

---

# EL SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA EN SISTEMAS MICROSCÓPICOS: EL TEOREMA DE FLUCTUACIÓN

---

TRABAJO FIN DE GRADO

Autor:

Irene Arenas Palao

Tutor:

Antonio Manuel Puertas López

GRADO EN MATEMÁTICAS



JULIO, 2017  
Universidad de Almería



# Índice general

Abstract in English	III
Resumen en español	v
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivos</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Antecedentes bibliográficos</b>	<b>3</b>
Los principios de la Termodinámica, 3.	
Principio Cero. . . . .	3
Temperatura empírica. . . . .	4
Primer Principio. . . . .	5
Segundo Principio. . . . .	6
Entropía. . . . .	12
Fluctuaciones, 15.	
Sistemas microscópicos . . . . .	15
Teorema de Fluctuación-Disipación (FDT) . . . . .	16
Teoremas de fluctuación (FT) . . . . .	25
<b>2 Resultados</b>	<b>33</b>
<b>2.1. Descripción de la simulación</b>	<b>33</b>
<b>2.2. Comprobación del FDT</b>	<b>34</b>
<b>2.3. Comprobación del FT</b>	<b>37</b>
<b>2.4. Código de la simulación</b>	<b>46</b>
<b>3 Conclusiones</b>	<b>49</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>51</b>



## *Abstract in English*

The aim of classical thermodynamics, which will be reviewed in this project, is to study the properties of the matter and its relationship with the environment when there are exchanges of heat, regardless the system's microscopic composition. Thermodynamics is a branch of Science which is governed by experimental laws, and it has been very successful in explaining many physical phenomena, as well as in the technological development of society.

On the one hand, we know there are three principal laws in thermodynamics, apart from the Zeroth Law of Thermodynamics, which establishes that if two systems are in equilibrium with another one, then these two systems are in equilibrium between them.

The First Law of Thermodynamics established the difference between the energy which the system can accumulate, known as internal energy, and the energy which the system can transfer to another one, or the environment in the form of heat or work. These two energies can be given or collected by the system.

The definition of entropy is given by the Second Law of Thermodynamics. This law establishes the impossibility of having a thermodynamic machine which can transform completely heat to work. The principal consequence is the difference of the work involved in a reversible process and in an irreversible process, concluding that irreversible processes imply an increment of total system entropy.

Having established change of entropy in a given process, we need to establish the value of entropy for a specific state, this is solved by the Third Law of Thermodynamics.

On the other hand, we know that matter is composed by microscopic particles. One system can contain quadrillions of atoms, molecules, electrons,... which obey some laws such as the laws of quantum mechanics, the laws of Newton,...

Statistical mechanics or statistical thermodynamics are methods to deduce the laws of thermodynamics from the description of the dynamics of the constituents of matter. These methods have been able to give a satisfactory answer to the laws of thermodynamics from the molecular and atomic dynamics.

Up to this point, we have been studying the laws for macroscopic systems but in the next sections we will focus in microscopic systems. For this purpose, we will use the statistical mechanics.

The study of microscopic systems gives great importance to fluctuations. In particular, we will focus on the Brownian movement that describes one particle about one micron in size when it is immersed in a fluid. In that case, the thermal and dense fluctuations that occur in the fluid cause the Brownian movement. When an external force acts on the particle, the Brownian motion of the particle can cause the violation of the Second Law of Thermodynamics for small intervals of time.

In first place, we will introduce the Fluctuation-Dissipation Theorem (FDT) which allows us to study the Brownian movement and to characterize it through the probab-

ility density function, which is Gaussian. We will also discuss how the displacement of the particle can be described and how to relate its diffusion coefficient with other fundamental quantities.

Next we will study the case that interests us most, a Brownian particle subjected to an external force, known as Fluctuation Theorem (FT). We will again identify the probability density and we will identify the work done by the external force, as well as the heat dissipated, to finally calculate the entropy change.

We will then present an analysis of the results discussed earlier through simulations. First we will be based on the study of a particle that fulfills the conditions of the Fluctuation-Dissipation Theorem. And to finalize, we will assume a particular case for a particle that fulfills the conditions of the Fluctuation Theorem. To this end, a code has been written that simulates the motion of a Brownian particle in one dimension, which can be subjected to an external force. We will see the trajectories of the particle and probability density functions, in both cases, and the results will be compared qualitatively and quantitatively with the theoretical predictions.

## *Resumen en español*

La termodinámica clásica, que será uno de los temas a tratar en este trabajo, tiene como objetivo estudiar las propiedades de la materia y su relación con el entorno cuando se realizan intercambios de calor, sin tener en cuenta la composición microscópica del sistema. La termodinámica es una rama de la Ciencia regida por unas leyes generales basadas en la experimentación, que ha sido muy exitosa tanto en explicar muchos fenómenos físicos como en el desarrollo tecnológico de la sociedad.

Por un lado sabemos que hay tres leyes principales en la termodinámica, sin contar la Ley Cero de Termodinámica que establece que si dos sistemas están en equilibrio con otro sistema, entonces dichos sistemas están en equilibrio entre sí.

La Primera Ley de la Termodinámica establece la diferencia entre la energía que un sistema puede acumular, introducida como energía interna, y la energía que se transfiere a un sistema cuando experimenta una transformación, es decir, el calor y trabajo que es cedido o absorbido por el sistema.

La definición de la entropía constituye la base de la Segunda Ley de la Termodinámica. Dicha ley nos establece la imposibilidad de una máquina termodinámica que convierta íntegramente calor en trabajo. Esto tiene como consecuencia una diferencia entre el trabajo para procesos reversibles e irreversibles, llegando a la conclusión de que los procesos irreversibles provocan siempre un aumento en la entropía total del sistema y el ambiente con el que interacciona.

Hasta ahora hemos establecido el valor del cambio de entropía, por lo tanto necesitamos establecer el valor de entropía para un estado, lo que se recoge en la Tercera Ley de Termodinámica.

Por otro lado, sabemos que la materia está compuesta por partículas de nivel microscópico. Así pues, un sistema puede contener cuatrillones de átomos, moléculas, electrones,... las cuales obedecen ciertas leyes fundamentales como son las leyes de la mecánica cuántica y, leyes de Newton,...

Para deducir las leyes de la termodinámica a partir de la descripción dinámica de la materia se ha utilizado la mecánica estadística o termodinámica estadística. Estos métodos han sido capaces de dar una respuesta satisfactoria a las leyes de la termodinámica a partir de la dinámica molecular y atómica.

Todo lo estudiado hasta ese punto se basaba en los sistemas macroscópicos, pero en la siguiente parte nos centramos en los sistemas microscópicos. Para ello haremos uso de la mecánica estadística.

El estudio de los sistemas microscópicos da una gran importancia a las fluctuaciones. En particular, nos centraremos aquí en el movimiento Browniano que describe una partícula de un tamaño de alrededor de una micra cuando se sumerge en un fluido. En ese caso, las fluctuaciones térmicas y de densidad que ocurren en el fluido provocan el movimiento Browniano. Cuando sobre la partícula actúa una fuerza externa, el movimiento Browniano propio de la partícula puede hacer que en intervalos pequeños

de tiempo se viole la Segunda Ley de la Termodinámica.

En este trabajo presentaremos en primer lugar el Teorema de Fluctuación-Disipación, que nos permite estudiar el movimiento Browniano y caracterizarlo mediante una densidad de probabilidad, que será Gaussiana. Discutiremos también como se puede describir el desplazamiento de la partícula y cómo relacionar su coeficiente de difusión con otras cantidades fundamentales.

Calcularemos a continuación el caso que más nos interesa mediante el Teorema de Fluctuación, una partícula Browniana sometida a una fuerza externa. Volveremos a identificar la densidad de probabilidad y el trabajo realizado por la fuerza externa, así como el calor disipado, para calcular finalmente el cambio de entropía.

Al final de este trabajo se recoge un análisis mediante simulaciones de los resultados teóricos analizados anteriormente. Primero nos basaremos en el estudio de una partícula que cumpla las condiciones del Teorema de Fluctuación-Disipación. Y para finalizar, supondremos un caso particular para una partícula que cumpla las condiciones del Teorema de Fluctuación. Para este fin, se ha escrito un código que simula el movimiento de una partícula Browniana en una dimensión. Veremos gráficamente las trayectorias de la partícula y estudiaremos las densidades de probabilidad. Los resultados serán comparados cualitativamente y cuantitativamente con las predicciones teóricas de los teoremas de Fluctuación-Disipación y de Fluctuación.



## Introducción

Bajo el Teorema de Fluctuación se agrupa un conjunto de resultados que tratan las fluctuaciones en la termodinámica en sistemas pequeños. Estos resultados tienen gran importancia en el estudio de la física microscópica. Durante las últimas décadas, un gran número de investigadores han propuesto y verificado distintos Teoremas de Fluctuaciones, revolucionando así la Termodinámica conocida hasta ahora. Estos teoremas difieren de la termodinámica clásica del siglo XIX y sin embargo, son esenciales para la aplicación de conceptos termodinámicos en los procesos irreversibles en sistemas microscópicos. El primer paso en el estudio de sistemas microscópicos es el conocido como Teorema de Fluctuación-Disipación, que relaciona la fricción ejercida por el solvente sobre una molécula que se encuentra en suspensión con la fuerza Browniana. Sin embargo, mientras que en los Teoremas de Fluctuación-Disipación hablabamos de sistemas en equilibrio, con los Teoremas de Fluctuación nos referiremos a sistemas fuera del equilibrio.

La Primera Ley de la Termodinámica establece el principio de conservación de la energía. La Segunda Ley de la Termodinámica nos establece que los cambios de entropía son positivos para procesos irreversibles en sistemas aislados, mientras que tiene un valor nulo para procesos reversibles. Además, la segunda ley demuestra la imposibilidad de una máquina que convierta íntegramente el calor en trabajo, puesto que la máquina disipa calor durante el proceso. Hasta ese momento se habían estudiado los cambios de entropía. Para poder determinar un valor de la entropía en cada estado se plantea la Tercera Ley de la Termodinámica.

Los distintos Teoremas de Fluctuaciones de la termodinámica microscópica demuestran que los procesos macroscópicamente imposibles son posibles cuando estudiamos sistemas microscópicos, y por tanto, existe la posibilidad de observar procesos con una variación de entropía negativa para un cierto tiempo lo suficientemente pequeño. Esto nos dice, por ejemplo, que cuando un flujo de electrones pasa por un conductor, todos deberían ir de la parte negativa a la positiva en promedio, pero es posible que durante un corto periodo de tiempo algunos de ellos lo hagan en sentido contrario. esto implica una violación de la Segunda Ley de la Termodinámica en sentido estricto, ya que nos establecía un cambio de entropía positivo para los procesos irreversibles en un sistema aislado.

## 1.1 *Objetivos*

El objetivo principal que proponemos conseguir en este trabajo es:

- Demostrar la violación de la Segunda Ley de la Termodinámica para sistemas microscópicos, es decir, verificar que existe una probabilidad finita de que haya cambios de entropía negativos para periodos de tiempo cortos.

Los objetivos parciales de este trabajo son:

- Revisar los fundamentos de la termodinámica clásica conocida hasta el momento. Estudiaremos los principios de la termodinámica, centrándonos en la entropía, que nos será de ayuda para llegar a nuestro objetivo principal.
- Revisar la dinámica de los sistemas microscópicos.
- Estudiar el Teorema de Fluctuación-Disipación (FDT).
- Estudiar el Teorema de Fluctuación (FT).
- Creación de un código en el lenguaje de programación “Matlab” para estudiar el FDT y FT.
- Comparar cuantitativamente los resultados obtenidos con el código.

## 1.2 Antecedentes bibliográficos

### *Los principios de la Termodinámica*

La Termodinámica apareció en el siglo XIX, y proviene de la unión de dos disciplinas que estaban separadas hasta ese momento, la Termología y la Mecánica. Mientras que la Termología se encargaba de los fenómenos térmicos, la Mecánica estudiaba la fuerza y el trabajo. La Termodinámica es, por tanto, la parte de la Física que estudia el calor, la conversión de la energía y la capacidad de los sistemas para producir trabajo. Las leyes de la termodinámica explican los comportamientos globales de los sistemas macroscópicos en situaciones de equilibrio.

La Termodinámica se caracteriza por aplicarse al estudio de los sistemas y no solo a las moléculas, átomos o partículas subatómicas en particular. La termodinámica clásica estudia los sistemas que están en equilibrio, es decir, están sometidos a unas condiciones determinadas por el entorno que rodea al sistema. Para ello el sistema ha de encontrarse simultáneamente en equilibrio térmico, equilibrio mecánico y equilibrio químico. Como otras leyes fundamentales en Física, las leyes de la termodinámica están basadas en la experiencia y no en razonamientos teóricos.

