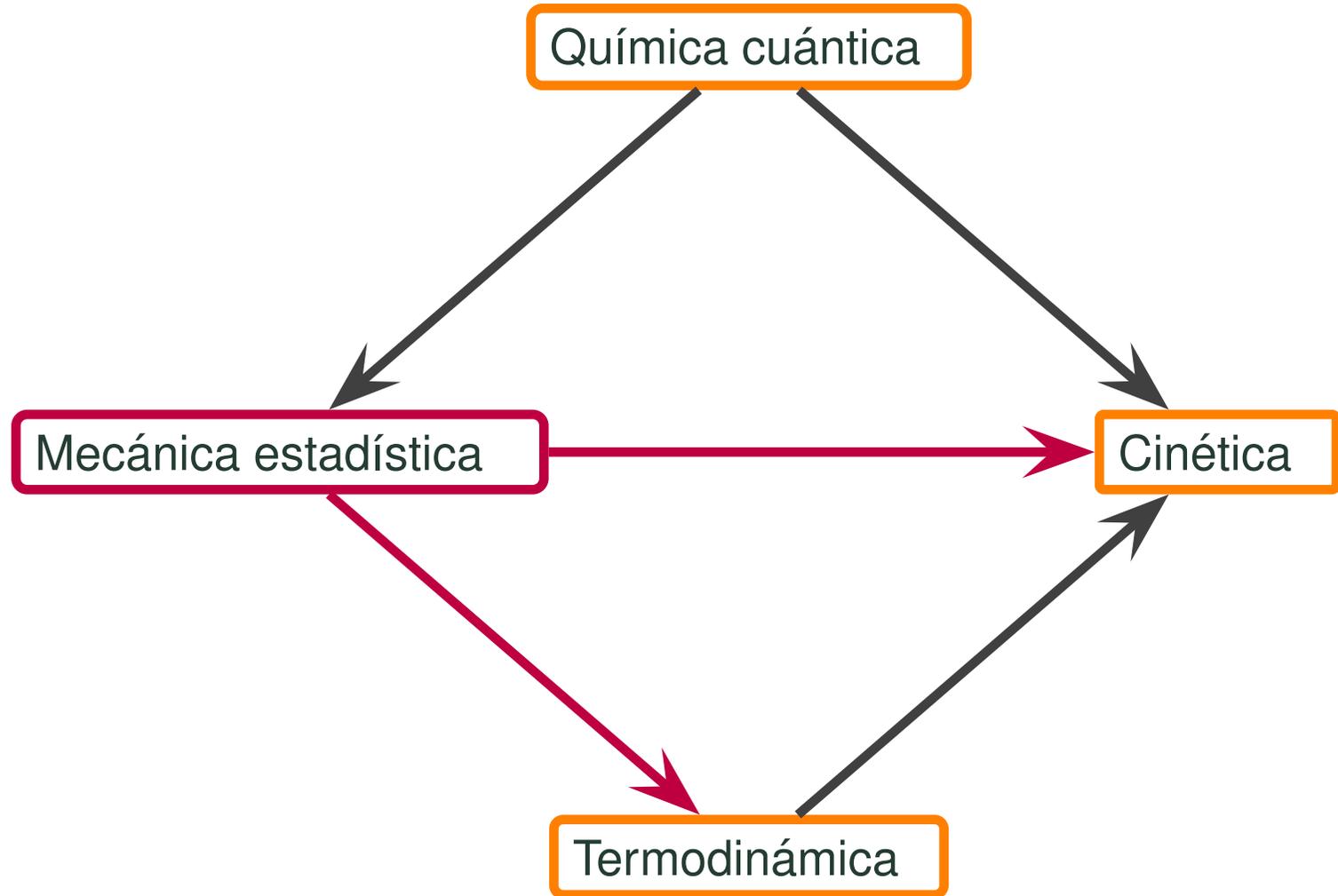


Introducción a la termodinámica estadística

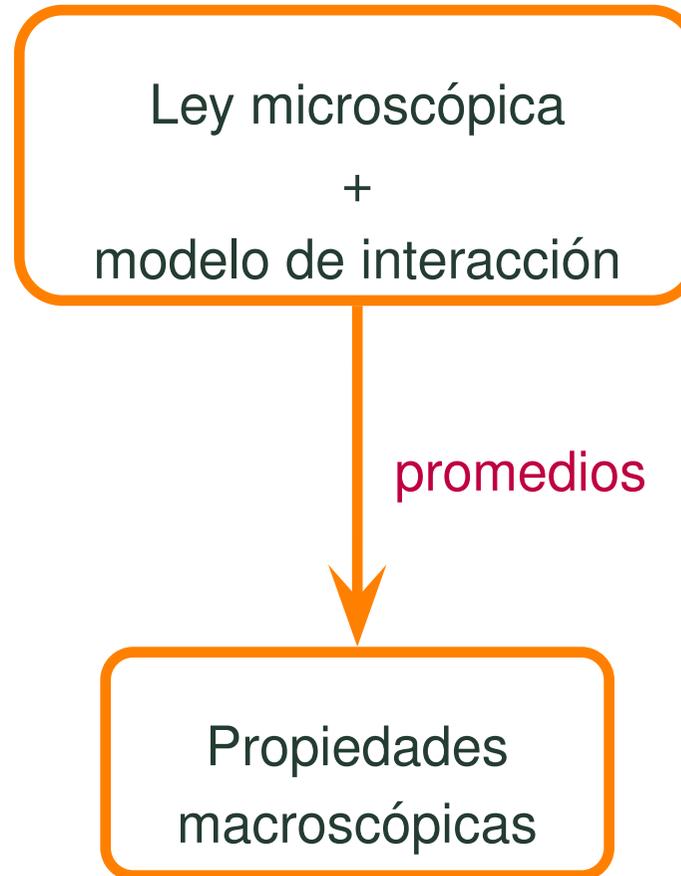
Jesús Hernández Trujillo, Facultad de Química, UNAM

Agosto de 2024

Fisicoquímica
Estados microscópicos
Ensamble microcanónico
Entropía
Conjunto canónico
Otros ensambles estadísticos
Conjunto gran canónico



Fisicoquímica
Estados microscópicos
Ensamble microcanónico
Entropía
Conjunto canónico
Otros ensambles estadísticos
Conjunto gran canónico



Estados microscópicos

Fisicoquímica
Estados microscópicos
Ensamble microcanónico
Entropía
Conjunto canónico
Otros ensambles estadísticos
Conjunto gran canónico

- Sistemas con $N \approx 10^{23}$ partículas.
 - Muchos estados microscópicos son consistentes con el estado macroscópico.
 - Regularidad macroscópica.
- Se requiere un número pequeño de propiedades macroscópicas para especificar el estado de un sistema.
- Se usa la probabilidad y estadística como herramienta para calcular las propiedades macroscópicas:

leyes mecánicas

+



mecánica estadística

ideas estadísticas

Ley microscópica:

■ Mecánica cuántica:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi, \quad \Psi(t_0) \rightarrow \Psi(t)$$

Caso estacionario:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Números de estados cuánticos: $\sim N$.

donde:

N : Número de partículas.

Además:

Degeneración: $\Omega(E)$

■ Mecánica clásica.

