

Termodinàmica
(de les aproximacions)
i
Mecànica Estadística

Resum

Termodinàmica: procés que consisteix en trobar el nombre màxim d'aproximacions que es poden fer per resoldre un problema obtenint un resultat vàlid.

Índex

1	Termodinàmica	2
1.1	Lleis de la termodinàmica	2
1.1.1	Primera llei de la termodinàmica	2
1.1.2	Segona llei de la termodinàmica	2
1.1.3	Tercera llei de la termodinàmica	3
1.2	Equació fonamental	3
1.3	Potencials termodinàmics	5
1.4	Relacions de Maxwell	6
1.5	Criteris d'estabilitat	6
1.6	Maquines tèrmiques	7
2	Mecànica Estadística	8
2.1	Macroestats i microestats	8
2.2	Col·lectivitat microcanònica	8
2.2.1	Connexió amb la termodinàmica (Equilibri tèrmic)	9
2.2.2	Entropia de la informació	10
2.2.3	Sistema ideal	10
2.2.4	Sistema discret	11
2.2.5	Distribució de Maxwell-Boltzmann	11
2.3	Col·lectivitat canònica	13
2.3.1	Connexió termodinàmica	14
2.3.2	Sistema ideal	15
2.3.3	Teorema d'equipartició de l'energia	16
2.3.4	Entropia de la informació	17
2.3.5	Oscil·ladors	19
2.4	Col·lectivitat macrocanònica	20
2.4.1	Connexió termodinàmica	21
2.4.2	Entropia de la informació	22
2.4.3	Sistema ideal	22
3	Canvis de fase	23
3.1	Equació de Clapeyron	24
3.2	Punt crític	25
3.3	Teoria de Landau	25
4	Sistemes magnètics	29
4.1	Sistema clàssic	29
4.2	Sistema quàntic	30
4.3	Model d'Ising	31
4.3.1	Cadena unidimensional	34
4.4	Model de Weiss	35
5	Gasos reals	36
5.1	Potencial d'interacció	36
5.2	Expansió de Joule i Joule-Kelvin	39
5.3	Partícules indistingibles	40
A	Relacions de Maxwell	44
B	Teorema de reciprocitat	44
C	Equació de compatibilitat i equacions TdS	45

1 Termodinàmica

1.1 Lleis de la termodinàmica

By AGR.

Teorema 1.1 (Llei 0). *Si dos sistemes, A i B, estan en equilibri amb un tercer sistema C, aleshores cadascun d'ells està en equilibri amb l'altre.*

Podem observar que la llei zero de la termodinàmica simplement estableix una relació d'ordre entre els sistemes, ja que la propietat “estar en equilibri” és transitiva, simètrica i reflexiva.

1.1.1 Primera llei de la termodinàmica

Teorema 1.2. *La quantitat de treball necessari per canviar un sistema aïllat d'un estat A fins a un estat B és independent de com és proporcionat.*

Matemàticament s'expressa mitjançant una funció d'estat, és a dir, una funció que no depèn del “camí”.

$$\Delta U = W + Q \quad (1.1)$$

El treball i el calor, però, no són funcions d'estat. Per tant, en la formulació diferencial tindrem

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.2)$$

Amb aquest simbolisme matemàtic expressem que la diferencial de l'energia interna es exacta, mentre que la diferencial de calor i treball no ho són.

En general, una diferencial exacta complirà $\oint_C dU = 0$ o, el que es el mateix, $\int_A^B dU = U(B) - U(A)$. En canvi per una diferencial inexacta tindrem que $\oint_C dU \neq 0$.

1.1.2 Segona llei de la termodinàmica

Teorema 1.3 (Enunciat de Kelvin). *No existeix cap procés pel qual es pugui convertir una certa quantitat de calor fixada en treball sense que es produeixi cap altre efecte.*

Teorema 1.4 (Enunciat de Clausius). *No existeix cap procés pel qual es pugui transferir calor d'un cos fred a un cos calent sense que es produeixi cap altre efecte.*

Aquests enunciats de Kelvin i Clausius son dues formes diferents, però equivalents, de formular la segona llei de la termodinàmica.

Aquest principi regeix el funcionament de les màquines tèrmiques, com la màquina de vapor, un motor o una nevera.

Teorema de Clausius Suposem que tenim un procés cíclic C compost per processos infinitesimals i en cadascun d'aquests hi ha un intercanvi de calor δQ a una temperatura T que suposem constant en cada subprocés.

Aleshores el teorema de Clausius ens diu que tenim la següent relació matemàtica

$$\oint_C \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.3)$$

A més, si el procés és reversible, tenim la igualtat

$$\oint_C \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \quad (1.4)$$

En el cas d'un procés reversible, doncs, $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ és una diferencial exacta que anomenem dS , on S és una funció d'estat que anomenem **entropia**. Per tant, l'entropia és una variable termodinàmica extensiva definida per processos reversibles.

Donats dos estats A i B i una trajectòria C que vagi de A a B, tant sigui reversible com irreversible, satisfà:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S = S(B) - S(A) \quad (1.5)$$

Conseqüències

1. Si considerem un sistema *aïllat*, tenim que per qualsevol procés $\delta Q \geq 0$ i, per tant, $\Delta S \geq 0$. En el cas de ser un procés reversible $\Delta S = 0$ i en cas de ser irreversible $\Delta S > 0$. Aquesta conseqüència ens resol la pregunta *en quina direcció es poden donar els processos* i fins i tot ens mostra una fletxa del temps. En resum, només seran possibles aquells processos que augmentin el valor de l'entropia.
2. Si considerem un sistema *no aïllat* Σ inmers en un cert sistema entorn M aleshores podem definir **l'univers termodinàmic** com la unió d'aquests dos sistemes $U = \Sigma \cup M$. Aleshores si U és *aïllat* hi podem aplicar el resultat anterior.

En definitiva, quan hom parla de la segona llei de la termodinàmica s'hi refereix enunciant-la com: "l'entropia mai disminueix, sinó que sempre augmenta".

1.1.3 Tercera llei de la termodinàmica

Teorema 1.5 (Enunciat de Plank). *Per a tot sistema (quàntic) i tot procés tal que T tendeixi al zero absolut, l'entropia també ha de tendir a zero.*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad (1.6)$$

De fet l'enunciat anterior es pot relaxar una mica imposant

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \in \mathbb{R} \quad \Leftrightarrow \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{S}{N} = 0, \quad N \rightarrow \infty \quad (1.7)$$

Teorema 1.6 (Postulat de Nernst). *És impossible per qualsevol procés, no importa com ideal sigui, reduir l'entropia d'un sistema fins al 0 absolut en un nombre finit d'etapes.*

Per tant necessitaríem un temps infinit per arribar al zero absolut.

1.2 Equació fonamental

Segons l'equació de Gibbs podem expressar l'energia interna d'un sistema segons

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^m X_i dY_i + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (1.8)$$

on cada terme correspon amb

- $\delta Q = TdS^*$ energia en forma de calor transferida entre el sistema i l'entorn.
- $\delta W = \sum_{i=1}^m X_i dY_i$ sumatori de les m formes diferents de transferència d'energia en forma de treball, les X_i fan el paper de "força" o causa i són variables intensives mentre que les Y_i són extensives i fan el paper del "desplaçament" o efecte. Uns exemples de treball poden ser: mecànic ($-\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$), material ($-PdV$), elàstic (τdL), magnètic (HdM), elèctric (EdP)...
- $\sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$ energia deguda a les reaccions químiques entre els n components diferents que conformen el sistema on μ_i és el potencial químic i N_i el nombre de mols (o molècules) de l'especie i .

Per a un sistema de N partícules on es realitza només treball mecànic l'equació de Gibbs correspon amb

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (1.9)$$

Lema 1.1. *Existeix una ÚNICA funció d'estat[†] $U(S; Y_1, \dots, Y_m; N_1, \dots, N_n)$ per a cada sistema.*

*El símbol δ indica que és una diferencial inexacta, és a dir, depèn del camí.

†La paraula "estat" indica que la funció només és vàlida en l'equilibri.

Equació fonamental del sistema Segons el lema anterior, podem diferenciar la funció energia interna i obtenir

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Y_j; N_k} dS + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i}\right)_{S; Y_{j \neq i}; N_k} dY_i + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S; Y_j; N_{k \neq i}} dN_i \quad (1.10)$$

Per comparació amb l'equació (1.8) tenim les relacions següents

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Y_j; N_k} = T(S; Y_j; N_k) \quad (1.11)$$

$$X_i = \left(\frac{\partial U}{\partial Y_i}\right)_{S; Y_{j \neq i}; N_k} = X_i(S; Y_j; N_k) \quad (1.12)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S; Y_j; N_{k \neq i}} = \mu_i(S; Y_j; N_k) \quad (1.13)$$

Ara, aplicant el teorema de la funció implícita, podem aïllar de la primera l'entropia S i substituir a X_i i U així tindrem 3 noves funcions d'estat que dependran de la temperatura T , les Y_i i les N_i :

$$S(T; Y_1, \dots, Y_m; N_1, \dots, N_n) \quad X_i(T; Y_1, \dots, Y_m; N_1, \dots, N_n) \quad U(T; Y_1, \dots, Y_m; N_1, \dots, N_n)$$

anomenades **equació calòrica**, **equació tèrmica d'estat** i **equació calòrica d'estat** respectivament. Hem de tenir en compte que aquestes noves funcions contenen menys informació que la original degut a la pèrdua de constants d'integració durant la derivació.

Si tornem a derivar aquestes funcions obtenim els **coeficients termodinàmics** o funcions resposta com les capacitats calorífiques, els coeficients elàstics...

Definició 1.1. *A partir d'una magnitud extensiva Y definim magnitud específica com la magnitud extensiva y dividit per la quantitat de matèria del sistema (nombre de partícules N , massa m , nombre de mols n): $y = Y/N$, on y ara és una magnitud intensiva.*

- Fluid monocomponent: Considerem el cas d'un fluid de N partícules on l'únic treball realitzat és mecànic $dW = -PdV$, en aquest cas les equacions calòriques i tèrmiques d'estat es podran escriure com: $U(S, V, N)$, $U(T, V, N)$ i $P(T, V, N)$. Fent les derivades de la última obtenim:

- Coeficient de dilatació tèrmica: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$
- Coeficient de compressibilitat tèrmica: $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$
- Coeficient piezomètric: $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

L'últim d'ells es difícil de trobar experimentalment, és per això que a partir del teorema de reciprocitat, coneixent α i k_T podem conèixer β sabent que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1 \longrightarrow \alpha = \beta P k_T$$

- Sistema magnètic: en aquest cas tenim l'equació tèrmica d'estat $\mathcal{H}(T, M, N)$ i podem definir la **susceptibilitat magnètica** com $\xi_m = \partial M / \partial \mathcal{H}$.
- Sistema elàstica: caracteritzat per l'equació $\tau(T, L, N)$ on definim el **mòdul de Young** com $E = \partial \tau / \partial L$

Els coeficients anteriors s'han obtingut derivant les equacions tèrmiques d'estat, si en canvi derivem l'equació calòrica llavors obtenim les capacitats calorífiques del sistema:

- Capacitat calorífica a volum contant: $C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
- Capacitat calorífica a pressió contant: $C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$
- Capacitat calorífica a imantació contant: $C_M = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_M$

i així per qualsevol variable X o Y podrem definir la seva capacitat calorífica per a cada sistema. En el cas que deixem constant una variable extensiva Y ($dY = 0$) llavors podrem fer l'equivalència $dQ = dU$ ja que $dW = X dY = 0$.

Forma d'Euler de l'energia interna Abans de tot enunciem el següent teorema

Teorema 1.7. Una funció $f(y_1, \dots, y_r, x_1, \dots, x_s)$ es diu **funció homogènia** de grau n en les variables y_1, \dots, y_r si $f(\lambda y_1, \dots, \lambda y_r, x_1, \dots, x_s) = \lambda^n f(y_1, \dots, y_r, x_1, \dots, x_s)$ i es compleix que $n f(y_1, \dots, y_r, x_1, \dots, x_s) = \sum_{k=1}^r y_k \left(\frac{\partial f}{\partial y_k} \right)_{y_j \neq k}$

A partir d'aquest teorema podem enunciar un criteri d'homogeneïtat que han de complir les diferents funcions d'estat:

1. U ha de ser funció homogènia de grau 1 en les variables extensives.
2. Les variables intensives són funcions homogènies de grau 0 en les variables extensives.

Així quan tenim $U(S, V, N)$ aplicant el teorema d'Euler sabem que podem escriure l'energia interna com

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

que per les relacions obtingudes anteriorment tenim que

$$U = TS - PV + \mu N \quad (1.14)$$

Diferenciant l'expressió anterior obtenim dU que podem igualar a l'equació de Gibbs (1.8) per trobar l'**equació de Gibbs-Guhan**

$$\begin{aligned} dU &= d(TS) - d(PV) + d(\mu N) = TdS - PdV + \mu dN \\ \longrightarrow \boxed{SdT - VdP + Nd\mu = 0} \end{aligned} \quad (1.15)$$

1.3 Potencials termodinàmics

Transformada de Legendre Donada una funció $y(x_1, \dots, x_n)$ apliquem la transformada de Legendre a les variables x_1, \dots, x_k ($k \leq n$) per tal de trobar una funció $(p_1, \dots, p_k, x_{k+1}, \dots, x_n)$ on $p_i = \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i}$. Definim com

$$\tilde{y}(p_1, \dots, p_k, x_{k+1}, \dots, x_n) = \mathcal{L}[y(x_1, \dots, x_n)] = y(x_1, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^k x_i p_i \quad (1.16)$$

Entalpia Definim l'entalpia H com la transformada de Legendre en el volum de l'energia interna $U(S, V, N)$, així $p_V = \partial U / \partial V = -P$, per tant

$$H(S, P, N) = \mathcal{L}_V[U] = U + PV \quad (1.17)$$

Diferenciant la igualtat anterior i fent ús de l'equació de Gibbs trobem

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (1.18)$$

equivalent a l'equació de Gibbs.

Energia lliure de Helmholtz Definim l'energia lliure de Helmholtz F com la transformada de Legendre en l'entropia de l'energia interna $U(S, V, N)$, així $p_S = \partial U / \partial S = T$, per tant

$$F(T, V, N) = \mathcal{L}_S[U] = U - TS \quad (1.19)$$

Diferenciant la igualtat anterior i fent ús de l'equació de Gibbs trobem

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (1.20)$$

equivalent a l'equació de Gibbs.

Energia lliure de Gibbs Definim l'energia lliure de Gibbs G com la transformada de Legendre en l'entropia i el volum de l'energia interna $U(S, V, N)$, així

$$G(T, P, N) = \mathcal{L}_{S,V}[U] = U + PV - TS \stackrel{(1.14)}{=} \mu N \quad (1.21)$$

podem veure que el potencial químic no és res més que l'energia lliure de Gibbs per partícula/mol. Diferenciant la igualtat anterior i fent ús de l'equació de Gibbs trobem

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (1.22)$$

Potencial gran-canònic Definim aquest potencial Φ com la transformada de Legendre en l'entropia i el nombre de partícules de l'energia interna $U(S, V, N)$, així

$$\Phi(T, V, \mu) = \mathcal{L}_{S,N}[U] = U + ST - \mu N \stackrel{(1.14)}{=} -PV \quad (1.23)$$

Diferenciant la igualtat anterior i fent ús de l'equació de Gibbs trobem

$$d\Phi = -PdV - SdT - Nd\mu \quad (1.24)$$

1.4 Relacions de Maxwell

Aquestes relacions són degudes al fet que totes les diferencials dels potencials anteriors són diferencials exactes i per tant han de complir la relació

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \quad (1.25)$$

Així, agafant qualsevol potencial i igualant les derivades creuades obtindrem totes les relacions de Maxwell, les més importants són*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad (1.26)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \quad (1.27)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad (1.28)$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \quad (1.29)$$

La primera conseqüència d'aquestes relacions és que les equacions tèrmiques i calòriques no són independents sinó que estan relacionades entre si, com podem veure a (1.28) tenim $P(T, V, N) \leftrightarrow S(T, V, N)$.

L'altra conseqüència és que aquestes relacions ens permeten mesurar propietats termodinàmiques indirectament mitjançant altres experiments, és a dir, utilitzant (1.28) i agafant un sistema podrem fer l'experiment de veure com varia la pressió amb la temperatura a volum constant i de regal sabrem com varia l'entropia amb el volum a temperatura constant.

1.5 Criteris d'estabilitat

De mecànica clàssica sabem que una partícula sota un potencial $V(x)$ es troba en equilibri quan $\frac{\partial V}{\partial x} = 0$, d'aquesta condició obtenim 3 casos:

- Estat inestable: quan la partícula es troba en un màxim de potencial ($\partial^2 V / \partial x^2 < 0$).
- Estat estable: quan la partícula es troba en un mínim de potencial ($\partial^2 V / \partial x^2 > 0$) i no hi ha canvis de concavitat, és a dir, no hi ha més mínims ni màxims.

*A l'apèndix A es poden trobar la resta de relacions.

- Estat metaestable: quan la partícula es troba en un mínim de potencial però aquest no és únic. En aquest cas, si li subministrem suficient energia a la partícula com per a que superi la barrera de potencial que la separa de l'altre extrem de la funció llavors la partícula podrà saltar a aquest nou estat metaestable o, si se li dona l'energia justa, quedar-se en un màxim en estat inestable.

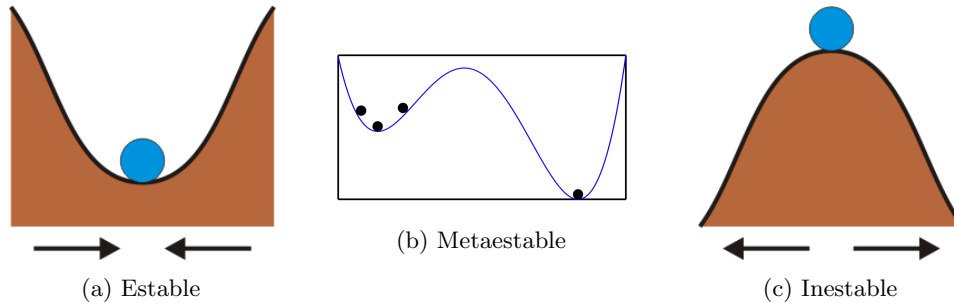


Figura 1: Tipus de equilibri

Lema 1.2. *Mínima energia* Tot sistema tendeix cap a un estat de mínima energia (estable) qual el sistema és pertorbat.