### *Principio Cero.*

**Definición 1.1.** *Un sistema termodinámico es cualquier parte del mundo físico que es objeto de estudio.*

**Definición 1.2.** *Hay tres tipos de sistemas: aislado, cerrado y abierto. Se define como sistema aislado un sistema que no permite intercambios de energía (calor o trabajo) y materia con el exterior; como sistema cerrado a un sistema que permite intercambios de energía pero no de materia; y como sistema abierto aquel que permite tanto intercambios de energía como de materia.*

**Definición 1.3.** *Podemos definir el equilibrio como la situación a la que evolucionan dos sistemas, aislados inicialmente, cuando se ponen en contacto para formar un nuevo sistema conjunto aislado, tal que, si vuelven a separarse, los sistemas no sufren ningún cambio. El equilibrio térmico es aquel estado en el cual se igualan las temperaturas de dos sistemas. El equilibrio químico es el estado de un sistema en el que no se observan cambios en las concentraciones, a pesar de que las sustancias interaccionan entre sí. El equilibrio mecánico se produce cuando la suma de todas las fuerzas y momentos de cada partícula es cero.*

Habitualmente un sistema es una muestra de material sometida a varios estudios en el laboratorio. Sin embargo hay sistemas más complicados como las máquinas térmicas, que serán estudiadas más adelante, las redes eléctricas, estrellas, agujeros negros,...

Cuando ponemos en contacto dos sistemas, estos sufren una interacción que da lugar a que sus estados iniciales varíen, llegando a una situación de equilibrio distinta de la inicial. Consideramos dos sistemas aislados, cada uno en estado de equilibrio, es decir, cada una de sus magnitudes macroscópicas están fijas; si eliminamos los aislantes térmicos, ponemos en contacto los sistemas y después aislamos el conjunto, podemos observar que se produce una evolución hasta llegar a un nuevo estado de equilibrio

conjunto, cuyos valores difieren de sus valores iniciales.

**Principio Cero de la Termodinámica:** *”Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio térmico entre sí”.*

Este principio se denomina ”Principio Cero” porque precede a los otros dos, pero fue reconocido por Fowler[10] después de que Clausius enunciara el Primero y el Segundo.

El equilibrio térmico posee las propiedades: reflexiva, simétrica y transitiva (”Principio cero”). Supongamos tres sistemas  $S_0, S_1$  y  $S_2$ :

- Reflexiva:  $S_1 \sim S_1$ .
  - Simétrica: si  $S_2 \sim S_1 \Rightarrow S_1 \sim S_2$ .
  - Transitiva: si  $S_0 \sim S_1, S_0 \sim S_2 \Rightarrow S_1 \sim S_2$ ,
- donde se ha señalado el equilibrio térmico mediante el símbolo  $\sim$ .

### *Temperatura empírica.*

**Definición 1.4.** *Una variable de estado es una propiedad macroscópica de un sistema en equilibrio termodinámico que tiene carácter de magnitud física, es decir, que tiene carácter numérico.*

**Definición 1.5.** *Dos sistemas se dice que están en equilibrio térmico si ambos tienen el mismo valor de  $\theta$ . Esta variable de estado recibe el nombre de temperatura empírica.*

**Definición 1.6.** *Si tenemos un sistema en equilibrio, sus variables pueden ser intensivas o extensivas. Una variable es intensiva cuando para cada subsistema la variable tiene un valor fijo, es decir, no depende de la masa o del tamaño del sistema. Sin embargo, una variable es extensiva cuando al dividir el sistema en subsistemas la variable cambia su valor, ya que depende de la masa o del tamaño del sistema. Una variable extensiva del sistema será la suma de las variables extensivas de los subsistemas que lo compone.*

Algunos ejemplos de temperatura empírica son la longitud de la columna de mercurio en determinadas condiciones, el volumen de un gas a presión constante o la presión de un gas a volumen constante. La temperatura empírica tiene algunas propiedades: es estrictamente creciente o decreciente de las variables de estado y tiene carácter intensivo. Para comprobar su carácter intensivo basta con pensar en un sistema en equilibrio, si dividimos ese sistema en dos subsistemas, por estar en equilibrio, cada subsistema tendrá la misma temperatura que el sistema formado por los dos, es decir, la temperatura es fija para todos los subsistemas que constituyen el sistema.

Si consideramos un sistema  $S$  de  $n$  moléculas con presión  $P$ , volumen  $V$  y temperatura  $T$ , si dividimos el sistema en dos subsistemas, es fácil ver que el número de moléculas  $n$  y el volumen  $V$  son de carácter extensivo. Como hemos dicho anteriormente, la temperatura, que en este caso la hemos designado por la letra  $T$ , es de carácter intensivo. Si suponemos que el sistema se trata de un gas ideal, mediante la fórmula de los gases ideales  $PV = nRT$  podemos deducir que la presión tiene carácter intensivo.

Para cada variable extensiva existe un factor que convierte a ésta en intensiva, como por ejemplo  $v$  llamado volumen molecular, y definido por  $v = \frac{V}{n}$ ; que corresponde al volumen que ocupa cada molécula del sistema.

Hasta el momento no hemos definido ningún método que proporcione un valor numérico a la temperatura. Para establecer el valor numérico que tiene un conjunto de sistemas que están en equilibrio térmico, bastaría con poner en contacto cualquiera de ellos con un sistema de referencia al cual denominaremos termómetro. Los dispositivos más utilizados como termómetro son el termómetro de expansión de un líquido, como por ejemplo el termómetro de mercurio, el termómetro de resistencia, el termómetro de gas o el termopar.

La unidad de medida más común de esta variable de estado es la escala Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), sin embargo existen otras como la escala Fahrenheit ( $^{\circ}\text{F}$ ), cuya relación con la escala Celsius es ( $^{\circ}\text{F}$ ) =  $32 + 180 * (^{\circ}\text{C})$ , o la escala Kelvin ( $^{\circ}\text{K}$ ). Esta última es común en el ámbito de los cálculos físicos, mientras que la escala Celsius es más usada en la vida cotidiana. La relación numérica entre la escala Celsius y la escala Kelvin es ( $^{\circ}\text{K}$ ) =  $273,15 + (^{\circ}\text{C})$ .

### *Primer Principio.*

**Definición 1.7.** *Dos estados de un sistema son diferentes si el valor de alguna variable de estado es diferente.*

**Definición 1.8.** *Un proceso es una evolución del sistema de un estado inicial a uno final. Un proceso se dice adiabático si el sistema termodinámico no intercambia calor con el entorno. Este proceso no es generalmente reversible.*

**Definición 1.9.** *Una función de estado es una magnitud física macroscópica que caracteriza el estado de un sistema en equilibrio, y que no depende de la forma en que el sistema llegó a dicho estado, mientras que la función de proceso es una magnitud física que describe la transición de un sistema entre dos estados de equilibrio.*

**Enunciado de Born del Primer Principio:** *”La cantidad de energía en forma de trabajo necesaria para conectar adiabáticamente dos estados determinados de un sistema cerrado es independiente del proceso y sólo depende de esos estados”.*

El Primer Principio implica la existencia de una función de estado  $U$  que recibe el nombre de energía interna. La energía interna es una magnitud que designa la energía almacenada en un sistema de partículas; esta magnitud es extensiva. Su diferencia entre dos estados es igual a la cantidad de energía en forma de trabajo que se necesita para pasar de uno a otro mediante un proceso adiabático  $\Delta U = W'$ .

En un proceso cualquiera (adiabático o no) de un sistema cerrado, el trabajo realizado sobre este no será generalmente  $W = \Delta U$ , es decir,

$$W \neq W' = \Delta U$$

siendo  $W$  el trabajo del proceso no adiabático y  $W'$  el trabajo correspondiente a un proceso adiabático que conecte esos dos mismos estados. Sabemos que en un proceso no adiabático se pueden producir intercambios de calor, con lo cual, podría haber recibido una cantidad de energía  $Q = \Delta U - W$  que a partir de ahora llamaremos calor.  $Q$  es positiva cuando el sistema absorbe calor, y será negativa cuando el sistema ceda calor. Podemos entonces escribir de forma genérica, para cualquier proceso, la siguiente

ecuación de la energía interna:

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

siendo  $Q$  el calor desprendido o absorbido en el proceso. El calor será cero en el caso de que el proceso fuese adiabático, de modo que no afecta a la ecuación de la energía interna definida anteriormente como consecuencia del enunciado de Born del Primer Principio de la Termodinámica.

En la ecuación 1.1 el trabajo sale con signo positivo, puesto que es el entorno el que ha ejercido un trabajo en el sistema y se crea así un incremento de la energía interna del sistema. Sin embargo, cuando el sistema realice un trabajo sobre el entorno, el trabajo será negativo.

El trabajo mecánico es el producto escalar del vector fuerza por el vector desplazamiento. En este caso la fuerza sería negativa, porque suponemos que el trabajo lo ejerce el sistema al entorno

$$W = \int_l -\vec{F} \cdot d\vec{l}$$

si definimos la presión  $P = \frac{dF}{ds}$ , tenemos

$$W = \int_s \int_l -Pd\vec{s} \cdot d\vec{l} = \int -PdV,$$

por lo que la variación de energía interna queda como:  $dU = dQ + dW = dQ + PdV$ .

No podemos definir de igual forma la energía interna en un sistema abierto, puesto que el sistema puede variar la cantidad de materia. Sin embargo, la energía interna existe en todos los estados, independientemente de las ligaduras del sistema.

### *Conservación de la energía.*

**Corolario 1.0.1.** *La energía se conserva.*

Demostración:

Hablar de energía en Termodinámica corresponde a hablar de energía interna.

Supongamos un ciclo, esto es, un proceso cuyo estados inicial y final son el mismo. La variación de energía interna de dicho ciclo sería cero (recordemos que  $U$  es una función de estado y puesto que el estado final e inicial es el mismo:  $\Delta U = 0$ ). Por tanto podemos decir que la energía se conserva, aunque puede haber intercambios de calor y trabajo. ■

Como consecuencia, en un ciclo,  $Q + W = 0$ . Joule [10] estableció esta relación  $Q = -W$  entre calor y trabajo en procesos cíclicos, además de probar que el calor era una forma de transferencia de energía como Mayer había propuesto anteriormente a él.

### *Segundo Principio.*

**Definición 1.10.** *Universo en Termodinámica es el conjunto de sistemas objeto de estudio y sus medios o entornos respectivos.*

**Definición 1.11.** *Un proceso reversible es un proceso que se puede invertir, es decir, el sistema y su entorno pueden volver a su estado inicial. Un proceso irreversible es un proceso que no se puede invertir.*

Para ver la diferencia entre un proceso reversible y uno irreversible, consideremos un proceso sencillo. Si se lanza un cuerpo hacia arriba hasta pararse (cuando ha transformado toda la energía cinética en energía potencial), el cuerpo puede ahora volver a caer, transformando de nuevo la energía potencial en energía cinética, y devolvemos la misma cantidad de energía que le cedimos al lanzarlo. Sin embargo, si existen fuerzas de rozamiento, parte de la energía se irá disipando al vencer estas fuerzas, y la velocidad final no será igual que la inicial, es decir, el proceso no puede invertirse.

Mientras el Primer Principio de la Termodinámica se refiere a la energía, el Segundo Principio trata los estados de equilibrio. Además, el Primer Principio afirma que eran igualmente posibles las transformaciones que satisficieran la relación  $\Delta U = Q + W$ , fuese cual fuese el sentido en el que transcurrieran; esto lleva la necesidad de establecer un nuevo principio, de cuyo enunciado se pudiese predecir la dirección en la que un sistema evoluciona de manera espontánea. Este nuevo principio, llamado Segundo Principio de la Termodinámica, se establece a partir de cómo funcionan las máquinas termodinámicas.

Tradicionalmente, en los procesos termodinámicos hacemos uso de las llamadas máquinas termodinámicas. Ésta es una máquina cíclica que usa el calor para realizar un trabajo o viceversa, utilizando un gas como sistema auxiliar (sobre dicho gas se ejerce un ciclo de expansión y compresión entre dos temperaturas). Hay muchos tipos de ciclos, pero el más interesante es el ciclo de Carnot, que estudiaremos posteriormente.

Hay dos tipos de procesos: reversible e irreversible; como nos muestra la *Definición 1.11*. A pesar de que un sistema puede recobrar su estado inicial después de un proceso irreversible, la realización de este conlleva unos cambios en el estado del entorno del sistema, es decir, que después de un proceso espontáneo algo ha cambiado irreversiblemente en el universo.