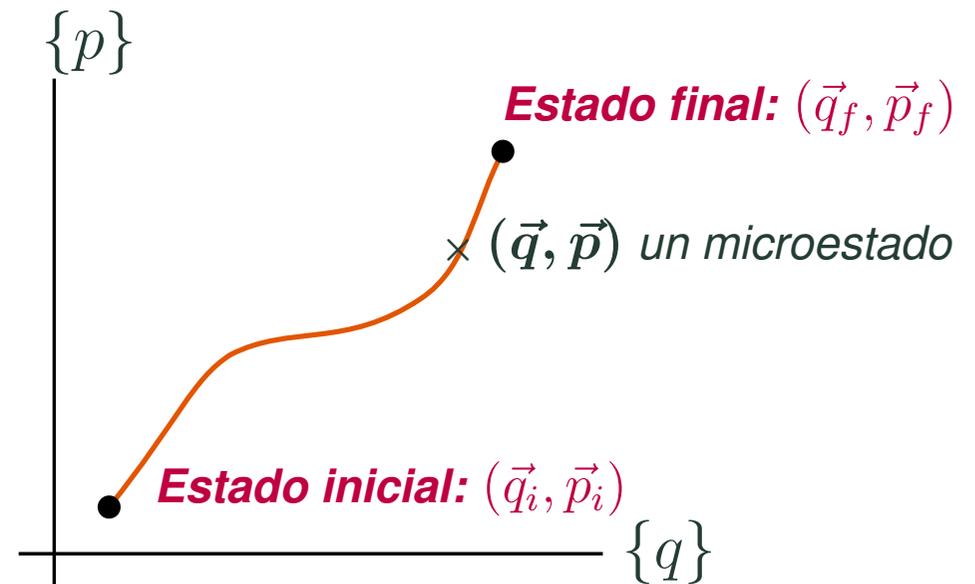
$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

Espacio de fase (posiciones y momentos):

$$\{(\vec{q}, \vec{p}) = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)\}$$

Evolución temporal del sistema:

$$\begin{aligned} (\vec{q}_i, \vec{p}_i) &\rightarrow (\vec{q}_f, \vec{p}_f) \\ &+ \\ &\text{Restricciones} \end{aligned}$$



Ejemplo:

La segunda ley de Newton para una partícula que obedece la ley de Hooke:

$$-kx = \frac{dp}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

tiene por solución:

$$x(t) = A \sin(\omega t + \phi)$$

$$p(t) = mv = m[\omega A \cos(\omega t + \phi)]$$

oscilador armónico simple

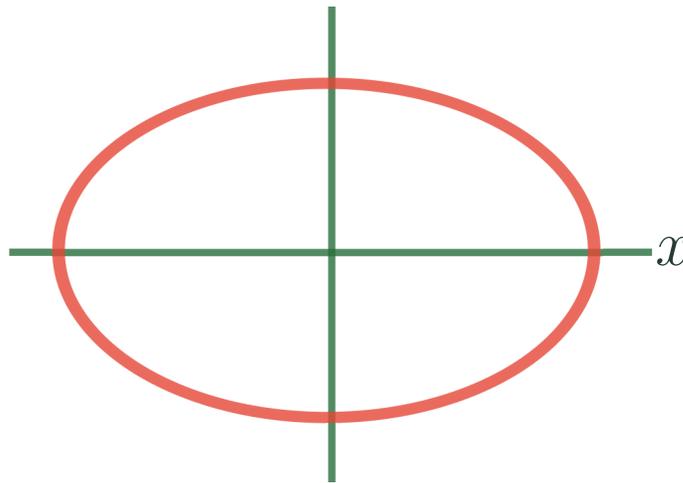
Al definir condiciones iniciales:

$$x(t_0) = x_0, p(t_0) = p_0,$$

se conocen $\{A, \phi\}$ y, por lo tanto, la dinámica $\forall t \neq t_0$.

Dado que en este caso, la energía mecánica es constante:

$$E = \frac{1}{2}kA^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$



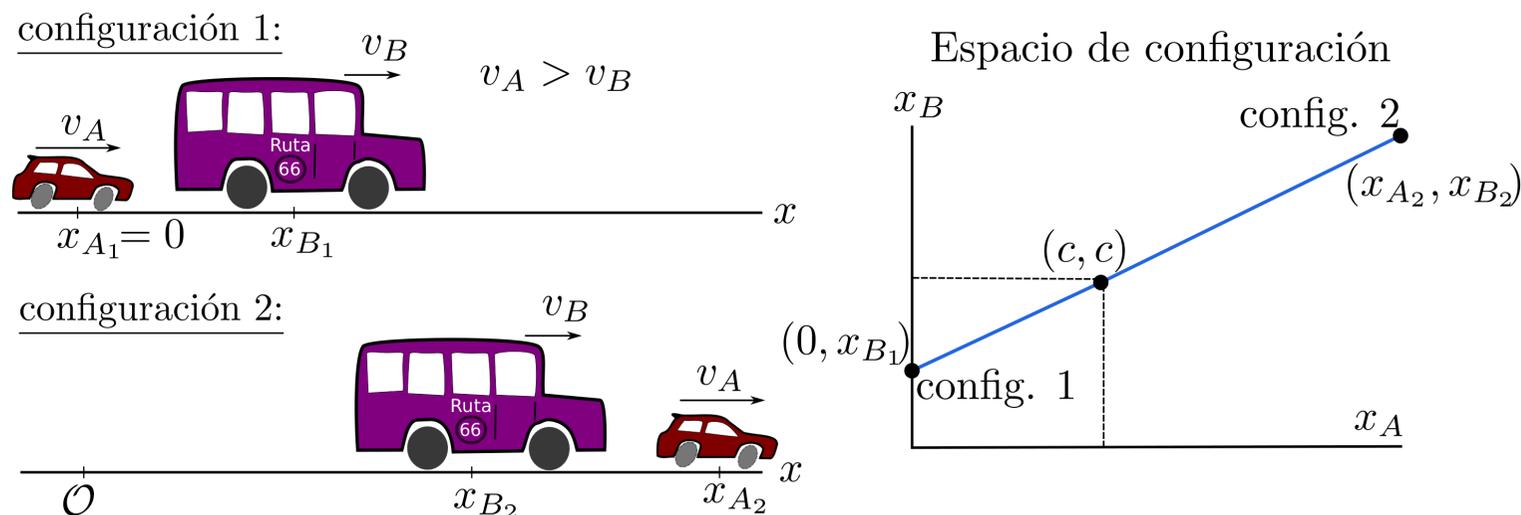
La curva de energía constante es una elipse:

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1$$

El sistema está aislado.

Ejemplo: Espacio de configuración.

Dos vehículos que se mueven en una línea recta a velocidad constante.



- El movimiento simultáneo de ambos vehículos define la recta $t = (x_A - x_{A1})/v_1 = (x_B - x_{B1})/v_2$ en el plano $x_A x_B$.
- En la representación gráfica del espacio de configuración se muestra el punto (c, c) , donde el automóvil rebasa al camión.
- El espacio de configuración no basta para definir la dinámica del sistema. **Falta el momento lineal, (p_1, p_2) .**

Microestados

En el caso clásico:

- Un punto en el espacio de fase corresponde a un estado microscópico del sistema.
- La evolución temporal del sistema corresponde a una curva en el espacio de fase.
- Una hipersuperficie en el espacio $\{(\vec{q}, \vec{p})\}$ corresponde a un sistema bajo una restricción (por ejemplo, energía total constante).
- Alternativamente, la isosuperficie corresponde a la distribución de muchos sistemas iguales en un instante dado (un ensamble).