Aquest principi de mínima energia implica el **principi de màxima entropia** on, per a que un estat sigui estable/metaestable s'ha de complir que

$$\frac{\partial^2(\text{potencial})}{\partial(\text{var. ints})^2} < 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2(\text{potencial})}{\partial(\text{var. exts})^2} > 0 \quad (1.30)$$

Exemple Si agafem per exemple l'energia lliure de Helmholtz $F(T, V, N)$ els criteris d'estabilitat vindran donats per:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} &= -\frac{\partial S}{\partial T} < 0 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial T} > 0 \Rightarrow \frac{C_V}{T} > 0 \Rightarrow C_V > 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} &= -\frac{\partial P}{\partial V} > 0 \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial V} < 0 \Rightarrow \frac{-1}{k_T V} < 0 \Rightarrow k_T > 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial N^2} &= \frac{\partial \mu}{\partial N} > 0 \end{aligned}$$

1.6 Màquines tèrmiques

Una màquina de Carnot és una màquina ideal que utilitza calor per convertir-lo en treball. El rendiment d'una màquina de Carnot és el màxim que es pot esperar pel 2n principi de la termodinàmica.

Tenim dos tipus de màquines tèrmiques:

- Motor tèrmic: Extreure calor Q_1 d'una font a temperatura T_1 per donar un calor Q_2 a $T_2 < T_1$ i realitzar treball, el rendiment de la màquina és

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1.31)$$

El rendiment màxim que pot tenir és $\eta_{max} = 1 - (T_2/T_1)$.

- Refrigerador: extreure calor Q_2 d'una font a temperatura T_2 per la realització de treball sobre la màquina i enviar un calor $Q_1 = Q_2 + W$ a una font T_1 , l'eficiència del refrigerador és

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} \quad (1.32)$$

Teorema 1.8 (Carnot). *Ninguna màquina tèrmica que funcioni entre dos focus pot tenir major rendiment que una màquina de Carnot funcionant entre els mateixos focus.*

2 Mecànica Estadística

2.1 Macroestats i microestats

Donat un sistema de N partícules, el conjunt $\{(\mathbf{q}_i(t), \mathbf{p}_i(t))\}_{i=1, \dots, N}$ de parells posició i moment que defineixen la posició de cada partícula $(\mathbf{q}_i(t), \mathbf{p}_i(t))$ en donen un conjunt de $6N$ funcions temporals que defineixen el microestat en que es troba el sistema.

L'estat macroscòpic ve donat per les propietats termodinàmiques que ens defineixen els estats d'equilibri en que es pot trobar un sistema.

Teorema 2.1. *Fixat un macroestat, existeix un conjunt finit Ω de possibles microestats compatibles amb el macroestat.*

Densitat de probabilitat La densitat de probabilitat d'un microestat $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ ens indica la probabilitat de trobar una partícula en una regió de l'espai de fases $d\mathbf{q}d\mathbf{p} = \prod_{i=1}^N d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i$.

Aquesta densitat ha d'obeir la condició de normalització

$$\int \cdots \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) dV = 1$$

que ens indica que la probabilitat de trobar totes les partícules a tot l'espai.

Tot això està molt bé, però degut al principi d'incertesa de Schrödinger, tenim una limitació quàntica en la precisió

$$\Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{q} \geq h^{3N} \quad (2.1)$$

per tant, podem definir el volum mínim de l'espai de fases que pot ocupar una partícula com $dV_m = d\mathbf{q}d\mathbf{p}/h^{3N}$. Així, la condició de normalització que obtenim és

$$\int \cdots \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} = 1 \quad (2.2)$$

Donat un observable $A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, el seu valor esperat serà

$$\langle A \rangle = \int \cdots \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \quad (2.3)$$

i la seva variància vindrà donada per $\sigma^2(A) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$, com més partícules més petita serà la desviació estàndard.

Col·lectivitats Aquí descriurem diferents mètodes per passar d'un sistema microscòpic a un macroscòpic, cada una de les diferents col·lectivitats, tot i diferir en el mètode per arribar a l'equació d'estat final, porten al mateix resultat; només són una forma de representar el sistema i estudiar-lo en aquell estat. En cada una d'elles tindrem una expressió diferent per la densitat de probabilitat i ens portaran a una equació d'estat diferent però que contindrà la mateixa informació que les altres.

2.2 Col·lectivitat microcanònica

Considerem un sistema completament aïllat en el qual, com a conseqüència, tenim U, V i N fixats en cada macroestat. El nombre de microestats possibles per a un macroestat (U, V, N) el definirem com $\Omega(U, V, N)$. A partir d'aquestes variables termodinàmiques trobarem l'equació d'estat per l'entropia $S(U, V, N)$.

Teorema 2.2. *(Principi de equiprobabilitat) En tot sistema aïllat tots els microestats possibles són igualment probables.*

Partint de la base d'aquest principi, és trivial veure que la densitat de probabilitat serà

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(U, V, N)} & \text{if } H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = U \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (2.4)$$

És a dir, el microestat serà compatible amb el microestat si es compleix que el Hamiltonià del sistema és igual a l'energia interna i per tant la seva probabilitat serà $1/\Omega$, en canvi, si són diferents el microestat no serà compatible amb el macroestat i per tant la seva probabilitat serà idènticament 0. De manera més compacta podem escriure l'equació anterior com

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\delta(U - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))}{\Omega(U, V, N)} \quad (2.5)$$

que ha de complir també la condició de normalització (2.2), per tant

$$\frac{1}{\Omega(U, V, N)} \int \dots \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \delta(U - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) = 1 \longrightarrow \Omega(U, V, N) = \int \dots \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \delta(U - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \quad (2.6)$$

L'equació anterior ens dona el nombre de microestats possibles compatibles amb el macroestat (U, V, N) . Com que aquesta integral sobre tot l'estat de fases en general és molt costosa de fer, definirem una nova magnitud $\Gamma(U, V, N)$ com

$$\Gamma(U, V, N) = \int_0^U \Omega(E, V, N) dE \longleftrightarrow \Omega(U, V, N) = \frac{\partial \Gamma(U, V, N)}{\partial U} \quad (2.7)$$

Substituint el valor de $\Omega(U, V, N)$ a la integral trobem que

$$\Gamma(U, V, N) = \int_0^U \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) dE = \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \int_0^U \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) dE = \int_{0 \leq H \leq U} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \quad (2.8)$$

és a dir, Γ ens dóna el volum de l'espai de fases (tancat) contingut dins de l'hipersuperfície $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = U = ct$.

Teorema 2.3 (2n postulat). *En l'equilibri, el nombre de microestats en un sistema és màxim.*

Des d'un punt de vista geomètric, $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ correspon al diferencial de volum de l'espai de fases, així Γ és el volum total d'aquest espai de "hiper-radi" U , és a dir, cada punt interior a aquest volum correspon a un possible microestat amb energia inferior a U . D'altra banda, el nombre de microestats Ω és, per definició, la derivada de Γ respecte U , o en altres paraules abusant del llenguatge, la derivada del volum de fases respecte el radi, és a dir, la superfície d'aquest volum.

2.2.1 Connexió amb la termodinàmica (Equilibri tèrmic)

Considerem un sistema format per 2 contenidors units per una paret fixa que permet l'intercanvi de calor, per tant en l'equilibri tindrem que $T_1 = T_2$. En aquest sistema tindrem que l'energia interna total del sistema vindrà donada per $U(S, V, N) = U_1 + U_2 = U(S) = ct$. (per estar en equilibri material i mecànic) d'aquí podem aïllar l'entropia i tindrem $S(U) = S_1(U_1) + S_2(U_2)$, però veiem que poden escriure $U_2 = U - U_1$ per tant l'entropia només serà funció de U_1 : $S_T(U_1) = S_1(U_1) + S_2(U - U_1)$. Derivant l'expressió respecte U_1 obtenim

$$\frac{\partial S_T}{\partial U_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \stackrel{(1.11)}{=} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \stackrel{(2n \text{ ppi})}{=} 0 \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \quad (2.9)$$

Des del punt de vista microscòpic, el nombre total d'estats possibles és $\Omega_T(U_1, U_2) = \Omega_1(U_1) \cdot \Omega_2(U_2) = \Omega_T(U_1, U - U_1) = \Omega_T(U_1)$. Derivant respecte U_1 obtenim

$$\frac{\partial \Omega_T}{\partial U_1} = \Omega_2 \frac{\partial \Omega_1}{\partial U_1} - \Omega_1 \frac{\partial \Omega_2}{\partial U_2} \stackrel{(2.3)}{=} 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial U_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial U_2} \quad (2.10)$$

Les condicions d'equilibri (2.9) i (2.10) han de ser iguals tret d'una constant, si multipliquem la segona per k_B obtenim l'expressió de l'equació fonamental del sistema en la entropia dins la col·lectivitat microcanònica:

$$S(U, V, N) = k_B \ln \Omega(U, V, N) \quad (2.11)$$

2.2.2 Entropia de la informació

Curiosament, l'expressió de l'entropia termodinàmica deduïda anteriorment es pot trobar també mitjançant mètodes utilitzats en computació. En aquest espai, es defineix l'entropia de Shannon S com

$$S = -k_B \sum_{k=1}^N P_k \ln P_k \quad (2.12)$$

on P_k és la probabilitat d'obtenir la variable aleatòria k , aquesta entropia s'utilitza com a mesura dels resultats d'una distribució.

Si ho relacionem amb la col·lectivitat microcanònica: N correspon al nombre de microestats del sistema i k a cada un d'aquest microestats per tant hauríem de trobar que P_k és independent de k (la probabilitat de trobar qualsevol estat és igual a les altres). Per fer-ho, a partir del teorema 2.3, haurem de maximitzar l'entropia sota la condició que $\sum_k P_k - 1 = 0$ (condició de normalització), així

$$0 = \frac{\partial}{\partial P_j} \left[S + \lambda \left(\sum_k P_k - 1 \right) \right] = -k_B [\ln P_j - 1] + \lambda \Rightarrow P_j = \exp \left(\frac{\lambda}{k_B} - 1 \right) = ct. \quad (2.13)$$

Troblem que efectivament $P_j = C = ct.$ per tant $1 = \sum_k P_k = C\Omega \Rightarrow C = P_j = 1/\Omega$ i si substituïm aquesta probabilitat a l'equació (2.12) trobem

$$S = -k_B \sum_k \frac{1}{\Omega} \ln \left(\frac{1}{\Omega} \right) = k_B \ln \Omega \quad (2.14)$$

equivalent a l'entropia termodinàmica en la col·lectivitat microcanònica (2.11).

2.2.3 Sistema ideal

A partir de la col·lectivitat microcanònica podem deduir les equacions d'estat d'un gas ideal monoatòmic, que recordem que és aquell on les partícules només tenen moviment de translació en qualsevol de les tres dimensions i que només interaccionen amb les parets, no entre elles.

En un sistema de N partícules el hamiltonià que regularà el comportament del sistema és

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} = H(\mathbf{p}) \quad (2.15)$$

on veiem que no depèn de \mathbf{q} . A partir de (2.8) tenim que

$$\Gamma(U, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_V d\mathbf{q} \int_{H \leq U} d\mathbf{p}$$

La integral sobre les posicions en tot el volum la podem expressar com $\int_V d\mathbf{q}_1 \int_V d\mathbf{q}_2 \cdots \int_V d\mathbf{q}_N$ on cada integral és independent de les altres ja que considerem un gas ideal on les partícules no interaccionen entre elles per tant la posició de la i -èsima partícula no depèn de les altres, així tindrem que cada una d'aquestes integrals correspondrà al volum total V per tant, en total per les N partícules, tindrem $\int_V \mathbf{q} = V^N$.

La segona integral sobre els moments és equivalent a considerar el volum d'una hiperesfera $3N$ -dimensional amb radi $H = (1/2m) \sum_k \mathbf{p}_k^2 = U \Rightarrow \sum_k \mathbf{p}_k^2 = 2mU = R^2$ que és $V_n = \sqrt{\pi^n} R^n / \Gamma(1 + n/2)$, ajuntant ambdós dos resultats trobem

$$\Gamma(U, V, N) = \frac{V^N}{\Gamma(1 + 3N/2)} \left(\frac{\sqrt{2\pi m U}}{h} \right)^{3N} \quad (2.16)$$

per tant el nombre de microestats possibles pel macroestat (U, V, N) és

$$\Omega(U, V, N) = \frac{\partial \Gamma}{\partial U} = \frac{3N}{2} \frac{V^N}{\Gamma(1 + 3N/2)} \left(\frac{\sqrt{2\pi m}}{h} \right)^{3N} U^{\frac{3N}{2} - 1} \stackrel{N \gg 1}{\approx} \frac{3N}{2} \frac{V^N}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{\sqrt{2\pi m U}}{h} \right)^{3N} \quad (2.17)$$

Hem trobat el nombre de microestats que esta relacionat amb l'entropia del sistema $S(U, V, N)$ per l'equació (2.11), tenint en compte l'equació de Gibbs (1.9) tenim que

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Amb el primer terme obtenim l'equació calòrica d'estat per un gas ideal monoatòmic

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} = k_B \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial U} = \frac{3N}{2} k_B U^{-1} \Rightarrow U(T) = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.18)$$

I amb el segon l'equació tèrmica d'estat

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = k_B \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = k_B \frac{1}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial V} = N k_B V^{-1} \Rightarrow PV = N k_B T \quad (2.19)$$

2.2.4 Sistema discret

Considerem un sistema on les partícules només poden tenir unes determinades energies discretes (cas quàntic) E_n amb $n \in \mathbb{N}$. En un sistema simple de dos nivells E_0 i E_1 de N partícules iguals però distingibles entre elles, l'energia total serà $U = N_0 E_0 + N_1 E_1$ on les N_i corresponen al nombre de partícules al nivell i d'energia, es compleix evidentment que $N = N_0 + N_1$ i valen

$$N_0 = -\frac{U - N E_1}{E_1 - E_0}$$

$$N_1 = \frac{U - N E_0}{E_1 - E_0}$$

Utilitzant la combinatòria o creien-te el que diu el Mendez a classe (el UNICO) pos arribes a que el nombre de microestats possibles és

$$U(U, N) = \frac{N!}{N_0! N_1!} = \frac{N!}{N_0! (N - N_0)!} = \binom{N}{N_0} \quad (2.20)$$

2.2.5 Distribució de Maxwell-Boltzmann

L'objectiu és trobar la probabilitat $\rho(\mathbf{p}_1)$ de trobar una partícula i d'un gas ideal monoatòmic amb moment lineal (velocitat) \mathbf{p}_i . Dins de la col·lectivitat microcanònica la densitat de probabilitat ve donada per l'equació (2.5) que la podem escriure com

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{h^{3N}} \frac{\delta(U - \mathbf{H}(\mathbf{p}))}{\Omega(U, V, N)} = \rho(\mathbf{p}) \quad (2.21)$$

per tant $\rho(\mathbf{p}_i)$ correspondrà a la probabilitat marginal de $\rho(\mathbf{p})$ anterior, això és

$$\rho(\mathbf{p}_i) = \int_V d\mathbf{q} \int_{H < U} d\mathbf{p}_1 \cdots \wedge^i d\mathbf{p}_N \rho(\mathbf{p})$$

La primera integral ja hem vist que correspon a N vegades el volum total V i per la segona veiem que si considerem un sistema de $N - 1$ partícules on li hem tret la i -èssima i d'energia $U^* = U - \mathbf{p}_i^2/2m$ el nombre de microestats és

$$\Omega(U^*, V, N - 1) = \frac{V^{N-1}}{h^{3N-3}} \int d\mathbf{p}_1 \cdots \wedge^i d\mathbf{p}_N \delta(U^* - \sum_{k \neq i} \mathbf{p}_k^2/2m)$$

per tant

$$\rho(\mathbf{p}_i) = \frac{V^N}{h^{3N}\Omega} \int_{H < U} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N \delta(U - \mathbf{p}_i^2/2m - \sum_{k \neq i}^N \mathbf{p}_k^2/2m) = \frac{V}{h^3} \frac{\Omega(U^*, V, N-1)}{\Omega(U, V, N)} \quad (2.22)$$

Per calcular això, veiem que la dependència explícita amb \mathbf{p}_i es troba només al terme $\Omega(U^*, V, N-1)$ per tant podem expressar la densitat com una constant de normalització C per aquest terme que hem vist a (2.17) és proporcional a $(U^*)^{3(N-1)/2}$, així

$$\rho(\mathbf{p}_i) \simeq C(U^*)^{\frac{3}{2}(N-1)} = C \left[U - \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right]^{\frac{3}{2}(N-1)} \sim C \left[1 - \frac{\mathbf{p}_i^2}{2mU} \right]^{\frac{3}{2}(N-1)} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} C e^{-\mathbf{p}_i^2/2mk_B T} \quad (2.23)$$

que pel cas no relativista on $\mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i$ és, definint $\beta = 1/k_B T^*$,

$$\rho(\mathbf{v}) = \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m\beta v^2} \quad (2.24)$$

que correspon a la distribució de velocitats de Maxwell-Boltzmann que indica la probabilitat que una partícula d'un gas ideal monoatòmic porti una velocitat \mathbf{v} a una temperatura T .

A partir de la distribució de velocitats $\rho(\mathbf{v})$ podem calcular la distribució pel mòdul de la velocitat $\rho(v)$ que es pot fer fàcilment expressant el vector velocitat en coordenades esfèriques $\mathbf{v} = v(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$, així substituïnt a (2.24) trobem

$$\rho(v, \theta, \phi) dv d\theta d\phi = \rho(v_x, v_y, v_z) \left| \frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(v, \theta, \phi)} \right| dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m\beta v^2} (v^2 \sin \theta)$$

i per tant, $\rho(v)$ correspondrà a la probabilitat marginal respecte θ i ϕ anterior

$$\rho(v) = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi v^2 \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m\beta v^2} \quad (2.25)$$

Un resultat significatiu és que la probabilitat de trobar una partícula amb velocitat $v = 0$ a $T > 0$ és $\rho(0) = 0$, això ens diu que en un sistema a una temperatura superior al zero absolut les partícules sempre s'estan movent.

Valors esperats de les velocitats Per una distribució de probabilitat $\rho(x)$ el valor esperat de la variable x és

$$\langle x \rangle = \int_a^b x \rho(x) dx$$

i la variància

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Aplicant aquestes definicions a la distribució de velocitats de Maxwell-Boltzmann trobem

$$\begin{array}{l|l} \langle v_\alpha \rangle & 0 \\ \langle v_\alpha^2 \rangle & k_B T / m \\ \langle \mathbf{v}^2 \rangle & \sum_\alpha \langle v_\alpha^2 \rangle = 3k_B T / m \\ \langle v \rangle & \sqrt{8k_B T / \pi m} \end{array}$$

Taula 1: Valor esperat de les velocitats

A més, podem trobar la velocitat màxima, mitjana i rms ($v_{rms} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 \rho(v) dv}$):

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} < v_{med} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} < v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (2.26)$$

*La constant de normalització la trobem realitzant l'integral triple en tot l'espai de velocitats: $\int_{-\infty}^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z \rho(\mathbf{v}) = \left(\int_{-\infty}^\infty dv_x \rho(v_x) \right)^3 = 1$.