**Teorema 1.1.** *El trabajo de un proceso reversible es menor que el trabajo de un proceso irreversible.*

Demostración:

Veamos qué trabajo conlleva un proceso irreversible. Consideremos un gas, no necesariamente ideal. En una compresión reversible adiabática, el trabajo necesario para pasar de un estado inicial con temperatura y volumen  $(T_1, V_1)$ , a un estado final con temperatura y volumen dado por  $(T_2, V_2)$  es:

$$W_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Mientras que el trabajo necesario en una compresión irreversible adiabática es:

$$W_{irrev} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} dV = - \int_{V_1}^{V_2} P dV - \int_{V_1}^{V_2} \Delta P dV$$

que si nos fijamos en la ecuación de  $W_{rev}$

$$W_{irrev} = W_{rev} + W^*$$

donde

$$W^* = - \int_{V_1}^{V_2} \Delta P dV > 0;$$

ya que en el proceso irreversible comprimimos con más presión.  $W_{rev}$  es el trabajo de quiasiequilibrio, es decir, el trabajo que se va realizando por los estados de equilibrio desde A hasta llegar a B, lo que requiere que los cambios de volumen ocurran muy lentamente. En el caso de un proceso irreversible, los cambios de volumen son más rápidos, y por tanto la presión debe ser mayor, es decir,  $\Delta P > 0$ .

Lo que demuestra que

$$W_{irrev} > W_{rev},$$

es decir, el trabajo reversible es el mínimo trabajo que se debe aplicar para la compresión de un fluido entre dos volúmenes dados. ■

La energía interna de un sistema aislado puede aumentarse cuando le suministramos trabajo de manera irreversible. Dicho trabajo no es devuelto y se reintegra al sistema en forma de calor al eliminar el aislante, como por ejemplo, al introducir una hélice dentro de un cilindro y hacerla girar mediante un motor eléctrico. Esto nos permite la introducción del nuevo principio de la termodinámica, que recoge la imposibilidad de la conversión íntegra de calor en trabajo.

Una definición del segundo principio que nos será de gran ayuda para nuestro estudio posterior es: “La cantidad de entropía del universo tiende a incrementarse en el tiempo”, aunque puede enunciarse de diferentes formas.

**Segundo Principio de la Termodinámica (Kelvin-Planck):** “No existe ninguna transformación termodinámica que absorba calor de una única fuente y lo convierta íntegramente en trabajo, sin transferir al mismo tiempo una cantidad de calor a otra fuente.”

Como consecuencia de este principio, para producir trabajo, un sistema debe estar en contacto con dos focos térmicos a temperaturas distintas, cuyo esquema corresponde al del funcionamiento de una máquina térmica.

**Segundo Principio de la Termodinámica (Clausius):** “No existe ninguna transformación termodinámica que no haga otra cosa que tomar calor de un sistema y cederlo a otro más caliente”.

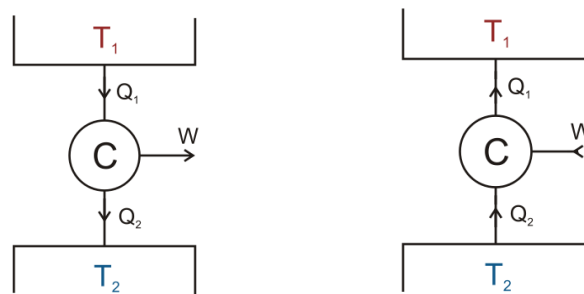
Para demostrar la equivalencia de estos dos enunciados, supongamos una máquina que extrae una cantidad de calor del foco frío, y este calor se convierte en trabajo en una determinada máquina. Por otro lado, ese trabajo puede convertirse íntegramente de nuevo en calor, comunicando dicho calor a un foco a temperatura superior que el foco frío. Si el único resultado fuese el tránsito de calor del foco frío, esto implicaría una conversión íntegra de calor en trabajo, lo cual supone una contradicción al enunciado de Kelvin-Planck. Por lo tanto, el enunciado de Clausius es equivalente al enunciado de Kelvin-Planck.



Como consecuencia, no habrá ningún dispositivo que transfiera calor del sistema frío al caliente sin necesidad de absorber energía en forma de trabajo, lo que implica una irreversibilidad natural del proceso; esto es, los procesos inversos (que sí son posibles) son irreversibles globalmente.

### *La máquina de Carnot.*

La máquina de Carnot es una máquina termodinámica ideal que fue inventada por Sadi Carnot alrededor de 1820. Existen dos tipos de máquinas térmicas:

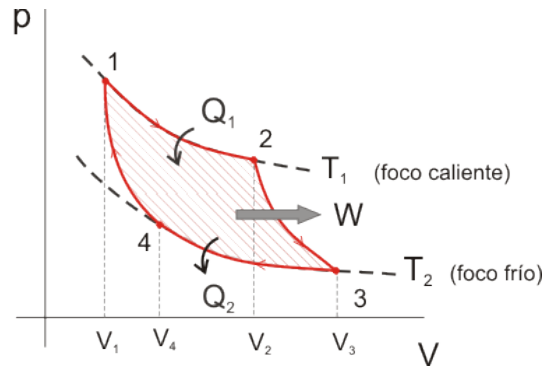


La máquina de la izquierda (motor o ciclo de potencia) absorbe calor  $Q_1$  de la fuente más caliente  $T_1$  y transfiere un calor  $Q_2$  a la fuente que está más fría  $T_2$  produciendo trabajo sobre el exterior. Este proceso se llama ciclo de potencia, y tiene un rendimiento  $\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{|W|}{|Q_1|}$ . El ciclo de Carnot es un ciclo de potencia particular, con un rendimiento  $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ , que demostraremos posteriormente.

En la imagen de la derecha (ciclo de refrigeración) se debe suministrar trabajo sobre la máquina para que se absorbiese calor de la fuente fría y se cediese a la fuente caliente. Si nos encontramos en el foco frío del ciclo de refrigeración diríamos que se trata de una máquina frigorífica, es decir, se cede calor a la fuente caliente; sin embargo si nos situamos en el foco caliente diríamos que se trata de una bomba térmica, es decir, se extrae calor del foco frío.

Toda máquina que realiza un ciclo de potencia se denomina motor. Un motor que realice un ciclo de Carnot es conocido como máquina de Carnot, la cual es imposible de llevar a la práctica. Como vemos en la siguiente imagen, esta máquina se compone de cuatro procesos: dos procesos isoterms  $1 \rightarrow 2$  y  $3 \rightarrow 4$  y dos procesos adiabáticos  $2 \rightarrow 3$  y  $4 \rightarrow 1$ . El fluido de trabajo es un gas ideal, que es un modelo simplificado de gas real donde no hay cambios de fase y la energía interna depende únicamente de la temperatura. Supondremos además que el ciclo de Carnot es reversible.

En el proceso isoterms  $1 \rightarrow 2$  dejamos que el gas ideal se expanda. Como consecuencia de no producirse un cambio de temperatura  $T$ , tampoco hay un cambio en su energía interna, es decir,  $\Delta U = 0$  y por el Primer Principio de la Termodinámica tenemos que  $Q = -W$ . Para mantener la temperatura constante al expandirse el gas este absorbe calor de la fuente caliente, por tanto  $Q > 0 \Rightarrow W < 0$ . Igualmente, en el proceso isoterms  $3 \rightarrow 4$  comprimimos el gas, con lo cual el gas cede calor a la fuente fría y  $Q < 0 \Rightarrow W > 0$ .



En el proceso adiabático  $2 \rightarrow 3$  dejamos que el gas se expanda. Como consecuencia de no intercambiar calor, al enfriarse produce trabajo y disminuye su energía interna  $\Delta U < 0 \Rightarrow \Delta U = W \Rightarrow W < 0$ . Mientras que en el proceso adiabático  $4 \rightarrow 1$  comprimimos el gas, para ello necesitamos trabajo y de esa forma aumentamos su energía interna  $\Delta U > 0 \Rightarrow \Delta U = W \Rightarrow W > 0$ .

Cabe destacar que si nos fijamos bien, el trabajo total realizado del ciclo corresponde al área de la figura resultante de los procesos en un diagrama  $P - V$ , ya que  $W = \int_V -PdV$ , como demostramos previamente.

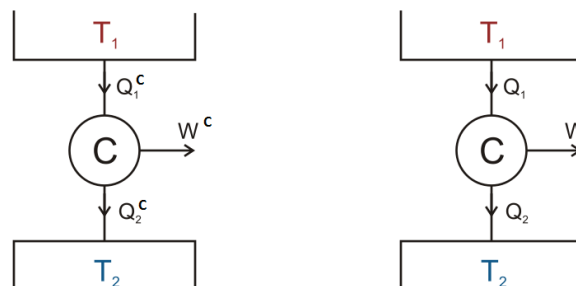
**Teorema 1.2. (Teorema de Carnot:)** "Ninguna máquina que opere entre dos termostatos dados puede tener un rendimiento superior al de una máquina de Carnot que opere entre los mismos termostatos".

Demostración:

Supongamos que tenemos dos máquinas térmicas, un motor térmico con rendimiento  $\eta = \frac{|W|}{|Q_1|}$  y un motor de Carnot cuyo rendimiento es  $\eta_C = \frac{|W^C|}{|Q_1^C|}$ , de tal forma que

$$\eta > \eta_C.$$

Como el motor de Carnot es reversible, si usamos una máquina de refrigeración de



Carnot, nuestra nueva máquina conserva los mismos valores de los módulos  $|W^C|$ ,  $|Q_1^C|$  y  $|Q_2^C|$ . Si elegimos

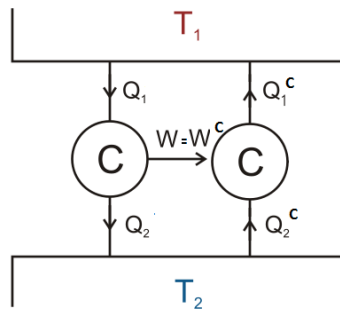
$$|W| = |W^C|;$$

como consecuencia de los rendimientos, obtenemos

$$|Q_1| < |Q_1^C|.$$

Si conectamos entonces las dos máquinas, el funcionamiento de la máquina térmica resultante es de tal forma que

$$\begin{aligned} |Q_1| &= |W| + |Q_2|, \\ |Q_1| - |Q_2| &= |W| = |W^C| = |Q_1^C| - |Q_2^C|, \\ |Q_1| - |Q_1^C| &= |Q_2| - |Q_2^C| < 0. \end{aligned}$$



Podemos construir la máquina térmica cuyo  $|Q_1^*| = |Q_1| - |Q_1^C|$  y  $|Q_2^*| = |Q_2| - |Q_2^C|$ , es decir, hay un paso de calor del termostato frío al caliente sin ningún trabajo. Lo que contradice el Segundo Principio de la Termodinámica y por tanto la hipótesis de partida es imposible. Hemos demostrado así que

$$\eta \leq \eta_C.$$



**Corolario 1.2.1.** *Todas las máquinas reversibles del mismo tipo que operen entre las mismas fuentes de calor tienen el mismo rendimiento.*

Demostración:

En el Teorema de Carnot demostrado anteriormente, poníamos en contacto una máquinas termodinámica cualquiera y una máquina de Carnot. La máquina termodinámica podía ser reversible o no, por tanto la podemos suponer reversible y cambiar la dirección de su proceso. Si repetimos el desarrollo de la demostración del Teorema de Carnot, con nuestra máquina termodinámica reversible, tendríamos que:

$$\eta_C \leq \eta \Rightarrow \eta = \eta_C.$$



**Corolario 1.2.2.** *El rendimiento de una máquina reversible que opere entre dos termostatos con un gas ideal, depende únicamente de las temperaturas de sus termostatos.*

Demostración:

Recordemos que la ley de los gases ideales es  $PV = nRT$ . Fijémonos en el proceso isotermo  $1 \rightarrow 2$  del ciclo de Carnot:

$$\int_1^2 dU = \int_1^2 dQ + \int_1^2 dW = \int_1^2 dQ + \int_1^2 PdV = 0,$$

$$\int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right),$$

$$\int_1^2 dQ = Q_1 = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right).$$

Igualmente, si ahora miramos el proceso isoterma 3 → 4:

$$\int_3^4 dU = \int_3^4 dQ + \int_3^4 dW = \int_3^4 dQ + \int_3^4 P dV = 0$$

$$\int_3^4 dQ = Q_2 = -nRT_2 \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right).$$

El rendimiento de una máquina de Carnot para un gas ideal es, por tanto:

$$\eta_C = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - T_2 nR \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right)}{T_1 nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

$$\eta_C = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.2)$$

Es necesario hacer una aclaración de por qué  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ . Al trabajar con adiabáticas, sabemos que  $TV^{\gamma-1} = cte$ .