Suposición:

A tiempos grandes, el sistema visita todos, o pasa cerca de todos, los estados microscópicos del sistema consistentes con las restricciones macroscópicas.

El valor de la propiedad G después de A mediciones:

$$\underbrace{G_{\text{obs}}}_{\text{prop. termo}} = \frac{1}{A} \underbrace{\sum_{a=1}^A G_a}_{\text{suma sobre valores medidos}} = \underbrace{\sum_{\nu} P_{\nu} G_{\nu}}_{\text{suma sobre estados microscópicos}} = \langle G \rangle$$

(Postulado)

Para obtener los promedios se define el ensamble:

1. Usar un sistema real como modelo de estado macroscópico.
2. Preparar n sistemas en el mismo estado macroscópico.
3. Al tiempo $t = t'$, aislarlos a todos eliminando los alrededores.

Ensamble (conjunto, colectivo):

Colección de sistemas con las mismas propiedades macroscópicas distribuido sobre los estados dinámicos representativos del sistema real sujeto a las restricciones macroscópicas del sistema.

Ejemplos de restricciones:

conjunto microcanónico: N, V, E fijos.

conjunto canónico: N, V, T fijos.

Algunas hipótesis:

- El estado macroscópico instantáneo de cualquier sistema es descrito mediante parámetros que se obtienen como promedios sobre el ensamble.
- En cualquier instante, la proporción de sistemas en un microestado particular del ensamble es igual a la probabilidad de encontrar al sistema en ese microestado particular.
- Se introducen las probabilidades debido al conocimiento incompleto de los estados microscópicos del sistema.

Hipótesis ergódica:

El promedio temporal de la propiedad G es igual al promedio sobre el ensamble.

■ **Nótese que:**

$$\langle G \rangle (\vec{q}_0, \vec{p}_0) = \frac{1}{T} \int_0^T G(\vec{p}, \vec{q}) dt$$

depende de las condiciones iniciales.

■ **Hay dos escalas de tiempo importantes:**

- τ_{int} . Tiempo de relajación interno: el sistema pierde memoria cuando $T \gg \tau_{\text{int}}$
- τ_{ext} . Tiempo de observación externo, en la escala de las mediciones experimentales.

- Si $\tau_{\text{int}} \ll \tau_{\text{ext}}$ el promedio es independiente de las condiciones iniciales.

Es el caso usual: las escalas de las mediciones experimentales son muy grandes comparadas con las escalas microscópicas.

- Un sistema no ergódico: vidrio
[*Journal of Non-Crystalline Solids* **396–397** 41–53 (2014)].

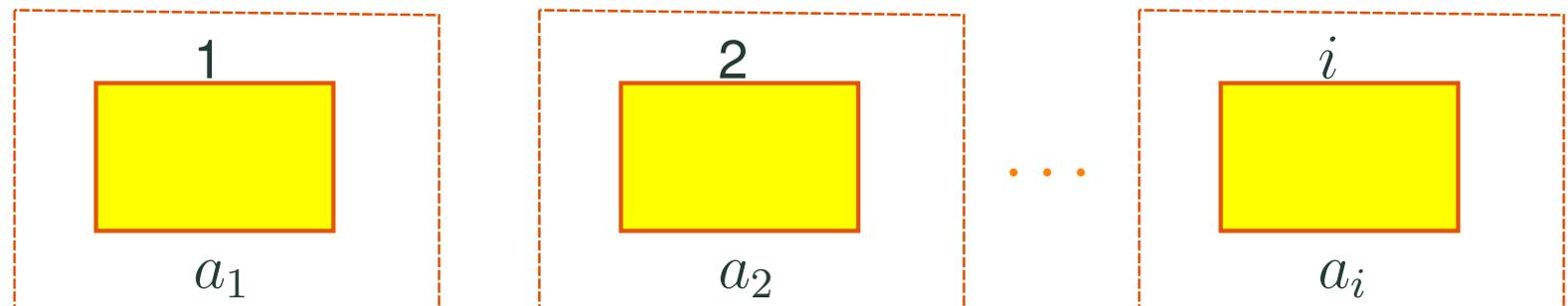
Ver:

D. Chowdhury, D. Stauffer, *Principles of Equilibrium Statistical Mechanics*, Chapter 3, Wiley-VCH, 2000.

Ensamble microcanónico

Fisicoquímica
Estados microscópicos
Ensamble microcanónico
Entropía
Conjunto canónico
Otros ensambles estadísticos
Conjunto gran canónico

- Sistema aislado: N, V, E constantes.
- Hay $\Omega(E)$ estados microscópicos (**microestados**) consistentes con el estado macroscópico del sistema.
- Los estados son equivalentes desde el punto de vista macroscópico pero no son iguales microscópicamente.



a_i es el número de ocupación del microestado i

- En la práctica, la energía de un sistema no puede medirse con precisión absoluta.
- Asumir que la energía de un sistema aislado se encuentra entre E y $E + \delta E$, con $\delta E \ll E$.
- La probabilidad de que un sistema aislado se encuentre en el estado i es $P_i = \text{constante}$ tal que:

$$p_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & E_i \in (E, E + \delta E) \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases}$$

⇒ Aunque $\delta E \ll \ll E$

Se busca:

- Determinar la distribución de un ensamble sobre los estados posibles con energía E .
- Encontrar la distribución más probable.

Resumen:

Asumiendo que todos los estados microscópicos son igualmente probables, es posible asignar distribuciones de probabilidades a los estados macroscópicos y obtener los valores promedio de las propiedades macroscópicas.

Distribución: El conjunto $a = \{a_1, a_2, \dots\}$ de números de ocupación, tales que $\sum_j a_j = A$.

El número de formas $W(a)$ de obtener la distribución a tales que hay a_1 objetos en el primero grupo, a_2 en el segundo, etc., es

$$W(a) = \frac{A!}{\prod_k a_k!}$$

Ejercicio:

Considera 3 partículas y 4 niveles energéticos disponibles:

$$E_1 = 0, E_2 = \varepsilon, E_3 = 2\varepsilon, E_4 = 3\varepsilon$$

Si la energía total es $E = 3\varepsilon$, ¿Cuál es la distribución más probable?

Ver:

Engel & Reid, Thermodynamics, statistical mechanics and kinetics, 3rd. edition, Pearson 2013.

Respuesta: Hay 3 distribuciones.

