



Departamento de Matemáticas, Facultad de Ciencias  
Universidad Autónoma de Madrid

# Introducción a la mecánica estadística

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Matemáticas

*Autor:* Marta García Marín

*Tutor:* Daniel Faraco Hurtado

Curso 2021-2022



## Resumen

Este trabajo se centra en el estudio de los principios de la termodinámica desde un punto de vista matemático y, concretamente, probabilístico. Tras una primera parte en la que se definen conceptos básicos de la física y la termodinámica, utilizamos la probabilidad para definir la entropía y, mediante optimización, obtendremos la llamada función de partición. Esta nos permitirá calcular las principales magnitudes estudiadas en esta investigación: Temperatura, Energía, Entropía y Presión. Por último, aplicaremos estos resultados a dos casos reales: los gases ideales y los gases de interacción débil. Entre las matemáticas implicadas se encuentran probabilidad, optimización, ecuaciones en derivadas parciales y combinatoria.

## Abstract

This work focuses on the study of the principles of thermodynamics from a mathematical and, specifically, a probabilistic point of view. After a first part in which basic concepts of physics and thermodynamics are defined, we use probability to define entropy and, with optimization, we will obtain what it is called the partition function. This will allow us to calculate the main quantities studied in this research: Temperature, Energy, Entropy and Pressure. Finally, we will apply these results to two real cases: ideal gases and weakly interacting gases. Among the mathematics involved are probability, optimization, partial derivative equations and combinatorics.



# Índice general

---

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Principios básicos . . . . .	2
1.2	Entropía . . . . .	3
1.3	Introducción a la termodinámica . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Temperatura</b>	<b>5</b>
2.1	Historia de la temperatura . . . . .	5
2.2	Entropía, Energía y Temperatura . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Maximizando entropía</b>	<b>9</b>
3.1	Distribuciones de probabilidad en equilibrio . . . . .	9
3.2	Aproximación de Stirling . . . . .	11
3.3	Maximización de A y distribución de Boltzman . . . . .	12
3.3.1	Método de Lagrange y maximización con restricciones . . . . .	13
3.4	Maximizando la entropía . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Función de partición</b>	<b>17</b>
4.1	Función de partición . . . . .	17
4.1.1	Función de partición y energía . . . . .	17
4.1.2	Función de partición y entropía . . . . .	18
4.1.3	Función de partición y Temperatura . . . . .	19
4.2	Energía libre de Helmholtz y parámetros de control . . . . .	19
4.3	Presión . . . . .	21
<b>5</b>	<b>Función de partición: aplicación en gases ideales</b>	<b>25</b>
5.1	Función de partición: aplicación en gases ideales . . . . .	25
5.2	Entropía y Energía en gases ideales . . . . .	28
5.3	Presión en gases ideales . . . . .	29
<b>6</b>	<b>Función de partición: aplicación en gases de interacción débil</b>	<b>31</b>
6.1	Gases de interacción débil . . . . .	31
6.2	Función de partición: gases de interacción débil . . . . .	32



# CAPÍTULO 1

## Introducción

---

En este trabajo abordamos los principios elementales de la termodinámica. Para ello, definiremos la entropía, la temperatura y la energía, apoyándonos en leyes de la física, de la termodinámica y en teorías de la probabilidad. Empezaremos definiendo la entropía en términos probabilísticos, describiremos la energía y la temperatura, relacionándola con ésta, y las compararemos con los conceptos que se conocen y se utilizan en el día a día. lo compararemos con la acepción de estos conceptos más cotidiana desde el punto de vista experimental.

Más adelante, veremos como, conociendo el comportamiento microscópico de los estados de un sistema y las probabilidades de estos, podemos conocer el comportamiento general del sistema. Deduiremos abstractamente, utilizando la teoría de multiplicadores de Lagrange, la expresión de la llamada distribución de Boltzman. Esta distribución se anuncia a partir de la función de partición, la cual dependerá de la energía de cada estado y del parámetro  $\beta$ , variable termodinámica independiente, que será clave para el desarrollo de esta investigación. Armados con estas nuevas herramientas, abordaremos el caso idealizado en el que el conjunto de estados es considerado discreto y, aplicando la función de partición, redefiniremos los conceptos de energía, entropía y temperatura. Por último, la relacionaremos con el concepto de presión.

En la segunda parte del trabajo, dejaremos el marco discreto y estudiaremos dos situaciones en las que las funciones de distribuciones son continuas: los gases ideales y los gases de interacción débil. En ambos casos, veremos como se aplica la función de partición y calcularemos las magnitudes termodinámicas estudiadas: energía, entropía, temperatura y presión.

Para realizar esta investigación se han seguido las clases de Mecánica Estadística de la Universidad de Standford, impartidas por el célebre físico Leonard Susskind. Las técnicas matemáticas utilizadas se basarán en asignaturas como Cálculo II, Álgebra, Probabilidad y Estadística, centradas en derivadas parciales, geometría, combinatoria, principios básicos de optimización y probabilidad.

Concluimos esta introducción explicando la distribución de capítulos a lo largo de este documento, el cual consta de 6 capítulos. En este primer capítulo explicaremos como surgió la mecánica estadística e introduciremos algunos conceptos físicos y como

ha ido evolucionando el cálculo de la entropía con el paso del tiempo. En el segundo capítulo, introduciremos el concepto de temperatura, y su interpretación a lo largo del tiempo, y terminaremos relacionándola con la energía y la entropía. En el tercero, veremos como se comporta un sistema en equilibrio de acuerdo a las leyes de la termodinámica y como es la distribución de probabilidad en este equilibrio. Así mismo, utilizaremos maximización y el método de Lagrange para maximizar la entropía y alcanzaremos la distribución de Boltzman, lo que dará pie al cálculo de la función de partición. En el cuarto capítulo, aplicaremos la función de partición para calcular la energía, la entropía y la temperatura, y las relacionaremos con el concepto de presión. Por último, en el quinto y sexto capítulo, aplicaremos la función de partición en dos casos concretos: gases ideales, en los que sólo existe energía cinética entre las partículas, y gases de interacción débil, en los que, además, también existe cierta energía potencial.

## 1.1. Principios básicos

Es bien sabido que podemos hacer predicciones con máxima precisión si conocemos las condiciones iniciales y las leyes de evolución de un sistema. Sin embargo, muchas veces ignoramos alguno de estos factores. Surge así la mecánica estadística, gracias a la cual podemos predecir el comportamiento de un sistema cuando no tenemos suficientes herramientas para ello.

Para poder introducirnos de pleno en la materia, empezaremos recordando varios principios básicos de la física:

**Lema 1.1** (Ley del movimiento). *Dado un estado en un sistema cerrado, este salta a otro estado cerrado instantáneamente siguiendo siempre la misma norma.*

**Lema 1.2** (Ley de la conservación). *Dado un sistema cerrado, existen ciertas magnitudes que siempre se conservan.*

Entre ellas se encuentran el momento, la masa o la energía. Esta última va a ser fundamental en el desarrollo de esta investigación.

Consideramos pues una mala ley del movimiento, como aquella que no conserva estas cantidades y pierde la pista de donde empieza un ciclo.

**Lema 1.3** (Primera ley de la física). *La información nunca se pierde.*

Si tenemos la capacidad de seguir el sistema, siempre sabremos a dónde va. La naturaleza por definición no nos oculta nada.

**Ejemplo 1.4.** Supongamos 1 sistema cerrado con 2 ciclos:

$(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1)$ , donde  $P(1) = P(2) = P(3) = \frac{1}{3}$

$(4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 4)$ , donde  $P(4) = P(5) = P(6) = 0$

Aunque no sepamos la ley del movimiento que rige estos estados, sabemos que hay 3 con probabilidad  $\frac{1}{3}$  y 3 con probabilidad 0. Esto es algo que siempre ocurrirá. La información no se pierde.



Caracterizamos la conservación de la información considerando  $M$  a los estados posibles, y  $N$  al total de estados, donde  $P = 1/M$  y  $M < N$ . Los estados posibles (ocupados) ( $P > 0$ ) siempre serán los mismos. Cuanto mayor sea  $M$ , menor información tendremos.

## 1.2. Entropía

Además de la energía, otra de las magnitudes clave de la mecánica estadística es la entropía.

**Definición 1.5** (Entropía). La entropía,  $S$ , es una propiedad del sistema y de nuestra cantidad de conocimiento sobre él.

Desde un punto de vista más informal, la entropía, indica el grado de “desorden” que hay en un sistema. Pero esto no es del todo correcto. A mayor desconocimiento del sistema, menor será el entendimiento del mismo. Esto hace que se vea como “desorden”, el cual confundimos con la falta de entendimiento del orden.

Originalmente, la entropía surgió para medir la cantidad de información que se tiene de un sistema donde todos los estados posibles eran equiprobables. Estos estados fueron llamados estados ocupados ( $M$ ). Cuanto mayor sea el número de estados ocupados, mayor es nuestro desconocimiento, y mayor será la entropía:

$$P = \frac{1}{M} \quad S = \log M$$

**Ejemplo 1.6.** Supongamos que tenemos el mismo sistema previamente descrito.

Si sabemos en qué ciclo estamos, y en qué estado, sabremos exactamente cuál es el estado siguiente. El número de estados ocupados,  $M$ , será uno, y la entropía será mínima:  $S = \log 1 = 0$ .

