partial E}{\partial V} V + \frac{\partial E}{\partial N} N = TS - PV + \mu N. \quad (84)$$

- Una consecuencia es la relación de Gibbs-Duhem. Diferenciamos Ec. 83, i.e. expandimos dE , y comparamos con $dE = TdS - PdV + \mu dN$, para concluir que (tarea):

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0. \quad (85)$$

- Gibbs-Duhem implica que (T, P, μ) no son independientes.

.63

Transformaciones de variables

- También se suelen usar las ‘relaciones de Maxwell’ (de la termodinámica) para transformar variables.
- Ejemplo 1, energía:

$$dE = \left\{ \begin{array}{l} TdS \\ \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} dS \\ -PdV \\ \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} dV \\ +\mu dN \\ \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,V} dN \end{array} \right. , \quad (86)$$

Las derivadas cruzadas son iguales, por ejemplo

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{V,N} \right) \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} \right) \right|_{V,N} , \quad (87)$$

y entonces tenemos una relación de Maxwell:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_{V,N} , \quad (88)$$

.64

- Aplicación: relación general entre C_P y C_V (ver Callen, ejercicio 7.3.2).

.65