Fisicoquímica

Estados microscópicos

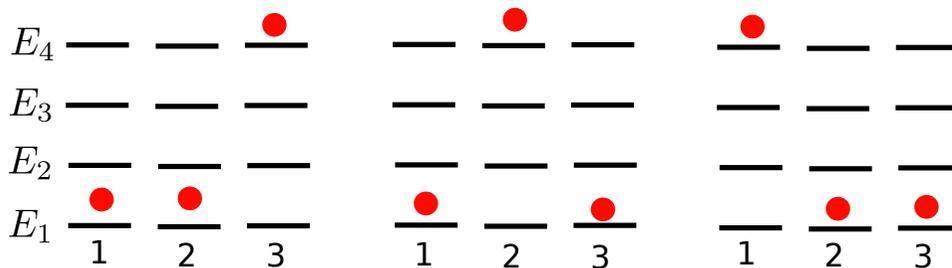
Ensamble microcanónico

Entropía

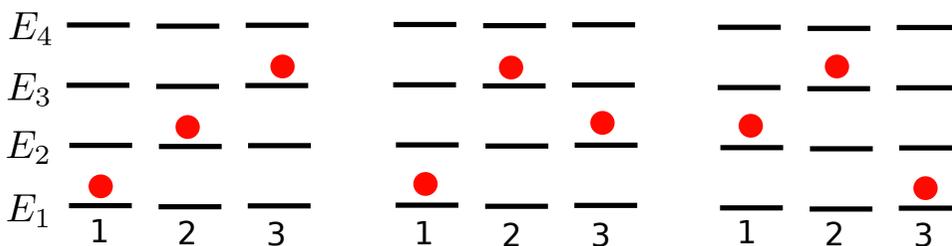
Conjunto canónico

Otros ensambles estadísticos

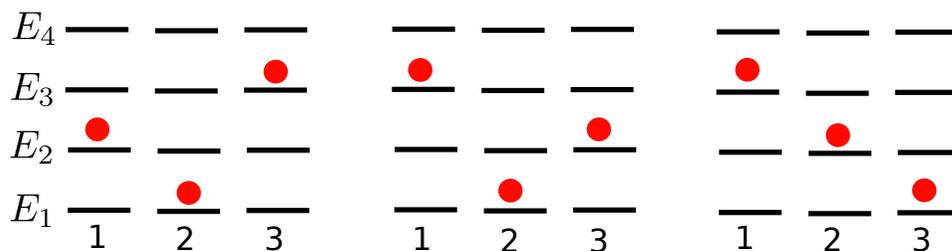
Conjunto gran canónico



$$a(1) = \{2, 0, 0, 1\}$$



$$a(2) = \{1, 1, 1, 0\}$$



$$a(3) = \{0, 3, 0, 0\}$$

a_2 es la distribución más probable

- La probabilidad de obtener una distribución es

$$P(a) = \frac{W(a)}{\sum_{b=0}^{\mathcal{A}} W(b)}$$

- La distribución dominante es aquella con la mayor probabilidad.

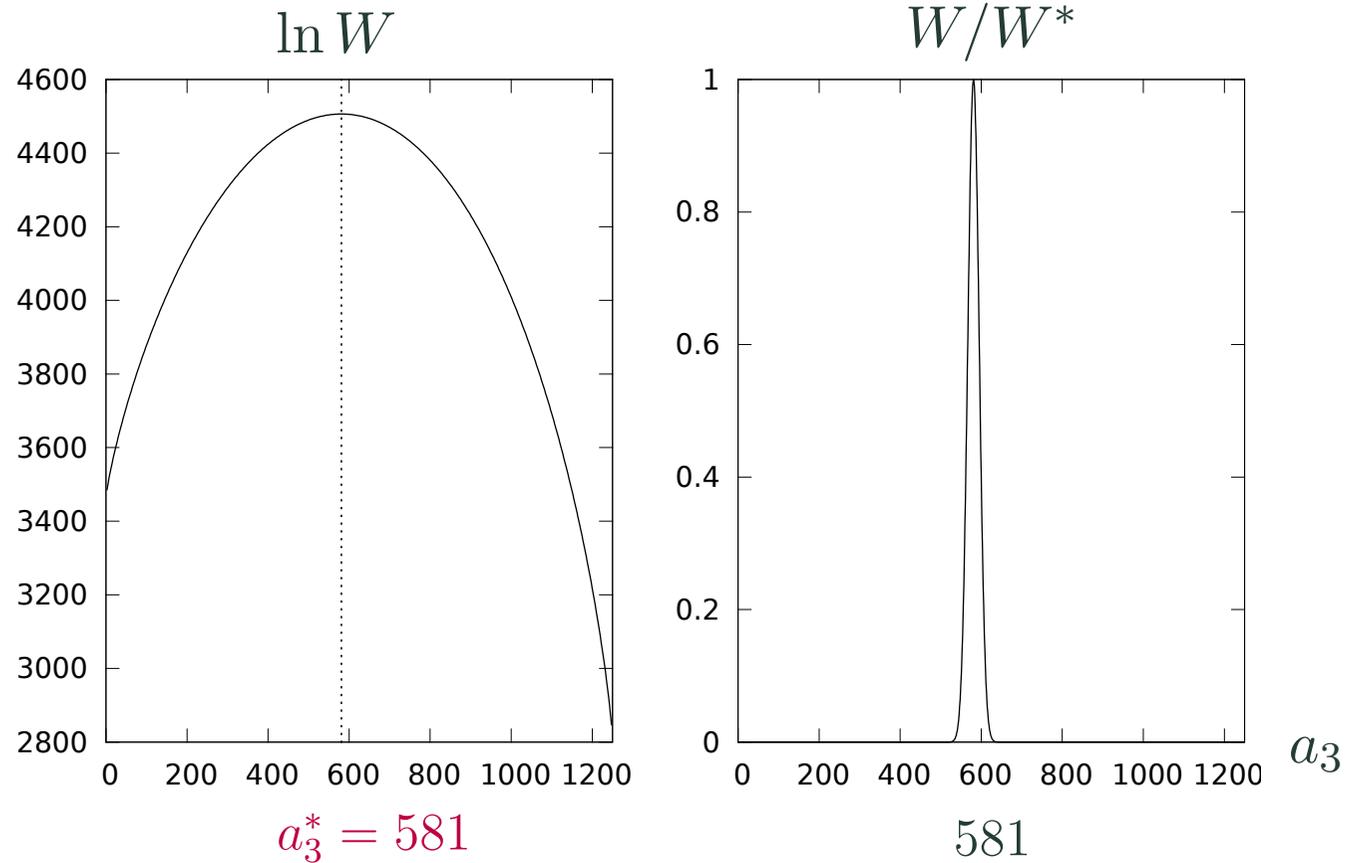
Ejercicio: Encuentra la distribución más probable de un sistema con 5000 partículas en 3 niveles

$$E_1 = 0, E_2 = \varepsilon, E_3 = 2\varepsilon$$

tal que $E = 2500\varepsilon$.

- Fisicoquímica
- Estados microscópicos
- Ensamble microcanónico
- Entropía
- Conjunto canónico
- Otros ensambles estadísticos
- Conjunto gran canónico

Gráficamente:



- Al aumentar el número de partículas, el peso estadístico de algunas distribuciones crece rápidamente respecto a otras.
- Para sistemas muy grandes ($N \sim 10^{23}$), hay una configuración dominante a^* tal que $W(b)$ es despreciable frente a $W(a^*)$ cuando $b \neq a^*$.
- Las configuraciones que corresponden a un mayor número de estados accesibles son las más probables.
- La distribución de energía más probable es la del pico óptimo.
- *La distribución de energía asociada a la configuración dominante se conoce como **distribución de Boltzmann**.*

- La definición estadística de **entropía** se hace en términos de la degeneración de los estados energéticos.

Postulado:

La entropía de un sistema **aislado** macroscópico depende del número de microestados, Ω , accesibles.