En cambio, si perdemos el estado actual, pero conocemos el ciclo, no sabemos cuál será el próximo estado. El número de estados ocupados será 3, y la entropía será mayor:  $S = \log 3$

Por último, si desconocemos totalmente qué ciclo estamos observando, todos los estados serán posibles, por lo que  $M$  será 6, y la entropía será máxima (pues hay 6 estados):  $S = \log 6$

Más adelante, se perfeccionó esta definición utilizando distribuciones de probabilidad.

**Definición 1.7.** La entropía asociada a una función de probabilidad  $P(i)$  es:

$$S = - \sum_i P(i) * \log P(i)$$

No todos los estados tienen la misma probabilidad de ocurrir, por lo que entropía es más compleja.

Si la probabilidad no es uniforme, entra al juego la densidad (relación entre la masa y el volumen):  $\rho(p, x)$ , donde  $\int \rho(p, x) dp dx = 1$ . En este caso, la entropía será:

$$S = - \int P(p, x) * \log P(p, x) dp dx$$

Relacionado con la entropía y las probabilidades, definimos el teorema de Liouville. Este defiende que, si tenemos un sistema con N estados que sigue las leyes del movimiento, el número de estados y las probabilidades siempre serán las mismas:

**Teorema 1.8** (Teorema de Liouville). *El volumen de la región de probabilidades de un sistema se mantiene constante a lo largo del tiempo.*

### 1.3. Introducción a la termodinámica

Por último, introducimos el equilibrio térmico y las leyes de la termodinámica. Esto dejará intuir el concepto de la temperatura, otra magnitud fundamental que nos quedaba por presentar, la cual explicaremos con detenimiento en el próximo capítulo.

**Lema 1.9** (Equilibrio térmico). *2 sistemas están en equilibrio térmico si cuando se ponen en contacto para intercambiar energía, la distribuciones globales de las posiciones y las velocidades no cambian.*

**Lema 1.10** (Ley cero de la termodinámica). *Si un sistema A está en equilibrio térmico con un sistema B, y, a su vez, B está en equilibrio con un sistema C, A está en equilibrio con C.*

**Lema 1.11** (Primera ley de la termodinámica). *La cantidad de energía del sistema se conserva. Es decir, si 2 sistemas en contacto no están en equilibrio, la energía que pierde uno, la adquiere el otro, manteniendo la energía total del nuevo sistema constante.*

$$\text{Energía: } \frac{\partial E}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{\partial E_A}{\partial t} = - \frac{\partial E_B}{\partial t}$$

**Lema 1.12** (Segunda ley de la termodinámica). *La entropía de un sistema aislado que evoluciona con el tiempo solo puede aumentar o quedarse igual, nunca disminuir.*

$$\frac{\partial S_A}{\partial t} + \frac{\partial S_B}{\partial t} > 0$$

# CAPÍTULO 2

## Temperatura

---

En este tema introduciremos el concepto de temperatura. Estudiaremos su relación tanto con la entropía y la energía y con el concepto más familiar que se tiene de temperatura, así como la historia detrás de su descubrimiento.

### 2.1. Historia de la temperatura

Tenemos cierta idea de lo que es la temperatura porque nuestro cuerpo reacciona ante el frío y el calor. Pero en realidad, la temperatura es una magnitud que parte de la energía y la entropía.

Se empezó a medir en el siglo *XVI*, cuando aún ni si quiera se conocía qué eran las moléculas, ni mucho menos sus movimientos. No fue hasta mediados del siglo *XIX*, cuando Maxwell, Stefan y Boltzman empezaron a relacionar el movimiento de las partículas con la energía. Poniendo 2 gases en contacto con la misma temperatura descubrieron que esta no era aditiva, pues es la de una única molécula.

La unidad de medida más utilizada es el Kelvin ( $0^\circ = 273,15\text{Kelvin}$ ), donde 0 Kelvin equivale al cero absoluto, temperatura más baja alcanzada en la cual las moléculas carecen de movimiento. Para relacionar la energía con la temperatura en Kelvin, a la que todos estaban acostumbrados, se introdujo la constante de Boltzman:

$$k_B \approx 1,4 * 10^{-23} \frac{J}{K}$$

Las unidades básicas de la constante de Boltzman en el Sistemas internacional son  $J = \frac{Kg m^2}{seg^2}$ . En esta expresión encontramos el Julio ( $J$ ), que representa la unidad estándar de energía. Se estableció así la relación entre la energía de una molécula de un gas diluido:

$$E = \frac{3}{2} k_B t_K$$

( $t_K$ : temperatura en Kelvin y  $k_B$ : constante de Boltzman)

**Ejemplo 2.1.** Dado un gas a  $300K$ , la energía cinética de una molécula es:  $6,2 * 10^{-21} J$

Originalmente, se relacionó la temperatura sólo con la energía, y esta medía la energía cinética de las partículas en movimiento. No hay que olvidar que la temperatura no depende del tipo de molécula, sea cual sea esta, la energía cinética será la misma. En cambio, la velocidad sí que depende de ello ( $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ )

Se definió una nueva medida de temperatura, que dependía de la constante de Boltzman y la temperatura en Kelvin:

$$T = k_B t_K$$

Surgió también una manera más cercana de medir la entropía, la entropía de Carnot,  $S_{carnot}$ , la cual medía en bits ( $\frac{J}{K}$ ) aquella unidad de información que siempre iba en aumento. Esta se relaciona directamente con la entropía de la física moderna, descrita en el capítulo anterior, gracias a la constante de Boltzman:

$$S = \frac{1}{k_b} S_{carnot}$$

## 2.2. Entropía, Energía y Temperatura

En la física moderna se definió la temperatura como la derivada de la energía respecto a la entropía:

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}$$

Es decir, a mayor temperatura, mayor energía es necesaria para cambiar la entropía. Así mismo, en temperaturas cercanas al cero absoluto, cualquier cambio de energía implicaría un gran cambio en la entropía.

Considerando magnitudes utilizadas en experimentación tenemos:  $\partial E = t_K \partial S_{carnot}$

Pero, ¿qué es realmente la temperatura? ¿Cómo la relacionamos con nuestro concepto de temperatura? ¿Y el calor? La definición más básica de temperatura está relacionada con el intercambio de energía entre 2 sistemas.

**Proposición 2.2.** *Dados 2 sistemas cerrados con temperaturas  $T_A$  y  $T_B$  respectivamente, tal que  $T_A < T_B$ . Si ambos se conectan de manera que puedan intercambiar energía, la energía de B fluye hasta A hasta alcanzar el punto de equilibrio.*

*Demostración.* Para demostrar esto, usaremos el concepto del diferencial, mediante el que hacemos referencia a pequeños incrementos respecto al tiempo. Como sabemos de la primera y segunda ley de la termodinámica, la energía se conserva en el sistema total y la entropía aumenta:

$$dE_A + dE_B = 0 \quad dS_A + dS_B > 0$$

Utilizando la definición de temperatura de la física moderna ( $T = \frac{\partial E}{\partial S}$ ), definimos la energía de cada sistema:

$$dE_A = T_A dS_A \quad dE_B = T_B dS_B$$

Partiendo de esta definición y de las leyes descritas previamente, tenemos:

$$\begin{aligned} T_A dS_A + T_B dS_B = 0 &\Rightarrow dS_B = -\frac{T_A}{T_B} dS_A \Rightarrow dS_A - \frac{T_A}{T_B} dS_A > 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow T_B dS_A - T_A dS_A > 0 \Rightarrow (T_B - T_A) dS_A > 0 \end{aligned}$$

Como la temperatura del sistema A es menor que la del sistema B,  $dS_A$  será mayor que cero, por lo que la entropía de A aumentará. Introduciendo la temperatura de A llegamos a la definición de la energía, observando que esta aumenta en el sistema A:

$$dS_A > 0 \Rightarrow T_A dS_A > 0 \Rightarrow dE_A > 0$$

Hemos descubierto que el cambio de energía en A es positivo. Repitiendo este proceso de manera análoga para el sistema B, observaremos que su cambio de energía es negativo:

$$\begin{aligned} T_A dS_A + T_B dS_B = 0 &\Rightarrow dS_A = -\frac{T_B}{T_A} dS_B \Rightarrow -\frac{T_B}{T_A} dS_B + dS_A > 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow -T_B dS_B + T_A dS_B > 0 \Rightarrow (T_A - T_B) dS_B > 0 \\ &\Rightarrow dS_B < 0 \Rightarrow T_B dS_B < 0 \Rightarrow dE_B < 0 \end{aligned}$$

Como la tasa total de cambio de energía es cero, podemos concluir que la tasa de cambio en A es igual a la menos tasa de cambio en B. Por tanto, la energía fluye del sistema más caliente (B) al más frío (A). Este flujo de energía es llamado calor.  $\square$



## CAPÍTULO 3

# Maximizando entropía

---

Hasta ahora, hemos definido las principales magnitudes utilizadas en la mecánica estadística: la entropía, la temperatura y la energía, así como algunas leyes de la física que nos ayudan a entender correctamente el papel de estas magnitudes en sistemas físicos. Así mismo, hemos introducido la probabilidad como elemento central para calcular la entropía.