Pressió En una caixa de volum V que conté N partícules i es troba a temperatura T , la quantitat de moment lineal que intercanviaran les partícules que viatgen a velocitat v_n en xocar amb la paret sobre una superfície A en un temps Δt serà

$$\Delta p_n = 2mv_n \left(\frac{N}{V} \rho(v_n) \right) (Av_n \Delta t)$$

on v_n és la velocitat que porten les partícules en la direcció perpendicular a la paret. Per tant, la pressió total que s'exercirà sobre la paret serà

$$P = \frac{\Delta p_n}{A \Delta t} = \frac{2mN}{V} \int_0^\infty v_n^2 \rho(v_n) dv_n = \frac{mN}{V} \langle v_n^2 \rangle = \frac{Nk_B T}{V} \quad (2.27)$$

Oh màgia, tornem a obtenir la llei dels gasos ideals.

Efusió En compte d'estudiar la quantitat de moment lineal podem estudiar el nombre de partícules que xoquen contra la paret en una superfície A i temps Δt , la efusió J . Aquesta magnitud ens serà útil per estudiar, per exemple, la velocitat amb que es buidaria el sistema anterior si es se'n fes un forat en ell de superfície A .

Com hem fet abans, el nombre de partícules que es dirigirà a la paret amb velocitat v serà

$$N(v_z) = \frac{N}{V} \rho(v) Av \Delta t \quad (2.28)$$

Així, l'índex d'efusió serà

$$J = \frac{1}{A \Delta t} \int_0^\infty N(v) dv = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \quad (2.29)$$

2.3 Col·lectivitat canònica

En el cas de la col·lectivitat canònica, mantenim fixa la temperatura del sistema, per tant, es podran produir fluctuacions de l'energia. Considerarem un sistema en contacte amb una font tèrmica a temperatura T , pel conjunt la densitat de probabilitat vindrà donada per l'equació (2.5) que es pot escriure en funció de l'energia de cada un dels sistemes per separat H_1 i H_2 ,

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = C \delta(U - H_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) - H_2(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2)) \quad (2.30)$$

on C és la constant de normalització. Com que el que ens interessa és la densitat de probabilitat del sistema 1, aquesta la podem trobar integrant respecte les variables \mathbf{q}_2 i \mathbf{p}_2

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) = \int d\mathbf{q}_2 \int d\mathbf{p}_2 \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = C \int d\mathbf{q}_2 \int d\mathbf{p}_2 \delta(U - H_1 - H_2) \stackrel{(2.6)}{=} C h^{3N} \Omega_2(U - H_1, V_2, N_2) \quad (2.31)$$

Necessitem calcular ara el nombre de microestats del sistema 2, ho farem a partir de la formula de Boltzamm (2.11) on considerarem que $H_1 \ll U$ així

$$\Omega_2(U - H_1) = e^{S(U - H_1)/k_B} \approx \exp \left\{ \frac{1}{k_B} \left(S(U) - H_1 \frac{\partial S}{\partial U} \right) \right\} = \exp \left\{ \frac{S}{k_B} - \frac{H_1}{k_B T} \right\} = C' e^{-H_1/k_B T}$$

per tant, la densitat de probabilitat pel sistema 1 (absorbint totes les constant en una sola) és

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) = C e^{-\beta H(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)} \quad (2.32)$$

Funció de partició canònica La constant de normalització de la vindrà donada per

$$C = \frac{h^{3N}}{\int d\mathbf{q} d\mathbf{p} e^{-\beta H}}$$

podem definir $Z(T, V, N)$ la funció de partició com $1/C$, així

$$Z(T, V, N) = \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} e^{-\beta H} \quad (2.33)$$

per tant, per un sistema en general amb temperatura fixada, la densitat de probabilitat en la col·lectivitat canònica és

$$\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)} \quad (2.34)$$

Fluctuacions de l'energia El valor esperat d'un observable \hat{A} (en general) ve donat per $\langle \hat{A} \rangle = \int d\mathbf{q}d\mathbf{p} A\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})$. En concret, si volem mesurar l'energia, haurem de calcular el valor esperat de l'Hamiltonià, és a dir

$$E = \langle H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rangle = \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} H(\mathbf{q}, \mathbf{p})\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{h^{3N}Z} \int d\mathbf{q}d\mathbf{p} H e^{-\beta H} = \frac{-1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} e^{-\beta H} \quad (2.35)$$

on el terme de la integral correspon exactament amb (2.33) i llavors podem escriure

$$E = \langle H \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{V, N} \quad (2.36)$$

Ara ens podem preguntar en quins casos aquesta E serà igual a l'energia interna U del sistema. Si calculem la desviació estàndard de l'energia $\sigma_E = \sqrt{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}$ obtenim que*

$$\sigma_H^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} \stackrel{(2.36)}{=} - \frac{\partial E}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T} \quad (2.37)$$

on hem fet servir que $\frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$. Aquesta última igualtat cal notar que és certa per a qualsevol sistema.

Podem considerar que el valor esperat de l'energia és directament proporcional al nombre de partícules N , per tant si calculem les fluctuacions relatives de l'energia (això és $\sigma_H / \langle H \rangle$) veiem que

$$\frac{\sigma_H}{\langle H \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 \frac{\partial E}{\partial T}}}{E} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.38)$$

és a dir, en el límit termodinàmic en que $N \rightarrow \infty$ les fluctuacions del valor esperat de l'energia són suficientment petites com per a poder considerar que $U = \langle H \rangle$. Llavors en aquest cas, podem escriure que $\sigma_E^2 = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C_V$.

Teorema 2.4. *Els valors esperats dels observables microscòpics coincideixen amb les magnituds microscòpiques en el límit termodinàmic, quan $N \rightarrow \infty$, ja que les fluctuacions relatives per a qualsevol sistema són proporcionals a $1/\sqrt{N}$.*

2.3.1 Connexió termodinàmica

De la mateixa manera que hem relacionat la col·lectivitat microcanònica amb l'entropia, podem relacionar la col·lectivitat canònica amb l'energia lliure de Helmholtz (1.19). En la seva forma diferencial tenim que $dF = -SdT - PdV$ i per tant $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, substituint a la definició obtenim

$$F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = U - \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} \rightarrow U = F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta F)$$

i per la relació (2.36) (en el límit termodinàmic on $\langle H \rangle = U$) trobem l'equació d'estat

$$F(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (2.39)$$

*El valor esperat de H^2 es pot escriure, com hem fet abans, com $\langle H^2 \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$.

A partir de les relacions diferencials entre P i S amb F trobem l'equació tèrmica d'estat i l'equació calòrica d'estat respectivament

$$P(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad (2.40)$$

$$S(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z) \quad (2.41)$$

2.3.2 Sistema ideal

Per al cas d'un sistema ideal de N partícules idèntiques, distingibles o indistingibles però localitzades (cas d'un sòlid on les partícules estan disposades en forma de xarxa), l'Hamiltonià del sistema s'escriu com $H_T = \sum_{i=1}^N H_i$ i la funció de partició serà

$$\tilde{Z}_T = \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} e^{-\beta H_T} = \int \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_i H_i} = \prod_{i=1}^N \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} e^{-\beta H_i} = \prod_{i=1}^N Z_i = (Z_i)^N \quad (2.42)$$

on Z_i és la contribució d'una de les partícules, que podem considerar $i = 1$ sense perdua de generalitat.

Això és cert per partícules indistingibles, però per al cas que considerem haurem de dividir entre $N!$ per tal de descomptar la contribució dels casos en que intercanviem dues partícules, ja que aquestes són indistingibles. Per tant, la funció de partició total serà igual a

$$Z_T = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left(\int \frac{d^3q d^3p}{h^3} e^{-\beta H_1} \right)^N \quad (2.43)$$

Ara només ens falta saber el valor de la funció de partició per una partícula en un sistema ideal ja que el valor total vindrà donat per l'equació anterior. Podem escriure $\exp(-\beta H_1) = \int_0^\infty e^{-\beta E} \delta(E - H) dE$ així

$$Z_1 = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} e^{-\beta H_1} = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} \delta(E - H(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)) \stackrel{(2.6)}{=} \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E, V, 1) \quad (2.44)$$

Veiem que podem relacionar la funció de partició d'una partícula amb el nombre de microestats del sistema donat per la col·lectivitat microcanònica per $N = 1^*$, per simplicitat definirem la quantitat $g(E, V)$ com la degeneració de l'energia i vindrà determinada per

$$g(E, V) = \Omega(E, V, 1) = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} \delta(E - H(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)) = \frac{\partial}{\partial E} \int_{H_1 < E} \frac{d^3q d^3p}{h^3} \quad (2.45)$$

i per tant $Z_T = \frac{1}{N!} \int_0^\infty dE e^{-\beta E} g(E, V)$.

Gas ideal Per aquest cas particular, sabem que l'Hamiltonià d'una partícula és $H_1 = p_1^2/2m$ i la seva funció de partició serà

$$Z_1 = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} e^{-\beta p_1^2/2m} = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{\beta}{2m} p_1^2} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (2.46)$$

Per N partícules, la funció de partició total serà

$$Z_T = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (2.47)$$

*És més, la funció de partició és la transformada de Laplace de Ω en la energia.

L'equació (2.46) es pot escriure com

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3(T)} \quad \text{on} \quad \lambda(T) = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (2.48)$$

on $\lambda(T)$ és la **longitud d'ona tèrmica de de Broglie**.

Aquesta longitud ens indica com de clàssic el comportament del gas és, és a dir, per qualsevol gas podem considerar que la distància mitja de les partícules l és proporcional a $V \sim Nl^3 \Rightarrow l^3 \simeq V/N$. Quan la longitud d'ona tèrmica de de Broglie és molt menor que la distància entre les partícules ($l \gg \lambda(T)$) podem considerar el gas com clàssic, és a dir, segueix el comportament predit per la distribució de Maxwell-Boltzmann. Per contra, quan $l < \lambda(T)$ (o del l'ordre) llavors els efectes quàntics dominaran i el gas haurà de ser tractat com un gas de Fermi o de Bose (depenent de les partícules que el formen), això és degut a que les funcions d'ona que descriuen les partícules si interaccionen entre elles.

El canvi entre clàssic i quàntic el trobem aproximadament quan $\lambda(T) \simeq (V/N)^{1/3} \Leftrightarrow l \simeq \lambda(T)$.

A partir de (2.47) podem deduir les lleis dels gasos ideals ((2.18) i (2.19)) tal com hem fet amb la col·lectivitat canònica. Fent servir les relacions (2.36) i (2.40) trobem

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{N! NZ_1^{N-1}}{Z_1 N!} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = -\frac{N}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.49)$$

$$P = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = k_B T \frac{N! NZ_1^{N-1}}{Z_1 N!} \frac{\partial Z_1}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} \quad (2.50)$$

Un mètode alternatiu per a la deducció de l'equació (2.33) és a partir de la funció degeneració de l'energia (2.45), així

$$g(E, V) = \frac{\partial}{\partial E} \int \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} = \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \frac{V}{h^3} \int_{p^2 < 2mE} d^3 p \right\} = \frac{\partial}{\partial E} \left\{ \frac{V}{h^3} \cdot \frac{4}{3} \pi \sqrt{2mE} \right\} = \frac{4\pi V m}{h^3} \sqrt{2mE}$$

i per tant, la funció de partició per una partícula val (igual que abans)

$$Z_1 = \frac{4\pi V m}{h^3} \sqrt{2m} \int_0^\infty e^{-\beta E} \sqrt{E} dE = \frac{4\pi V m}{h^3} \sqrt{2m} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

2.3.3 Teorema d'equipartició de l'energia

Signin x_i i x_j qualsevol de les $6N$ variables contingudes a $\{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$ llavors es compleix que

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij} \quad (2.51)$$

Demostració. El valor esperat d'aquesta quantitat és

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \int dx_1 \cdots dx_{6N} \rho(x_1, \dots, x_{6N}) x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

on ρ ve donada per (2.34). Substituint el valor de la densitat i reordenant les integrals tenim

$$\frac{1}{Z} \int dx_1 \wedge^j \cdots dx_{6N} \int dx_j e^{-\beta H} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}$$

on el símbol \wedge^j indica que aquest index l'hem exclòs de la llista, això ho podem fer ja que són variables completament independents, és a dir, $\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$. El terme dins de la última integral es pot escriure com $-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H}$, deixant de banda les constant, podem calculem aquesta última integral per parts

$$\int dx_j x_i \frac{\partial e^{-\beta H}}{\partial x_j} = [x_i e^{-\beta H}]_{x_j^{min}}^{x_j^{max}} - \int e^{-\beta H} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} dx_j \approx - \int e^{-\beta H} \delta_{ij} dx_j$$

I preguntaràs, perquè ens podem petar el primer terme? Dons li preguntes al M.H. V. Mendez.

Substituint a la integral inicial trobem finalment que

$$\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \rangle = \frac{1}{\beta Z} \delta_{ij} \int dx_1 \cdots dx_{6N} e^{-\beta H} \stackrel{(2.33)}{=} \frac{1}{\beta Z} Z \delta_{ij} = k_B T \delta_{ij}$$

□

Aquest resultat ens pot ser especialment útil per al calcul dels valors esperats de l'energia, velocitats... Per exemple, per un gas ideal l'hamiltonià del sistema és $H = \sum_i \mathbf{p}_i^2 / 2m = \sum_i \sum_j p_{i,\alpha}^2 / 2m$ (α representa les 3 coordenades espaials), seguint el teorema escollint $x_i = x_j = p_{i,\alpha}$ tenim

$$\langle p_{i,\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_{i,\alpha}} \rangle = \langle p_{i,\alpha} \frac{p_{i,\alpha}}{m} \rangle = \frac{1}{m} \langle p_{i,\alpha}^2 \rangle \stackrel{(2.51)}{=} k_B T$$

llavors, a partir d'aquest resultat podem trobar fàcilment el valor esperat de l'Hamiltonià (energia):

$$\langle H \rangle = \sum_i \sum_\alpha \frac{\langle p_{i,\alpha} \rangle}{2m} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{k_B T m}{2m} = \frac{3}{2} N k_B T$$

tal com esperàvem trobar ;).

Podem generalitzar aquest resultat per un sistema amb N_k graus de llibertat cinètics (translacions, rotacions...) llavors el valor esperat de l'energia cinètica del sistema serà

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_k} \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle = \frac{1}{2} N_k k_B T \quad (2.52)$$

que és la versió del teorema d'equipartició que ja coneixíem d'any anteriors.

2.3.4 Entropia de la informació

Tornem a l'entropia de Shannon (eq. (2.12)) on P_k recordem que era la probabilitat de estar en un cert microestat. En la col·lectivitat microcanònica, aquesta probabilitat era igual per a tots els microestats, en canvi, en la col·lectivitat canònica ja no ho és sinó que es regeix per l'equació (2.34).

Com hem fet abans, per a trobar l'entropia termodinàmica imposarem el teorema 2.3 (maximitzarem l'entropia de Shannon) sota dues condicions:

$$g_1 = \sum_k P_k - 1 \quad ; \quad g_2 = \sum_k E_k P_k - \langle H \rangle \quad (2.53)$$

la primera ens diu que les probabilitats han d'estar normalitzades i la segona que el valor esperat de l'energia ha de ser igual a la suma de les energies dels possibles microestats per la seva probabilitat. Utilitzant els multiplicadors de Lagrange amb cada condició trobem

$$\frac{\partial}{\partial P_n} [S + \lambda g_1 + \mu g_2] = 0 \Rightarrow -k_B (\ln P_n + 1) + \lambda + \mu E_n = 0$$

aïllant P_n de l'equació anterior, trobem la probabilitat per un cert microestat n tan que maximitza l'entropia del sistema:

$$P_n = C e^{\mu E_n / k_B} \quad ; \quad \frac{1}{C} = \sum_k e^{\mu E_k / k_B} \quad (2.54)$$

Aquesta probabilitat, ja és una probabilitat termodinàmica, d'un sistema discret en aquest cas, que maximitza l'entropia i per tant, en substituir-la a (2.12) ja tindrem l'entropia termodinàmica a partir de la qual podem calcular el valor de μ :

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_k P_k \ln P_k = -k_B \sum_k C e^{\mu E_k / k_B} \ln \left(C e^{\mu E_k / k_B} \right) \\ &= -k_B C \left\{ \ln C \sum_k e^{\mu E_k / k_B} + \frac{\mu}{k_B} \sum_k E_k e^{\mu E_k / k_B} \right\} \\ &= -k_B C \left\{ \frac{1}{C} \ln C + \frac{\mu}{k_B} \langle H \rangle \right\} = k_B \ln \left(\sum_k e^{\mu E_k / k_B} \right) - \mu U \end{aligned}$$

Però sabem de (1.19) que podem escriure l'entropia com $S = (U - F)/T$ que comparant-ho amb el resultat anterior veiem que

$$\mu = -\frac{1}{T} \quad ; \quad F = -k_B T \ln \left(\sum_k e^{\mu E_k / k_B} \right) = -k_B T \ln Z \quad (2.55)$$

per tant la probabilitat d'un microestat E_k és

$$P_k = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_k} \quad (2.56)$$

essent Z , la funció de partició, igual a

$$Z = \sum_k e^{-\beta E_k} \quad (2.57)$$

Equivalentment als resultats trobats per al cas continu per la probabilitat (2.34) i la funció de partició (2.33).

Tot el que hem fet funciona estigui o no degenerada l'energia, però en els casos en que hi ha degeneracions ens és útil expressar la probabilitat no d'un cert microestat k sinó la probabilitat d'una certa energia E_k . Això ho podem fer a partir de la funció de degeneració de l'energia $g(E_k)$ que per al cas discret té un significat clar: et diu el nombre de microestats que compleixen que la seva energia és E_k . Així, la probabilitat i la funció de partició passen a ser

$$P(E_k) = \frac{1}{Z} g(E_k) e^{-\beta E_k} \quad ; \quad Z = \sum_{\forall E_k} g(E_k) e^{-\beta E_k} \quad (2.58)$$

on ara cal notar que el sumatori és sobre totes les energies sense multiplicitats, ja que aquest factor ja el té en compte la funció $g(E_k)$.

Exemple Considerem un sistema de dues partícules que es poden distribuir en dos possibles estats d'energia $E_0 = 0$ i $E_1 = \epsilon$, distingim els casos en que les partícules es comporten com

- Clàssiques (distingibles): els microestats possibles són $.. | . * | * . | **$, els dos casos dels mig no són idèntics ja que al ser partícules clàssiques les podem distingir entre elles (com si portessin una etiqueta) llavors l'estat no és el mateix si la primera partícula està a E_0 que si ho està la segona.

Tenim 4 possibles microestats amb energies $0 | \epsilon | \epsilon | 2\epsilon$ per tant la funció de partició és

$$Z = \sum_{k=1}^4 e^{-\beta E_k} = 1 + e^{-\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon} = 1 + 2e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon} = \sum_{E_k \in \{0, \epsilon, 2\epsilon\}} g(E_k) e^{-\beta E_k}$$

on la funció $g(E)$ en aquest cas val $g(0) = 1$, $g(\epsilon) = 2$ i $g(2\epsilon) = 1$.

És més, si només hi fós una partícula tindríem com a possibles microestats: 1 de energia 0 i 1 d'energia ϵ , és a dir, $Z_1 = 1 + e^{-\beta \epsilon}$. Completant quadrats a l'expressió per a dues partícules obtenim

$$Z = (1 + e^{-\beta \epsilon})^2 = Z_1^2$$

d'acord amb (2.42).