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_3 V_3^{\gamma-1}; T_4 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1};$$

$$\frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_3}{T_2}\right)^{1/(\gamma-1)}; \frac{V_4}{V_1} = \left(\frac{T_1}{T_4}\right)^{1/(\gamma-1)};$$

$$T_1 = T_2 = T_C; T_3 = T_4 = T_F;$$

$$\frac{V_2}{V_3} = \left(\frac{T_F}{T_C}\right)^{1/(\gamma-1)} = \frac{V_1}{V_4};$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

■

### Entropía.

En la práctica es más difícil obtener los valores de los calores intercambiados que los valores de la temperatura de los dos focos, que se conocen por la lectura de un termómetro. Si trabajamos con gases ideales, sabemos que la variación de energía interna es función exclusiva de la variación de temperatura. Como consecuencia podemos considerar que la transmisión de calor es proporcional a las temperaturas de ambos focos sin que se cometa un error apreciable, es decir,

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{T_2}{T_1}.$$

La máquina de Carnot, por tanto, cumple siempre que

$$\frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0$$

como se deduce de la anterior igualdad, y teniendo en cuenta que uno de los calores es absorbido y el otro cedido, por lo que sus signos son diferentes. Una generalización de esta expresión es el teorema de Clausius:

$$\oint \frac{\widehat{d}Q}{T} \leq 0$$

donde la integral significa que el sistema sigue un ciclo de transferencia de calor y trabajo, empezando y acabando en el equilibrio con los mismos parámetros de temperatura y volumen. El símbolo  $\widehat{d}$  identifica la integral de camino, ya que el calor es función de proceso y es necesario especificar su camino. El signo de igualdad se debe a que la máquina es reversible, e irreversible cuando la integral no lo es (puesto que se produce menos trabajo, se cede más calor al foco frío).

Consideremos ahora un sistema termodinámico que realiza un ciclo. Si este fuera reversible, la expresión del teorema de Clausius sería

$$\oint \frac{\widehat{d}Q^{rev}}{T} = 0.$$

Dividiendo el ciclo en dos partes tendríamos la integral  $\int_A^B \frac{\widehat{d}Q^{rev}}{T}$ , que es independiente del camino, es decir, es la diferencia de una función de estado:

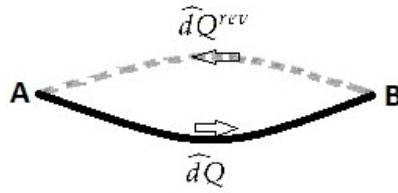
$$S_B - S_A \equiv \int_A^B \frac{\widehat{d}Q^{rev}}{T}.$$

La función de estado  $S$  cuya diferencia acaba de definirse recibe el nombre de entropía del sistema. La entropía, por tanto, se define como

$$\widehat{d}S = \frac{\widehat{d}Q^{rev}}{T}.$$

De la definición  $S_B - S_A$  se deduce que la entropía es extensiva, puesto que representa una suma sobre los subsistemas de los que consta el sistema. En los procesos adiabáticos no hay intercambios de calor, por tanto, entropía es constante  $S = cte$ . En cualquier proceso reversible aislado, no se producen intercambios de calor, igual que pasaba con las adiabáticas, por tanto el intercambio de entropía será nulo  $S_B - S_A = 0$ .

Supongamos un sistema irreversible que pasa del estado A al B absorbiendo en cada paso un calor  $\widehat{d}Q$ . Podrá volver el sistema al estado A mediante un proceso reversible, en cuyos pasos el sistema absorbe un calor  $\widehat{d}Q^{rev}$ .



$$\oint \frac{\widehat{dQ}}{T} = \int_A^B \frac{\widehat{dQ}}{T} + \int_B^A \frac{\widehat{dQ}^{rev}}{T} < 0,$$

$$\int_A^B \frac{\widehat{dQ}}{T} < \int_A^B \frac{\widehat{dQ}^{rev}}{T} \Rightarrow \int_A^B \frac{\widehat{dQ}}{T} < S_B - S_A,$$

es decir,

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\widehat{dQ}}{T} + \sigma > 0,$$

con  $\sigma$  una constante.

En un proceso irreversible hemos visto que la entropía es:  $S_B - S_A > 0$ . Como consecuencia, la entropía de un sistema crece para procesos irreversibles. Al ser  $S$  una función de estado que depende solo de su estado final e inicial,  $\widehat{dQ}^{rev}$  admite un factor integrante por tratarse de una función de proceso, este factor es  $\frac{1}{T}$ .

Hasta el momento hemos definido el cambio de entropía para un proceso, pero no el valor concreto para un determinado estado. Este problema se soluciona mediante el Tercer Principio de la Termodinámica, que define un valor positivo de la entropía en cada estado.

**Postulado de Planck (Tercer Principio de la Termodinámica):** "Se asigna el valor cero de la entropía a todos los sistemas termodinámicos en el cero absoluto de temperaturas, esto es, con temperatura termodinámica nula."

**Proposición 1.1.** *La función entropía mide el grado de orden-desorden del sistema.*

Demostración:

Para dar una relación estadística de la entropía, debemos considerar  $S$  como función universal del número de configuraciones microscópicas  $\Omega$  de un macroestado. Entonces nos queda:

$$S = f(\Omega)$$

Cuando  $\Omega$  aumenta, la entropía aumenta. Dado que la entropía es extensiva podemos dividir un sistema  $S$  en dos partes  $a$  y  $b$  con respectivas configuraciones  $\Omega_a$  y  $\Omega_b$  y entropías  $S_a$  y  $S_b$ :

$$S = S_a + S_b$$

$$\Omega = \Omega_a \Omega_b$$

por lo que se tiene

$$S = f(\Omega) = f(\Omega_a \Omega_b)$$

o sea que

$$f(\Omega_a \Omega_b) = f(\Omega_a) + f(\Omega_b)$$

esta ecuación es cierta en la medida que la relación entre  $S$  y  $\Omega$  es logarítmica. La función monotónica que satisface esto es

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

con  $k_B$  la constante de Boltzmann, que define el nexo entre entropía y probabilidad, cuyo valor universal es  $1,380648 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ . ■

Este resultado nos proporciona una relación entre la termodinámica macroscópica que hemos visto hasta ahora y las configuraciones microscópicas del sistema, siendo fundamental para el desarrollo de la mecánica estadística. En la siguiente sección profundizaremos en esta relación con los sistemas microscópicos y veremos si los Principios de la Termodinámica que hemos estudiado siguen verificándose en esas condiciones.

### *Fluctuaciones*

**Definición 1.12.** *Una fluctuación es una variación aleatoria de intensidad, de medida o de cualidad.*

En este apartado estudiaremos las fluctuaciones, que implican la violación de la Segunda Ley de la Termodinámica para sistemas pequeños. Para ello definiremos los sistemas microscópicos, introduciremos el Teorema de Fluctuación-Disipación y nos centraremos en el Teorema de Fluctuación.

### *Sistemas microscópicos*

La energía térmica  $U_T$  es una parte de la energía interna de un sistema en equilibrio térmico, proporcional a su temperatura absoluta, la cual se incrementa o disminuye mediante la transferencia de energía, ya sea calor o trabajo. Esta energía se mide como  $k_B T$ , donde  $T$  corresponde a la temperatura. A nivel microscópico esta energía está relacionada con la energía cinética media de las partículas del sistema.

Los sistemas microscópicos, o sistemas pequeños, según F.Ritort[8] son aquellos para los que la energía intercambiada con su entorno es unas pocas veces mayor que  $U_T = k_B T$ , y las fluctuaciones de energía son observables. Por lo tanto, podemos decir que si el tamaño del sistema es más pequeño que el alcance de las interacciones, el sistema se puede considerar microscópico.

Una partícula suficientemente pequeña, como un grano de polen, inmersa en un líquido, presenta un movimiento aleatorio. esto es lo que vió Robert Brown en 1827. El movimiento Browniano pone de manifiesto las fluctuaciones estadísticas en un sistema en equilibrio térmico, y explica a escala molecular las colisiones que experimentan las

pequeñas partículas que se hallan en un medio fluido. Estas fluctuaciones se deben al choque de la partícula con las moléculas del fluido; pero estas colisiones son también responsables del rozamiento. Esto implica que el movimiento aleatorio y la fuerza de rozamiento estén relacionadas entre sí para que la partícula no se pare, pero tampoco se acelere, mediante el llamado Teorema de Fluctuación-Disipación (FDT).

Si ahora colocamos esta partícula sumergida en un fluido en un campo gravitatorio, veremos el movimiento Browniano sumado al hundimiento de la partícula. En ciertos momentos esto provoca que la partícula se eleve en el fluido en vez de hundirse y se produzca un aumento de su energía potencial gracias a las fluctuaciones. Dicho de otra forma, la partícula ha convertido calor en energía potencial, violando así el Segundo Principio de la Termodinámica.

### *Teorema de Fluctuación-Disipación (FDT)*

**Definición 1.13.** *La delta de Dirac  $\delta$  es una distribución que debe su nombre a su creador Paul Dirac. La delta de Dirac es una función generalizada que viene definida por la siguiente fórmula integral:*

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x') f(x) dx = f(x').$$

*La función  $\delta$  de Dirac se define como el límite:*

$$\delta_a(x - x') = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \exp\left\{-\left(\frac{x - x'}{a}\right)^2\right\}.$$

*A trozos se escribe como  $\delta$  cuando  $x \rightarrow x'$  diverge y  $x \rightarrow x'$  converge a cero.*

**Definición 1.14.** *La ecuación de Langevin general para una variable aleatoria  $x$  tiene la forma:*

$$\dot{x} = A(x, t) + B(x, t) \xi(t),$$

*donde  $A$  y  $B$  son funciones arbitrarias y  $\xi(t)$  es la fuerza de Langevin, la cuál es una variable Gaussiana con media nula y con correlación con la variable  $x$  nula:*

$$\begin{aligned} \langle \xi(t) \rangle &= 0, \\ \langle x(t) \cdot \xi(t) \rangle &= 0, \\ \langle \xi(t) \xi(t') \rangle &= G\delta(t - t'), \end{aligned}$$

*siendo  $\delta$  la distribución delta de Dirac y  $G$  una constante relacionada con las funciones  $A$  y  $B$ .*

El Teorema de Fluctuación-Disipación (FDT) es un resultado fundamental de la física estadística que relaciona la fluctuación del sistema en equilibrio térmico con la respuesta del sistema a las perturbaciones externas producidas.

El FDT fue originalmente formulado por Harry Nyquist en 1928, y más tarde probado por Herbert Callen y Theodore A. Welton en 1951.

El carácter atómico de la materia no solo implica las fluctuaciones, sino que también podemos relacionarlo en algunos casos con la existencia de la fuerza de fricción o



de rozamiento. En particular, la relación de Einstein, o también conocida como la relación de Einstein-Smoluchowski (1905), relaciona el coeficiente de difusión y la movilidad de la partícula. Esta relación viene dada por la fórmula:

$$D = k_B T \mu$$

donde se muestra que la fluctuación y la disipación son distintas caras del mismo fenómeno.

La relación de Einstein es considerada el primer FDT, puesto que introdujo el coeficiente de difusión  $D$  y la movilidad de la partícula  $\mu$ . La movilidad de la partícula está relacionada con el coeficiente de fricción mediante  $\gamma = \frac{1}{\mu}$ ; para una esfera  $\gamma = 6\pi\eta_0 a$ , con  $\eta_0$  la viscosidad y  $a$  el radio de la partícula Browniana. Einstein muestra que la movilidad de una partícula Browniana está relacionada con la fluctuación de la velocidad del movimiento Browniano.

**Teorema 1.3.** *El coeficiente de difusión de una partícula que describe un movimiento Browniano y su coeficiente de fricción están relacionados mediante la expresión:*

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}.$$

Demostración:

Supongamos una energía potencial externa fija  $U$  que genera una fuerza conservadora  $F(x) = -\nabla U(x)$  sobre una partícula en la posición  $x$ . Asumimos que la partícula podría responder a ella con un movimiento con velocidad  $v(x) = \mu(x)F(x) = F(x)/\gamma(x)$ .

Ahora asumimos que hay un gran número de esas partículas, con una concentración local  $\rho(x)$  como función de la posición. Después de un determinado tiempo, se establece el equilibrio, y las partículas se acumularán en las áreas con menos energía potencial  $U$ , pero todavía se extenderán en cierta medida debido a la difusión.

La corriente de derivación es la tendencia de las partículas a arrastrarse hacia el menor potencial  $U$ . El flujo de las partículas debido a la corriente de derivación es

$$J_{der}(x) = \mu(x)F(x)\rho(x) = -\rho(x)\mu(x)\nabla U(x),$$

es decir, el número de partículas que fluyen más allá de una posición es igual a la concentración de la partícula por la velocidad media.