En este tema, estudiaremos como se distribuye la probabilidad en estado de equilibrio, introduciremos la fórmula de Stirling para aproximar definiciones y terminaremos maximizando la entropía utilizando multiplicadores de Lagrange.

### 3.1. Distribuciones de probabilidad en equilibrio

La manera de estudiar el comportamiento de un sistema en estado de equilibrio parte de los diferentes subsistemas y de los estados posibles en que estos puedan encontrarse, los cuales siguen una distribución de probabilidad, directamente relacionada con la energía.

Dado un sistema en equilibrio, este tiene muchos grados de libertad, que definen los diferentes estados posibles, en los que cierto estado  $i$  tiene una energía asociada  $E_i$ . Cuando un sistema llega al equilibrio, no llega a un estado concreto. Incluso en equilibrio, hay un proceso probabilístico que ocurre con el tiempo. En tiempo  $t$  hay cierta probabilidad ( $P_j$ , que no depende de  $t$ ) de que esté en el estado  $j$  con energía  $E_j$ .

Cierta energía fluctúa del sistema al ambiente. Este es el que determina los estados en los que el sistema en equilibrio puede estar y sus probabilidades. También determina la energía de estos estados ( $E_i$ ) y por tanto, también la energía media del sistema en equilibrio ( $\bar{E}$ ).

Podemos cambiar esta energía, y los estados y sus probabilidades también cambiarán, pues dependen de esta:  $P(i, E)$ . A mayor  $\bar{E}$ , mayor  $E_i$ . No hay una única distribución de probabilidad  $P_i$ , si no que hay una familia de ellas indexada al valor de  $\bar{E}$ .



Figura 3.1: 2 distribuciones para 2 energías, cuanto más ancho, más E

Supongamos que podemos calcular estas probabilidades y su energía asociada. En equilibrio térmico, el sistema puede intercambiar cierta energía con el exterior. Pero la energía promedio no cambia. Es una característica del sistema de equilibrio y de la distribución adjunta a este equilibrio.

La entropía resultante es por tanto:

$$S = - \sum_i P(i, E) * \log P(i, E)$$

Si conocemos la energía media, hay una cierta distribución de probabilidad sobre los diferentes estados en los que un subsistema puede estar. Esta es la distribución de Boltzmann, la cual explicaremos más adelante.

Dado un macrosistema con sus respectivos subsistemas, existen infinitos estados posibles en los que estos pueden hallarse. Como hemos explicado, estos estados depende de cierta energía, la cual, en muchos casos, es tan alta que la probabilidad de alcanzar estos estados es casi nula. Existen, por lo tanto  $n$  estados de ocupación, o estados posibles, en los que los subsistemas pueden encontrarse

Por lo tanto, estos sistemas se distribuyen en un conjunto determinado de números de ocupación:  $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_n)$ , donde  $n_i$  es el número de sistemas en cierto estado  $i$ . Cuántas más formas haya de distribuir estos  $N$  sistemas en un conjunto determinado de números de ocupación, más probable será ese conjunto.

Ese es un argumento de simetría. Si en un experimento imaginario aleatorio que distribuye los sistemas en estados, todas las redistribuciones posibles son simétricas entre sí y por lo tanto igualmente probables, entonces el conjunto más probable de números de ocupación es el que corresponde al número máximo de formas de redistribución. Ocurre lo mismo que el lanzamiento de 2 dados. El estado más probable es que ambos sumen 7, pues es el estado que más maneras de distribución acepta.

Pero, para un conjunto determinado y conocido de números de ocupación, ¿cuántas formas hay de distribuir nuestros  $N$  sistemas entre los diferentes estados,  $(n_1, n_2, n_3, \dots)$ ? Para responder esta pregunta hacemos uso de la combinatoria. Llamaremos  $A$  al número de posibles combinaciones en que los subsistemas puedan repartirse.



$$A = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots}$$

Utilizaremos un ejemplo para ilustrar esto:

**Ejemplo 3.1.** Tenemos un sistema con 4 subsistemas  $(S_1, S_2, S_3, S_4)$ , los cuales se pueden dividir en 2 estados ( $n_1 = 3, n_2 = 1$ ) ¿Cuántas maneras diferentes hay para distribuir esto?

$$A = \frac{4!}{3!1!} = 4$$

Existen, pues, 4 maneras para distribuir los microsistemas en 2 estados:  $n_1 : (S_1, S_2, S_3)$ ,  $n_2 : (S_4)$ ,  $n_1 : (S_1, S_2, S_4)$ ,  $n_2 : (S_3)$ ,  $n_1 : (S_1, S_3, S_4)$ ,  $n_2 : (S_2)$  y  $n_1 : (S_2, S_3, S_4)$ ,  $n_2 : (S_1)$

Esta sucesión nos lleva a alcanzar una conclusión clara: cuando el número de estados  $N$  es muy grande, los números de ocupación se agrupan fuertemente sobre un conjunto particular de estos, por lo que a medida que crezca  $N$ , la distribución será más estrecha. Pero, cuando  $N$  tiende a infinito, ¿Cuál es el límite de esta sucesión? Para calcularlo, utilizaremos a continuación la fórmula de Stirling

### 3.2. Aproximación de Stirling

**Lema 3.2.** [Aproximación de Stirling] Cálculo utilizado para la aproximación de sucesiones en el infinito:

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{N!}{N^N e^{-N}} = 1$$

Es decir, cuando  $N$  es muy grande:

$$N! \approx N^N e^{-N}$$

*Demostración.* Para demostrar este lema utilizaremos la curva de  $\log x$  ilustrada en la figura 3.2 y la siguiente definición:  $\log N! = \sum_{k=1}^N \log k$

Observamos que  $\sum \log k$  es menor que  $\int_1^{N+1} \log k$ , pero que es mayor que  $\int_1^N \log k$ . Tenemos pues:

$$0 < \left[ \sum_{k=1}^N \log k - \int_1^N \log x dx \right] < \int_1^{N+1} \log x dx$$

Sabemos que  $\int \log x dx = x \log x - x$ , por lo que:

$$\int_1^N \log x dx = N \log N - N + 1 \quad \int_1^{N+1} \log x dx = N \log(N+1) + \log(N+1)$$

Como  $\int_1^{N+1} \log x dx < \log(N+1)$  Tenemos:

$$0 < \left[ \sum_{k=1}^N \log k - N \log N + N - 1 \right] < \log(N+1) \Rightarrow$$

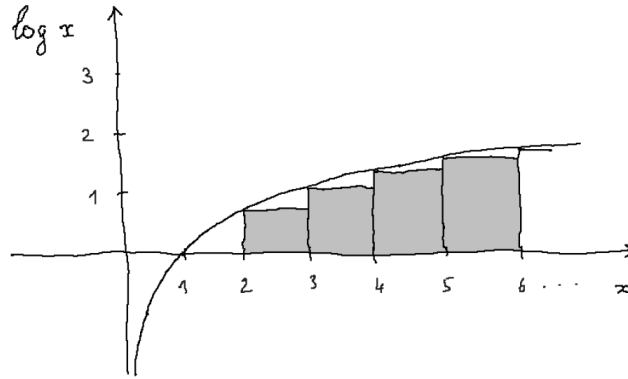


Figura 3.2: curva  $\log x$  y  $\sum \log k$  (desplazados 1 a la derecha)

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 < \log N! - N \log N + N - 1 < \log(N+1) &\Rightarrow e^0 < \frac{N!e^N}{e^{N \log N} e} < N+1 \Rightarrow \\ &\Rightarrow 1 < \frac{N!e^N}{N^N e} < N+1 \end{aligned}$$

Como estudiamos el comportamiento de  $N!$  en el infinito, y partiendo de la desigualdad anterior, obtenemos,  $N! \approx \frac{N^N}{e^N} C(N)$ , donde  $C(N)$  es un factor multiplicativo que crece más despacio que  $N(\sqrt{2\pi N})$ . Por lo tanto:

$$N! \approx \frac{N^N}{e^N}$$

□

### 3.3. Maximización de A y distribución de Boltzman

Una vez estimado el valor de  $N!$  en el infinito, recuperamos la expresión de A definida anteriormente:

$$A = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \approx \frac{N^N e^{-N}}{\prod_i n_i^{n_i} e^{-n_i}} = \frac{N^N}{\prod_i n_i^{n_i}}$$

Recordemos que A representa las diferentes maneras de distribuir los sistemas en los diferentes estados. Por eso, el calcular el conjunto más probable de números de ocupación se convierte en un problema de maximización donde las incógnitas son las  $n_i$ 's.