- Quàntiques (indistingibles): en distingim dos casos segons siguin
 - Bosons: en ser indistingibles només tenim els possibles microestats: $.. | : | **$ i per tant $Z = 1 + e^{-\beta \epsilon} + e^{-2\beta \epsilon}$. En aquest cas veiem que ja no podem aplicar que $Z = Z_1^N$ ja que són completament indistingibles (ni localitzades).
 - Fermions: el seu comportament es regeix pel principi d'exclusió de Pauli, fet que provoca que no pugin estar ambdues dos partícules en el mateix estat, per tant l'únic microestat possible és : d'energia ϵ . Així, la funció de partició és $Z = e^{-\beta \epsilon}$.

2.3.5 Oscil·ladors

Comencem la part preferida del Bagan, oscil·ladors. En el cas clàssic, per N oscil·ladors, l'Hamiltonià del sistema és

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} k q_i^2$$

llavors l'energia interna fent el valor esperat de H és

$$\begin{aligned} U = \langle H \rangle &= \frac{1}{2m} \sum_i \langle p_i^2 \rangle + \frac{k}{2} \sum_i \langle q_i^2 \rangle \stackrel{(*)}{=} \\ \langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \rangle &= \langle p_j \frac{p_j}{m} \rangle = k_B T \quad ; \quad \langle q_j \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle = \langle k q_j^2 \rangle = k_B T \\ \stackrel{(*)}{=} \frac{1}{2} \sum k_B T + \frac{1}{2} \sum k_B T &= N k_B T \end{aligned} \quad (2.59)$$

Per al cas quàntic estudiarem l'anomenat *model d'Einstein*, sabem que les possibles energies del sistema són les que compleixen

$$E_n = \hbar\omega \left(1 + \frac{1}{2} \right) \quad (2.60)$$

Considerarem que els oscil·ladors no interaccionen entre ells i estan localitzant, per tant podrem fer servir la relació $Z = Z_1^N$. La funció de partició per a un d'ells serà

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta \hbar\omega/2} \sum_n e^{-\beta \hbar\omega n} = e^{-\beta \hbar\omega/2} \sum_n r^n = e^{-\beta \hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}}$$

on hem fet servir que la suma d'una serie geomètrica $\sum_n r^n$ on $|r| < 1$ és $1/(1-r)$. Definint $\kappa = \beta \hbar\omega$ i simplificant l'expressió anterior tenim que la funció de partició total és

$$Z_T = Z_1^N = \left[\frac{1}{e^{\kappa/2} - e^{-\kappa/2}} \right]^N = \left[\frac{1}{2 \sinh \kappa/2} \right]^N \quad (2.61)$$

Llavors l'energia interna, fent servir la relació (2.36), és

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{N Z_1^{N-1}}{Z_1^N} \frac{\partial Z_1}{\partial \beta} = -N \frac{1}{Z_1} \left(-\hbar\omega \frac{\cosh \kappa/2}{\sinh^2 \kappa/2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{N}{\tanh \kappa/2} \quad (2.62)$$

Podem estudiar ara el comportament de l'energia interna pel limit clàssic i quàntic en funció de κ (temperatura): per $\kappa \rightarrow 0$ tenim $T \rightarrow \infty \Rightarrow$ comportament clàssic amb el que hauríem de tornar a l'expressió (2.59) i per $\kappa \rightarrow \infty \Leftrightarrow T \rightarrow 0$ amb el qual tindriem el comportament quàntic.

$$\kappa \rightarrow 0 \Rightarrow U = N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{\cosh \kappa/2}{\sinh \kappa/2} \approx N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1}{\kappa/2} = N k_B T \quad (2.63)$$

$$\kappa \rightarrow \infty \Rightarrow U = N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{e^{\kappa/2} + e^{-\kappa/2}}{e^{\kappa/2} - e^{-\kappa/2}} \approx N \frac{\hbar\omega}{2} (1 + 2e^{-\beta \hbar\omega}) \quad (2.64)$$

Demostració. Per a la segona expressió hem fet servir que

$$\frac{\cosh x/2}{\sinh x/2} = \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{1 + e^{-x}}{1 - e^{-x}}$$

llavors separem la fracció en dos termes i fem servir la igualtat $\sum_n r^n = 1/(1-r)$

$$\frac{1}{1 - e^{-x}} + \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_n e^{-nx} + \sum_n e^{-(n+1)x} \approx 1 + 2e^{-x} + O(e^{-2x})$$

□

A més a més, podem calcular la capacitat calorífica per a qualsevol temperatura

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B \kappa^2 \frac{e^{\kappa}}{(e^{\kappa} - 1)^2} = N k_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (2.65)$$

on $\Theta_E = \hbar\omega/k_B$ s'anomena la temperatura d'Einstein del cristall i generalment és de l'ordre de magnitud de la temperatura de fusió del solid. Aquesta formula ens dona la llei de Dulong-Petit: per $T \rightarrow \infty \Rightarrow C_V = N k_B$ i per $T \rightarrow 0 \Rightarrow C_V = 0$ tal com es té experimentalment.

2.4 Col·lectivitat macrocanònica

Suposarem un sistema Ξ_1 en contacte amb un bany tèrmic Ξ_2 amb el qual pot intercanviar energia i partícules, per tant, l'energia i el nombre de partícules del sistema en qüestió podran variar. L'objectiu d'aquesta col·lectivitat és trobar expressions senzilles per calcular el potencial químic, ja que serà un dels paràmetres termodinàmics que trobarem a partir de l'equació d'estat, juntament amb el volum V i la temperatura T .

La densitat de probabilitat del sistema Ξ_1 es pot escriure a partir de la col·lectivitat canònica (2.34) com

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, N_1) &= \int \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, N_1; \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, N_2) d\mathbf{q}_2 d\mathbf{p}_2 \\ &= C \int \delta(E - H_1 - H_2) d\mathbf{q}_2 d\mathbf{p}_2 = C\Omega_2(E - H_1, N - N_1) = C\Omega_2(E_2, N_2)\end{aligned}$$

Com que el sistema està en contacte amb un bany podem considerar que $E_1 \ll E_2$ i $N_1 \ll N_2$ llavors $E \approx E_2$ i $N \approx N_2$. Així que ara toca aproximar, per simplicitat expandirem $\ln \Omega_2$ en compte de Ω_2 , per la formula de Taylor de varies variables tenim

$$\ln \Omega_2(E - H_1, N - N_1) \approx \ln \Omega_2(E, N) - \left[\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} H_1 + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N} N_1 \right] + \dots$$

De la col·lectivitat microcanònica coneixem que l'entropia de Ξ_2 és $S_2 = k_B \ln \Omega_2$ (eq. (2.11)) on $S = S(U, V, N)$ llavors el diferencial és

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Igualant les derivades parcials amb el desenvolupament de Taylor trobem

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} &\approx \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E_2} = \frac{1}{k_B T_2} \\ \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N} &\approx \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial N_2} = -\frac{\mu_2}{k_B T_2}\end{aligned}$$

llavors

$$\ln \Omega_2 \approx \ln \Omega_2(E, N) - \frac{H_1}{k_B T_2} + \frac{\mu_2 N_1}{k_B T_2} \implies \rho(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, N_1) = C e^{-\beta H_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)} e^{\beta \mu N_1} \quad (2.66)$$

Que correspon a la densitat de probabilitat per a la col·lectivitat macrocanònica, veiem com explícitament ja ens apareix el potencial químic. La constant C ve determinada per la normalització que s'escriu com

$$\sum_N \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, N) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} = C \sum_N \int e^{-\beta H + \beta \mu N} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} = CQ = 1 \implies C = \frac{1}{Q} \quad (2.67)$$

on Q és la funció de partició macrocanònica (que correspon igualment a la normalització igual que Z) i es defineix com

$$Q(T, V, \mu) = \sum_N \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H + \beta \mu N} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \quad (2.68)$$

El terme $1/N!$ el podem ficar i treure al nostre gust (igual que el h^{3N}) segons si volem ser rigorosos o termodinàmics. De fet, Q es pot escriure en funció de Z a partir de la seva definició ja que

$$Q(T, V, \mu) = \sum_N \frac{1}{N!} e^{\beta \mu N} \int e^{-\beta H} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} = \sum_N e^{\beta \mu N} Z(T, V, N) \quad (2.69)$$

Evidentment, no podem conèixer exactament el valor de l'energia o el nombre de partícules que existeixen al sistema Ξ_1 però si el seu valor mig. Pel cas de l'energia aquest vindrà donat per

$$U = \langle H \rangle = \sum_N \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, N) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} = \frac{1}{Q} \sum_N \frac{1}{h^{3N} N!} \int H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) e^{-\beta H + \beta \mu N} d\mathbf{q}d\mathbf{p}$$

Llavors aquí necessito fer una pausa per comentar la salvatjada matemàtica que va fer aquí el M.H. V. Mendez, noteu

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p})e^{-\beta H + \beta \mu N} = - \left[\frac{\partial}{\partial \beta} e^{\beta H + \beta \mu N} \right]_{\beta \mu = ct.} \quad (2.70)$$

Cagat lorito, així és, deriva respecte β però com que hi ha el terme $\beta \mu N$ i li quedaria malament doncs diu: derivo respecte β mantenint $\beta \mu$ constant!!!!!!!!!!!!!!

Val ja podem continuar utilitzant aquest “resultat”

$$U = -\frac{1}{Q} \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_N \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H + \beta \mu N} \right) \right]_{\beta \mu} \stackrel{(2.68)}{=} -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu} \quad (2.71)$$

I això és un resultat exacte, jeje.

Pel valor mig de partícules ho calcularé sense fer la mateixa salvatjada que abans, així tenim

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_N \int N \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, N) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^{3N}} \\ &= \frac{1}{Q} \sum_N \frac{1}{h^{3N} N!} \int N e^{-\beta H + \beta \mu N} d\mathbf{q}d\mathbf{p} \\ &= \frac{1}{Q} \sum_N \frac{1}{h^{3N} N!} \int \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial \mu} e^{-\beta H + \beta \mu N} \right)_{\beta} d\mathbf{q}d\mathbf{p} \\ &= \frac{1}{\beta Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \mu} \right)_{\beta} \end{aligned}$$

per tant, fent-ho bé que no és tant difícil, el valor mig és

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \mu} \right)_{\beta} \quad (2.72)$$

Com a últim comentari, dir que les variacions de l’energia i el nombre de partícules són

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_{\beta \mu} \propto C_V \quad (2.73)$$

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \mu^2} \right)_{\beta} \propto k_T \quad (2.74)$$

2.4.1 Connexió termodinàmica

En aquest cas, la connexió amb la termodinàmica es fa a través del potencial grancanònic ja que és l’únic que té dependència explícita amb μ . Del seu diferencial donat per l’eq (1.24) podem treure que el nombre de partícules és

$$N = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (2.75)$$

Ara, per un nombre molt elevat de partícules ($\sim N_A$) les variacions del nombre de partícules del sistema seran molt petites i per tant podem dir que $N \sim \langle N \rangle$, igualant l’eq. (2.72) i (2.75) trobem

$$\Phi(T, V, N) = -\frac{1}{\beta} \ln Q = -k_B T \ln Q \quad (2.76)$$

Similar a com teníem per la col·lectivitat canònica per l’energia de Helmholtz (2.39).

També podem obtenir la pressió del sistema que serà

$$P = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad (2.77)$$

2.4.2 Entropia de la informació

Com ja hem dit, utilitzant el mètode que utilitzem haurem d'arribar al mateix resultat ja que les equacions d'estat són úniques per a cada sistema, així l'entropia de Shannon definida a l'equació (2.12) ha de continuar sent vàlida per la col·lectivitat macrocanònica on la densitat ve donada per l'eq. (2.66). Comprovem-ho, considerant un sistema discret amb energies E_r .

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_{r,N} \rho(r, N) \ln \rho(r, N) = -k_B \sum_{r,N} \frac{e^{-\beta E_r + \beta \mu N}}{Q} \ln \left(\frac{e^{-\beta E_r + \beta \mu N}}{Q} \right) \\ &= -k_B \sum_{r,N} \frac{e^{-\beta E_r + \beta \mu N}}{Q} [-\beta E_r + \beta \mu N - \ln Q] \\ &= -k_B [-\beta \langle E_r \rangle + \beta \mu \langle N \rangle - \ln Q] \end{aligned}$$

on hem fet servir les definicions de valor mig per l'energia i el nombre de partícules així com la definició de Q a l'últim pas. Per tant, l'entropia és

$$S = \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T} + k_B \ln Q \quad (2.78)$$

Si aïllem l'entropia de l'equació de Gibbs-Euler (1.14) i l'igualem amb el resultat anterior arribem a la conclusió que $\Phi = -k_B T \ln Q$ tal com teníem.

2.4.3 Sistema ideal

Per últim, com acostuma a ser tradició ja, deduirem la llei dels gasos ideals però ara utilitzant la col·lectivitat macrocanònica. Per a un sistema ideal amb moltes partícules (evidentment considerarem $N \rightarrow \infty$) sent Z_i la funció de partició canònica per 1 partícula d'un gas ideal (eq. (2.46)) tindrem

$$Q = \sum_N e^{\beta \mu N} Z(N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \frac{Z_i^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(e^{\beta \mu} Z_i)^N}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(z Z_i)^N}{N!} = e^{z Z_i} \quad (2.79)$$

on es defineix $z = e^{\beta \mu}$ com la fugacitat.

El potencial grancanònic llavors és

$$\Phi = -k_B T z Z_i = -\frac{e^{\beta \mu}}{\beta} V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (2.80)$$

La pressió i l'energia a partir de les eq. (2.77) i (2.71) valen

$$P = -\frac{\partial \Phi}{\partial V} = \frac{e^{\beta \mu}}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \quad (2.81)$$

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\beta \mu} = \frac{3}{2} e^{\beta \mu} \frac{(2\pi m)^{3/2}}{\beta^{5/2}} \quad (2.82)$$

dividint una entre l'altre obtenim

$$\frac{U}{P} = \frac{3V}{2} \Rightarrow U = \frac{3}{2} V P \quad (2.83)$$

El nombre mig de partícules és

$$N \approx \langle N \rangle = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = e^{\beta \mu} V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} = \beta P V \quad (2.84)$$

reordenant trobem sorprenentment la llei dels gasos ideal (:):

$$N = \frac{PV}{k_B T} \Rightarrow PV = N k_B T \quad (2.85)$$

i l'energia d'aquest sistema substituïnt a $U = (3/2)PV$ és com no podia ser d'altra manera

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.86)$$

3 Canvis de fase

Sabem de les condicions d'equilibri termodinàmic que, un estat d'equilibri, ha de complir $k_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} > 0$. Per un gas ideal $PV = nRT$ aquesta condició sempre es compleix ja que $V \propto 1/P$ i per tant $\frac{\partial V}{\partial P} < 0 \Rightarrow k_T > 0$. Aquest fet provoca que en un gas ideal mai es pugui produir un canvi de fase, ja que per a que es produeixi, ha d'existir un punt crític en el sistema on $k_T = \infty$.

Teorema 3.1. *Si un sistema no té almenys un punt crític, no pot existir un canvi de fase.*

El cas d'un gas ideal és diferent, considerem el model de gas ideal més senzill, el *gas de Van der Waals* (VdW)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T \quad (3.1)$$

on el terme a afegit a la pressió fa referència amb la pressió entre les partícules del sistema (que si interactuen entre elles) i el terme b fa referència a que les partícules ja no són puntuals sinó ocupen un volum. Cal notar que això només és un model basat en experiments, no existeix un únic model d'equació d'estat per a tots els gasos reals ja que no es coneix teòricament un potencial d'interacció molecular que valgui per a tots.

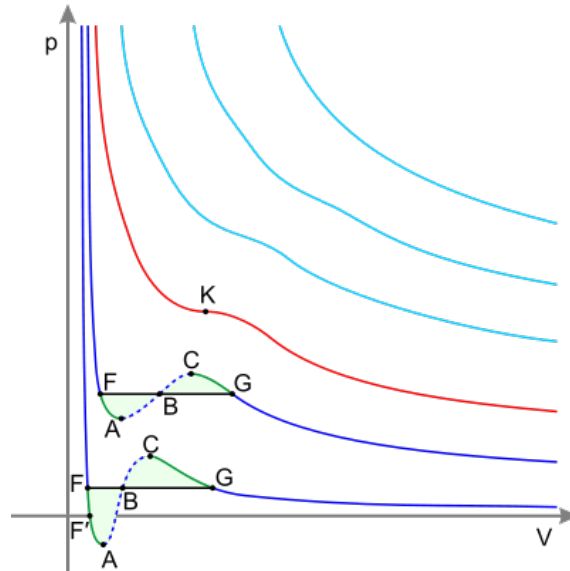


Figura 2: Isothermes de Van der Waals.

A la figura 2, trobem representades diferents isoterms per un gas de Van der Waals. Observem que a T altes ($T > T_c$) el comportament és similar al d'un gas ideal sense cap punt d'inflexió. Això és cert fins a arribar a una temperatura crítica T_c on existeix un punt d'inflexió amb $\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \Rightarrow k_T = \infty$, en aquest punt és on es produeix el canvi de fase. A la temperatura crítica, li correspon un volum i pressió crítics, V_c i P_c , per $V > V_c$ tindrem gas i per $V < V_c$ tindrem líquid sense transició.

Ens queda saber que passa per $T < T_c$, si observem la figura 2 veiem que les isoterms corresponents a $T < T_c$ tenen dos punts crítics A i C i entre els dos punts una regió on en augmentar el volum augmenta la pressió (cosa rara), és a dir, $\frac{\partial V}{\partial P} > 0 \Rightarrow k_T < 0$ són estats inestables, no poden existir perquè no els podem observar. El que realment succeeix és que, en disminuir el volum, arribem a un punt G on la pressió és manté constant (pressió de vapor P_v) fins a F , a aquest segment se l'anomena *segment conodal* i durant aquest tenim $k_T = \infty$, hi ha canvi de fase. El que observariem és que, en arribar al punt G on tot es gas començarien a aparèixer petites gotes de líquid, i a mesura que reduïm el volum hi hauria més líquid fent que la pressió parcial de cada fase mantingui la pressió total constant. En arribar al punt F , tot el sistema estaria en estat líquid i tornaria a augmentar la pressió normalment. Llavors tenim que existeix una zona de transició de fase on coexisteixen líquid i vapor amb una $P = P_v = ct$.

Tot i això, tenim dues regions on $k_T > 0$ que no estant prohibides termodinàmicament: entre F i A i entre C i G . Certament, els punts d'aquestes corbes no estan prohibits però corresponen a

estats metaestables molt difícils d'obtenir només en condicions molt controlades. En el cas que trobem un sistema en un d'aquests estats i li apliquem un petit "cop" aquest tornara ràpidament a un estat de la regió conodal, sense pensar-s'ho dues vegades.