- Se propone $S = f(\Omega)$ tal que S sea una propiedad extensiva:

S_1 : Entropía del sistema 1

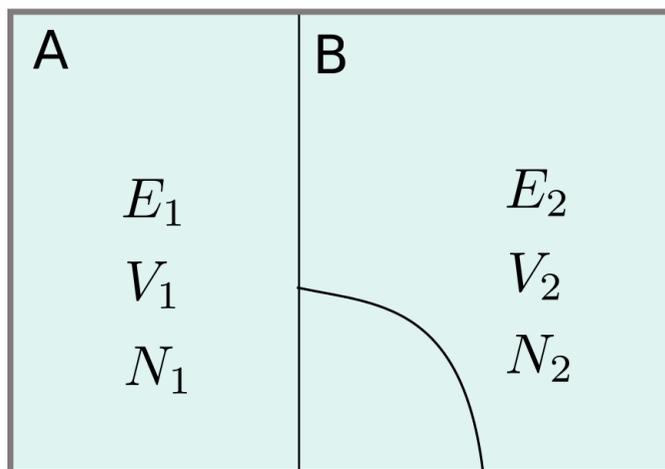
S_2 : Entropía del sistema 2

$S_1 + S_2$: Entropía del sistema compuesto 1+2

Es decir:

$$f(\Omega_1, \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

Sistema aislado



*pared adiabática,
impermeable, rígida*

$$E_1 + E_2 = E = \text{cte}$$

$$V_1 + V_2 = V = \text{cte}$$

$$N_1 + N_2 = N = \text{cte}$$

Número total de

microestados: $\Omega(N, V, E) = \Omega_1(N_1, V_1, E_1)\Omega_2(N_2, V_2, E_2)$

Por lo tanto:

$$d\Omega = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2$$

$$d\Omega/\Omega = \frac{1}{\Omega_1} d\Omega_1 + \frac{1}{\Omega_2} d\Omega_2$$

$$d \ln \Omega = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2$$

Fisicoquímica

Estados microscópicos

Ensamble microcanónico

Entropía

Conjunto canónico

Otros ensambles
estadísticos

Conjunto gran canónico

Desde el punto de vista termodinámico, con $E \equiv U$:

$$S(E, V, N) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2)$$
$$dS = dS_1 + dS_2$$

Postulado:

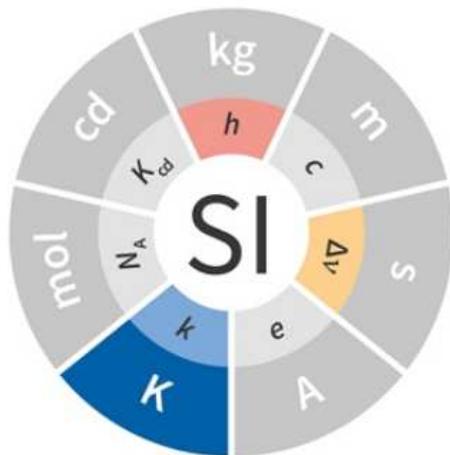
$$S = k \ln \Omega(E, N, V)$$

$\Rightarrow k = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$: constante de Boltzmann

Una nota sobre el sistema internacional de unidades de 2019

► The kelvin

The kelvin, symbol K, is the SI unit of thermodynamic temperature. It is defined by taking the fixed numerical value of the Boltzmann constant k to be $1.380\,649 \times 10^{-23}$ when expressed in the unit J K^{-1} , which is equal to $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$, where the kilogram, metre and second are defined in terms of h , c and $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.



This definition implies the exact relation $k = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Inverting this relation gives an exact expression for the kelvin in terms of the defining constants k , h and $\Delta\nu_{\text{Cs}}$:

$$1 \text{ K} = \left(\frac{1.380\,649}{k} \right) \times 10^{-23} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

which is equal to

$$1 \text{ K} = \frac{1.380\,649 \times 10^{-23}}{(6.626\,070\,15 \times 10^{-34})(9\,192\,631\,770)} \frac{\Delta\nu_{\text{Cs}} h}{k} \approx 2.266\,6653 \frac{\Delta\nu_{\text{Cs}} h}{k}$$

The effect of this definition is that one kelvin is equal to the change of thermodynamic temperature that results in a change of thermal energy kT by $1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J}$.

Consulta:

<https://www.bipm.org/en/measurement-units/si-defining-constants>

<https://www.nist.gov/pml/owm/si-units-temperature>

Fisicoquímica

Estados microscópicos

Ensamble microcanónico

Entropía

Conjunto canónico

Otros ensambles estadísticos

Conjunto gran canónico

Ejercicio:

Calcula el número de estados accesibles para 1 mol de $\text{Na}(g)$ a 1 bar y 298 K. Para $\text{Na}(g)$: $\bar{S}^\circ = 51.21 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

$$\text{Respuesta: } \Omega = e^{3.7 \times 10^{24}}$$

- Nótese que $S = 0$ (tercera ley de la termodinámica) cuando $\Omega = 1$ (ausencia de degeneración).
- ¿Es S una medida del desorden?

Temperatura:

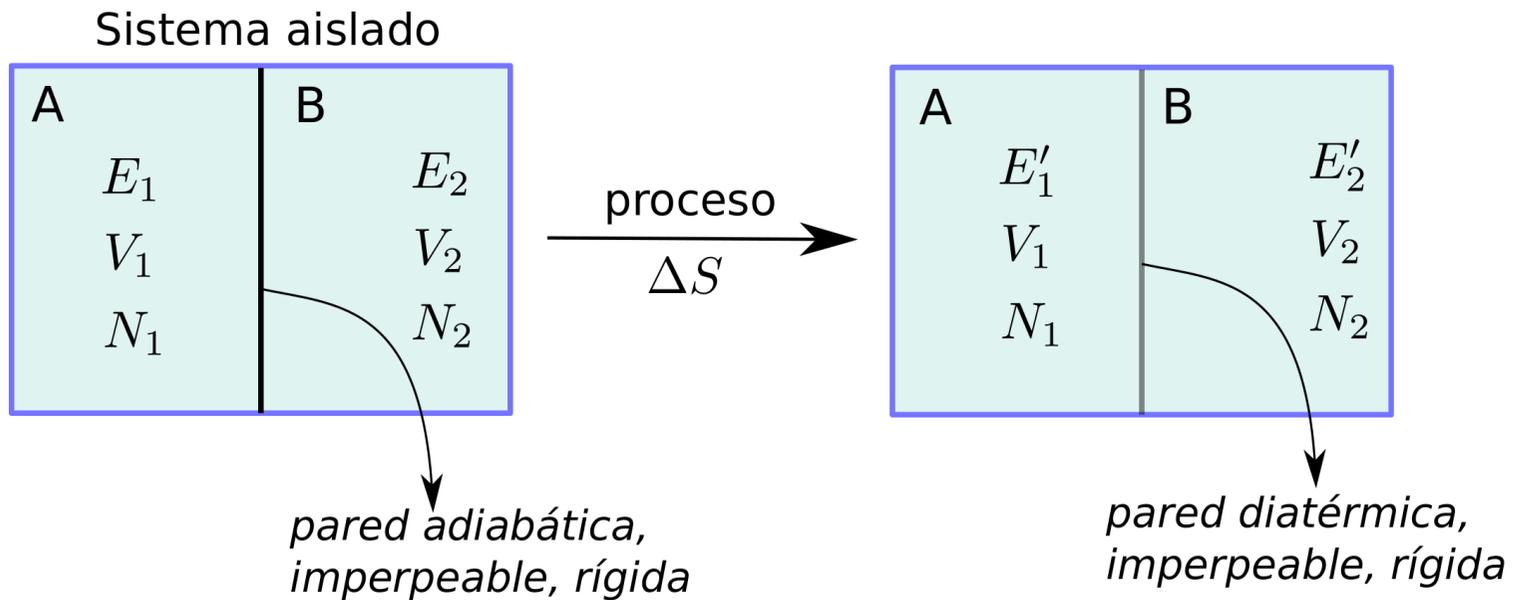
$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) = k \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