**Proposición 3.3.** Dado un sistema con energía  $E$ ,  $N$  partículas y sus respectivos  $n_i$ 's números de ocupación, con probabilidad  $P(i)$  y energía  $E_i$ , existen ciertas restricciones:

1.  $\sum_i n_i = N$

2. La energía total de los  $N$  sistemas es una cantidad fija  $NE$ , donde  $E$  es la energía total entre el número de subsistemas:  $\sum_i n_i E_i = NE$

Considerando  $P(i) = \frac{n_i}{N}$  como la probabilidad de que ocurra un estado y partiendo de las restricciones anteriores, llegamos a otra restricción:  $\sum_i P_i E_i = E$

Estas restricciones nos servirán para calcular magnitudes más adelante, como la entropía o la temperatura de un sistema en equilibrio.

Buscamos maximizar esta expresión como hacemos para estimar los parámetros máxima verosimilitud:

$$\begin{aligned} \log A &\approx N \log N - \sum_i n_i \log n_i = N \log N - \sum_i NP_i \log NP_i = \\ &= N \log N - \sum_i NP_i (\log N + \log P_i) = N \log N - N \log N \sum_i P_i - N \sum_1 P_i \log P_i \Rightarrow \\ &\Rightarrow \log A \approx -N \sum_1 P_i \log P_i \end{aligned}$$

Este resultado es  $N$  veces la entropía de los sistemas, donde  $P_i$  es la probabilidad de un sistema de estar en el estado  $i$ .

Con este procedimiento hemos concluido que si queremos saber el número de estados de ocupación que maximiza  $A$  basta con maximizar la entropía.

### 3.3.1. Método de Lagrange y maximización con restricciones

Empezamos considerando una función  $F$  continuamente diferenciable y buscamos maximizarla para encontrar  $x_i$  máximo. Para ello, derivamos esta respecto a cada una de sus variables independientes e igualamos las expresiones a cero.:

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} = 0 \quad \frac{\partial F}{\partial x_2} = 0 \quad \dots \quad \frac{\partial F}{\partial x_p} = 0$$

Resolviendo esto, obtenemos la solución para las  $x_i$ 's desconocidas.

Ahora buscamos maximizar  $F$  restringida a una función  $G$  tal que  $G=0$ . Para ello, creamos una nueva función :  $F' = F + \lambda G$ , siendo esta la nueva ecuación a derivar. Por lo tanto, tenemos  $p+1$  variables, donde calculamos:

$$\frac{\partial F'}{\partial x_1} = 0 \quad \frac{\partial F'}{\partial x_2} = 0 \quad \dots \quad \frac{\partial F'}{\partial x_p} = 0 \quad \frac{\partial F'}{\partial \lambda} = 0 \text{ que es equivalente a } G = 0$$

Este es el método de los multiplicadores de Lagrange, donde  $\lambda$  es este multiplicador.

#### Ejemplo 3.4.

$$F(x, y) = \frac{x^2 + y^2}{2} \quad \text{restringido a } x + y = 1 \quad \Rightarrow \quad G(x, y) = x + y - 1$$

$$F'(x, y, \lambda) = F(x, y) + \lambda G(x, y) = \frac{x^2 + y^2}{2} + \lambda(x + y - 1)$$

Derivamos respecto a todas las variables e igualamos a cero:

$$(1) \quad \frac{\partial F'}{\partial x} = 0 \quad \Rightarrow \quad x + \lambda = 0 \quad (2) \quad \frac{\partial F'}{\partial y} = 0 \quad \Rightarrow \quad y + \lambda = 0$$

$$(3) \quad \frac{\partial F'}{\partial \lambda} = 0 \quad \Rightarrow \quad x + y - 1 = 0 \quad (G = 0) \quad \Rightarrow \quad x = \frac{1}{2} \quad y = \frac{1}{2}$$

Si intentamos maximizar una función de 3 variables y 2 restricciones, habría que usar:  $F' = F + \lambda_1 G_1 + \lambda_2 G_2$

### 3.4. Maximizando la entropía

Volviendo al problema de los apartados anteriores, buscamos maximizar la entropía, teniendo en cuenta las restricciones previamente planteadas:

$$F(P_i) = - \sum_i P_i \log P_i, \text{ donde:}$$

$$G_1(P_1, P_2, \dots) = \sum_i P_i - 1 = 0 \quad G_2(P_1, P_2, \dots) = \sum_i P_i E_i - E = 0$$

$$F' = F + \sum_j \lambda_j G_j = F + \alpha G_1 + \beta G_2 = - \sum_i P_i \log P_i + \alpha \left[ \sum_1 P_i - 1 \right] + \beta \left[ \sum_1 P_i E_i - E \right]$$

Como buscamos las derivadas parciales, -1 y -E no aportan ningún tipo de información, al igual que el menos de la entropía. Descartando esto, nos queda una función más sencilla.

$$F' = F + \alpha G_1 + \beta G_2 = \sum_1^N P_i \log P_i + \alpha \sum_1^N P_i + \beta \sum_1^N P_i E_i$$

Derivamos respecto a la variable independiente  $P_i$  e igualamos a cero:

$$\frac{\partial F'}{\partial P_i} = \sum_1^N (\log P_i + P_i \frac{1}{P_i}) + \alpha \sum_1^N 1 + \beta \sum_1^N E_i = \sum_1^N (\log P_i + 1 + \alpha + \beta E_i) = 0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \log P_i + 1 + \alpha + \beta E_i = 0 \Rightarrow \log P_i = -1 - \alpha - \beta E_i$$

**Definición 3.5.** En entropía máxima, la probabilidad  $P_i$  de cada uno de los estados se define como:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

*Demostración.* En entropía máxima, la probabilidad  $P_i$  se define como:

$$P_i = e^{-(1+\alpha)} e^{-\beta E_i}$$

$e^{-(1+\alpha)}$  es una constante relacionada con  $\alpha$ , a la que llamaremos  $\frac{1}{Z}$ . □

Tenemos pues que  $P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$ , por lo que es proporcional a  $e^{-\beta E_i}$ , donde  $\beta$  indica la energía media, determinando cómo de rápido disminuye  $n_i$  con el aumento de energía  $E_i$ . A menor  $\beta$ , más ancha es la probabilidad y mayor la energía media.

**Proposición 3.6.** *Conociendo la variable termodinámica aleatoria  $\beta$  y la energía  $E_i$  de cada uno de los estados, la función de partición de un sistema en equilibrio es:*

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

*Demostración.* Tomando la definición de probabilidad definida en 3.5 y la restricción propia de la probabilidad:

$$\sum_1 P_i = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{Z} \sum_1 e^{-\beta E_i} = 1 \quad \Rightarrow \quad Z = \sum_1 e^{-\beta E_i}$$

Por lo tanto  $Z$ , y a su vez  $\alpha$ , dependen de  $\beta$ .  $Z(\beta)$  es la función de distribución de Boltzmann, a la que llamaremos función de partición:

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

□

Esta función adquirirá un papel fundamental en el desarrollo final de esta investigación, pues, conociéndola, es posible calcular muchas de las magnitudes físicas macroscópicas que caracterizan un sistema en equilibrio. Como la presión, la entropía, o la energía, entre otras.



# CAPÍTULO 4

## Función de partición

---

Una vez encontrada la función de partición, veremos como, aplicando restricciones, esta nos puede llevar a calcular muchas de las magnitudes físicas macroscópicas que caracterizan un sistema en equilibrio. En este capítulo, nos adentraremos en la aplicación de la función de partición, y veremos su gran importancia en la mecánica estadística.

Comenzaremos planteando los cálculos desde un punto de vista muy simple e ideal, donde la interacción entre las moléculas es inexistente y el problema surge en un sistema concreto. En capítulos futuros, introduciremos sistemas continuos e interacción entre partículas, aproximándonos al comportamiento real de los macrosistemas.

### 4.1. Función de partición

Como vimos en la proposición 3.6 del capítulo anterior, la función de partición surge de la distribución de Boltzman, depende del parámetro  $\beta$ , introducido en la sección 3.4, y se define tal que así:

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Partiendo de ella, y de las restricciones planteadas en la proposición 3.3 del capítulo anterior, calcularemos la energía, la entropía y la temperatura.

#### 4.1.1. Función de partición y energía

**Proposición 4.1.** *Conocida la función de partición  $Z(\beta)$  y el parámetro  $\beta$ , la energía total de un sistema en equilibrio es:*

$$E(\beta) = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$$

*Demostración.* Empezamos derivando respecto a  $\beta$  la función de partición, y dividiendo ambos lados de la igualdad por  $Z$ , obtenemos:

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \sum_i -E_i e^{-\beta E_i} \Rightarrow \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{1}{Z} = - \sum_i \frac{1}{Z} E_i e^{-\beta E_i}$$

Retomamos ahora la definición de probabilidad en términos de la función de partición, planteada en 3.5 y una de las restricciones de la proposición 3.3, que consideran:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad \sum_i P_i E_i = E$$

Sustituyendo  $P_i$  y aplicando esta restricción:

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{1}{Z} = - \sum_i P_i E_i = -E \Rightarrow E = - \frac{\partial Z}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \Rightarrow E(\beta) = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$$

□

#### 4.1.2. Función de partición y entropía

En la siguiente proposición, explicaremos como la entropía definida en términos probabilísticos en la fórmula 1.7 se puede definir también a partir de la función de partición y el parámetro  $\beta$ .