Si representem la pressió de la regió conodal en funció de la temperatura de la isoterma trobaríem que la dependència d'una amb l'altra és lineal per $T < T_c$, a aquesta recta se l'anomena *corba de coexistència*, ja que tots els punts de la corba representen estats on coexisteixen les dues fases. Per sobre de la temperatura crítica, no existeix aquesta dependència, la matèria està en estat *supercrític*.

3.1 Equació de Clapeyron

Per a que hi hagi coexistència de dues fases α i β ha de passar que $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$ (tots els punts de la corba de coexistència compleixen això), en forma diferencial tenim $d\mu^{(\alpha)} = d\mu^{(\beta)}$ on $d\mu$ ve determinat per l'eq. de Gibbs (1.13). Si considerem un sistema on $\mu = \mu(T, P)$ llavors $d\mu = -s dT + v dP$ per a cada fase i per tant

$$-s^{(\alpha)} dT + v^{(\alpha)} dP = -s^{(\beta)} dT + v^{(\beta)} dP \implies \left(\frac{dP}{dT} \right)_{c.c.} = \frac{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}}{v^{(\alpha)} - v^{(\beta)}} \quad (3.2)$$

on la derivada està avaluada en els punts de la corba de coexistència.

Per a un anàlisi més detallat de l'equació de Clapeyron, expressem el volum molar com $v = 1/\rho$, així

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{c.c.} = \frac{s^{(\alpha)} - s^{(\beta)}}{\rho^{(\beta)} - \rho^{(\alpha)}} \cdot \rho^{(\alpha)} \rho^{(\beta)}$$

i considerem els 3 possibles casos de coexistència entre les fases líquida, sòlida i gasosa:

$l - v$ En aquest cas, hom pot veure clarament que $s^{(v)} > s^{(l)}$ (un gas està sempre més desordenat que un líquid) i també que $\rho^{(v)} < \rho^{(l)}$, en conseqüència, $dP/dT > 0$.

$s - v$ Igualment, $s^{(v)} > s^{(s)}$ i $\rho^{(v)} < \rho^{(s)}$ llavors $dP/dT > 0$ sempre.

$s - l$ En aquest últim cas, el signe de la diferència d'entropies el tenim ben definit ja que $s^{(l)} > s^{(s)}$, però el signe de la diferència de densitats no ja que existeixen materials (com l'aigua) on $\rho^{(s)} < \rho^{(l)}$ i per tant $dP/dT < 0$ quan normalment, per a la majoria de substàncies, $\rho^{(l)} < \rho^{(s)} \implies dP/dT > 0$.

Calor latent Definim $l_{\alpha \rightarrow \beta}$ (energia per unitat de massa) com el calor latent del canvi de fase $\alpha \rightarrow \beta$ (altrament anomenat també entalpia de canvi de fase), determinat per

$$l_{\alpha \rightarrow \beta} = T \Delta s_{\alpha \rightarrow \beta} \quad (3.3)$$

on T és la temperatura en que es produeix el canvi de fase. Així, podem escriure l'eq. (3.2) com

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{c.c.} = \frac{l}{T \Delta v} \quad (3.4)$$

Si analitzem el que succeeix en un procés de canvi de fase veiem que l correspon exactament a l'energia necessària per unitat de massa per trencar (o formar) el 100% dels enllaços atòmics d'una fase a una altra a $T = ct.$. Experimentalment, aquest fet es veu ja que quan s'arriba a la T del canvi de fase el sistema segueix absorbint energia però la T no augmenta, aquesta energia s'està destinant a produir el canvi de fase trencant els enllaços moleculars.

Per tal d'integrar l'eq. (3.4) hem de suposar diferents hipòtesis segons el procés de que es tracti:

$s - l$ Per aquest cas, podem considerar que l i Δv són aproximadament constants*, així integrant per separació de variables l'equació de Clapeyron obtenim l'expressió

$$P - P_0 \approx \frac{l}{\Delta v} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (3.5)$$

per un canvi de fase solid-liquid. Coneixent un punt d'aquesta corba (T_0, P_0) podem conèixer tots els altres.

*Quan diem $l \approx ct.$ vol dir que el seu valor no varia gaire amb la temperatura durant el procés, tot i que normalment varia lleugerament durant el procés.

$v - l/s$ Quan passem de fase vapor a qualsevol altra podem considerar que $l \approx ct.$, que $v^{(v)} \gg v^{(l,s)} \Rightarrow \Delta v \approx v^{(v)}$ i finalment que la fase vapor es comporta com un gas ideal (eq. (2.19)) llavors

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{l}{T} \frac{1}{RT/P} = \frac{l}{R} \frac{P}{T^2} \implies \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{l}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (3.6)$$

3.2 Punt crític

Qualitativament, a la figura 2, ja hem vist que el punt crític es caracteritza per tenir $dP/dV = 0$. En veritat, no només es compleix aquesta condició sinó que també tenim que el punt crític compleix

$$\left. \frac{dP}{dV} \right|_{p.c.} = 0 \quad , \quad \left. \frac{d^2P}{dV^2} \right|_{p.c.} = 0 \quad , \quad \left. \frac{d^3P}{dV^3} \right|_{p.c.} < 0 \quad (3.7)$$

Això ens porta a que, en aquest punt, es verifiqui que

- (a) $\Delta v = 0$
- (b) $\Delta s = 0 \Rightarrow l = 0$
- (c) $\alpha, k_T, C_p, C_v, \dots \rightarrow \infty$

Anem a comprovar-ho per el gas de Van der Waals (3.1), la pressió es pot escriure com

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Apliquem les condicions (3.7) per tal trobar T_c , V_c i P_c en funció dels coeficients a i b :

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dV} &= -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \\ \frac{d^2P}{dV^2} &= \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \end{aligned}$$

d'on obtenim

$$v_c = 3b \quad , \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad , \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (3.8)$$

pel gas de VdW. A partir d'aquest resultat podem comprovar que, efectivament, $k_T \rightarrow \infty$ quan $T \rightarrow T_c$:

$$k_T = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{-1}{V} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \right]^{-1} = \frac{-1}{v} \frac{1}{-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}} \stackrel{v \approx v_c}{\approx} \frac{1}{3b} \frac{4b^2}{R} \frac{1}{T - \frac{2a}{27b^3} \frac{4b^2}{R}} = \frac{4b}{3R} \frac{1}{T - T_c}$$

fent el límit quan $T \rightarrow T_c$ trobem que $k_T \rightarrow \infty$ tal com esperàvem trobar.

Per k_T , prop del punt crític, hem trobar que és proporcional a $(T - T_c)^{-1}$. Aquest resultat és més general, es pot demostrar que, per qualsevol fluid, els coeficients d'energia en les proximitats del punt crític varien com

$$\frac{1}{(T - T_c)^n}$$

on n és l'exponent crític.

3.3 Teoria de Landau

Com en vist, per a que es produeixi canvi de fase ha d'existir un punt crític T_c on els coeficients termodinàmics divergeixen i potencials presenten discontinuïtats. Per tal d'explicar les transicions de fase, Landau proposa una nova funció d'energia lliure $f(T, Y, \eta)$ que depèn de la temperatura, d'una variable extensiva i del paràmetre d'ordre η i ens diu que aquesta funció és continua en el nou paràmetre quan es produeix canvi de fase. Del valor de η només sabem que

$$\begin{cases} \eta = 0 & \text{Fase desordenada} \\ \eta \neq 0 & \text{Fase ordenada} \end{cases} \quad (3.9)$$

on η a la fase ordenada pot prendre qualsevol valor menys el 0 però ha de tendir a 0 quan $T \rightarrow T_c$. Evidentment, per passar d'una fase a l'altra, hem de passar per la temperatura crítica, i pel que ja hem vist (fig. 2), tenim que

$T > T_c$ Ens trobem a la fase desordenada amb $\eta = 0$.

$T < T_c$ Ens trobem a la fase ordenada amb $\eta \neq 0$.

D'altra banda, tenim que $f(T, Y, \eta)$ ha de ser continua en el canvi de fase per tant s'ha poder escriure com una seria de potències de η prop d'aquest punt:

$$f(T, Y, \eta) = \sum_{k=0}^N \alpha_k(T, Y) \eta^k$$

on N depèn del tipus de l'ordre de la transició que vulguem estudiar:

- (i) **Transició de 1r ordre:** és aquella on $\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$ però les primeres derivades són diferents, és a dir, $v^{(\alpha)} \neq v^{(\beta)}$ i $s^{(\alpha)} \neq s^{(\beta)}$. La desigualtat entre les entropies dels dues fases ens indica que existeix un calor latent de transició $l = T\Delta s \neq 0$ i per tant les dues fases poden coexistir. Per a l'estudi d'aquestes transició Landau suposa que $N = 6$, tot i que el M.H. V. Méndez diu que amb $N = 4$ ja les podem estudiar completament. Així, a més definirem sense pèrdua de generalitat $\alpha_3 \rightarrow -\alpha_3$, per tant l'equació l'escriurem com

$$f(T, Y, \eta) = f_0(T, Y) + \alpha_1 \eta + \alpha_2 \eta^2 - \alpha_3 \eta^3 + \alpha_4 \eta^4$$

La primera consideració que farem serà suposar que per $\eta = 0$ la funció f presenta un mínim, és a dir, $\eta = 0$ (fase desordenada) és estable, per tant

$$\begin{aligned} 0 &= \left. \frac{\partial f}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = \alpha_1 + 2\alpha_2 \eta - 3\alpha_3 \eta^2 + 4\alpha_4 \eta^3 \Big|_{\eta=0} = \alpha_1 \\ 0 &< \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=0} = 2\alpha_2 \end{aligned}$$

és a dir, $\alpha_1 = 0$ i $\alpha_2 > 0$. Amb aquestes condicions, trobem els altres extrems de f :

$$\eta_{\pm} = \frac{3\alpha_3 \pm \sqrt{9\alpha_3^2 - 32\alpha_2\alpha_4}}{8\alpha_4} \quad (3.10)$$

Tenim diferents solucions en funció del signe del discriminant $\Delta = 9\alpha_3^2 - 32\alpha_2\alpha_4$:

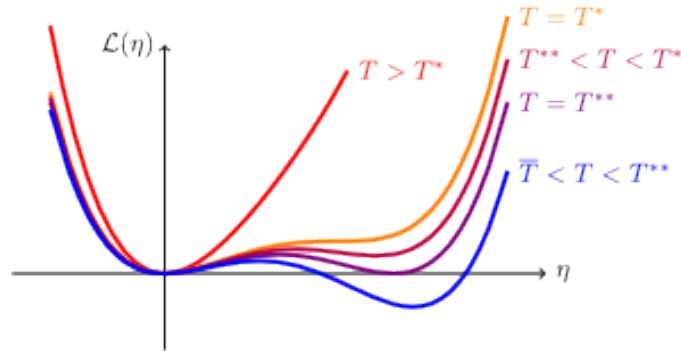
$T > T_c$ Llavors $\Delta < 0$, només existeix una solució a $\eta = 0$ i la funció f te la forma d'una paràbola on $\alpha_2 > \frac{9\alpha_3^2}{32\alpha_4}$.

$T = T_c$ Llavors $\Delta = 0 \Rightarrow \alpha_2 > \frac{9\alpha_3^2}{32\alpha_4}$, només existeix un estat estable a $\eta = 0$, $\eta_+ = \eta_-$ i la funció f presenta un punt d'inflexió just en $\eta_+ = \eta_-$.

$T < T_c$ Llavors $\Delta > 0 \Rightarrow \alpha_2 < \frac{9\alpha_3^2}{32\alpha_4}$, tenim un estat estable a $\eta = 0$ i un estat metaestable a $\eta = \eta_+$ amb un màxim per $\eta = \eta_-$. El fet que η_+ és inestable ve determinat perquè $f(0) < f(\eta_+)$, és a dir, $\frac{8\alpha_3^2}{32\alpha_4} < \alpha_2 < \frac{9\alpha_3^2}{32\alpha_4}$.

$T = T_{eq}$ Existeix una temperatura d'equilibri que compleix que $f(0) = f(\eta_+)$, existeixen dos estats estable quan $\alpha_2 = \frac{8\alpha_3^2}{32\alpha_4}$.

$T < T_{eq}$ A partir d'aquesta temperatura, l'estat estable és η_+ i l'inestable $\eta = 0$, és a dir, $f(\eta_+) < f(0)$ per tant $0 < \alpha_2 < \frac{8\alpha_3^2}{32\alpha_4}$.

Figura 3: f em funció de η per diferents temperatures

Per aquest tipus de transicions, els coeficients termodinàmics ($C_Y, k_T \dots$) presenten una discontinuïtat INFINITA en el punt crític del tipus $\propto (T - T_c)^{-n}$ on n és l'exponent crític.

- (ii) **Transició de 2n ordre:** és aquella en que els potencials químics (μ) de les dues fases en la corba de coexistència són iguals, les primeres derivades també (v, s) però les segones derivades no (coeficients termodinàmics, capacitats calorífiques...). Com que $s^{(\alpha)} = s^{(\beta)}$, en aquest cas $l = 0$ i per tant no pot haver-hi coexistència entre les dues fases.

Per tal d'estudiar aquestes transicions considerarem que $N = 4$ així podem escriure l'eq. (3.3) com

$$f(T, Y, \eta) = f_0(T, Y) + \sum_{k=1}^4 \alpha_k(T, Y) \eta^k \quad (3.11)$$

La condició d'equilibri en el paràmetre d'ordre la trobem minimitzant la funció respecte η llavors

$$\frac{\partial f}{\partial \eta} = 0 \Rightarrow \alpha_1 + 2\alpha_2\eta + 3\alpha_3\eta^2 + 4\alpha_4\eta^3 = 0 \quad (3.12a)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2} > 0 \Rightarrow 2\alpha_2 + 6\alpha_3\eta + 4\alpha_4\eta^2 > 0 \quad (3.12b)$$

Primer de tot sabem que ha d'existir una fase desordenada on $\eta = 0$, per tant, substituint a la primera equació tenim que $\alpha_1 = 0$. D'altra banda, necessitem que $\alpha_3 = 0$ d'aquesta manera només podrà existir una fase a la vegada ja que tindrem una funció parella sense estats metaestables, és a dir, quan passa de fase desordenada a ordenada l'estat amb $\eta = 0$ no és estable (és un màxim). Amb aquests resultats obtenim l'equació

$$\eta (2\alpha_2 + 4\alpha_4\eta^2) = 0 \rightarrow \begin{cases} \eta = 0 \\ \eta_{\pm} = \pm \sqrt{-\alpha_2/2\alpha_4} \end{cases}$$

Ara, a partir de la 2a condició trobem les condicions que ha de complir α_2 per a que el sistema sigui estable: si $\eta = 0$ ($T > T_c$) llavors $2\alpha_2 > 0 \Rightarrow \alpha_2$ ha de ser positiva i si $\eta = \eta_{\pm}$ tenim $-4\alpha_2 > 0 \Rightarrow \alpha_2 < 0$ ha de ser negativa. Només amb aquests resultats qualitius Landau va suposar que la funció $\alpha_2(T, Y)$ havia de ser de la forma

$$\alpha_2(T, Y) = \alpha_0(Y) (T - T_c) \quad (3.13)$$

per tant els possibles valors que pot tenir η (en la fase ordenada) són

$$\eta_{\pm} = \sqrt{\frac{\alpha_0(Y)}{2\alpha_4(T, Y)} (T_c - T)} \quad (3.14)$$

remarquem que aquest resultat només és valid per la fase ordenada, quan $T < T_c$ i per tant l'arrel és real.

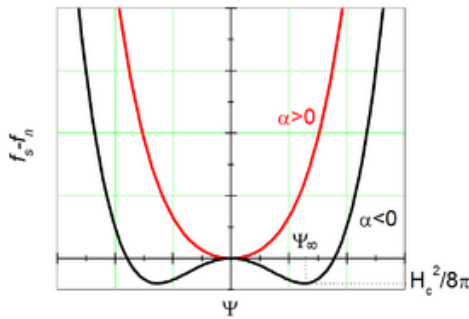
Amb tots aquests resultats ja podem escriure l'energia de Landau pel cas de les transicions de fase de 2n ordre:

$$f(T, Y, \eta) = \begin{cases} f_0(T, Y) & T > T_c \\ f_0(T, Y) - \frac{\alpha_0^2}{4\alpha_4}(T_c - T)^2 & T < T_c \end{cases} \quad (3.15)$$

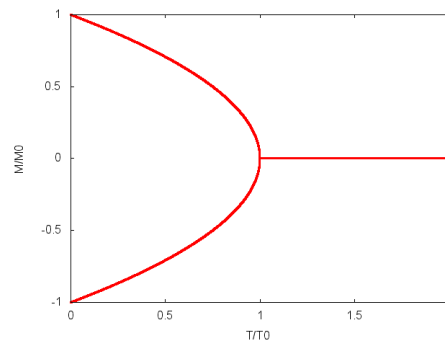
Podem estudiar que els hi passa als diferents coeficients termodinàmics com la calor específica a Y constant, del diferencial de f veiem clarament que $S = -df/dT$, d'on C_Y serà per tant

$$C_Y = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \begin{cases} -T \frac{\partial^2 f_0}{\partial T^2} \equiv C_Y^0 & T > T_c \\ C_Y^0 + T \frac{\alpha_0^2}{2\alpha_4} & T < T_c \end{cases}$$

on hem considerat per l'últim resultat que $\alpha_4 \approx ct.$ quan $T \rightarrow T_c$. Conclusió, la capacitat calorífica presenta una discontinuïtat FINITA de valor $T_c \alpha_0^2 / 2\alpha_4$ quan el sistema passa de la fase ordenada a la desordenada.



(a) f en funció de η per $T > T_c$ i $T < T_c$.



(b) Variació de η amb la temperatura, els extrems de l'esquerra corresponen amb η_{\pm} i el punt d'unió a $T = T_c$.

Des del punt de vista d'un sistema magnètic és fàcil d'entendre aquest resultat a partir d'un material ferromagnètic i el cicle d'histerèsis. Quan la temperatura és superior a la temperatura de Curie (temperatura crítica) l'energia tèrmica "guanya" en cert sentit l'energia d'interacció entre dipòls i produeix un desalineament entre ells cosa que esborra la imanació del material, la fase estable és la desordenada amb imanació nul·la ($\eta = 0$). En canvi, si la interacció entre dipòls és gran, ens trobem per sota la temperatura de Curie (crítica) la fase desordenada ja no serà estable sinó que els dipòls tendiran a orientar-se en la direcció del camp magnètic extern, ja sigui en el mateix sentit (η_+) o sentit contrari (η_-). En aquest últim cas tenim dues solucions estables possibles que corresponen amb la imanació de saturació d'un cicle d'histerèsis.

4 Sistemes magnètics

Un sistema magnètic és un conjunt de N dipòls magnètics amb moment dipolar $\boldsymbol{\mu}$, la imanació total del sistema és llavors $\boldsymbol{M} = N\boldsymbol{\mu}$, aquests dipòls estan fixats en l'espai on hi ha aplicat un camp magnètic extern d'intensitat \mathcal{H} . Inicialment considerarem que els dipòls NO interaccionen entre ells, només amb el camp extern.