Por lo tanto:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{kT} > 0$$

- *El número de estados accesibles aumenta con E .*

Además:



■ En el equilibrio:

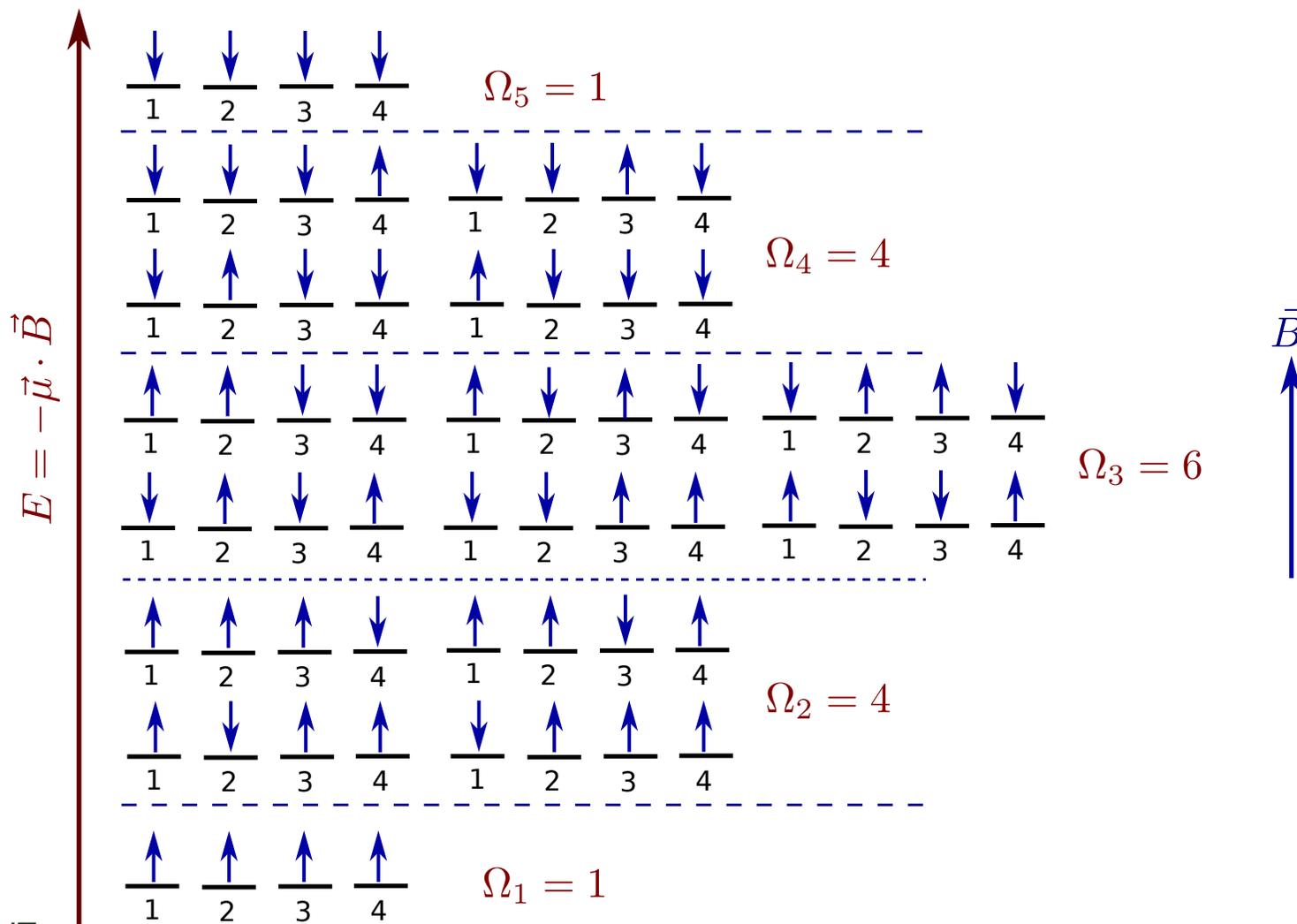
$$\ln \Omega = \ln \Omega_{\max}$$

$$S = S_{\max}$$

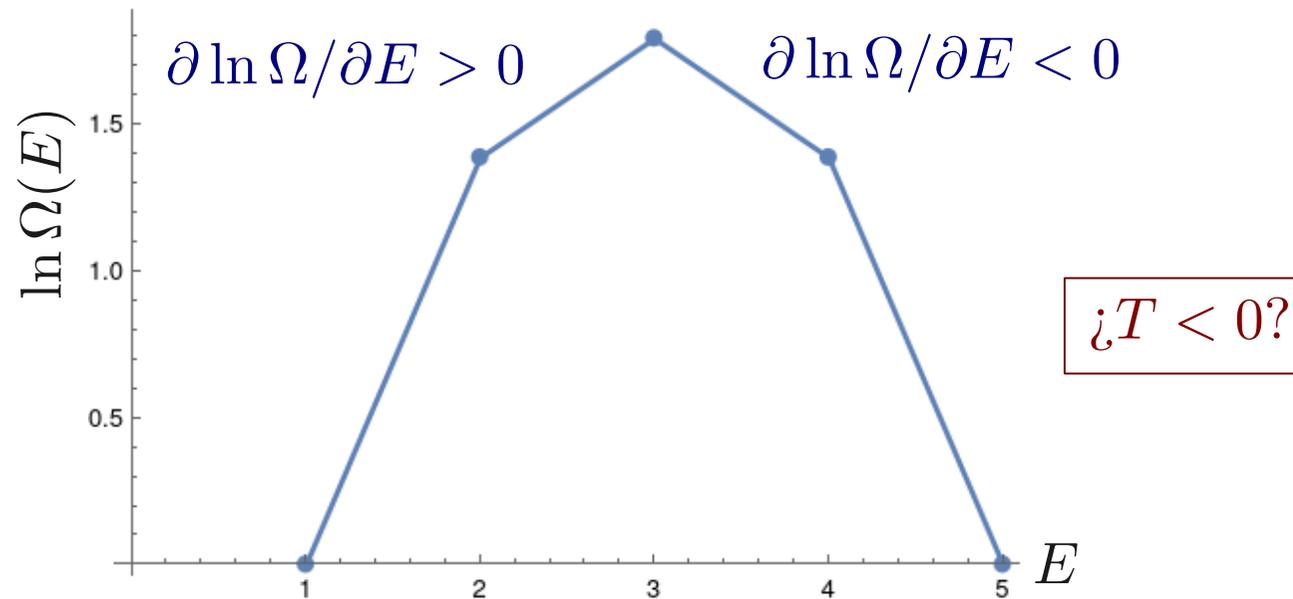
$$T'_1 = T'_2$$

Sin embargo:

Considerar un sistema de 4 espines que interactúan con un campo magnético B .



- Fisicoquímica
- Estados microscópicos
- Ensamble microcanónico
- Entropía
- Conjunto canónico
- Otros ensambles estadísticos
- Conjunto gran canónico



- Ocurre cuando se impone una cota superior a los estados energéticos disponibles.