**Proposición 4.2.** *Dada la función de partición  $Z(\beta)$  y el parámetro  $\beta$ , la entropía de un sistema en equilibrio es:*

$$S = \beta E + \log Z$$

, donde  $E$  es la energía total del sistema.

*Demostración.* Utilizaremos también la probabilidad en términos de la función de partición, y calcularemos su logaritmo:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \Rightarrow \log P_i = -\beta E_i - \log Z$$

Sustituyendo estas expresiones y utilizando la definición probabilística de entropía, llegamos a:

$$S = - \sum_i P_i \log P_i = - \sum_i \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} [-\beta E_i - \log Z] = \sum_i \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} [\beta E_i + \log Z]$$

Reemplazando la probabilidad en el primer sumando y la función de partición en el segundo:

$$S = \beta \underbrace{\sum_i P_i E_i}_E + \log Z \frac{1}{\underbrace{Z}_Z} \sum_i e^{-\beta E_i} = \beta E + \log Z$$

□



### 4.1.3. Función de partición y Temperatura

Buscamos por último definir la temperatura en función de la entropía. Experimentalmente, sabemos que cuando la temperatura es baja, un pequeño cambio en la energía cambia mucho la entropía. Así mismo, cuando la temperatura es alta, un gran cambio en la energía supondrá un pequeño cambio de entropía, por lo que la temperatura está directamente relacionada con esta tasa de cambio. Por fin le daremos un significado físico a este parámetro  $\beta$ , y veremos como la temperatura se relaciona directamente con la energía.

**Proposición 4.3.** *Conociendo el parámetro independiente  $\beta$ , la temperatura de un sistema en equilibrio es:*

$$T = \frac{1}{\beta}$$

*Demostración.* Recordemos que  $T = \frac{dE}{dS}$ , donde  $\frac{1}{T}$  es la tasa de cambio de la entropía respecto a la energía.

Derivando la fórmula de la entropía de la proposición 4.2 respecto a la energía y aplicando la regla de la cadena, obtenemos:

$$\frac{dS}{dE} = \beta + E \frac{d\beta}{dE} + \frac{d \log Z}{dE} = \beta + \frac{d\beta}{dE} E + \frac{d\beta}{dE} \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \beta + \frac{d\beta}{dE} \left[ E + \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right]$$

Como vimos en la proposición 4.1,  $E(\beta) = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$ , tenemos:

$$\frac{dS}{dE} = \beta = \frac{1}{T} \Rightarrow T = \frac{1}{\beta}$$

Esto nos demuestra que la función de partición es constante respecto a la energía.  $\square$

Este resultado lo daremos como universal en lo restante de esta investigación, sustituyendo  $\beta$  por la inversa de la temperatura para clarificar resultados. Concluimos que, como  $\beta$  es la inversa de la temperatura, y  $E(\beta) = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}$ , E está directamente relacionado con T.

## 4.2. Energía libre de Helmholtz y parámetros de control

Antes de presentar el concepto de presión, y su importancia en la mecánica estadística, definiremos otros 2 conceptos que utilizaremos más adelante, e incluiremos un resultado matemático del cálculo diferencial.

**Definición 4.4** (Energía libre de Helmholtz). La energía libre de Helmholtz es una magnitud propia de la termodinámica que mide la energía útil de un sistema con volumen y temperatura constantes. Se denomina  $E_{\mathcal{H}}$  y se define como:

$$E_{\mathcal{H}} = E - TS$$

**Proposición 4.5.** *La energía libre Helmholtz es igual a  $-T \log Z$ .*

*Demostración.* Partimos de la definición de entropía a partir de la función de partición:  $S = \beta E + \log Z$ , donde  $\beta = \frac{1}{T}$ . Multiplicando por  $T$  a ambos lados de la ecuación, tenemos:

$$TS = E + T \log Z \Rightarrow E - TS = -T \log Z$$

□

**Definición 4.6** (Parámetros de control). Parámetros macroscópicos que definen el estado final del sistema. Cambian con facilidad y no cambian los detalles de las molécula.

Estos suelen ser el volumen, la temperatura, el campo magnético, el eléctrico o el número de partículas, los cuales podemos regular, pero no la presión, pues es una consecuencia en el cambio del volumen. Suelen ir ligados a una variable termodinámica conjugada, e.g: al cambiar el volumen (parámetro de control), cambia su presión (variable termodinámica conjugada).

A continuación, presentamos un resultado del cálculo diferencial, el cual nos permitirá trabajar con entropía constante. Al tratarse la entropía de una variable dependiente, resolver problemas con entropía constante resulta muy costoso. Sin embargo, el volumen y la temperatura son variables independientes, y es mucho más sencillo resolver estos problemas haciendo estos constantes. En estos casos, utilizaremos el siguiente teorema.

**Teorema 4.7.** *Considerando como variables independientes  $T$  y  $V$  y como variables dependientes  $E$  y  $S$ :*

$$(4.1) \quad \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T - \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$$

*Demostración.* Consideramos las variables independientes  $T$  y  $V$ , a las que llamaremos  $x$  e  $y$  en esta demostración. Buscaremos entonces demostrar lo siguiente:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial y} \right|_S = \left. \frac{\partial E}{\partial y} \right|_x - \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_y \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_x$$

Por tanto, la Energía y la Entropía son funciones que dependen de  $(y(t), x(t))$ . Que derivemos la Energía respecto a  $y$  con Entropía constante significa que nos restringimos a la variedad  $M = S(c)$ . Es decir, derivaremos respecto a la curva  $\gamma(t) = (x(t), y(t))$  siempre que se cumpla que  $S(x(t), y(t)) = c$ .

Empezamos viendo que significa para nosotros  $\left. \frac{\partial E}{\partial y} \right|_S$ :

$$\left. \frac{\partial E}{\partial y} \right|_S = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{E(x, y(t+h)) - E(x_0, y_0)}{y(t+h) - y(0)} = \frac{\dot{E}(t)}{\dot{y}(t)}$$

, donde  $S(x(t), y(t)) = c$ .

Buscamos ahora el valor de  $\dot{E}(t)$  e  $\dot{y}(t)$  en función de las derivadas parciales de  $E$  y de  $S$ :

1.

$$\dot{E}(t) = \frac{\partial E}{\partial x} \dot{x}(t) + \frac{\partial E}{\partial y} \dot{y}(t) \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial y} = \frac{\dot{E}(t)}{\dot{y}(t)} = \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\dot{x}(t)}{\dot{y}(t)} + \frac{\partial E}{\partial y}$$

2.

$$\dot{S}(t) = \frac{\partial S}{\partial x} \dot{x}(t) + \frac{\partial S}{\partial y} \dot{y}(t)$$

Como S es constante, sabemos que su derivada es 0:

$$0 = \frac{\partial S}{\partial x} \dot{x}(t) + \frac{\partial S}{\partial y} \dot{y}(t) \Rightarrow -\frac{\partial S}{\partial x} \dot{x}(t) = \frac{\partial S}{\partial y} \dot{y}(t) \Rightarrow \frac{\dot{x}(t)}{\dot{y}(t)} = -\frac{\partial S}{\partial y} \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial x}}$$

Por el teorema de la función inversa:

$$\frac{\dot{x}(t)}{\dot{y}(t)} = -\frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial x}{\partial S}$$

Insertando esta expresión en 1, estudiamos  $\frac{\partial E}{\partial y}$  en la variedad:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial y} \right|_S = -\frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial y} + \frac{\partial E}{\partial y}$$

Por la regla de la cadena, tenemos que:

$$\frac{\partial E}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial S} = \frac{\partial E}{\partial S}$$

, donde al tomar la derivada parcial respecto a x, la y se mantiene constante. Así mismo, al tomar la derivada parcial respecto a y, la x se mantiene constante, por lo que:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial y} \right|_S = \left. \frac{\partial E}{\partial y} \right|_x - \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_y \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_x$$

Reemplazando de nuevo x e y por T y V recuperamos el teorema inicial:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T - \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T$$

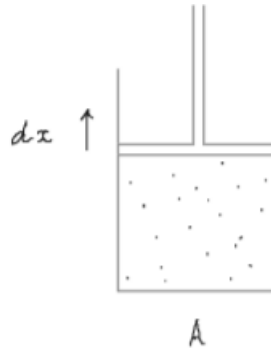
□

Este teorema nos ayudará a definir el concepto de presión, el cual presentaremos en la próxima sección.

### 4.3. Presión

A continuación, presentaremos una nueva magnitud, la presión, y buscaremos relacionarla con las variables termodinámicas mencionadas previamente. Para este primer caso, consideraremos un caso idealizado en que tenemos gas, donde, como a lo largo de todo este tema, las probabilidades se tratan de manera discreta, y sus partículas sólo tienen la energía de su velocidad. Es decir, energía cinética ( $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ ).