El treball total que es realitza sobre els dipòls és $dW = \mu_0 \mathcal{H} dM$ i per tant l'energia interna dels dipòls serà $dU_d = dQ + dW = TdS + \mu_0 \mathcal{H} dM$. A aquesta energia però li hem de sumar l'energia potencial deguda al camp magnètic extern $E_p = -\mu_0 M \mathcal{H}$ així $U = U_d + E_p$

$$dU = TdS + \mu_0 \mathcal{H} dM - \mu_0 d(M\mathcal{H}) = TdS - \mu_0 M d\mathcal{H} \quad (4.1)$$

que és l'equació de Gibbs per a un sistema magnètic sense interaccions internes.

L'energia interna és funció de S i \mathcal{H} , d'aquí podem treure l'equació calòrica $S(T, \mathcal{H})$ i tèrmica d'estat $M(T, \mathcal{H})$ i les capacitats calòriques a imanació C_M i intensitat $C_{\mathcal{H}}$ constant

$$C_M = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M + \mu_0 M \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M, \quad C_{\mathcal{H}} = \left(\frac{dQ}{d\mathcal{H}} \right)_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{H}} \right)_{\mathcal{H}} \quad (4.2)$$

De la mateixa manera que mecànicament definim els coeficients termodinàmics α, β i κ_T podem definir la susceptibilitat magnètica com

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \quad (4.3)$$

on distingim dos casos:

$\chi > 0$ És el cas de materials paramagnètics (SENSE interacció entre dipòls i ferromagnètics (interacció entre dipòls)).

$\chi < 0$ Materials diamagnètics.

4.1 Sistema clàssic

Funció de partició Per al calcul suposarem que tenim N dipòls fixats en l'espai $\boldsymbol{p} = 0$ sense interacció entre ells, així $Z = Z_1^N$. L'Hamiltonià d'una partícula serà $H_1 = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mathcal{H}} = -\mu_0 \mu \mathcal{H} \cos \theta$:

$$Z_1 = \int d\Omega e^{-\beta H_1} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi e^{\beta \mu_0 \mu \mathcal{H} \cos \theta} \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha$$

on $\alpha = \beta \mu_0 \mu \mathcal{H}$ que ens indica el balanç d'energia dels dipòls que tendeixen a orientar-se caòticament i el camp extern que intenta orientar tots els dipòls en la mateixa direcció (dictadura). Llavors la funció de partició del sistema és

$$Z = Z_1^N = \left[\frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha \right]^N \quad (4.4)$$

L'energia lliure de Helmholtz és $dF = -SdT - \mu_0 M d\mathcal{H}$ per les equacions (1.19), (2.39) i (4.1). Trobem les equacions tèrmica i calòrica:

$$M = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial F}{\partial \mathcal{H}} = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} = \mu_0 \mu N \left(\frac{\cosh \alpha}{\sinh \alpha} - \frac{1}{\alpha} \right) = \mu_0 \mu N L(\alpha) \quad (4.5)$$

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\mu_0 \mu N \mathcal{H} L(\alpha) \quad (4.6)$$

on $L(\alpha)$ és la funció de Langevin, podem estudiar ara els casos limit d'aquesta funció per trobar el comportament dels diferents paràmetres termodinàmics:

$\alpha \rightarrow 0$ És el cas de camps febles o altes temperatures, llavors tenim que $L(\alpha) \approx \alpha/3 + O(\alpha^3)$, llavors la imantació del sistema es pot aproximar per

$$M = \frac{(\mu_0\mu)^2 N \mathcal{H}}{3 T} = C \frac{\mathcal{H}}{T} \quad (4.7)$$

que és la famosa llei de Curie.

$\alpha \rightarrow \infty$ Camps intensos o temperatures baixes, llavors tenim $\lim_{\alpha \rightarrow \infty} L(\alpha) = 1$ i per tant $M \approx \mu_0\mu N$ anomenada *imantació de saturació*, independent de la temperatura i la intensitat del camp.

Entropia Calculem l'entropia a partir de l'eq. (2.41)

$$S = k_B \ln Z + k_B \frac{T}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = k_B N \ln Z_1 - k_B \frac{\alpha}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \alpha} = k_B N \left[\ln \left(\frac{4\pi}{\alpha} \sinh \alpha \right) - (\alpha \coth \alpha - 1) \right]$$

que en el límit $\alpha \rightarrow 0$ tenim $S = k_B N \ln(4\pi) = ct.$ si no varia el nombre de partícules.

4.2 Sistema quàntic

Spin 1/2 En aquest desenvolupament tractarem només amb partícules d'spin 1/2, això és que el seu spin té només dos estats possibles $\sigma_+, \sigma_- = 1/2, -1/2$ llavors l'energia del dipol és $E_p = -\mu_0\mu_z \mathcal{H}$ on $\mu_z = \mu\sigma_{\pm}$.

Funció de partició Al tractar-se d'un sistema discret i no continu com teníem en el cas clàssic podem fer servir la definició de Z donada a l'eq.(2.57) així

$$Z_1 = \sum_{\sigma} e^{-\beta E_{\sigma}} = e^{-\beta E_+} + e^{-\beta E_-} = e^{\alpha/2} + e^{-\alpha/2} = 2 \cosh \left(\frac{\mu_0\mu\mathcal{H}}{2k_B T} \right) = 2 \cosh(\alpha/2) \quad (4.8)$$

D'aquesta manera, l'equació tèrmica d'estat és

$$M = \mu N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \alpha} = \frac{\mu N}{2} \tanh(\alpha/2) \quad (4.9)$$

$\alpha \rightarrow 0$ És el cas de camps febles o altes temperatures, tenim que $\tanh(\alpha/2) \approx \alpha/2$ i llavors

$$M = \frac{\mu N \alpha}{2} = \frac{N \mu_0 \mu^2 \mathcal{H}}{4k_B T} = C' \frac{\mathcal{H}}{T} \quad (4.10)$$

semblant a la llei de Curie abans obtinguda.

Per aquest cas, l'entropia la podem calcular a partir de la col·lectivitat micro-canònica ja que tenim N spins amb 2 estats possibles cada un d'ells per tant el nombre de microestats és $\Omega = 2^N = \Omega_1^N \Rightarrow S = k_B \ln \Omega = N k_B \ln 2$.

$\alpha \rightarrow \infty$ Camps intensos o temperatures baixes, llavors tenim $\tanh(\alpha/2) \approx 1$ i per tant $M \approx \mu N/2$.

Per al calcul de l'entropia necessitem fer-la a partir de l'eq. (2.41).

Spin J En aquest cas general tenim que $\mu_z = \mu\sigma_z$ on $\sigma_z = -J, -J+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, J-1, J$ (salts d'una unitat) llavors l'energia per a cada estat és $\epsilon = -\mu_0\mu_z \mathcal{H} = -\mu_0\mu\sigma_z \mathcal{H}$ i per tant, la funció de partició la calculem igualment que per el cas de spin 1/2, considerant un sistema discret amb totes les seves possibles energies $\{\epsilon(\sigma_z)\}$ així

$$Z = \sum_{\sigma_z} e^{-\beta \epsilon_z} = \sum_{-J}^J e^{\alpha \sigma_z} = \frac{\sinh \left[(J + \frac{1}{2}) \alpha \right]}{\sinh \left(\frac{\alpha}{2} \right)} \quad (4.11)$$

on recordem que $\alpha = \beta\mu_0\mu\mathcal{H}$. Un cop tenim la funció de partició, deriva i venceràs, per trobar U , M ... (Deixarem els càlculs com a exercici, jeje)

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N\mu_0\mu\mathcal{H}JB_J(\alpha) \quad (4.12)$$

$$M = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}} = N\mu_0\mu JB_J(\alpha) \quad (4.13)$$

igual que pel cas 1/2, deixem el resultat en funció d'una funció de α anomenada *funció de Brilluin*, que te l'expressió

$$B_J(\alpha) = \frac{1}{J} \left\{ \left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \alpha \right] - \frac{1}{2} \coth \left(\frac{\alpha}{2} \right) \right\} \quad (4.14)$$

Distingim els casos:

$\alpha \rightarrow 0$ És el cas de camps febles o altes temperatures, llavors

$$M \approx \frac{N\mu_0\mu^2 J(J+1)}{3k_B} \frac{\mathcal{H}}{T} = C'' \frac{\mathcal{H}}{T} \quad (4.15)$$

semblant a la llei de Curie abans obtinguda.

$\alpha \rightarrow \infty$ Camps intensos o temperatures baixes, llavors

$$M \approx N\mu_0\mu J = N \langle |\mu_z| \rangle \quad (4.16)$$

4.3 Model d'Ising

Recapitulant, sabem que l'energia d'un dipol en l'existència d'un camp magnètic \mathcal{H} ve determinada per $E = -\mu_0\boldsymbol{\mu} \cdot \mathcal{H} = -\mu_0\mu_z\mathcal{H}$ on μ_z està quantificada per $\mu_z = \sigma$ on $\sigma = \{+1, -1\}$, semblant al cas de partícules d'espí 1/2. La imantació del dipol serà $m = \langle \sigma \rangle$ i la d'un conjunt de N dipols $M = N \langle \sigma \rangle = Nm$.

Fins ara, hem estudiat el cas d'un sistema de N dipols que interactuaven amb un camp magnètic extern però no entre ells, el model d'Ising consisteix en suposar que verdaderament existeix interacció i aquesta interacció la podem expressar en l'Hamiltonià del sistema com

$$H = -\mu\mathcal{H} \sum_i \sigma_i - J \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sigma_i \sigma_j \quad (4.17)$$

El primer que observem és que aquesta interacció de dipols es fa per parelles, és a dir, no interaccionen tots amb tots sinó que es un a un. Després podem distingir diferents materials segons el valor de J : si $J > 0$ el material serà ferromagnètic, si $J = 0$ serà paramagnètic (com teníem abans, sense interacció) i si $J < 0$ serà anti-ferromagnètic.

Aproximació del camp mig Per tal d'estudiar el comportament del sistema farem dues hipòtesis abans:

- (i) Suposem que cada espi es pot escriure com $\sigma_i = \langle \sigma_i \rangle + \delta\sigma_i = m + \delta\sigma_i$, és a dir, sofreix petites desviacions respecte el valor mig. Així, el producte $\sigma_i\sigma_j$ es pot aproximar a 1r ordre en δ per

$$\sigma_i\sigma_j \approx (m + \delta\sigma_i)(m + \delta\sigma_j) \approx m^2 + m(\delta\sigma_i + \delta\sigma_j) \quad (4.18)$$

l'últim pas el fem substituint el valor de $\delta\sigma_i = \sigma_i - m$. Pot no semblar un gran avenç, però com ja va dir el Gran Pineda, sumar és més fàcil que multiplicar.

- (ii) Suposarem que cada dipol només interacciona amb els seus primers veïns, si definim z com el nombre de primers veïns, podem substituir el doble sumatori de eq. (4.17) per un sol sumatori tal que

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \sigma_i \sigma_j \approx \frac{z}{2} \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_i \quad (4.19)$$

el terme 1/2 prové de que en el sumatori estem contant la interacció de i amb j i de j amb i , per tant tindrem dos cops el mateix.

Amb aquestes hipòtesis podem escriure H com

$$\begin{aligned} H &= -\mu_0 \mathcal{H} \sum_i \sigma_i - J \frac{z}{2} \sum_i [-m^2 + m(\sigma_i + \sigma_j)] = -\mu_0 \mathcal{H} \sum_i \sigma_i - J \frac{z}{2} [-Nm^2 + 2m\sigma_i] \\ &= -(\mu_0 \mathcal{H} + Jzm) \sum_i \sigma_i + J \frac{z}{2} Nm^2 \end{aligned}$$

definint $\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H} + Jzm/\mu_0$ com el camp efectiu tenim

$$H = -\mathcal{H}_{eff} \sum_i \sigma_i + J \frac{z}{2} Nm^2 \quad (4.20)$$

Ara, utilitzant la col·lectivitat canònica, calclem la funció de partició

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H} = e^{-\beta JzNm^2/2} \left[\sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{\beta \mu_0 \mathcal{H}_{eff} (\sigma_1 + \dots + \sigma_N)} \right] \\ &= e^{-\beta JzNm^2/2} \left[\sum_{\sigma=\pm 1} e^{\beta \mu_0 \mathcal{H}_{eff} \sigma} \right]^N = \left[2 \cosh(\beta \mu_0 \mathcal{H}_{eff}) e^{-\beta Jzm^2/2} \right]^N = Z_1^N \end{aligned}$$

Amb aquest resultat, calclem l'energia lliure de Helmholtz (eq. (2.39))

$$f = \frac{F}{N} = -\frac{1}{\beta N} \ln Z_1^N = \frac{-1}{\beta} \left\{ \ln[2 \cosh(\beta \mu_0 \mathcal{H}_{eff})] - \beta J \frac{z}{2} m^2 \right\} = J \frac{z}{2} m^2 - k_B T \ln[2 \cosh(\beta \mu_0 \mathcal{H}_{eff})] \quad (4.21)$$

I a partir de f podem calcular les diferents variables com la imantació M que serà

$$m = \frac{M}{N} = -\frac{1}{\mu_0 N} \left(\frac{\partial f}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \frac{k_B T}{\mu_0} \frac{1}{Z_1} \frac{\partial Z_1}{\partial \mathcal{H}} = \tanh(\beta \mu_0 \mathcal{H}_{eff}) \quad (4.22)$$

semblant al que ja havíem obtingut a (4.9) però en aquell cas quan $\mathcal{H} \rightarrow 0$ llavors $M \rightarrow 0$. Aquí, si $J \neq 0$, tindrem que $\mathcal{H}_{eff} = Jzm/\mu_0$, és a dir, existirà una imantació residual deguda a la interacció entre dipòls, a aquest fenomen se l'anomena *histèresis* i succeeix quan a un material ferromagnètic li deixes d'aplicar un camp extern.

Comparant l'equació (4.21) amb la teoria de Landau (3.3) veiem que són semblants si considerem m com el paràmetre d'ordre: quan $m = 0$ tindrem la fase desordenada i el sistema serà paramagnètic (els dipòls estaran com vulguin cada uno a su rollo) però quan $m \neq 0$ tindrem la fase ordenada i els dipòls s'orientaran segons el camp magnètic (dictadura).

Si desenvolupem l'equació de Helmholtz per m petits i ens quedem a ordre $\mathcal{O}(m^4)$ obtindrem un desenvolupament similar al de la teoria de Landau per una transició de $2n$ ordre. Comprovem-ho, a partir de l'eq. (4.21) aproximem per a m petits, aquí tenim en compte que $\ln(2 \cosh x) \approx \ln 2 + \frac{\theta^2}{2} - \frac{\theta^4}{12}$, així

$$\begin{aligned} f(m, T) &\approx \frac{Jz}{2} m^2 - k_B T \left\{ \ln 2 + \frac{(\beta Jz)^2}{2} m^2 - \frac{(\beta Jz)^4}{12} m^4 \right\} \\ &= -k_B T \ln 2 + \frac{Jz}{2} [1 - \beta Jz] m^2 + \frac{1}{12} \beta^3 (Jz)^4 m^4 \\ &= -k_B T \ln 2 + \frac{Jz}{2T} (T - T_c) m^2 + \frac{1}{12} \beta^3 (Jz)^4 m^4 \end{aligned}$$

on $T_c = Jz/k_B$, que podem escriure tal com prediu la teoria de Landau per transicions de fase de $2n$ ordre (eq. (3.15)) on tenim un primer terme $f_0(T)$, un segon $\alpha_2(T) = \alpha_0(T)(T - T_c)$ i un tercer $\alpha_4(T) > 0$.

Camp zero Com hem vist, quan $\mathcal{H} = 0$, existeix una imantació remanent, anem a estudiar els valors que pot prendre aquesta imantació. A partir de l'eq. (4.22) fent $\mathcal{H} = 0$ tenim l'equació transcendent

$$m = \tanh(\beta J z m) \quad (4.23)$$

on podem distingir dos casos:

- (a) $\frac{d \tanh}{dm} \leq 1$: En aquest primer cas només existeix una solució trivial $m = 0$ que correspon a un material paramagnètic el qual, en absència de camp, la imantació es fa nul·la. Si ho relacionem amb la teoria de Landau aquest cas correspon amb la fase desordenada on $m \leftrightarrow \eta = 0$.
- (b) $\frac{d \tanh}{dm} > 1$: En aquest segon cas trobem 3 solucions $m = 0$, m_+ i m_- , aquí estaríem parlant d'un material ferromagnètic que conserva la imantació. De la condició podem deduir que això passarà un cop s'assoleixi una temperatura crítica ja que

$$\frac{d \tanh}{dm} > 1 \Rightarrow \beta J z = \frac{J z}{k_B T} > 1 \Rightarrow T < \frac{J z}{k_B} = T_c \quad (4.24)$$

Per temperatures inferiors a la temperatura crítica ens trobarem amb la fase ordenada (ferromagnetisme) i per temperatures superiors en la desordenada (paramagnetisme), hi ha transició de fase.

Aquest canvi el podem entendre com que per temperatures superiors a la crítica l'energia tèrmica guanya a l'energia d'interacció entre dipòls i provoca que aquests es desordenin (llibertat), en canvi, per $T < T_c$ l'energia d'interacció és superior a la tèrmica i manté els dipòls ordenats (dictadura).

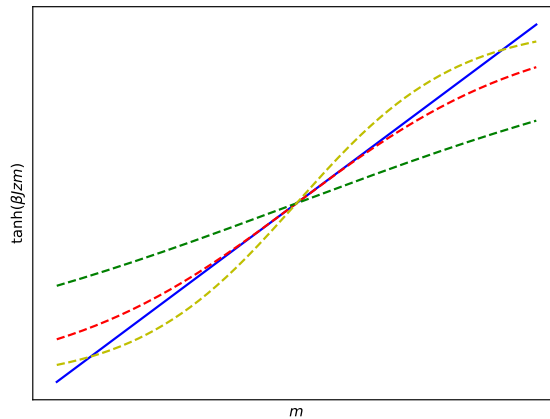


Figura 5: Solucions qualitatives de la imantació a camp nul. Segons el pendent que presenti la tanh trobem una solució $m = 0$ (corba vermella i verda) i per pendents més grans 3 solucions $m = 0$ i m_{\pm} (corba groga).