Ver:

- *Phys. Rev. Lett.* **106** 195301 (2011).
- *Nature Physics* **10** 67–72 (2014).

Valores promedio:

- El valor promedio de una propiedad se obtiene como el promedio sobre todos los miembros del ensamble usando el principio de igualdad de probabilidades a priori.
- Se trata de encontrar la distribución de energía sobre sistemas idénticos (réplicas en el ensamble).
- Desde el punto de vista práctico, es conveniente referirse a sistemas no aislados.

- Fisicoquímica
- Estados microscópicos
- Ensamble microcanónico
- Entropía
- Conjunto canónico
- Otros ensambles estadísticos
- Conjunto gran canónico

Ensamblés:

Nombre	Función de partición	Variables
Microcanónico	Ω	(N, V, E)
Canónico	Q	(N, V, T)
Gran canónico	Ξ	(V, T, μ)
Isotérmico–isobárico	Δ	(N, p, T)

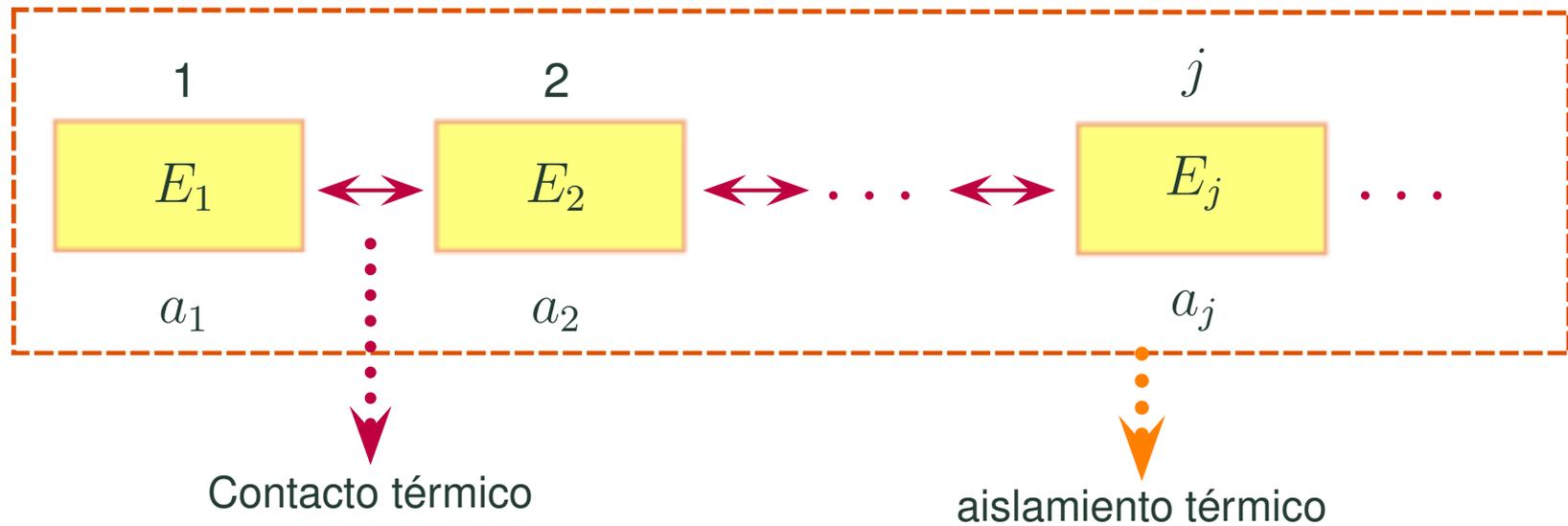
⇒ Una alternativa para pasar de un colectivo a otro:

Transformada de Legendre

Conjunto canónico

Fisicoquímica
Estados microscópicos
Ensamble microcanónico
Entropía
Conjunto canónico
Otros ensambles estadísticos
Conjunto gran canónico

Subsistema del colectivo microcanónico:



Volumen : AV
No. partículas: AN
Energía : E

$E_j(N, V) \neq \text{cte.}$
 $\Omega(E_j)$ (degeneración)
 a_j (no. de ocupación)

- Los números de ocupación satisfacen:

$$\sum_j a_j = A$$
$$\sum_j a_j E_j = E \quad \text{constante}$$

- El ensamble canónico es un sistema aislado, *i. e.*, se aplica el principio de igualdad de probabilidades a priori.
- El número de maneras $W(a)$ de obtener la distribución $a = \{a_1, a_2, \dots, a_j, \dots\} \equiv \{a_j\}$ es

$$W(a) = \frac{A!}{\prod_j a_j!}$$

- Probabilidad de obtener la distribución $a = \{a_j\}$

$$P(a) = \frac{W(a)}{\sum_b W(b)}$$

- $a_j(a)/A$: fracción de sistemas en el estado j con energía E_j .
- Probabilidad promedio de que el sistema esté en el estado j :

$$P_j = \frac{\langle a_j \rangle}{A} = \frac{1}{A} \sum_a P(a) a_j(a)$$

Por lo tanto:

$$P_j = \frac{1}{A} \frac{\sum_a W(a) a_j(a)}{\sum_b W(b)} \equiv \frac{1}{A} \frac{\sum_a W(a) a_j(a)}{\sum_a W(a)}$$

- Con P_j se puede obtener el promedio de la propiedad G :

$$\langle G \rangle = \sum_j G_j P_j$$

- Cuando $A \rightarrow \infty$, se obtiene la distribución más probable, $a^* = \{a_j^*\}$.

- En este caso, a_j^* domina $\langle a_j \rangle$:

$$P_j = \frac{1}{A} \frac{\sum_a W(a) a_j(a)}{\sum_a W(a)} \approx \frac{1}{A} \frac{W(a^*) a_j^*}{W(a^*)} = \frac{a_j^*}{A}, \quad a_j^* \rightarrow \infty$$

Objetivo: Encontrar a^* que maximice $\ln W(a)$ sujeto a

$$\begin{aligned} \sum_k a_k &= A \\ \sum_k a_k E_k &= E \end{aligned}$$

Método de multiplicadores de Lagrange

Al evaluar

$$\frac{\partial}{\partial a_j} \left[\ln W(a) - \alpha \left(\sum_k a_k - A \right) - \beta \left(\sum_k a_k E_k - E \right) \right]_{a=a^*} = 0$$

se obtiene la distribución más probable:

$$\begin{aligned} -\ln a_j - \alpha - \beta E_j &= 0 \\ a_j^* &= e^{-\alpha} e^{-\beta E_j} \end{aligned}$$

Con este resultado y $\sum_k a_k^* = A$:

$$e^{-\alpha} = \frac{A}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$$

Por lo tanto, para la distribución más probable:

$$P_j = \frac{a_j^*}{A}$$

Se obtiene la *distribución de Boltzmann*:

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q}$$

donde

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}$$

es la *función de partición canónica*.

Otros ensambles estadísticos

Fisicoquímica
Estados microscópicos
Ensamble microcanónico
Entropía
Conjunto canónico
Otros ensambles estadísticos
Conjunto gran canónico

Dos alternativas de solución:

1. Método de la distribución más probable y multiplicadores de Lagrange.
2. Transformada de Legendre a partir del ensamble microcanónico.