La corriente de difusión es la tendencia de las partículas a esparcirse por la difusión. El flujo de partículas debido a la corriente de difusión es

$$J_{dif}(x) = -D(x)\nabla\rho(x),$$

donde el signo menos significa que las partículas fluyen de mayor a menor concentración y  $D$  es el coeficiente de difusión.

Ahora si consideramos la condición de equilibrio:

- No tenemos flujo, por tanto las corrientes de difusión y derivación se cancelan  $J_{der} + J_{dif} = 0$ ;

- Las partículas puntuales no interactúan, es decir, la densidad  $\rho$  viene fijada por el potencial,  $\nabla\rho = \frac{d\rho}{dU}\nabla U$ .

Debido al estado de equilibrio, y sustituyendo:

$$0 = J_{der} + J_{dif} = -\mu\rho\nabla U - D\nabla\rho = \left(-\mu\rho - D\frac{d\rho}{dU}\right)\nabla U.$$

Si despejamos, nos queda la expresión para toda posición  $x$  de la ecuación general de Einstein

$$D = -\mu\frac{\rho}{\frac{d\rho}{dU}}.$$

La relación entre  $\rho$  y  $U$  para partículas clásicas puede ser modelada por la estadística de Maxwell-Boltzmann

$$\rho(x) = Ae^{-\frac{U(x)}{k_B T}},$$

donde  $A$  es el número total de partículas. Por tanto

$$\frac{d\rho}{dU} = -\frac{1}{k_B T}\rho.$$

Si sustituimos en la ecuación general de Einstein,

$$D = \mu k_B T,$$

$$D = \frac{K_B T}{\gamma},$$

la cual corresponde a la relación clásica de Einstein que queríamos probar. ■

El teorema de Nyquist es otro ejemplo de FDT que relaciona la fluctuación del voltaje con la resistencia. Para ello primero deberíamos de hablar del ruido térmico en circuitos eléctricos.

El ruido térmico tiene varios nombres, entre ellos, ruido de Johnson-Nyquist. Fue primeramente detectado y medido por John B. Johnson en 1928, y más tarde explicado técnicamente por Harry Nyquist. Este ruido es generado como resultado de la agitación térmica de los portadores de carga, normalmente electrones, de un conductor eléctrico, independientemente de la tensión aplicada debido a que los portadores de carga vibran como resultado de la temperatura. Esta vibración depende de la temperatura; a mayor temperatura, mayor será la agitación y mayor nivel de ruido térmico.

Para las fluctuaciones de voltaje espontáneas que ocurren entre los extremos libres de un circuito resistivo abierto, Nyquist encontró que

$$\langle V^2 \rangle = 4k_B T R,$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta de la resistencia en Kelvin, y  $R$  es el valor de la resistencia en ohms ( $\Omega$ ).

Esta ecuación es conocida como teorema de Nyquist y establece una relación lineal entre las fluctuaciones de voltaje y el valor de la resistencia, y además es válida para todo tipo de materiales.

**Corolario 1.3.1.** *El desplazamiento cuadrático medio de una partícula Browniana es:*

$$\langle dr(t) \rangle^2 = (r(t) - r_0(t))^2 = 6D_0 t = 6k_B T \mu t,$$

para tiempos largos.

Demostración:

La ecuación de Newton del movimiento para una partícula macroscópica con una fuerza de fluctuación aleatoria teniendo en cuenta las colisiones térmicas de las moléculas del solvente con la partícula Browniana es:

$$m\ddot{x} = \dot{p} = \frac{dp}{dt} = -\gamma \frac{p}{m} + f(t), \quad (1.3)$$

donde  $p = \frac{dr}{dt}m$  es el impulso de la partícula y  $m$  su masa. Esta ecuación tiene la forma de una ecuación de Langevin, donde  $f(t)$  se caracteriza por

$$\begin{aligned} \langle f(t) \rangle &= 0, \\ \langle f(t)f(t') \rangle &= G\delta(t-t'). \end{aligned}$$

No tiene sentido pedir una solución determinista de la ecuación de movimiento de la partícula Browniana, ya que sólo se especifican las propiedades estadísticas de la fuerza aleatoria. El cálculo debe estar dirigido a la función de densidad de probabilidad de  $p$  y  $r$  en el tiempo  $t$ , siendo dados los valores iniciales para un tiempo  $t = 0$ .

Si integramos la ecuación 1.3 tendremos la solución de la ecuación de Langevin, que será por tanto, la función de probabilidad para las variables estocásticas ( $p, r$ ).

$$p(t) = p(0) \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\} + \int_0^t dt' f(t') \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t-t')\right\}.$$

Considerando la integral como la suma de muchos términos estadísticamente equivalentes e independientes, sea  $\tau$  un tiempo intermedio lo suficientemente pequeño para que  $\exp\left\{-\frac{\gamma t'}{m}\right\}$  sea constante, esto es  $\tau \ll \frac{m}{\gamma}$ . Con esta elección de  $\tau$  podemos reescribir la ecuación anterior como

$$p(t) = p(0) \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\} + \sum_{j=0}^{N-1} \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t-j\tau)\right\} \int_{j\tau}^{(j+1)\tau} dt' f(t'),$$

donde  $N = t/\tau$ . La fuerza aleatoria es independiente de cada realización que ocurre en el intervalo de tiempo  $\tau$ , y como consecuencia del teorema central del límite cada integral de la ecuación anterior es una variable Gaussiana con media nula.

Podemos definir  $x_1$  como

$$x_1 \equiv p(t) - p(0) \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\}.$$

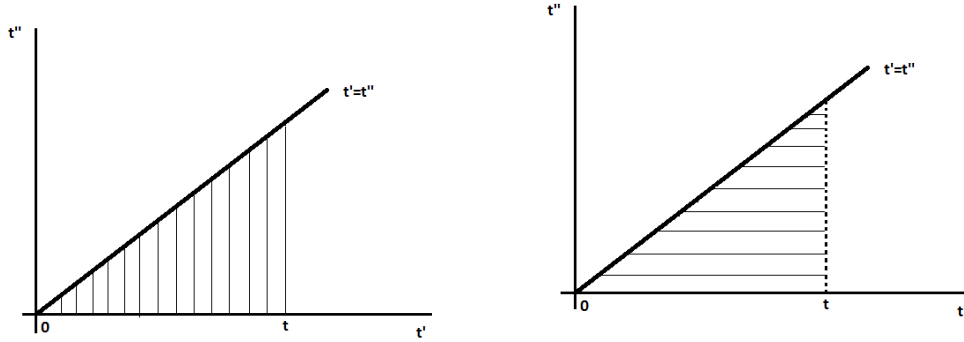
Igualmente, veamos la posición de la partícula Browniana teniendo en cuenta todo lo anterior

$$m\dot{r}(t) = p(t) = p(0) \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\} + \int_0^t dt' f(t') \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t-t')\right\}.$$

Integrando la ecuación anterior:

$$\begin{aligned} \int_0^t \dot{r}(t') dt' &= \frac{1}{m} \int_0^t dt' \left[ p(0) \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t'\right\} + \int_0^{t'} dt'' f(t'') \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t'-t'')\right\} \right], \\ r(t) - r(0) &= \frac{1}{m} \frac{p(0)m}{\gamma} [1 - \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\}] + \frac{1}{m} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' f(t'') \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t'-t'')\right\}, \end{aligned}$$

cambiando los límites de integración correctamente



$$r(t) - r(0) = \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\} \right] + \frac{1}{m} \int_{t''}^t dt' \int_0^{t'} dt'' f(t'') \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t' - t'')\right\},$$

$$r(t) - r(0) = \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\} \right] + \frac{1}{m} \int_0^t dt'' \int_{t''}^t dt' f(t'') \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t' - t'')\right\},$$

$$r(t) - r(0) = \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\} \right] + \frac{1}{m} \int_0^t dt'' f(t'') \left[ -\frac{m}{\gamma} \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t' - t'')\right\} \right]_{t'=t''}^{t'=t},$$

$$r(t) = r(0) + \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\} \right] + \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' f(t') \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t - t')\right\} \right],$$

donde podemos definir:

$$x_2 \equiv r(t) - r(0) - \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}t\right\} \right].$$

Para estudiar las variables estocásticas  $(p, r)$ , definamos la variable,

$$X \equiv (x_1, x_2)$$

$$(x_1, x_2) = \left( \int_0^t dt' f(t') \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t - t')\right\}, \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' f(t') \left[ 1 - \exp\left\{-\frac{\gamma}{m}(t - t')\right\} \right] \right).$$

De acuerdo con las anteriores discusiones,  $X$  es una variable Gaussiana. Para unos valores iniciales  $p(0)$  y  $r(0)$ , la función de densidad de probabilidad de la variable  $X$  es claramente idéntica a la función de densidad de probabilidad de  $(p, r)$  dada por

$$P(p, r, t | p(0), r(0), t = 0) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} \sqrt{\det D}} \exp\left\{-\frac{1}{2} X \cdot D^{-1} \cdot X^t\right\}, \quad (1.4)$$

con  $n$  dimensión y

$$D = \langle X, X \rangle \equiv \begin{pmatrix} \langle x_1 x_1 \rangle & \langle x_1 x_2 \rangle \\ \langle x_1 x_2 \rangle & \langle x_2 x_2 \rangle \end{pmatrix}.$$

Con unos simples cálculos, recordando las características de la ecuación de Langevin y las propiedades de la delta de Dirac, obtenemos los valores de la matriz  $D$ :

$$\begin{aligned} \langle x_1 x_1 \rangle &= \frac{mG}{2\gamma} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{2\gamma}{m} t \right\} \right], \\ \langle x_1 x_2 \rangle &= \langle x_2 x_1 \rangle = \frac{Gm}{\gamma^2} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right]^2, \\ \langle x_2 x_2 \rangle &= \frac{mG}{\gamma^3} \left( \frac{\gamma}{m} t - \frac{1}{2} \left[ \exp \left\{ -\frac{2\gamma}{m} t \right\} - 1 \right] - 2 \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right] \right). \end{aligned}$$

Ahora es posible identificar la constante  $G$  usando el teorema de equipartición [19]. El teorema de equipartición de la energía establece que la energía cinética media de traslación de las moléculas en estado de equilibrio es  $E_C = k_B T/2$ , por tanto para un sistema de  $n$  partículas será:

$$\begin{aligned} E_C &= \frac{n}{2} U_T = \frac{n}{2} k_B T, \\ E_C &= \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}, \\ p^2 &= \langle p(t) p(t) \rangle = \hat{I} \frac{m}{\beta}, \end{aligned}$$

donde  $\hat{I}$  es la matriz unidad y  $\langle p(t) p(t) \rangle$  un producto diádico. La fuerza de fluctuación viene definida por la variable  $x_1$ . Para tiempos  $t \gg m/\gamma$  y mediante la ecuación de  $x_1$  llegamos a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle p(t) p(t) \rangle = G \frac{m}{2\gamma}.$$

Si volvemos a la ecuación del teorema de equipartición, identificamos la fuerza de fluctuación  $G$

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle p(t) p(t) \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} G \frac{m}{2\gamma} = \frac{m}{\beta}, \\ G &= \frac{2\gamma}{\beta}. \end{aligned}$$

Esta relación es a veces conocida como el Teorema de Fluctuación Disipación, ya que conecta la fuerza de fluctuación con el coeficiente de fricción, el cual determina la disipación de la energía cinética en forma de calor. Con esta identificación de la fuerza de fluctuación  $G$ , la función de distribución de probabilidad de la variable Gaussiana  $(p, r)$  está completamente especificada.