Consideremos que tenemos un sistema como el de la figura 4.3: un cilindro de área  $A$  con gas en su interior y un pistón que impida la salida del gas al exterior. Este gas está lleno de moléculas moviéndose a la misma velocidad, y en la misma dirección, indicada en la figura 4.3. La energía del sistema sólo corresponde a la energía cinética de sus partículas. En este caso, la presión es la fuerza ejercida por el pistón sobre las partículas y viceversa



Las moléculas de gas están golpeando constantemente el interior. Si movemos el pistón un poco, la presión del interior actúa sobre el pistón. Si movemos el pistón hacia fuera, la presión empuja en la misma dirección del movimiento, por lo que se ejerce un trabajo positivo en el pistón. El trabajo realizado en el pistón es igual, con signo negativo, al cambio de energía en el interior del cilindro.

Para entender un poco el desarrollo de este tema, habrá que tener en cuenta varios enunciados físicos.

**Definición 4.8** (Segunda ley de Newton). La fuerza que actúa sobre un cuerpo es directamente proporcional a la aceleración que adquiere, siendo la masa del cuerpo la constante de proporcionalidad:  $F = m * a$

**Definición 4.9** (Presión). Magnitud física que mide la fuerza por unidad de área:

$$P = \frac{F}{A}$$

Esta será la presión ejercida por el gas en el pistón, como buscamos la ejercida por el pistón en el gas, la presión resultante será igual pero con signo contrario:  $P = -\frac{F}{A}$

**Proposición 4.10.** Si trabajamos en un sistema donde sólo existe energía cinética, la fuerza se puede expresar como:

$$F = \frac{\partial E}{\partial x}$$

*Demostración.* Como sólo hay energía cinética, la energía de las partículas es:  $E = \frac{1}{2}mv^2$ . Derivando esta expresión respecto de  $x$ :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{1}{2}m \frac{\partial v^2}{\partial x} = \frac{1}{2}m2v \frac{\partial v}{\partial x} = mv \frac{\partial v}{\partial x}$$

Conociendo que  $v = \frac{\partial x}{\partial t}$  y aplicando la regla de la cadena:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = m \frac{\partial x}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} = m \frac{\partial v}{\partial t} = ma = F$$

□

Por último, vamos a trabajar con sistemas controlados, a los que llamaremos adiabáticos.

**Teorema 4.11** (Teorema adiabático). *Si un sistema tiene una energía concreta y lentamente vamos cambiando sus parámetros de control, la entropía de este permanece constante.*

Es decir, si movemos el pistón lentamente, ampliando el volumen, las partículas lo seguirán golpeando constantemente y podremos trabajar con entropía constante. Sin embargo, si ampliamos el volumen rápidamente, las partículas no golpearán el pistón en este cambio tan brusco y la entropía ya no sería constante.

Una vez explicado esto, ya podemos definir la presión en función de la energía.

**Definición 4.12.** En entropía fija, la presión en un sistema adiabático se define como:

$$P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S$$

*Demostración.* Para demostrar esto, utilizaremos lo siguiente:

$$P = -\frac{F}{A} \quad F = \frac{\partial E}{\partial x} \quad A = \frac{\partial V}{\partial x} \Rightarrow \frac{1}{A} = \frac{\partial x}{\partial V}$$

Además, como estamos en un sistema adiabático, la entropía es fija. Sustituyendo y aplicando la regla de la cadena:

$$P = - \left. \frac{F}{A} \right|_S = - \frac{1}{A} \left. \frac{\partial E}{\partial x} \right|_S = - \frac{\partial x}{\partial V} \left. \frac{\partial E}{\partial x} \right|_S = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S$$

□

**Teorema 4.13** (Teorema fundamental de la mecánica estadística). *La presión es igual a la menos derivada respecto al volumen de la energía libre de Helmholtz a temperatura fija*

$$P = - \left. \frac{\partial E_{\mathcal{H}}}{\partial V} \right|_T$$

*Demostración.* El problema ahora surge al querer derivar en entropía constante. Para ello, retomamos el teorema 4.7:

$$P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = - \left[ \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T - \frac{\partial E}{\partial S} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \right]$$

Por la definición de temperatura aportada en la sección 2.2, sabemos que esta es la variación de la energía respecto la entropía. Por lo tanto:

$$P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T T = - \left. \frac{\partial(E - TS)}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial E_{\mathcal{H}}}{\partial V} \right|_T$$

□

Por último, definimos la presión en términos de la función de partición.

**Proposición 4.14.** *Dada la función de partición  $Z(\beta)$ , la presión ejercida en un sistema en equilibrio es:*

$$P = T \left. \frac{\partial \log(Z)}{\partial V} \right|_T$$

*Demostración.* Como vimos en la definición 4.4: la energía libre de Helmholtz era igual a  $-T \log Z$ , y T es una constante, por lo que:

$$P = - \left. \frac{\partial E_{\mathcal{H}}}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial \log(Z)}{\partial V} \right|_T$$

□

Todos estas magnitudes definen el sistema como macroestado, lo que hace de esto un estudio de mecánica estadística. Gran parte de estas magnitudes dependen de  $\log Z$ , por lo que conocido este dato, tenemos gran información sobre el sistema.

## CAPÍTULO 5

# Función de partición: aplicación en gases ideales

---

### 5.1. Función de partición: aplicación en gases ideales

En el capítulo anterior estudiamos como se aplicaba la función de partición en un caso idealizado, en el que solamente existía energía cinética y la probabilidad se planteaba de manera discreta. De hecho, la existencia única de energía cinética es lo que define a los gases ideales, los cuales presentaremos a continuación. En estos, la probabilidad se estudia de manera continua. Así mismo, veremos como se aplica la función de partición en estos, y cómo se calculan las principales magnitudes de los sistemas macroscópicos.

A lo largo de este tema y el siguiente, deduciremos expresiones para gases ideales y gases de interacción débil de nuestras variables de interés, temperatura, energía, entropía y presión, en términos de  $\beta$ , a la que consideramos variable termodinámica independiente. Recordemos, que como vimos en la proposición 4.3,  $\beta = \frac{1}{T}$ .

Definamos primero un gas ideal:

**Definición 5.1** (Gas ideal). Un gas ideal es aquel en el que sus moléculas no interaccionan entre sí, por lo que sólo tiene energía cinética.

La moléculas no ejercen fuerza unas sobre otras (ni chocan, ni se atraen). Por tanto, la energía de un gas ideal es sólo la suma de la energías cinéticas de sus partículas, pues no existe energía potencial.

Partimos de un gas con  $N$  moléculas. Los posibles estados son un conjunto de  $3N$  posiciones y  $3N$  momentos. Es decir, cada molécula tiene 3 posiciones  $(x, y, z)$  y 3 momentos  $(p_x, p_y, p_z)$ , donde cada una de ellas es una variable aleatoria. Esto implica, que a la hora de buscar probabilidades, necesitamos contemplar la probabilidad de cada una de estas variables para cada partícula. Esto convierte la suma de estados en una integral en  $R^{3N}$  sobre estas posiciones y momentos.

$$\sum_i F(i) \text{ pasa a ser } \int^{3N} d^{3N}x d^{3N}p f(x, p),$$

donde  $f$  es función de densidad,  $x = (x, y, z)$  y  $p = (p_x, p_y, p_z)$

Recordamos que el momento  $p$  es la magnitud física que describe el movimiento de un cuerpo. Se calcula a partir de la masa y la velocidad de la partícula:  $p = m * v$ . Utilizaremos este para referirnos a la energía cinética de las partículas, pues tiene la propiedad de que siempre se conserva, a diferencia de la velocidad. En el caso de los gases ideales, la energía sólo depende de él.

**Lema 5.2.** *Siendo  $m$  la masa de una partícula y  $p = (p_x, p_y, p_z)$  su vector momento. La energía total de esta en un gas ideal es:*

$$\frac{[p_x^2 + p_y^2 + p_z^2]}{2m}$$

*Demostración.* Como hemos dicho antes, la energía de una molécula en un estado es su energía cinética. Partiendo de la fórmula original de la energía cinética, y considerando que la velocidad es el momento dividido por la masa, tenemos:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \frac{p^2}{m^2} = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} = \frac{[p_x^2 + p_y^2 + p_z^2]}{2m}$$

□

Consideramos ahora todo el gas ideal, cuyas partículas tienen todas la misma masa. La energía total de un estado sería la siguiente:

$$E = \sum_{n=1}^N \frac{[p_x^2 + p_y^2 + p_z^2]}{2m} = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{3N} p_n^2$$

Ahora podemos estudiar como será la función de partición en gases ideales.