Estrategia para usar transformada de Legendre

Se parte de:

$$y = \frac{S}{k} = \ln \Omega \quad (1)$$

Transformada de Legendre: $\ln \Omega \longrightarrow \ln Q_n$

$$\psi^{(n)} = y - \sum_k^n p_k x_k = \ln Q_n$$

donde:

$$x_k \in \{E, V, N_1, \dots, N_m\}$$

$$p_k = (\partial y / \partial x_k)_{x_j; j \neq k}$$

$$Q_n = \sum_i \exp\{-\sum_{k_i}^n p_{k_i} x_{k_i}\}$$

Distribución de probabilidades:

$$P_i = \frac{\exp\{-\sum_{k_i} p_{k_i} x_{k_i}\}}{Q_n}$$

La forma diferencial de y :

$$dy = \frac{dS}{k} = \frac{1}{kT}dE + \frac{p}{kT}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{kT}dN_i \quad (2)$$

donde

$$\frac{\partial y}{\partial E} = \frac{1}{kT} = \beta \quad (3)$$

$$\frac{\partial y}{\partial V} = \frac{p}{kT} = \beta p \quad (4)$$

$$\frac{\partial y}{\partial N_i} = -\frac{\mu_i}{kT} = -\beta \mu_i \quad (5)$$

define las variables conjugadas $\{x_k, p_k\}$.

Ejercicio:

Aplicar la transformada de Legendre a $y = \ln \Omega$ para obtener el colectivo canónico.

- Fisicoquímica
- Estados microscópicos
- Ensamble microcanónico
- Entropía
- Conjunto canónico
- Otros ensambles estadísticos
- Conjunto gran canónico

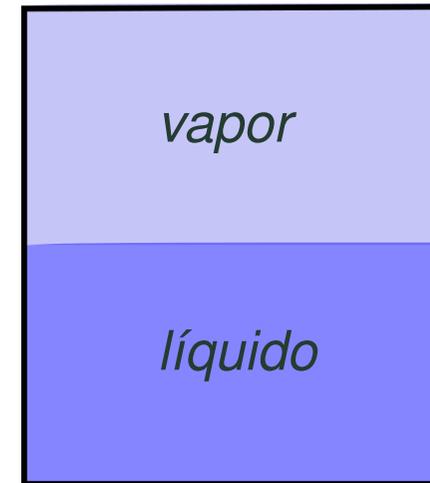
Conjunto gran canónico

Fisicoquímica
Estados microscópicos
Ensamble microcanónico
Entropía
Conjunto canónico
Otros ensambles estadísticos
Conjunto gran canónico

- Se considera un sistema abierto en contacto con un baño térmico y de partículas (paredes diatérmicas y permeables).

- Ejemplos:

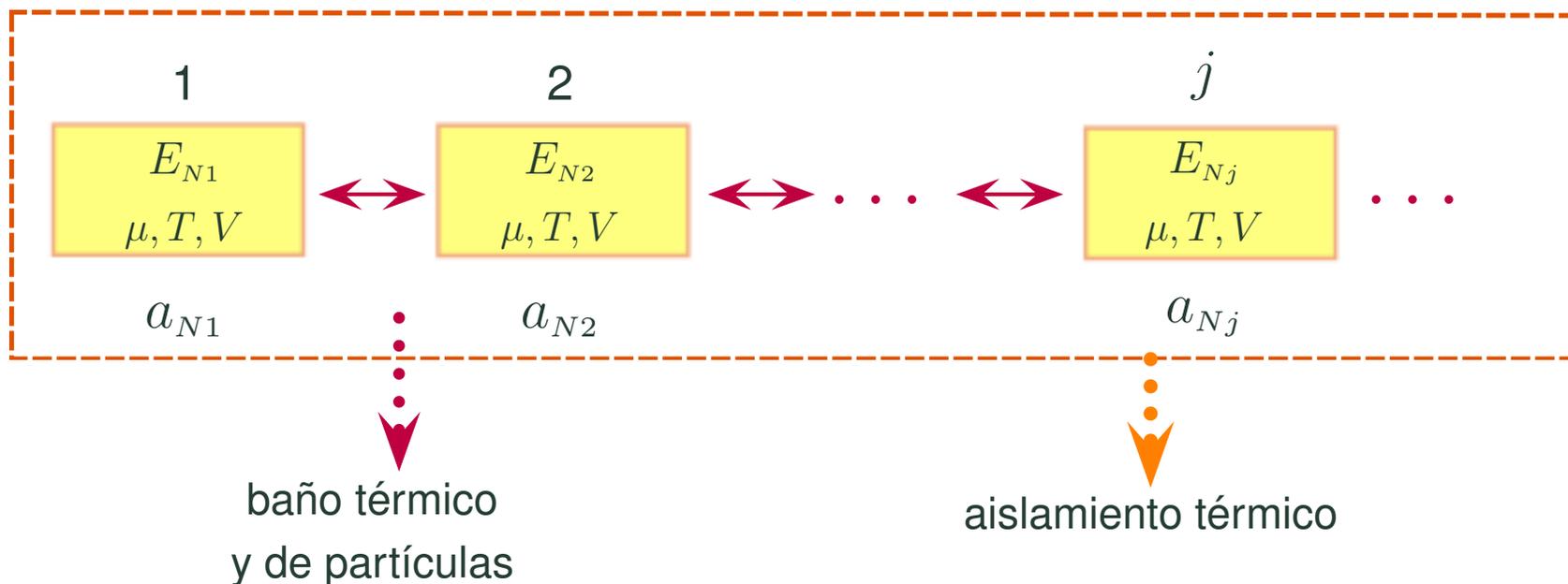
1. Un sólido o un líquido en contacto con su vapor en equilibrio.



2. Una reacción química.

Es más conveniente usar el conjunto gran canónico en estos casos.

El ensamble consiste en réplicas del sistema abierto con $N = 1, 2, \dots$, partículas:



a_{Nj} : Número de sistemas con N partículas en el estado j .

- Para el ensamble: $\{E_{Nj}(V)\}$.
- La distribución: $\{a_{Nj}\}$.
- Todos los valores de N están representados.

Fisicoquímica
 Estados microscópicos
 Ensamble microcanónico
 Entropía
 Conjunto canónico
 Otros ensambles estadísticos
 Conjunto gran canónico

Números de ocupación en la distribución gran canónica:

número de moléculas	estado cuántico				
	1	2	...	j	...
1	a_{11}	a_{12}	...	a_{1j}	...
2	a_{21}	a_{22}	...	a_{2j}	...
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
N	a_{N1}	a_{N2}	...	a_{Nj}	...
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

*cada renglón
corresponde a un
sistema cerrado*

Las restricciones son:

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} = A$$

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} E_{Nj} = \mathcal{E}$$

$$\sum_N \sum_j a_{Nj} N = \mathcal{N}$$

Fisicoquímica
Estados microscópicos
Ensamble microcanónico
Entropía
Conjunto canónico
Otros ensambles estadísticos
Conjunto gran canónico

Por el postulado de igualdad de probabilidades a priori:

Todos los posibles estados asociados con todas las distribuciones posibles tienen las mismas probabilidades de ocurrir en el ensamble.

En el ensamble gran canónico,
la variables independientes son
 $\{T, V, \mu\}$

Ejercicio:

Aplicar la transformada de Legendre a $y = \ln \Omega$ para obtener el colectivo gran canónico.