Para llegar al desplazamiento cuadrático medio de la partícula debemos de tener en cuenta la definición de la variable  $x_2$ :

$$\begin{aligned} r(t) - r(0) &= \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right] + \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' f(t') \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right] = \\ &= x_2 + \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right]. \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\begin{aligned}
 \langle dr(t) \rangle^2 &= \langle (r(t) - r(0))(r(t) - r(0)) \rangle = \\
 &= \left\langle \left( x_2 + \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right] \right) \left( x_2 + \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right] \right) \right\rangle = \\
 &= \langle x_2 x_2 \rangle + \left( \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right] \right)^2 + \langle x_2 \frac{p(0)}{\gamma} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right] \rangle = \\
 &= \frac{p(0)p(0)}{\gamma^2} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right]^2 + \langle x_2 x_2 \rangle = \\
 &= \frac{p(0)p(0)}{\gamma^2} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right]^2 + \frac{mG}{\gamma^3} \left( \frac{\gamma}{m} t - \frac{1}{2} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{2\gamma}{m} t \right\} \right] - 2 \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right] \right) = \\
 &= \frac{p(0)p(0)}{\gamma^2} \left[ \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} - 1 \right]^2 + \frac{2m}{\beta\gamma^2} \left( \frac{\gamma}{m} t - \frac{1}{2} \left[ \exp \left\{ -\frac{2\gamma}{m} t \right\} - 1 \right] - 2 \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right] \right).
 \end{aligned}$$

Para tiempos  $t \gg m/\gamma$ , esta expresión queda

$$\langle (r(t) - r(0))(r(t) - r(0)) \rangle = \frac{p(0)p(0)}{\gamma^2} + \frac{2}{\beta\gamma} t - \frac{3m}{\beta\gamma^2},$$

como  $\frac{p(0)p(0)}{\gamma^2}$  y  $\hat{I} \frac{3m}{\beta\gamma^2}$  no dependen del tiempo y son constantes cuando  $t \rightarrow \infty$ , nos queda

$$\langle (r(t) - r(0))(r(t) - r(0)) \rangle = 2k_B T \mu t.$$

Como trabajamos en dimensión 3, el calculo es válido para cada una de las 3 dimensiones, por tanto, generalizando llegamos a

$$\langle (r(t) - r(0))(r(t) - r(0)) \rangle = \hat{I} 2k_B T \mu t,$$

tomando la traza de la  $\hat{I}$ , la dimension es n y queda demostrado el corolario. ■

**Corolario 1.3.2.** *La función de distribución de probabilidad (pdf) de una partícula libre viene dada por:*

$$P(r, t | r(0), t = 0) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{n/2}} \exp \left[ -\frac{|r - r(0)|^2}{4Dt} \right]. \quad (1.5)$$

Demostración:

Aunque esta pdf puede calcularse directamente con la expresión 1.4, haremos una demostración alternativa, a partir de primeros principios.

Sea una partícula que se desplaza a través de una línea recta con un salto de paso constante, cada paso que hace hacia delante o hacia atrás tiene una probabilidad de  $\frac{1}{2}$ . Si cogemos  $N$  pasos la partícula podría estar en cualquiera de los siguientes puntos:

$$-N, -N + 1, \dots, -1, 0, 1, \dots, N - 1, N.$$

Entonces la probabilidad de cualquier secuencia de  $N$  pasos sería  $\left(\frac{1}{2}\right)^N$ . Queremos hallar la probabilidad  $P(a, N)$  de que la partícula llegue a un punto  $a$  en  $N$  desplazamientos.

Para llegar al punto  $a$  después de  $N$  pasos deberíamos calcular una secuencia de pasos,  $(N + a)/2$  pasos deberían ir en dirección positiva, y los  $(N - a)/2$  pasos restantes en dirección negativa. El número de secuencias distintas que nos dan este resultado es:

$$\frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N + a)\right]! \left[\frac{1}{2}(N - a)\right]!}.$$

Entonces, nuestra probabilidad sería:

$$P(a, N) = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N + a)\right]! \left[\frac{1}{2}(N - a)\right]!} \left(\frac{1}{2}\right)^N. \quad (1.6)$$

En términos binomiales, la ecuación 1.6 tendría la forma:

$$P(a, N) = C_{(N+a)/2}^N \left(\frac{1}{2}\right)^N,$$

que corresponde con una distribución de Bernouilli.

Para simplificar los factoriales que aparecen en la expresión 1.6, haremos uso de la fórmula de Stirling. Recordemos que esta fórmula permite calcular el valor aproximado del factorial de un número natural muy grande,  $I$ , como:

$$\ln I! = \left(I + \frac{1}{2}\right) \ln I - I + \frac{1}{2} \ln 2\pi.$$

Para un  $N$  muy grande tal que  $a \ll N$ , y usando la fórmula de Stirling podríamos simplificar la ecuación 1.6 :

$$\begin{aligned} \ln P(a, N) &\simeq \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - \frac{1}{2}(N + a + 1) \ln \left[\frac{N}{2} \left(1 + \frac{a}{N}\right)\right] \\ &\quad - \frac{1}{2}(N - a + 1) \ln \left[\frac{N}{2} \left(1 - \frac{a}{N}\right)\right] - \frac{1}{2} \ln 2\pi - N \ln 2. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Usando el desarrollo en serie del logaritmo:

$$\ln \left(1 \pm \frac{a}{N}\right) = \pm \frac{a}{N} - \frac{a^2}{2N^2},$$

podemos escribir nuestra ecuación 1.7 como:

$$\begin{aligned} \ln P(a, N) &\simeq \left(N + \frac{1}{2}\right) \ln N - \frac{1}{2}(N + a + 1) \left(\ln N - \ln 2 + \frac{a}{N} - \frac{a^2}{2N^2}\right) \\ &\quad - \frac{1}{2}(N - a + 1) \left(\ln N - \ln 2 - \frac{a}{N} - \frac{a^2}{2N^2}\right). \end{aligned}$$

Simplificando la parte derecha de la ecuación anterior, obtenemos:

$$\ln P(a, N) \simeq -\frac{1}{2} \ln N + \ln 2 - \frac{1}{2} \ln 2\pi - \frac{a^2}{2N};$$

$$P(a, N) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{a^2}{2N}\right\}. \quad (1.8)$$

Consideremos ahora el paso al continuo, suponiendo que cada paso es infinitesimal, de valor  $l$ , y  $x = al$ , cuyas variaciones, que escribiremos como  $\Delta x$ , contienen un gran número de pasos. Podemos deducir la probabilidad  $P(x) \Delta x$  de que la partícula se encuentre en el intervalo de posición  $x$ ,  $x + \Delta x$  después de  $N$  desplazamientos. Tenemos que:

$$P(x, N) \Delta x = P(a, N) (\Delta x / 2l). \quad (1.9)$$

Combinando las fórmulas 1.8 y 1.9, obtenemos:

$$P(x, N) = \frac{1}{(2\pi Nl^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{2Nl^2}\right]. \quad (1.10)$$

Suponiendo que la partícula hace  $n$  desplazamientos por unidad de tiempo, entonces la probabilidad  $P(x, t) \Delta x$  de que la partícula se encuentre entre  $x$  y  $x + \Delta x$  después de un tiempo  $t$  viene dada por:

$$P(x, t) \Delta x = \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \Delta x,$$

$$P(x, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$$

con  $D = \frac{1}{2} \frac{N}{t} l^2 = \frac{1}{2} n l^2$ . [3]

Veamos que esa identificación de la constante de difusión  $D$  es adecuada. Para ello haremos uso de la Segunda Ley de Fick [4], que nos predice la forma en que la difusión causa que la concentración cambie con el tiempo:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = J_{dif}.$$

Aplicando la Segunda Ley de Fick a nuestra expresión 1.10, sustituyendo  $At = 2ntl^2$  con  $N = nt$ , obtenemos:

$$P(x, t) = \frac{1}{(\pi At)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{x^2}{At}\right\},$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2t} + \frac{x^2}{At^2}\right) P(x, t) = D \left(-\frac{2}{At} + \frac{4x^2}{A^2 t^2}\right) P(x, t) = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2},$$

$$D = \frac{A}{4} = \frac{1}{2} n l^2. \quad \blacksquare$$

Previamente habíamos calculado el desplazamiento cuadrático medio de una partícula Browniana para tiempos largos, cuyo resultado era  $\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 2k_B T \mu t$ , siendo  $x$  la variable que determina la posición de la partícula.

Supongamos que nuestra partícula sale de un punto  $x(0) = 0$ , calculemos el desplazamiento cuadrático medio de dicha partícula con la probabilidad que teníamos en la ecuación 1.10, cogiendo  $2D = Nl^2$ , como el segundo momento de la pdf:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x, N) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right].$$



Haciendo el cambio de variable  $u = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$ :

$$\langle x^2 \rangle = 4Dt \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} u^2 \exp[-u^2] \sqrt{4Dt} du = 2Dt,$$

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt = 2k_B T \mu t.$$

Por lo tanto, podemos decir que los FDT establecen relaciones generales entre la respuesta de un sistema frente a perturbaciones externas y las fluctuaciones internas del sistema en ausencia de dichas perturbaciones. Como consecuencia, los FDT se pueden usar entonces para caracterizar las fluctuaciones producidas, o para derivar la función respuesta del sistema en base al análisis de las fluctuaciones térmicas del sistema.

### *Teoremas de fluctuación (FT)*

**Definición 1.15.** *La ecuación de Fokker-Planck es un tipo especial de ecuación maestra:*

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} A(y) P + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} (B(y) P),$$

donde el rango de  $y$  debe ser continuo,  $A(y)$  y  $B(y)$  son funciones reales diferenciables con  $B(y) > 0$ . Esta ecuación puede escribirse como una ecuación de continuidad para la densidad de probabilidad:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J(y, t)}{\partial y},$$

donde  $J(y, t)$  viene dado por

$$J(y, t) = A(y) P + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} B(y) P.$$

**Definición 1.16.** *La integral de Stratonovich es una integral para procesos aleatorios, usada como una alternativa a la integral de Itô. Esta integral es habitualmente usada en física. Dada  $X_t : [0, T] \rightarrow \mathbb{R}$  una variable estocástica adaptada al movimiento Browniano, su integral de Stratonovich es:*

$$\int_0^T X_t \circ dR_t$$

con  $R_t$  variable aleatoria.

**Lema 1.1.** *Muchas técnicas de integración pueden ser utilizadas para la integral de Stratonovich, por ejemplo: si  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  es una función suave, es decir, es de clase  $C^\infty$ , entonces*

$$\int_0^T f'(W_t) \circ dW_t = f(W_T) - f(W_0)$$

y si  $f : \mathbb{R} \times \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$  es una función suave, entonces

$$\int_0^T \frac{\partial f}{\partial W} (W_t, t) \circ dW_t + \int_0^T \frac{\partial f}{\partial t} (W_t, t) dt = f(W_T, T) - f(W_0, 0).$$

**Proposición 1.2.** *La entropía es la razón de probabilidades del propagador Gaussiano,*

$$P[x_{i+1}, t_i + dt | x_i, t_i] = \sqrt{\frac{\gamma}{4\pi k_B T dt}} \exp \left[ -\frac{\gamma}{4k_B T dt} \left( x_{i+1} - x_i - \frac{\mathcal{F}(x_i, t_i)}{\gamma} dt \right)^2 \right],$$

para una partícula Browniana sometida a una fuerza externa.

Demostración:

Recordemos, que según Langevin una partícula que tiene movimiento Browniano obedece la siguiente ecuación:

$$\dot{x} = \frac{\mathcal{F}(x)}{\gamma} + \left( \frac{\xi(t)}{\gamma} \right), \quad (1.11)$$

donde  $\gamma$  es el coeficiente de fricción y  $\xi(t)$  es la fuerza de Langevin. Se ha despreciado el término  $m\ddot{x} = \dot{p}$ , porque  $t \gg \frac{m}{\gamma}$ , es decir, en el límite difusivo.

Una ecuación equivalente a la ecuación 1.11 es la siguiente ecuación de Fokker-Plank:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\partial (\mathcal{F}(x) P(x, t))}{\partial x} + \frac{k_B T}{\gamma} \frac{\partial^2 P(x, t)}{(\partial x)^2}.$$

Esta descripción incluye una fuerza, que está constituida por la suma de la fuerza del potencial  $\phi(x)$  y una fuerza externa  $f(x)$  aplicada a la partícula. Ambas fuerzas varían respecto de la posición de la partícula, lo que implica que también dependen del tiempo,

$$\mathcal{F}(x(t)) = -\frac{\partial \phi(x(t))}{\partial x} + f(x(t)).$$

Para caracterizar la entropía primero necesitamos identificar las principales cantidades termodinámicas, es decir, las energías del sistema. Usando el Primer Principio de la Termodinámica  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$  e identificando que la energía interna del sistema es igual al valor del potencial conservativo, llegamos a:

$$dU = dQ + dW = d(\phi(x)).$$

Sin embargo, llegados a este punto, para trabajar con las cantidades termodinámicas en el sentido tradicional, la multiplicación debería seguir las llamadas reglas de Stratonovich, debido a la aleatoriedad del movimiento de la partícula. Empleando este procedimiento, podemos escribir

$$\begin{aligned} dU &= d(\phi(x(t))) = \frac{\partial \phi(x(t))}{\partial x} \circ dx, \\ dW &= f(x(t)) \circ dx, \\ dQ &= \frac{\partial \phi(x(t))}{\partial x} \circ dx - f(x(t)) \circ dx = -\mathcal{F}(x(t)) \circ dx. \end{aligned}$$

Podemos entonces integrar estos incrementos infinitesimales sobre una trayectoria de duración  $\tau$

$$\begin{aligned}\Delta U &= \int_0^\tau dU = \int_0^\tau d(\phi(x(t)) = \phi(x(\tau)) - \phi(x(0)) = \Delta\phi, \\ \Delta W &= \int_0^\tau dW = \int_0^\tau f(x(t)) \circ dx, \\ \Delta Q &= \int_0^\tau dQ = \int_0^\tau \frac{\partial\phi(x(t))}{\partial x} \circ dx - \int_0^\tau f(x(t)) \circ dx.\end{aligned}$$

Lo que queremos ver es que la relación de densidades de probabilidad de trayectoria será igual al calor negativo transferido al sistema dividido por la temperatura ambiente. Para representar dichas probabilidades usamos el “propagador de corta duración”, considerando que  $dt$  es el tiempo de propagación de transición de la posición  $x_i$  a  $x_{i+1}$ .