**Teorema 5.3** (Función de partición en gases ideales). *Dado un gas ideal con  $N$  partículas de masa  $m$ , que ocupa un volumen  $V$ , y conocida la variable termodinámica independiente  $\beta$ , la función de partición resultante es:*

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{N!} \left[ \frac{2m\pi}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}}$$

*Demostración.* Empezamos partiendo de su referente en el caso discreto:  $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ . En caso continuo, tenemos pues:

$$Z = \int^{3N} d^{3N}x d^{3N}p e^{-\beta \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{3N} p_n^2}$$

Separando en las integrales de posición y momento, y notando que  $(\int^3 d^3x)^N$  es el volumen del gas elevado al número de partículas, tenemos:

$$Z = \left[ \int^3 d^3x \right]^N \left[ \int dp e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} \right]^{3N} = V^N \left[ \int dp e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} \right]^{3N}$$



Sólo queremos estudiar el estado macroscópico del gas, por lo que buscamos reducir las configuraciones repetidas, ya que partículas con la misma posición y momento son intercambiables. Aplicamos para ello combinatoria:

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left[ \int e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp \right]^{3N}$$

Observamos que integrando se obtiene la función de densidad de una distribución normal, con media 0 y desviación típica  $\sqrt{\frac{m}{\beta}}$ . Como sabemos, en una Gaussiana,  $\int e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{2\pi}{a}}$ , por lo que, en este caso, la integral será  $\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}$

Retomando la función de partición, llegamos a la fórmula buscada:

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left[ \frac{2m\pi}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}}$$

□

Ahora buscamos estudiar el comportamiento de esta función cuando hay un número de partículas muy grande.

**Lema 5.4.** *Dado un número de partículas,  $N$ , muy grande, de las que conocemos su masa  $m$  y su velocidad  $v$ , y conociendo la variable termodinámica independiente  $\beta$ , la función de partición resultante es:*

$$Z = \left[ \frac{e}{\rho} \right]^N \left[ \frac{2m\pi}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}}$$

*Demostración.* Empezamos aplicando la fórmula de Stirling, definida en el capítulo 3:  $N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}$ , e introducimos el concepto de densidad:  $\rho = \frac{N}{V}$

$$Z = \frac{V^N}{\sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}} \left[ \frac{2m\pi}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \left[ \frac{e}{\rho} \right]^N \left[ \frac{2m\pi}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}}$$

Como vamos a tomar logaritmos, y en muchos casos derivaremos, el factor  $\frac{1}{\sqrt{2\pi N}}$  de la fórmula de Stirling aportará información insignificante, por lo que podemos eliminarlo:

$$Z = \left[ \frac{e}{\rho} \right]^N \left[ \frac{2m\pi}{\beta} \right]^{\frac{3N}{2}}$$

□

## 5.2. Entropía y Energía en gases ideales

Una vez obtenida la función de partición, ya podemos calcular la energía y la entropía asociada a los gases ideales. Para ello, calculamos primero el logaritmo de la función de partición, pues como hemos visto antes, este es imprescindible para calcular ambas magnitudes, y reducimos constantes:

$$\log Z = N \left[ \frac{3}{2} \log \frac{2m\pi}{\beta} - \log \rho + 1 \right] = -\frac{3N}{2} \log \beta - N \log \rho + Ctes$$

Agrupamos todas las constantes menos las dependientes de la densidad, pues nos serán de utilidad más adelante. Observemos que el 3 de la fracción corresponde con las dimensiones del espacio y el 2 a la integral Gaussiana. Si estuviésemos trabajando en un espacio de 9D, la fracción resultante sería  $\frac{9}{2}$

Ahora ya podemos calcular la energía y la entropía.

**Corolario 5.5.** *Conocida la variable termodinámica independiente  $\beta$ , la energía de un gas ideal en equilibrio de  $N$  partículas será:*

$$E = -\frac{3N}{2\beta}$$

*Demostración.* Partiendo de la proposición 4.1 donde definíamos la energía a partir de  $\log Z$ :

$$E = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta}$$

□

De hecho, recordando que  $\beta = \frac{1}{T}$ , tenemos que  $E = \frac{3N}{2}T$ . Como podemos apreciar, la energía y la temperatura son iguales salvo un factor proporcional que depende del número de partículas.

En el caso de los gases ideales, la energía se equidistribuye entre las partículas, por lo que podemos calcular la energía de cada partícula. Introduciendo la temperatura en Kelvin y la constante de Boltzman y comparando esta energía con la calculada a partir de la energía cinética, tenemos:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}T = \frac{3}{2}k_B T_K = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

De la misma manera, obtenemos la entropía del gas ideal:

**Corolario 5.6.** *Conocida la variable termodinámica independiente  $\beta$ , la entropía de un gas ideal en equilibrio de  $N$  partículas será:*

$$S = -\frac{3N}{2} \log \beta$$

*Demostración.* Como en la demostración anterior, utilizaremos que  $\frac{1}{\beta} = T$  y consideraremos  $\log Z = -\frac{3N}{2} \log \beta$  :

$$S = \beta E + \log Z = \beta \frac{3N}{2\beta} - \frac{3N}{2} \log \beta \approx -\frac{3N}{2} \log \beta$$

□

### 5.3. Presión en gases ideales

**Proposición 5.7** (Ley de los gases ideales). *Dado un gas ideal del que conocemos su número de partículas  $N$ , su temperatura  $T$  y su volumen  $V$ , su presión es igual a:*

$$P = \frac{NT}{V}$$

*Demostración.* Partimos del  $\log Z$  definido en el apartado anterior y derivamos este respecto al volumen del gas ideal:

$$\begin{aligned} \log Z &= -\frac{3N}{2} \log \beta - N \log \rho + Ctes = -\frac{3N}{2} \log \beta - N \log \frac{N}{V} + Ctes = \\ &= -\frac{3N}{2} \log \beta - N \log N + N \log V + Ctes \Rightarrow \frac{\partial \log Z}{\partial V} = \frac{N}{V} \end{aligned}$$

Buscamos llegar a la expresión de la proposición 4.14, donde definíamos la presión como  $P = T \frac{\partial \log(Z)}{\partial V}$ . Para ello, multiplicamos a ambos lados por la temperatura, y llegamos a la expresión buscada:

$$\frac{\partial \log Z}{\partial V} T = \frac{N}{V} T = P \Rightarrow PV = NT \Rightarrow P = \rho T$$

□



## CAPÍTULO 6

# Función de partición: aplicación en gases de interacción débil

---

En este último capítulo, estudiaremos como se comportan los gases de interacción débil, y, como en gases ideales, calcularemos las diferentes magnitudes electromagnéticas propias de la mecánica estadística.

### 6.1. Gases de interacción débil

Primero de todo, definiremos qué son los gases de interacción débil y qué tipo de fuerzas actúan en ellos.

**Definición 6.1** (Gases de interacción débil). Llamamos gases de interacción débil a aquellos en los que sus partículas interactúan levemente entre sí, adquiriendo cierta energía potencial. La energía resultante de este gas, no sólo proviene de la energía cinética de sus partículas, sino también, en menor medida, de su energía potencial.

Estos gases tienen baja interacción porque están diluidos y las moléculas están bastante lejos entre sí. El rango de fuerzas es muy pequeño en comparación con la distancia entre ellas, por lo que la energía potencial entre ellas es escasa.

Empezamos considerando que podemos hacer una expansión de pequeños parámetros del problema de gases ideales y calculamos la función de partición. Nuestro sistema está formado de moléculas cuya energía total no es sólo la energía cinética, hay fuerzas, y por tanto también energía potencial, asociada a la atracción y repulsión de sus partículas.

Dada una posición y un momento, la energía de un estado será:

$$E(x, p) = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{3N} p_n^2 + \sum_{n>m} U(|x_n - x_m|)$$

- El primer sumatorio es la energía cinética de las moléculas, donde  $m$  es la masa de una molécula y  $N$  el número de moléculas

- El segundo sumatorio es la energía potencial de todos los pares de moléculas, la cual depende de la distancia que haya entre ambas.

## 6.2. Función de partición: gases de interacción débil

En los gases de interacción débil, sólo es significativa la energía potencial en los pares 2 a 2. Esta interacción se define por  $U_0$ , calculada a partir de la energía potencial de estos pares:

$$\int dx_1 dx_2 U(|x_1 - x_2|) = VU_0$$

. Esto nos permitirá introducir la función de partición en gases de interacción débil.

**Proposición 6.2.** *Dado un gas de interacción débil, con  $N$  partículas, y conocida la variable termodinámica independiente  $\beta$ , el volumen  $V$  de gas, la función de partición resultante es:*

$$Z = Z_0 \left[ 1 - \frac{\beta N^2}{2V} U_0 \right],$$

donde  $Z_0$  es la función de partición correspondiente a los gases ideales, y  $U_0$  es el potencial de cada par de partículas.

*Demostración.* Al igual que con los gases ideales, empezamos con su referente en el caso discreto:  $Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i}$

Introducimos la integral múltiple y ambas energía y separamos las integrales de posición y momento.