Anem a veure que passa prop del punt crític, prop del canvi de fase, en aquest punt tenim que $m \rightarrow 0$ i $T \rightarrow T_c$. Definirem una nova variable $\xi = \frac{T}{T_c} - 1 \rightarrow 0$ i per tant $T = T_c(1 + \xi)$, Substituint a l'eq. (4.23) tenim

$$m = \tanh\left(\frac{m}{1 + \xi}\right) \approx \frac{m}{1 + \xi} - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{1 + \xi}\right)^3$$

D'aquí ja en treiem la primera solució $m = 0$, ara continuem aproximant per trobar les altres

$$1 = \frac{1}{1 + \xi} - \frac{m^2}{3} \frac{1}{(1 + \xi)^3} \rightarrow m^2 = -3\xi(1 + \xi)^2 \approx -3\xi = 3\frac{T_c - T}{T_c}$$

Per $T > T_c$ veiem que l'equació no té solució, però per $T < T_c$ si i són

$$m_{\pm} = \pm \sqrt{3\frac{T_c - T}{T_c}} \propto (T_c - T)^{1/2} \quad (4.25)$$

Susceptibilitat magnètica a camp nul Ens quedem al regim on $\mathcal{H} = 0$ i prop del punt crític, recordem que χ es defineix com la derivada de m respecte \mathcal{H} per tant, abans de fer $\mathcal{H} = 0$ derivarem i després avaluarem el limit, així fem

$$\begin{aligned}\chi &= \left. \frac{\partial m}{\partial \mathcal{H}} \right|_{\mathcal{H}=0} = [1 - \tanh^2(\beta\mu_0\mathcal{H}_{eff})] [\beta\mu_0 + \beta Jz\chi] \\ &\xrightarrow{\mathcal{H} \rightarrow 0} [1 - \tanh^2(\beta Jzm)] [\beta\mu_0 + \beta Jz\chi] \\ \chi &= \beta\mu_0 \frac{1 - \tanh^2(\beta Jzm)}{1 - \beta Jz[1 - (\beta Jzm)^2]}\end{aligned}$$

D'aquí, igual que abans, en distingim els dos casos possibles:

$T > T_c$ Per al qual $m = 0$ i l'equació es simplifica obtenint

$$\chi_p = \frac{\beta\mu_0}{1 - \beta Jz} = \frac{\mu_0}{k_B} \frac{1}{T - T_c} \propto (T - T_c)^{-1} \quad (4.26)$$

que divergeix amb un exponent crític igual a 1.

$T < T_c$ Per aquest cas recordem que teníem $m^2 = -3\xi$, substituïnt trobem

$$\chi_f \approx \beta\mu_0 \frac{1 + 3\xi(T_c/T)^2}{1 - (T_c/T) - 3\xi(T_c/T)^3} = \beta\mu_0 \frac{(1 + 4\xi + \xi^2)(1 + \xi)^2}{\xi[(1 - \xi)^3 - 3]} \xrightarrow{\xi \rightarrow 0} \frac{\mu_0}{2k_B} \frac{1}{T_c - T} \quad (4.27)$$

que divergeix igual que per al cas paramagnètic.

4.3.1 Cadena unidimensional

Deduïrem aquí la solució exacta que Ising va donar per una cadena unidimensional de N dipòls disposats en forma de circumferència (condicions de contorn periòdiques) de tal manera que $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. Tal com teníem anteriorment, l'Hamiltonià del sistema ve donat per l'expressió (4.17) on podem escriure els sumatoris per aquest cas concret com

$$\begin{aligned}\sum_i \sigma_i &= \frac{1}{2} \left[\sum_i \sigma_i + \sum_i \sigma_{i+1} \right] \\ \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j &= \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1}\end{aligned}$$

on considerem que la interacció mútua és només entre primers veïns. D'aquesta manera podem col·lapsar tots els sumatoris en només un tal que

$$H = \sum_i \left[-\frac{\mu_0 J}{2} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) - J \sigma_i \sigma_{i+1} \right] = \sum_i E(\sigma_i, \sigma_{i+1}) \quad (4.28)$$

Següent pas, com sempre, calcular la funció de partició. Per a aquest pas definirem la matriu de transferència \hat{T} (simètrica i real) que té per coordenades $[\hat{T}]_{\sigma_i \sigma_{i+1}} = \langle \sigma_i | \hat{T} | \sigma_{i+1} \rangle = \exp(-\beta E(\sigma_i, \sigma_{i+1})) \in \mathbb{R}^{D \times D}$ on $D = 2j + 1$ sent j l'spin de les partícules que estem considerant, així

$$\begin{aligned}Z &= \sum_{\sigma_i} \cdots \sum_{\sigma_N} \prod_{i=1}^N e^{-\beta E(\sigma_i, \sigma_{i+1})} \\ &= \sum_{\sigma_i} \cdots \sum_{\sigma_N} T_{\sigma_1 \sigma_2} T_{\sigma_2 \sigma_3} \cdots T_{\sigma_N \sigma_1} \\ &= \sum_{\sigma_i} \cdots \sum_{\sigma_N} \langle \sigma_1 | T | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | T | \sigma_3 \rangle \cdots \langle \sigma_N | T | \sigma_1 \rangle \\ &= \sum_{\sigma_1} \langle \sigma_1 | T^N | \sigma_1 \rangle = \text{Tr}(T^N)\end{aligned}$$

per a l'últim pas s'ha fet servir que $\mathbb{I} = \sum_{\sigma_i} |\sigma_i\rangle\langle\sigma_i|$. Per tant, la funció de partició és simplement la traça de la matriu de transferència a la N potència, d'altra banda, com que la traça és independent de la base, si $\lambda_1, \dots, \lambda_D$ són els valors propis llavors la funció de partició és

$$Z = \text{Tr}(\hat{T}^N) = \sum_{i=1}^D \lambda_i^N \quad (4.29)$$

Spin 1/2 Els valors possibles d'spin són $\sigma_i = \pm 1$, la matriu \hat{T} té dimensió 2×2 amb coordenades

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} T_{++} & T_{+-} \\ T_{-+} & T_{--} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\beta\mu_0\mathcal{H}+\beta J} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{-\beta\mu_0\mathcal{H}+\beta J} \end{pmatrix}$$

Diagonalitzant la matriu amb el Wolfram trobariem que els valors propis són

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta J} \cosh(\beta\mu_0\mathcal{H}) \pm \sqrt{e^{2\beta J} \cosh^2(\beta\mu_0\mathcal{H}) - 2 \sinh(\beta J)} \quad (4.30)$$

llavors, com $\lambda_+ > \lambda_-$, tenim

$$Z_{1/2} = \lambda_+^N + \lambda_-^N \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \lambda_+^N \quad (4.31)$$

Com a conclusió final, per no dir que s'ha fet tot això en va, si avaluem la imanació amb el Wolfram obtenim

$$m = \frac{-1}{\mu_0} \frac{\partial f}{\partial \mathcal{H}} = \frac{\sinh(\beta\mu_0\mathcal{H})}{\sqrt{e^{2\beta J} \cosh^2(\beta\mu_0\mathcal{H}) - 2 \sinh(\beta J)}} \quad (4.32)$$

on podem comprovar que quan $\mathcal{H} = 0 \Rightarrow m = 0$, és a dir, no hi ha imanació permanent, no hi ha canvi de fase, no hi ha punt triple, no hi ha res.

4.4 Model de Weiss

Existeix un altre model per descriure la interacció magnètica entre dipòls que consisteix en considerar que el sumatori sobre termes creuats de l'eq. (4.17) es pot aproximar per $z \langle \sigma_j \rangle \sim_i \sigma_i$, és a dir, els dipòls veuen un camp efectiu d'interacció donat per la imanació $m = \langle \sigma_j \rangle$ i el nombre de primers veïns z .

La funció de partició que obtenim seguint aquest raonaments és

$$Z = 2^N \cosh^N(\beta\mu_0\mathcal{H}_{eff}) \quad , \quad \mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H} + \frac{Jzm}{\mu_0} \quad (4.33)$$

L'energia lliure de Helmholtz és

$$f = -\frac{1}{\beta N} \ln Z = -k_B T \ln[2 \cosh(\beta\mu_0\mathcal{H}_{eff})] \quad (4.34)$$

i per tant l'equació tèrmica d'estat és

$$m = \frac{-1}{\mu_0} \frac{\partial f}{\partial \mathcal{H}} = \tanh(\beta\mu_0\mathcal{H}_{eff}) \quad (4.35)$$

igual a la trobada amb el model d'Ising (eq. (4.22)).

El problema que té el model de Weiss és que no segueix la teoria de Landau, expandint l'energia lliure de Helmholtz per $m \rightarrow 0$ en condicions de camp nul tenim

$$f \approx -k_B T \left\{ \ln 2 + \frac{(\beta J z)^2}{2} m^2 - \frac{(\beta J z)^4}{12} m^4 \right\}$$

i segons la teoria de Landau per a transicions de segon ordre, el terme que acompanya m^2 ha de ser del tipus $\propto T - T_c$ (eq. (3.13)), en canvi, el trobat aquí és $\alpha_2(T) = -T_c/2T$. Per tant no compleix la teoria de Landau tot i tenir la mateixa equació tèrmica que el model d'Ising.

5 Gasos reals

Anteriorment ja hem comentat breument que la passa amb els gasos reals i es que tenen la cosa que les partícules interaccionen entre elles mitjançant un potencial d'interacció $\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ que no és igual per a tots els gasos sinó que cada gas pot o no adaptar-se a un model (tot es aproximat).

Per començar, definirem el factor de compressibilitat

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad (5.1)$$

que ens indicarà com de ideal és el gas que tractem quan $z \rightarrow 1$. El que es troba experimentalment (surinyaca) és que tots els gasos a pressions baixes o volums grans es comporten com ideals, és a dir, les partícules gairebé no interaccionen entre elles.

Desenvolupament del virial Prop de $z = 1$ podem desenvolupar en serie de potencies de P o $1/v$ el factor de compressibilitat per a petites desviacions d'aquests valors:

$$z = 1 + B_2(T)\frac{1}{v} + B_3(T)\frac{1}{v^2} + \mathcal{O}(1/v^3) \quad (5.2a)$$

$$z = 1 + \tilde{B}_2(T)P + \tilde{B}_3(T)P^2 + \mathcal{O}(P^3) \quad (5.2b)$$

on B_2, B_3 i \tilde{B}_2, \tilde{B}_3 són els coeficients del virial. Evidentment, per ser desenvolupaments de Taylor de la mateixa funció, els coeficients B_i han d'estar relacionats amb \tilde{B}_j per

$$B_2(T) = \tilde{B}_2(T)RT \quad ; \quad B_3 = (RT)^2(\tilde{B}_2^2 + \tilde{B}_3^2) \quad (5.3)$$

Per últim comentar que existeix una temperatura T_B , anomenada **temperatura de Boyle**, on el gas es comporta com a ideal ($z \approx 1$). En aquesta temperatura es compleix que $B_2(T_B) = 0$.

5.1 Potencial d'interacció

En general, la forma del potencial és tal que a distancies curtes és repulsiu i atractiu a grans distancies. Per saber com actua aquest potencial en la solució del problema, considerem l'Hamiltonià del sistema

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5.4)$$

i avaluem la funció de partició

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} e^{-\beta H} = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p} e^{-\beta p^2/2m} \int d\mathbf{r} e^{-\beta \phi} \\ &\stackrel{(2.47)}{=} \frac{Z_{id}}{V^N} \int d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N e^{-\beta \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} \end{aligned}$$

definint l'integral de les posicions com Z_u , anomenada *funció de partició configuracional*, la funció de partició total serà

$$Z = \frac{Z_{id}}{V^N} Z_u \quad (5.5)$$

que fent $\phi = 0 \Rightarrow Z_u = V^N$ recuperem el cas d'un gas ideal sense interacció.

Calculem-ne el valor mig del potencial $\langle \phi \rangle$ a partir de la col·lectivitat canònica

$$\langle \phi \rangle = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \phi \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z_u} \int d\mathbf{r} \phi e^{-\beta \phi} = -\frac{\partial \ln Z_u}{\partial \beta} \quad (5.6)$$

I diras, perquè fem això, doncs perquè aquest resultat ens ajudarà a trobar el valor de Z_u a partir del valor mig*

$$\ln\left(\frac{Z_u}{V^N}\right) = -\int_0^\beta \langle \phi \rangle d\beta' \quad (5.7)$$

*Nota: em nego a fer la "demostració" aquí per lo poc rigorosa matemàticament que és amb integrals que no comencen enlloc i acaben on el M.H. V. Mendez vol.

Ara és l'hora d'aproximar, de manera natural podem pensar que les interaccions entre partícules no és una amb totes sinó per parelles (interaccions binàries), per tant, si $\langle\phi_1\rangle$ és el valor mig de la interacció de 2 partícules, el valor mig total serà aquest per totes les combinacions possibles 2 a 2 (sense repetir)

$$\langle\phi\rangle \approx \langle\phi_1\rangle \frac{N(N-1)}{2} \stackrel{N \gg 1}{\approx} \langle\phi_1\rangle \frac{N^2}{2} \quad (5.8)$$

Recuperant la definició de Z_u però ara per només 2 partícules tindrem

$$\begin{aligned} Z_u^{(1)} &= \int dr_i \int dr_j e^{-\beta\phi(|r_i-r_j|)} \\ &= \int d\mathbf{r} e^{-\beta\phi(|r|)} + \left[\int d\mathbf{r} - \int d\mathbf{r} \right] \\ &= \int d\mathbf{r} [e^{-\beta\phi} - 1] + \int d\mathbf{r} \\ &= 4\pi \int_0^\infty r^2 [e^{-\beta\phi} - 1] dr + V \\ &= I(\beta) + V = V \left(1 + \frac{I}{V} \right) \end{aligned}$$

on es defineix la integral $I(\beta)$ que té dimensions de volum com

$$I(\beta) = 4\pi \int_0^\infty r^2 [e^{-\beta\phi} - 1] dr \quad (5.9)$$

Cal notar que tot i que la integral comenci a 0 aquesta realment comença a la distància mínima a la que poden estar dues partícules d'aquest gas, generalment 2 vegades el radi mol·lecular.

Llavors, per una raó no gens clara, considerem que $I \ll V$ ja que la contribució important del potencial es troba en una regió petita comparada amb el volum total del recipient (veure fig. 6). I que fem, doncs aproximar (ueeee), tindrem que per $I \ll V$ llavors $\ln Z_u^{(1)} \approx \ln V + I/V$. A partir d'aquí, utilitzant l'eq. (5.8), calculem el valor mig de les interaccions

$$\langle\phi\rangle \approx \frac{N^2}{2} \langle\phi_1\rangle \stackrel{(5.6)}{=} -\frac{N^2}{2V} \frac{\partial I}{\partial \beta} \quad (5.10)$$

Finalment, la funció de partició configuracional fent servir l'eq. (5.7) és

$$\ln \left(\frac{Z_u}{V^N} \right) = \frac{N^2}{2V} \int_0^\beta \frac{\partial I}{\partial \beta'} d\beta' = \frac{N^2}{2V} I(\beta) \quad (5.11)$$

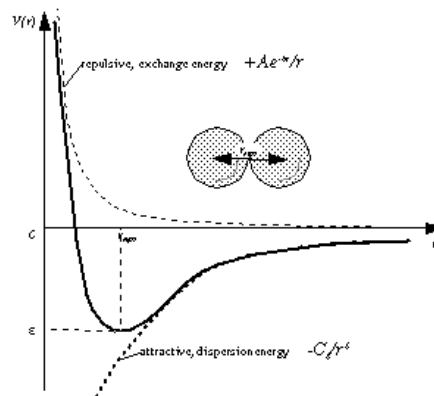


Figura 6: Potencial d'interacció ϕ típic, altament repulsiu a distàncies curtes (similars al diàmetre atòmic) i atractiu a distàncies grans.

on considerem que $I(0) = 0$ (no interaccionen). Sent la funció de partició total

$$\ln Z = \ln Z_{id} + \ln\left(\frac{Z_u}{V^N}\right) = \ln Z_{id} + \frac{N^2}{2V}I(\beta) \quad (5.12)$$

i multiplicant per $-k_B T$ obtenim l'equació d'estat per un gas real

$$F = F_{id} - \frac{N^2}{2V} \frac{I(\beta)}{\beta} \quad (5.13)$$

De la qual en trèiem el valor de la pressió a partir de l'eq. (2.40) tal que

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{\partial F_{id}}{\partial V} - \frac{N^2}{2V^2} \frac{I(\beta)}{\beta} \approx \frac{Nk_B T}{V} - \frac{N^2}{2V} I(\beta) k_B T \quad (5.14)$$

És moment ara d'utilitzar aquest resultat per tal d'avaluar els coeficients del virial, en concret $B_2(T)$, per tal de fer-ho multiplicarem la pressió del gas real per $V/Nk_B T$:

$$\frac{PV}{Nk_B T} = z = 1 - \frac{N}{2V} I(\beta) = 1 - \frac{I(\beta)}{2} \frac{1}{v}$$

que comparant-ho amb el desenvolupament de z respecte $1/v$ (eq. (5.2a)) trobem que el segon coeficient del virial s'escriu com

$$B_2(T) = -\frac{I(\beta)}{2} = -2\pi \int_0^\infty r^2 [e^{-\beta\phi} - 1] dr \quad (5.15)$$

Notem que segons el M.H. V. Mendez aquest resultat és exacte (jeje, si clar, després de 2000 aproximacions) i s'ha trobat tenint en compte només que les partícules interaccionen de forma binaria, per parelles.

El segon coeficient del virial ens dona informació sobre el caràcter de la força d'interacció, si $B_2 < 0$ la força és atractiva mentre que si $B_2 > 0$ la força serà repulsiva.

Gas de Van der Waals El potencial que el senyor VdW va considerar va ser el de la figura 7 on per distàncies més grans considerarem que $\beta|\phi(r)| \ll 1$ (aproximació!!!) llavors, el segon coeficient del virial serà aproximadament

$$\begin{aligned} B_2(T) &\approx -2\pi \int_0^\sigma r^2 [e^{-\infty} - 1] dr - 2\pi \int_\sigma^\infty r^2 [1 - \beta\phi - 1] dr \\ &\approx 2\pi \int_0^\sigma r^2 dr + 2\pi\beta \int_\sigma^\infty r^2 \phi(r) dr \\ &\approx 2\pi \frac{\sigma^3}{3} - \beta a' = b' - \beta a' \end{aligned}$$

on el coeficient b' te en compte el volum molecular i a' correspon a l'integral del potencial.

Substituint el valor del coeficient trobat a l'eq. (5.2a) i aillant de manera maca trobarem

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + \left(b' - \frac{a'}{k_B T}\right) \frac{N}{V} \implies \left[P + a' \left(\frac{N}{V}\right)^2 \right] \frac{V}{1 + b' \frac{N}{V}} = Nk_B T$$

evidentment el volum molecular serà molt infeior al volum total, per tant $b' \ll V$ i $(1 + b'N/V)^{-1} \approx 1 - b'N/V$ obtenint

$$\left(P + \frac{a'}{v^2}\right) (v - b') = k_B T \quad (5.16)$$

equivalent a l'eq. de VdW 3.1 definida anteriorment, la relació entre els coeficients és $b = N_A b'$ i $a = a' N_A^2$.

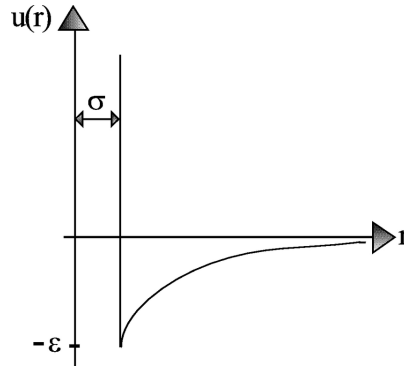


Figura 7: Potencial d'interacció per un gas de Van der Waals, on el potencial és infinit per distàncies inferiors al diàmetre σ .