La forma básica del propagador adopta una forma Gaussiana, como justificaremos a continuación, que refleja la componente fluctuante de la fuerza sobre el promedio debido al ruido blanco Gaussiano. Abreviando  $\mathcal{F}(x(t))$  como  $\mathcal{F}(x, t)$ , podemos escribir la propagación como

$$P[x_{i+1}, t_i + dt | x_i, t_i] = \sqrt{\frac{\gamma}{4\pi k_B T dt}} \exp\left[-\frac{\gamma}{4k_B T dt} \left(x_{i+1} - x_i - \frac{\mathcal{F}(x_i, t_i)}{\gamma} dt\right)^2\right]. \quad (1.12)$$

Este propagador, como podemos ver, es igual a la densidad de probabilidad de la función de Langevin, cuando sacamos a la partícula del equilibrio y se le aplica una fuerza. Podemos coger dicho propagador, ya que aunque nos encontramos fuera del equilibrio estamos muy próximos a él.

Debemos evaluar todas las funciones del propagador a mitad del camino entre los puntos inicial y final, es decir, evaluando las funciones en el punto medio  $x$  donde  $2x = x_{i+1} + x_i$  y  $dx = x_{i+1} - x_i$ . Siendo para  $x_i$ :

$$P[x_{i+1}, t_i + dt | x_i, t_i] = \sqrt{\frac{\gamma}{4\pi k_B T dt}} \exp\left[-\frac{\gamma}{4k_B T dt} \left(dx - \frac{\mathcal{F}(x, t_i)}{\gamma} dt\right)^2\right],$$

y del mismo modo, para  $x_{i+1}$  tenemos:

$$P[x_i, t_i + dt | x_{i+1}, t_i] = \sqrt{\frac{\gamma}{4\pi k_B T dt}} \exp\left[-\frac{\gamma}{4k_B T dt} \left(-dx - \frac{\mathcal{F}(x, t_i)}{\gamma} dt\right)^2\right].$$

El logaritmo de la razón de probabilidades, cuando  $dt \rightarrow 0$ , se reduce a

$$\begin{aligned}\lim_{dt \rightarrow 0} \ln\left[\frac{P[x_{i+1}, t_i + dt | x_i, t_i]}{P[x_i, t_i + dt | x_{i+1}, t_i]}\right] &= \ln\left(\frac{P(x_{i+1} | x_i)}{P(x_i | x_{i+1})}\right) \\ &= \frac{\mathcal{F}(x)}{k_B T} dx \\ &= \frac{\mathcal{F}(x(t))}{k_B T} \circ dx \\ &= -\frac{dQ}{k_B T},\end{aligned}$$

entonces, multiplicando por  $k_B$  la igualdad anterior, obtenemos la producción de entropía, construyendo la integral de las contribuciones para cada tiempo  $t_i$ ,

$$-\frac{1}{T} \int_0^\tau dQ = -\frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta Q_{med}}{T} = \Delta S_{med},$$

con lo cual, la variación de entropía es equivalente al radio de probabilidades de la pdf Gaussiana.  $\Delta Q_{med}$  es el calor cedido al solvente, o medio, y  $\Delta S_{med}$  es su variación de  $S$ . ■

Como consecuencia de esta demostración, hemos llegado a una contradicción con el Segundo Principio de la Termodinámica, puesto que la distribución Gaussiana tiene parte negativa. La integral  $\int_0^\tau dQ$  será positiva porque será más probable ir de  $x_i$  a  $x_{i+1}$  que al revés, pero no ocurre que todas las trayectorias cumplan eso. Por tanto, no podemos garantizar una entropía creciente para cualquier intervalo de tiempo  $\tau$ .

### Caso particular

**Teorema 1.4.** *El incremento de trabajo es opuesto al incremento de calor para una partícula a la que se le aplica una fuerza externa constante,*

$$\Delta Q = -\Delta W.$$

#### Demostración:

Vamos a estudiar un caso particular donde la fuerza externa aplicada sea constante, es decir, que no depende de la posición de la partícula y además no hay energía potencial, por tanto nuestra fuerza externa quedaría como:

$$\mathcal{F}(x(t)) = F_{ext},$$

podríamos decir que la fuerza total que actúa sobre la partícula, depende únicamente de una fuerza aleatoria externa, no de algún potencial.

Para ver la densidad de probabilidad de posición hacemos uso del “propagador de corta duración”. El propagador tiene forma Gaussiana, este propagador evaluado en un punto inicial y final viene dado por:

$$P[x_{i+1}, t_i + dt | x_i, t_i] = \sqrt{\frac{\gamma}{4\pi k_B T dt}} \exp \left[ -\frac{\gamma}{4k_B T dt} \left( dx - \frac{\mathcal{F}(x_i, t_i)}{\gamma} dt \right)^2 \right].$$

Para analizar la energía interna de la partícula, debemos caracterizar las contribuciones a la misma. Usando el Primer Principio de la Termodinámica  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$ . La energía interna del sistema es una constante, puesto que no hay potencial conservativo, es decir, la fuerza aplicada a nuestra partícula no incrementa la energía interna de dicha partícula, entonces tenemos que:

$$\begin{aligned} dU &= 0 \\ dW &= \mathcal{F}(x(t)) \circ dx = F_{ext} \circ dx, \\ dQ &= -\mathcal{F}(x(t)) \circ dx = -F_{ext} \circ dx. \end{aligned}$$

Al integrar estos incrementos infinitesimales sobre una trayectoria de duración  $\tau$  obtenemos:

$$\begin{aligned}\Delta U &= \int_0^\tau dU = \int_0^\tau 0 = 0, \\ \Delta W &= \int_0^\tau dW = \int_0^\tau \mathcal{F}(x(t)) \circ dx = F_{ext}(x(\tau) - x(0)), \\ \Delta Q &= \int_0^\tau dQ = - \int_0^\tau \mathcal{F}(x(t)) \circ dx = -F_{ext}(x(\tau) - x(0)) = -\Delta W.\end{aligned}$$

■

**Corolario 1.4.1.** *La función de probabilidad del trabajo realizado sobre una partícula a la que se le aplica una fuerza externa constante tiene forma de pdf Gaussiana y se puede escribir como:*

$$P[W_\tau] = \sqrt{\frac{\gamma}{4\pi k_B T dt F_{ext}}} \frac{1}{F_{ext}} \exp\left[-\frac{\gamma}{4k_B T dt F_{ext}^2} \left|W_\tau - \frac{F_{ext}^2}{\gamma} \tau\right|^2\right].$$

Demostración:

En el teorema anterior podíamos definir el trabajo de una partícula sin potencial en un tiempo  $\tau$  de la siguiente manera:

$$W_\tau = F_{ext}x(\tau). \quad (1.13)$$

Podemos decir que la probabilidad del trabajo depende íntegramente de la probabilidad de la posición de la partícula, es decir,

$$P(W_\tau) dW_\tau = P(x) dx,$$

que al derivar la ecuación 1.13 y sustituir en la anterior obtenemos:

$$\begin{aligned}x &= \frac{W_\tau}{F_{ext}}, \\ \frac{dx}{dW_\tau} &= \frac{1}{F_{ext}};\end{aligned}$$

$$P(W_\tau) = P(x) \frac{dx}{dW_\tau} = \frac{1}{F_{ext}} P(x). \quad (1.14)$$

La función de densidad de probabilidad de nuestra posición era Gaussiana, por tanto, la pdf de nuestro trabajo también será Gaussiana. Al sustituir el trabajo en nuestra pdf del “propagador de corta duración” llegamos a la ecuación que queríamos demostrar:

$$\begin{aligned}P[W_\tau] &= \sqrt{\frac{\gamma}{4\pi k_B T dt F_{ext}}} \frac{1}{F_{ext}} \exp\left[-\frac{\gamma}{4k_B T dt F_{ext}^2} \left|\frac{W_\tau}{F_{ext}} - \frac{F_{ext}}{\gamma} \tau\right|^2\right], \\ P[W_\tau] &= \sqrt{\frac{\gamma}{4\pi k_B T dt F_{ext}}} \frac{1}{F_{ext}} \exp\left[-\frac{\gamma}{4k_B T dt F_{ext}^2} \left|W_\tau - \frac{F_{ext}^2}{\gamma} \tau\right|^2\right].\end{aligned}$$

■

**Corolario 1.4.2.** *La variación de entropía de una partícula Browniana con una fuerza externa constante es igual al cociente del trabajo realizado por la fuerza externa y la temperatura de dicha partícula, es decir:*

$$\Delta S = -\frac{\Delta W}{T}.$$

Demostración:

El logaritmo de la razón de probabilidades del “propagador de corta duración” de una partícula cuando se le aplica una fuerza externa, calculado en la proposición 1.2, cuando  $dt \rightarrow 0$ , se reduce a

$$\begin{aligned} \lim_{dt \rightarrow 0} \ln \left[ \frac{P[x_{i+1}, t_i + dt | x_i, t_i]}{P[x_i, t_i + dt | x_{i+1}, t_i]} \right] &= \ln \left( \frac{P(x_{i+1} | x_i)}{P(x_i | x_{i+1})} \right) \\ &= \frac{\mathcal{F}(x)}{k_B T} dx \\ &= \frac{\mathcal{F}(x(t))}{k_B T} \circ dx \\ &= \frac{dW}{k_B T} = -\frac{dQ}{k_B T}. \end{aligned}$$

Entonces, multiplicando por  $k_B$  la igualdad anterior, obtenemos la producción de entropía. Construyendo la integral de las contribuciones para cada tiempo  $t_i$ ,

$$-\frac{1}{T} \int_0^\tau dQ = -\frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta Q_{med}}{T} = \Delta S_{med},$$

con lo cual, la variación de entropía es equivalente al cociente de probabilidades de la pdf Gaussiana.

Queda así demostrado que la variación de entropía también podría ser definida por el trabajo realizado entre la temperatura, es decir,

$$\Delta S_{med} = \frac{\Delta Q_{med}}{T} = \frac{\Delta W}{T}.$$

Dicho de otra forma, el cociente del trabajo realizado sobre la partícula con su temperatura es equivalente a la diferencia de entropía. La distribución de trabajo tenía forma Gaussiana, por tanto puede tener valores negativos. Como consecuencia, la diferencia de entropía puede ser negativa para algún tiempo  $\tau$ , lo que contradice el Segundo Principio de la Termodinámica. ■

Con el logaritmo de la razón de probabilidades del “propagador de corta duración” se deduce que:

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{P_{x_i}}{P_{x_{i+1}}} \right) &= \frac{\Delta S_{medio}}{k_B}, \\ S_{x_{i+1}} - S_{x_i} &= k_B \left( \ln(P_{x_{i+1}}) - \ln(P_{x_i}) \right). \end{aligned}$$

En la *Proposición 1.1.* demostramos que nuestra entropía en un estado era

$$S = k_B \ln(\Omega).$$

Por tanto, el resultado aquí encontrado es otra forma de ver la interpretación microscópica de la entropía.

**Corolario 1.4.3.** *La probabilidad de que una partícula sometida a una fuerza externa constante reciba un trabajo  $W_\tau$  se relaciona con la probabilidad de que ella realice la misma cantidad de trabajo mediante:*

$$\frac{P(W_\tau)}{P(-W_\tau)} = \exp\left\{\frac{\Delta W}{k_B T}\right\} = \exp\left\{\frac{\Delta S_{medio}}{k_B}\right\}.$$

Demostración:

El logaritmo de la razón de probabilidades del “propagador de corta duración” de una partícula cuando se le aplica una fuerza externa, como hemos visto en el Corolario 1.4.2, cuando  $\tau \rightarrow 0$ , se reduce a:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \ln \left[ \frac{P[x, t + \tau; x_0, t]}{P[x_0, t + \tau; x, t]} \right] = \frac{\Delta W_\tau}{k_B T},$$

con un cambio de variables  $x_i = x_0$  y  $x_{i+1} = x$ .