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \int^{6N} dp dx e^{-\beta E_i} = \frac{1}{N!} \int^{6N} dp dx e^{-\beta \sum \frac{p_n^2}{2M}} e^{-\beta \sum U(|x_n - x_m|)} = \\ &= \frac{1}{N!} \int^{3N} dp e^{-\beta \sum \frac{p_n^2}{2M}} \int^{3N} dx e^{-\beta \sum U(|x_n - x_m|)} \end{aligned}$$

La integral del momento es un producto de integrales gaussianas idénticas. La segunda es la integral de la posición, que en el caso de los gases ideales era muy simple. No había energía potencial, por lo que  $U$  era igual a 0, lo que nos daba  $V^N$ . Multiplicando y dividiendo la expresión por  $V^N$  tenemos:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{V^N}{N!} \int^{3N} dp e^{-\beta \sum \frac{p_n^2}{2M}} \int^{3N} dx \frac{1}{V^N} e^{-\beta \sum U(|x_n - x_m|)} = \\ &= Z_0(\beta) \int^{3N} dx \frac{1}{V^N} e^{-\beta \sum U(|x_n - x_m|)} \end{aligned}$$

La primera parte es la función de partición de los gases ideales, a la que llamaremos  $Z_0(\beta)$ , que hace referencia a  $U = 0$ .

El término restante que tenemos es  $\int \frac{dx}{V^N} e^{-\beta W(x)}$ , donde asumimos que el término referente al potencial,  $W(x)$ , es un valor muy pequeño. Teniendo una energía potencial débil, podemos expandir el exponencial en una serie de Taylor.

Partiendo de la serie  $e^{-s} = 1 - s + \frac{s^2}{2!} - \frac{s^3}{3!} + \frac{s^4}{4!} + \dots$ , y sabiendo que la energía potencial es muy pequeña, podemos considerar:

$$e^{-\beta W(x)} \approx 1 - \beta W(x)$$

Tomamos los 2 primeros valores de su serie de Taylor para no perder el valor del potencial.

Introduciendo este resultado en la integral, tenemos:

$$\int \frac{dx}{V^N} [1 - \beta W(x)] \approx 1 - \beta \int \frac{dx}{V^N} W(x)$$

Recuperando el valor correspondiente al factorial, observamos que hay  $\binom{N}{2}$  pares  $x_n, x_m$  cuya interacción es igual. por tanto, podemos reescribir la integral:

$$1 - \beta \int \frac{dx}{V^N} \sum U(|x_n - x_m|) = 1 - \beta \binom{N}{2} \frac{1}{V^N} \int dx_1 dx_2 U(|x_1 - x_2|) dx_3 \dots dx_N$$

Al añadir  $\binom{N}{2}$  nos deshacemos del sumatorio. Todos los pares hacen lo mismo, por lo que basta con integrar  $U(|x_1 - x_2|)$ . Las integrales sobre  $dx_3, dx_4, \dots, dx_n$  nos dan  $V^{N-2}$ , y  $\int dx_1 dx_2 U(|x_1 - x_2|) = V U_0$ . Por lo tanto, la integral queda:

$$1 - \beta \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V^2} \int dx_1 dx_2 U(|x_1 - x_2|) = 1 - \beta \frac{N^2}{2} \frac{U_0}{V}$$

Como N es muy grande,  $N(N-1) \rightarrow N^2$

Ya hemos conseguido la función de partición para gases con baja interacción:

$$Z \approx Z_0 \left[ 1 - \frac{\beta N^2}{2V} U_0 \right]$$

□

Ahora, como siempre, buscamos el logaritmo de la función de partición, para poder aplicarlo al cálculo de la energía más adelante.

$$\log Z \approx \log Z_0 + \log \left[ 1 - \frac{\beta N^2}{2V} U_0 \right]$$

Como estamos considerando gases cuyas partículas tienen baja interacción,  $U_0$  es pequeño, por lo que podemos aproximarlo con su serie de Taylor:  $\log(1-s) = -s + \frac{s^2}{2} - \frac{s^3}{3} + \frac{s^4}{4} + \dots$ . Con el primer valor de la serie ya tenemos el potencial. El resto de valores es tan bajo que se puede despreciar:

$$\log Z \approx \log Z_0 - \frac{\beta N^2}{2V} U_0$$

Calculamos ahora la energía.

**Proposición 6.3.** *Dado un gas de interacción débil con  $N$  partículas, densidad  $\rho$ , y conocido el potencial  $U_0$  y la variable termodinámica independiente  $\beta$ , su energía en equilibrio es:*

$$E = \frac{3N}{2\beta} + N\frac{\rho}{2}U_0$$

*Demostración.* Partiendo del logaritmo de la función de partición:

$$E = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2}NT + \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{\beta N^2}{2V} U_0 \right] = \frac{3}{2}NT + \frac{N^2}{2V} U_0 = \frac{3N}{2\beta} + N\frac{\rho}{2}U_0$$

El primer término es la familiar fórmula de Maxwell y Boltzmann para la energía de un gas ideal de  $N$  partículas en equilibrio térmico a temperatura  $T$ .

A primera vista, esta fórmula parece sorprendente. Siempre esperamos en una situación como esta que la energía total sea proporcional al número de partículas. Sin embargo, el segundo término es cuadrático en el número de partículas. Si tenemos  $10^{23}$  partículas obtenemos una energía de  $10^{46}$ , que parece muy grande. Pero esto es correcto, por que está dividido por  $V$  que también es muy grande. De hecho,  $\frac{V}{N}$  es la densidad. Sustituyéndola, alcanzamos la fórmula buscada.

$$E = \frac{3}{2}NT + N\frac{\rho}{2}U_0$$

□

A continuación, calcularemos la entropía de la misma manera.

**Proposición 6.4.** *Conocidos el número de partículas,  $N$ , de un gas de interacción débil, y la variable termodinámica independiente  $\beta$ , su entropía es:*

$$S = -\frac{3N}{2} \log \beta$$

*Demostración.* Recordemos que  $\rho = \frac{N}{V}$ , y que  $\beta = \frac{1}{T}$

$$\begin{aligned} S &= \beta E + \log Z = \beta \left( \frac{3}{2}NT + N\frac{\rho}{2}U_0 \right) + \log Z_0 - \frac{\beta N^2}{2V} U_0 = \\ &= \beta \left( \frac{3}{2}NT + N\frac{\rho}{2}U_0 - N\frac{\rho}{2}U_0 \right) + \log Z_0 = \beta \frac{3}{2}NT + \log Z_0 = \\ &= \frac{3}{2}N + \log Z_0 \approx \log Z_0 = -\frac{3N}{2} \log \beta \end{aligned}$$

□

Por último, introducimos el concepto de presión en los gases de interacción débil:

**Proposición 6.5.** *Dado un gas de interacción débil con  $N$  partículas, densidad  $\rho$ , y conocido el potencial  $U_0$  y la variable termodinámica independiente  $\beta$ , su presión en equilibrio es*

$$P = \frac{\rho}{\beta} + \frac{1}{2}\rho^2 U_0$$



*Demostración.* Al igual que la energía, esta también se puede calcular a partir de logaritmo de la función de partición:

$$P = T \left. \frac{\partial \log Z}{\partial V} \right|_T$$

En los gases con baja interacción, tenemos:

$$P = T \frac{\partial \log Z_0}{\partial V} - T \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\beta N^2}{2V} U_0 \right)$$

Diferenciando el primer término obtenemos la presión para los gases ideales ( $\rho T$ ). En el segundo término está  $T$  y  $\beta = \frac{1}{T}$ . Simplificando y derivando tenemos:

$$P = \rho T - \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{N^2}{2V} U_0 \right) = \rho T + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V^2} U_0 = \frac{\rho}{\beta} + \frac{1}{2} \rho^2 U_0$$

□

Observemos que nos expandimos en potencias de la densidad. Si la densidad es cero, no hay partículas, ni temperatura, ni presión, ni nada. Si la densidad es muy baja, el término cuadrático es despreciable y estamos en el caso del gas ideal. En ese caso la presión es proporcional a la densidad y a la temperatura.

Con esto concluimos este trabajo de fin de grado, como introducción a la termodinámica. Esta rama podría continuar en muchas direcciones, como por ejemplo el estudio de las fluctuaciones de energía o estudiar otras magnitudes como el calor. Siendo aun mas ambiciosos, temas centrales en cosmología como la radiación de Hawking en los agujeros negros se basan en el análisis de la entropía, el personaje central de la termodinámica.



# Bibliografía

---

- [1] STANDFORD Youtube: Statistical Mechanics Lecture 1-10 by Leonard Susskind, Stanford University (2013)  
<https://www.youtube.com/watch?v=D1RzvXDXYqA&list=PLXLSbKIMm0kxyp45FIY62XNgHk4ywSaH>
- [2] ANDRÉ CABANNES Statistical Mechanics or Thermodynamics, Notes from Prof. Susskind video lectures  
[https://www.lapasserelle.com/statistical\\_mechanics/](https://www.lapasserelle.com/statistical_mechanics/)
- [3] JOSE AGUILAR PERIS *Curso de termodinámica* Editorial Pearson Educación (1968)
- [4] L.D. LANDAU, E.M. LIFSHITZ *Física Teórica Volumen 5: Física Estadística* Editorial Reverte (1969)
- [5] MARC BAUS, CARLOS FERNÁNDEZ TEJERO *Física estadística del equilibrio: Fases de la materia*. Editorial Aula documental de investigación (2000)
- [6] MARSDEN Y TROMBA *Cálculo vectorial*. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana (1991)