Definim ara el concepte de variables reduïdes, a partir de les quals podem escriure l'equació tèrmica d'estat. Definim les variables

$$\Pi = \frac{P}{P_c} \quad , \quad \Phi = \frac{V}{V_c} \quad , \quad \Theta = \frac{T}{T_c} \quad (5.17)$$

on (T_c, P_c, V_c) són les coordenades del punt crític que trobem fent $\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$. Així, l'equació d'estat per al gas de VdW s'escriu

$$\left(\Pi + \frac{3}{\Phi^2} \right) (3\Phi - 1) = 8\Theta \quad (5.18)$$

És important recalcar que, **si una equació d'estat no es pot escriure completament amb les variables reduïdes, voldrà dir que no existeix cap sistema que compleixi aquella equació.**

5.2 Expansió de Joule i Joule-Kelvin

Expansió de Joule Tenim un gas REAL que s'expandeix contra el buit* adiabàticament i no-quasiestàticament. Pel fet de ser adiabàtic $dQ = 0$ i per expandir-se contra el buit $dW = -P_{\text{buit}}dV = 0$ (el sistema no fa pressió) això ens porta, per la 1a llei de la termodinàmica a que l'energia interna és constant $dU = dQ + dW = 0 \Rightarrow U = ct..$

Per a caracteritzar aquest procés definim la coeficient μ_J com

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_U = -\frac{1}{c_v} \left[T \frac{\partial P}{\partial T} - P \right] \quad (5.19)$$

Demostració. Cal fer servir alguna eq. de Maxwell i les equacions TdS (veure Apendix C). \square

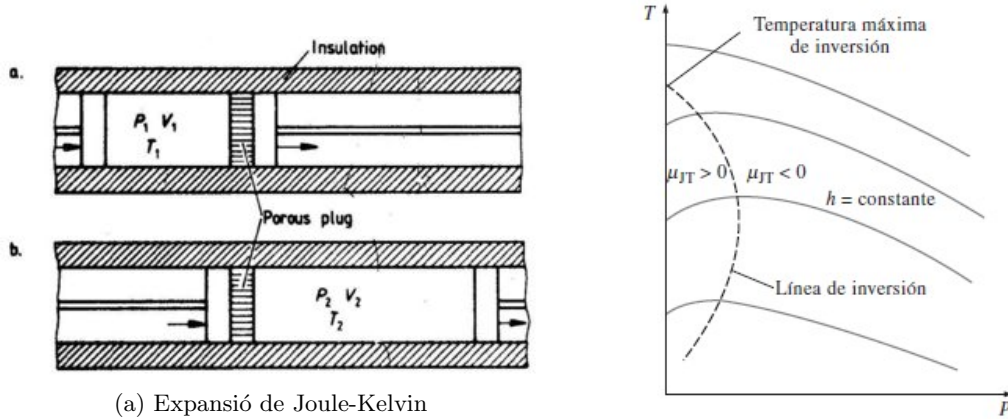
Aplicat al gas de VdW (eq. (3.1)) el coeficient de Joule val $\mu_J = -a/c_v v^2 < 0$ on apareix el terme a degut a la interacció molecular, una conseqüència directa és que, per tal que la temperatura variï en el procés ha d'existir interacció. D'altra manera, per un gas ideal, trobaríem directament que $\mu_J = 0$ la temperatura no varia, les partícules no interaccionen.

Tot i que l'energia interna no varia, si que es produeix un increment en l'entropia total degut a que el procés és irreversible. Això ho podem veure a partir de l'expressió (1.9) on $dU = TdS - PdV = 0 \Rightarrow dS = (P/T)dV > 0$ on P correspon a la pressió que obtindríem si ens trobéssim en un procés reversible (no a la pressió del buit, $P \neq 0$).

*En teoria, això és una practica del Lab. de Termo però vete tu a saber.

Expansió de Joule-Kelvin En aquest cas tenim el sistema de la figura 8a amb un primer recipient de volum V_1 i pressió P_1 i dos pistons. Aquests pistons es comencen a moure en la mateixa direcció deixant que el gas passi a través d'un superfície porosa situada a l'interior. Finalment, el recipient de l'esquerra queda sense volum i a la dreta tenim V_2 i P_2 . En aquest procés també se l'anomena *procés d'estrangulació*.

L'increment d'energia interna serà $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$, igual que abans el procés és adiabàtic $Q = 0$, $\Delta U = W_1 + W_2 = -P_1(0 - V_1) - P_2(V_2 - 0) = P_1V_1 - P_2V_2$, aïllant tenim $U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 \Rightarrow H_1 = H_2$, l'entalpia és manté constant.



(a) Expansió de Joule-Kelvin

(b) Corba d'inversió, obtinguda unint els punts on $\mu_{JK} = 0$ per diferents valors de l'entalpia H .

Podem definir una variable com abans μ_{JK} que caracteritzara el canvi de temperatura del sistema com

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) - v \right] = \frac{v}{C_p} [\alpha T - 1] \quad (5.20)$$

Ens podem preguntar com abans en quins punts tindrem que $\mu_{JK} = 0 \Rightarrow \alpha T = 1$. Si representem la temperatura en funció de la pressió, aquests punts coincidiran amb els punts d'inflexió de la corba, allà on la derivada es fa 0. A partir de diferents corbes, per varis valors de l'entalpia, podem trobar la corba d'inversió els punts de la qual satisfaran que $\alpha(T, P)T = 1$. A més a més, veiem a la figura 8b, com hi ha un punt a una certa temperatura pel qual la pressió es nul·la, a aquesta temperatura de l'anomena *temperatura d'inversió màxima* T_{im} .

Una manera de trobar la temperatura d'inversió màxima és a partir del segon coeficient del virial. A partir del desenvolupament (5.2b) aïllant v podem substituir a la definició del coeficient de Joule-Kelvin per trobar

$$\mu_{JK} \approx \frac{RT^2}{C_p} \frac{\partial \tilde{B}_2}{\partial T}$$

Per tant, si $\mu_{JK} = 0$ vol dir que la derivada de \tilde{B}_2 s'ha d'anular a la T_{im} , recordant la relació entre B_2 i \tilde{B}_2 tindrem que a la temperatura d'inversió màxima es compleix que

$$\frac{\partial B_2}{\partial T} = \frac{B_2}{T} \quad (5.21)$$

5.3 Partícules indistingibles

Quan la cosa es fa indistingible i comencem a tractar amb partícules quàntiques sempre es complica més. Així, primer de tot, haurem de distingir si tenim un sistema de bosons o fermions ja que es regeixen per una estadística ben diferent*. Des del punt de vista quàntic, a cada partícula

*Com el lector avançat ja sabrà, els fermions segueixen l'estadística de Fermi-Dirac i els bosons l'estadística de Bose-Einstein.

li correspon un cert estat energètic $|s\rangle$ (que haurà de ser diferent per cada fermió degut a ppi. d'exclusió de Pauli) que es pot aniquilar i crear un altre al llarg del temps (com si d'oscil·ladors quàntics tractéssim amb a i a^\dagger), és per això que no podem definir el nombre de partícules N com una magnitud termodinàmica ja que varia inclús en l'equilibri.

Per un cert sistema general, definim el microestat $\mathcal{R} = \{n_1, n_2, \dots\}$ on n_1 és el nombre de partícules que poden ocupar l'estat $|1\rangle$. L'energia total del microestat serà senzillament $E_{\mathcal{R}} = \sum_s n_s \epsilon_s$ sent ϵ_s l'energia de l'estat $|s\rangle$ i la funció de partició es pot escriure com

$$Z = \sum_{\mathcal{R}} e^{-\beta E_{\mathcal{R}}} = \prod_s \sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s} \quad (5.22)$$

Distingim els dos casos:

- (a) Bosons: el nombre de partícules que poden existir en cada estat energètic no està limitat, per tant, $n_s = 0, 1, \dots, \infty$. A partir de l'eq. (5.22), el sumatori sobre el nombre de partícules passa a ser des de 0 a ∞ del qual coneixem la suma i per tant la funció de partició és

$$Z_b = \prod_s \sum_{n_s=0}^{\infty} e^{-\beta n_s \epsilon_s} = \prod_s \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_s}} \quad (5.23)$$

i l'energia lliure de Helmholtz per tant

$$F_b = -k_B T \ln Z_b = k_B T \sum_s \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_s}) \quad (5.24)$$

Tot i que no podem calcular el nombre total de partícules, si que ens serà útil saber el *nombre d'ocupació* mig de cada nivell $\langle n_s \rangle$. A partir de la col·lectivitat canònica aquest valor mig el podem calcular com

$$\langle n_s \rangle = \sum_{\mathcal{R}} n_s P(n_s) = \frac{1}{Z_b} \sum_{\mathcal{R}} n_s e^{-\beta E_{\mathcal{R}}} \stackrel{(5.22)}{=} \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s}}{\sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s}} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_s} - 1} \quad (5.25)$$

Per fer els dos sumatoris hem de recordar que $\sum_{k=0}^{\infty} r^k = (1-r)^{-1}$ i que el sumatori del numerador es pot expressar com $\sum_{n_s} n_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} = \frac{\partial}{\partial(\beta \epsilon_s)} \sum_{n_s} e^{-\beta n_s \epsilon_s}$ amb això i una mica d'àlgebra trivial ja obtenim el resultat fàcil.

- (b) Fermions: en aquest cas, per cada nivell $|s\rangle$ només hi pot haver $n_s = 0$ o $n_s = 1$ partícules, la funció de partició en aquest cas és molt més fàcil de calcular sent

$$Z_f = \prod_s (1 + e^{-\beta \epsilon_s}) \quad (5.26)$$

i l'energia lliure de Helmholtz per tant

$$F_f = -k_B T \ln Z_f = -k_B T \sum_s \ln(1 + e^{-\beta \epsilon_s}) \quad (5.27)$$

Gas de bosons Evidentment, podem considerar el cas concret d'un gas de fotons (bosons d'espí 0) l'energia dels quals és $E = \hbar\omega = pc$ on ω (p) és una variable continua, com a conseqüència d'això, si volem calcular el valor mig de l'energia interna $\langle U \rangle = \sum_s \langle n_s \rangle \epsilon_s$ haurem d'aproximar $\sum_s \leftrightarrow \int$. Per a fer-ho haurem de tenir en compte que l'energia pot estar degenerada per tant existirà una funció $g(\omega)$ que tindrà en compte aquest fet, així el valor mig de l'energia interna per unitat del volum és

$$u = \frac{\langle U \rangle}{V} = \sum_s \langle n_s \rangle \epsilon_s \rightarrow \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) E(\omega) \langle n(\omega) \rangle = \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \int_0^{\infty} \rho(\omega) d\omega \quad (5.28)$$

on $\rho(\omega)$ és la *densitat espectral d'energia*. Per tal de calcular la funció degeneració utilitzarem l'expressió (2.45) de la col·lectivitat canònica, calculem el volum de fases:

$$\Gamma = \frac{1}{h^3} \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} = \frac{V}{h^3} 4\pi \int_0^{\infty} p^2 dp = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} \left(\frac{E}{c}\right)^2 \frac{1}{c} dE = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \int_0^{\infty} E^2 dE$$

Per tant, seguint l'eq. (2.45) i tenint en compte que els fotons tenen dos polaritzacions possibles, la degeneració en l'energia és*

$$g(\omega) = g(E) \frac{dE}{d\omega} = 2h \frac{\partial \Gamma}{\partial E} = \frac{8\pi V h}{(hc)^3} E^2 = \frac{8\pi V}{(hc)^3} (\hbar\omega)^2 = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} = \frac{Vp^2}{\hbar^2 \pi^2 c} \quad (5.29)$$

Així, la densitat espectral d'energia és

$$\rho(\omega) = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (5.30)$$

És interessant calcular ara el valor de les diferents variables termodinàmiques per aquests sistema, recordant el valor de l'energia de Helmholtz per bosons (eq. (5.24)) i realitzant la mateixa aproximació que abans per variables contínues tenim

$$\begin{aligned} F &\approx k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega) \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) = k_B T \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) d\omega \\ &= \frac{V}{\beta\pi^2 c^3} \int_0^\infty \left(\frac{x}{\beta\hbar}\right)^2 \ln(1 - e^{-x}) \frac{dx}{\beta\hbar} \\ &= \frac{V}{\beta^4 \pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx \\ &= \frac{V}{\beta^4 \pi^2 \hbar^3 c^3} \left(-\frac{\pi^4}{45}\right) = -\frac{V\pi^2}{45c^3 \hbar^3} (k_B T)^4 = -AVT^4 \end{aligned}$$

on A s'anomena constant de radiació que engloba tota la resta de termes i està relacionada amb la constant de Stefan-Boltzmann per $\sigma = \frac{3c}{4} A \approx 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$. Un cop tenim F podem calcular U , P i S :

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{F}{\beta}\right) = 3AVT^4 \quad (5.31a)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = AT^4 \quad (5.31b)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = 4AVT^3 \quad (5.31c)$$

En els instants inicials del nostre univers, aquest estava governat per la radiació tal com prediu la teoria del Big Bang on l'univers primigeni era un plasma compost principalment per electrons, fotons i barions (protons i neutrons).

Aquesta radiació (fotons) els podem descriure utilitzant les equacions deduïdes anteriorment per un gas de fotons, i en particular ens interessarà estudiar la variació d'entropia en els instants inicials de l'univers. Del segon principi de la termodinàmica sabem que l'entropia de l'univers roman constant per tant per l'eq. (5.31c) tenim $S = 4AVT^3 = ct$. $\Rightarrow VT^3 = ct$. on V és el volum de l'univers. Durant la inflació, el volum de l'univers es relaciona amb el radi R pel factor d'escala $a(t)$ com $V \sim a(t)R^3 \sim R^3$ d'aquesta manera es segueix que

$$T \sim \frac{1}{R} \quad (5.32)$$

Durant els instants inicials de l'univers on dominava la radiació per sobre de les demes interaccions fonamentals la temperatura de l'univers variava inversament proporcional al radi d'aquest.

Calculem ara l'energia lliure de Gibbs per un gas de bosons, per l'eq. (1.21) i utilitzant els resultats eqs. (5.31a) to (5.31c) tenim

$$G = \mu N = U - TS + PV = 3VAT^4 - 4VAT^4 + VAT^4 = 0 \quad (5.33)$$

L'energia de Gibbs per un gas de bosons és nul·la (com les notes d'un examen del Bagan), llavors $\mu N = 0$. Evidentment, $N \neq 0$ ja que hi ha partícules al sistema per tant el potencial químic ha de

*A classe es va patillar el canvi de variable entre E i ω , aquí serem mínimament rigorosos.

ser $\mu = 0$. Aquest resultat ja el podríem haver predit del fet que $U = U(V, T)$ (no depèn de N) per l'eq. (5.31a) i de l'eq. de Gibbs (1.8) això només pot passar si $\mu = 0$.

Per últim, abans de tancar el tema, podem calcular el nombre mig de partícules $\langle N \rangle$ utilitzant el canvi de discret a continu igual que a l'eq. (5.28)

$$\langle N \rangle = \sum_s \langle n_s \rangle \rightarrow \int_0^\infty g(\omega) \frac{d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{2V\zeta(3)}{\pi^2(\hbar c)^3} (k_B T)^3 \quad (5.34)$$

on $\zeta(3)$ correspon a la ζ de Riemann que val aproximadament 1.202.

Com a última dada (inútil), i ara prometo que per fi marxo, considerant que la temperatura actual de l'univers és ~ 3 K obtenim un nombre mig de fotons per centímetre cúbic $\langle N \rangle / V \sim 550 \gamma / \text{cm}^3$.

A Relacions de Maxwell

$$\begin{array}{l|l}
 \text{U} & -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,N} \\
 \text{H} & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P} \\
 \text{F} & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} \\
 \text{G} & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,V} \\
 \Phi & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu} & \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} & \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}
 \end{array}$$

Nota: hi ha dos maneres de tractar el camp magnètic, des del punt de vista de la termodinàmica on $dW = \mu_0 \mathcal{H} dM$ o des del punt de vista de la mecànica estadística on $H = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{\mathcal{H}}$. Si considerem el primer llavors totes les relacions de Maxwell anteriors on apareixen P i V són valides substituint $P \rightarrow -\mathcal{H}$ i $V \rightarrow M$, en canvi, si fem servir la mecànica estadística això ja no és cert ja que l'energia magnètica s'entén com una energia potencial dintre l'Hamiltonià no com un treball extern.

B Teorema de reciprocitat

El teorema de reciprocitat ens diu que si tenim una equació funcional de la forma $\Psi(X, Y, Z) = 0$ es compleix la següent relació entre les seves variables

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \quad (\text{B.1})$$

Així és, si la funció és prou suau dins d'un cert interval \mathcal{I} llavors pel teorema de la funció implícita (càlcul de varies variables) podrem escriure $X = X(Y, Z)$ i $Y = Y(X, Z)$ el diferencial de les quals és

$$\begin{aligned}
 dX &= \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z dY + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y dZ \\
 dY &= \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X dZ
 \end{aligned}$$

Substituint el valor de dY a dX ens porta a

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X dZ \right] + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y dZ$$

ajuntant els termes de dX i de dZ trobem

$$\left[1 - \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \right] dX = \left[\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \right] dZ$$

Tenint en compte pel teorema de la funció inversa que $\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z^{-1} = \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z$, el coeficient de dX a l'equació anterior és fa idènticament 0, d'on treiem que

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X + \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y = 0 \implies \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X = -\left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y$$

Que multiplicant per l'invers del terme de la dreta de la igualtat trobariem l'eq. (B.1) desitjada.

C Equació de compatibilitat i equacions TdS

Suposem d'entrada que treballem amb un sistema fluid monocomponent amb N constant. Per tant, recordem que l'equació de Gibbs és $dU = TdS - PdV$, i doncs estem pensant $U(T, V)$ i tenim

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Si de l'equació de Gibbs aïllem dS i substituïm l'expressió per a dU donada, obtenim

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV$$

però d'altra banda

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

d'on comparant deduïm que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (\text{C.1})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \quad (\text{C.2})$$

La primera ens permet trobar la variació de l'entropia del sistema amb la temperatura a volum constant, ja que T i C_V els podem determinar experimentalment. D'altra banda, com que dS és una diferencial exacta, s'ha de satisfer la següent igualtat de derivades creuades $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$ la qual podem escriure com

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T^2} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

i com que dU també és un diferencial exacte arribem a l'anomenada equació de compatibilitat,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (\text{C.3})$$

D'aquesta equació es dedueix que per a qualsevol fluid han d'existir una equació calòrica i una equació tèrmica que satisfacin això. Per tant, l'equació calòrica i la tèrmica no són independents l'una de l'altra. Això caldrà tenir-ho en situacions en què ens donin una equació calòrica i una equació tèrmica i ens preguntin si totes dues es poden correspondre amb un mateix sistema.