Teniendo en cuenta la ecuación 1.14, tendríamos que:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta W_\tau}{k_B T} &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \ln \left[ \frac{P(W_\tau)/F_{ext}}{P(-W_\tau)/F_{ext}} \right], \\ \frac{P(W_\tau)}{P(-W_\tau)} &= \exp\left\{\frac{\Delta W_\tau}{k_B T}\right\} = \exp\left\{\frac{\Delta S_{medio}}{T}\right\}, \end{aligned}$$

esta ecuación es conocida como la igualdad del Teorema de Fluctuación de Crooks [2].

Como nuestra energía es constante, y se trata de una energía interna, usando la fórmula de la energía libre de Helmholtz, obtenemos:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S = -T \Delta S = T \Delta S_{medio}.$$

Este resultado es un caso particular de la igualdad de Jarzinsky[7] para la energía libre. ■

Como consecuencia de este corolario, si el trabajo que se hace sobre la partícula es muy grande, el denominador será muy pequeño. Es decir, cuanto mayor trabajo se le aplique a la partícula, mayor será la entropía y será menos probable que un proceso particular tenga una variación de entropía negativa, o incluso nula. Esta conclusión demuestra que el Segundo Principio de la Termodinámica es válido para sistemas macroscópicos, en los cuales el trabajo es muy grande.





## Resultados

El objetivo de esta parte es llevar a cabo un ensayo que nos demuestre la importancia de las fluctuaciones en los sistemas microscópicos. Para ello, integraremos la ecuación de Langevin en una dimensión, sin fuerzas que deriven de un potencial:

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} + f + (F_{ext}).$$

Estudiaremos en primer lugar una situación sin fuerza externa  $F_{ext}$  para comprobar el Teorema de Fluctuación Disipación (FDT). En segundo lugar, aplicaremos una fuerza externa constante, que nos permitirá comprobar el Teorema de Fluctuación (FT). Para estas simulaciones haremos uso del lenguaje de programación “Matlab” y del programa para gráficas “qtgrace”.

### 2.1 Descripción de la simulación

Resolvemos la ecuación de Langevin mediante un método iterativo. El método iterativo consistirá en calcular para cada trayectoria las variables que definen el movimiento de la partícula, como la posición y la velocidad, a partir de un determinado tiempo  $t$ . Para cada trayectoria, tendremos una iteración del tiempo, que nos repite el cálculo de estas variables, hasta que se alcance el tiempo final que fijaremos.

Para que nuestra simulación funcione debemos plantear unas condiciones iniciales generales para el problema y calcular las variables dependientes. Nuestras condiciones iniciales generales las dividiremos en parámetros constantes y parámetros alternables (parámetros que cambiamos durante la simulación dependiendo del estudio).

Los parámetros constantes serán variables que fijaremos y no cambiaremos para ver una simulación completa de una misma partícula, y no estudiar partículas diferentes en cada estudio; estas variables son la masa  $m$ , el parámetro  $\gamma$ , la constante de Boltzmann por la temperatura  $K_b T$ , la posición inicial de la partícula  $x_0$  y el tiempo inicial  $t_0$ .

Los parámetros alternables serán variables que fijamos pero que iremos cambiando según el estudio; estas variables son: el número de trayectorias  $n$ , el salto de tiempo para evaluar nuestras variables dependientes  $\delta t$ , el salto de posición para calcular nuestra función de distribución  $\delta x$ , el tiempo final de estudio  $\tau$ , la velocidad inicial  $v_0$  y la fuerza externa aplicada a la partícula  $F_{ext}$  o  $F$ .

Las variables dependientes se calculan a partir de los valores en la iteración anterior. Estas son: el tiempo en un determinado instante  $t_{i+1} = t_i + \delta t$ , la velocidad en un instante  $v_{i+1} = v_i + \delta t * a$  y la aceleración  $a = -\frac{\gamma*v_i + f/\delta t + F_{ext}}{m}$ .

Para poder calcular nuestra aceleración haremos uso de la ecuación de Langevin. Como vemos la aceleración depende de una fuerza aleatoria que no hemos definido hasta el momento. La fuerza aleatoria  $f$  que usaremos será la conocida como el proceso de Wiener y viene definida por:

$$f(\delta t) = \sigma N(\delta t);$$

donde  $\sigma^2 = 2\gamma mk_B T$  y la función  $N$  es conocida como el proceso de Wiener que cumple las condiciones de una ecuación de Langevin.

La distribución calculada a partir del proceso de Wiener reproduce los cuatro primeros momentos de la distribución Gaussiana, además de ser fácil de calcular y rápida a nivel computacional. El proceso de Wiener se define como:

$$N(\delta t) = \begin{cases} -(3\delta t)^{1/2} & \text{si } r < 1/6; \\ 0 & \text{si } 1/6 \leq r < 5/6; \\ (3\delta t)^{1/2} & \text{si } 5/6 \leq r; \end{cases}$$

con  $r$  un número aleatorio entre 0 y 1. [14]

## 2.2 Comprobación del FDT

En la figura 2.1 podemos ver diez trayectorias aleatorias de una partícula con las mismas condiciones iniciales generales, sin fuerza externa y velocidad inicial nula. Dichas trayectorias son distintas debido a la aleatoriedad que define la fuerza aleatoria mediante el proceso de Wiener, creando fluctuaciones que hacen que la partícula puede moverse en los dos sentidos. En un tiempo  $\tau = 100$  vemos como hay partículas que se han movido hacia delante y otras hacia atrás.

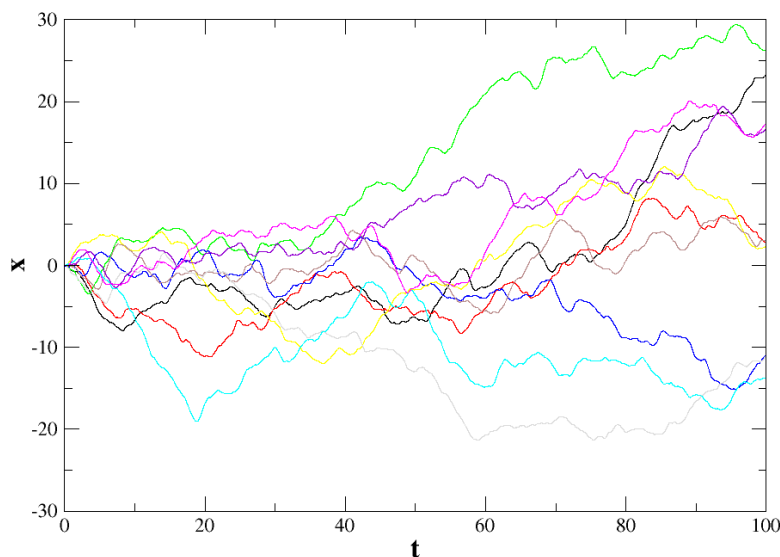


Figura 2.1: Diez trayectorias de una partícula sin fuerza externa.

Para estudiar el buen funcionamiento del código, estudiamos a modo de ejemplo la relajación del momento de una partícula que se mueve con una velocidad alta inicialmente y se frena debido a la fricción en el solvente. Esto ocurre para cada partícula, independientemente de las condiciones iniciales que fijemos, siempre y cuando tengamos un valor de  $v_0$  alto para poder comprobar que se frena.

En la figura 2.2 vemos como la velocidad de la partícula Browniana, línea violeta, desciende rápidamente y la partícula se relaja. La línea roja es una representación de la relajación del momento de una partícula que no se ve afectada por fuerza Browniana, con una masa  $m = 1$ , y que puede calcularse resolviendo la ecuación de Langevin sin considerar la fuerza aleatoria:

$$\dot{p} = -\gamma v + f,$$

aplicando el valor promedio a la ecuación anterior obtenemos:

$$\begin{aligned}\langle \dot{p} \rangle &= \gamma \langle v \rangle + \langle f \rangle, \\ \dot{p} &= -\frac{\gamma}{m} p, \\ \frac{dp}{-\gamma p/m} &= dt, \\ p &= p_0 \exp\left\{-\frac{\gamma}{m} t\right\}, \\ v &= v_0 \exp\left\{-\frac{\gamma}{m} t\right\}.\end{aligned}$$

Para intervalos de tiempo muy grandes,  $t \rightarrow \infty$ , tendríamos que  $v = 0$ .

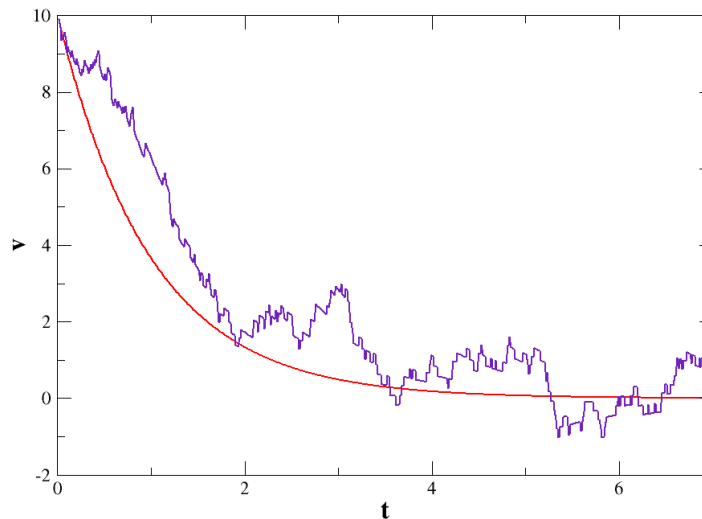


Figura 2.2: Relajación de la velocidad de una partícula sin fuerza externa.

Ahora veremos como se comporta nuestra función de distribución de probabilidad para trayectorias en un intervalo de tiempo determinado de longitud  $\tau$ . En la figura 2.3 vemos como la pdf de nuestra partícula tiene forma Gaussiana, como habíamos deducido mediante el Teorema de Fluctuación-Disipación (FDT).

Si superponemos la pdf de nuestra partícula con la pdf del resultado de la expresión 1.5, claramente la calculada con nuestro código se asemeja a la teórica. Para obtener

los resultados presentados en la figura 2.3 hemos simulado 4500 trayectorias con diferentes valores de  $\tau$ , como se indica en la figura. El valor de nuestro intervalo de tiempo de la pdf teórica, que a partir de ahora siempre será representada con el color rojo, será  $\tau = 10$ . El ruido de nuestra pdf calculada mediante el código es pequeño debido a que hemos cogido un  $\delta x = 0,1$ , por lo que tenemos menos ruido. Como consecuencia de que aumente el intervalo de tiempo, las funciones de distribución de probabilidad se van ensanchando a la vez que disminuyen, como corresponde en un proceso de difusión, en una dimensión.

En la figura 2.5 podemos ver los resultados de las pdf, manteniendo el intervalo de tiempo  $\tau = 10$ , al cambiar el coeficiente de fricción  $\gamma$ . La pdf teórica está calculada con  $\tau = 10$  y  $\gamma = 1$ . Debemos resaltar que cuanto mayor sea la fricción, menor es el coeficiente de difusión, y por tanto, nuestra pdf está más cercana a  $x = 0$ , y más crece la distribución Gaussiana.

La línea roja representa el cálculo teórico con  $\tau = 10$  y  $\gamma = 1$ , según la expresión 1.5.

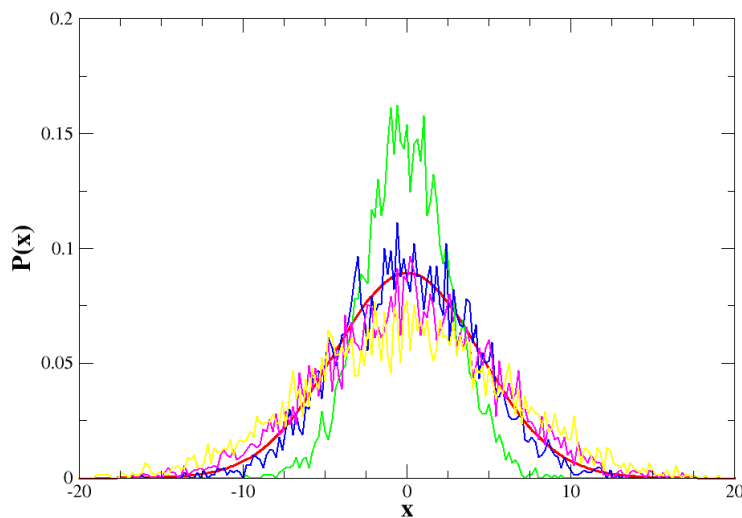


Figura 2.3: Histograma de 4500 trayectorias de una partícula sin fuerza externa, superpuesta con el histograma de la Gaussiana, para distintos valores de  $\tau$ :  $\tau=5$ , línea verde,  $\tau=10$ , línea azul,  $\tau=15$ , línea magenta y  $\tau=20$ , línea amarilla).

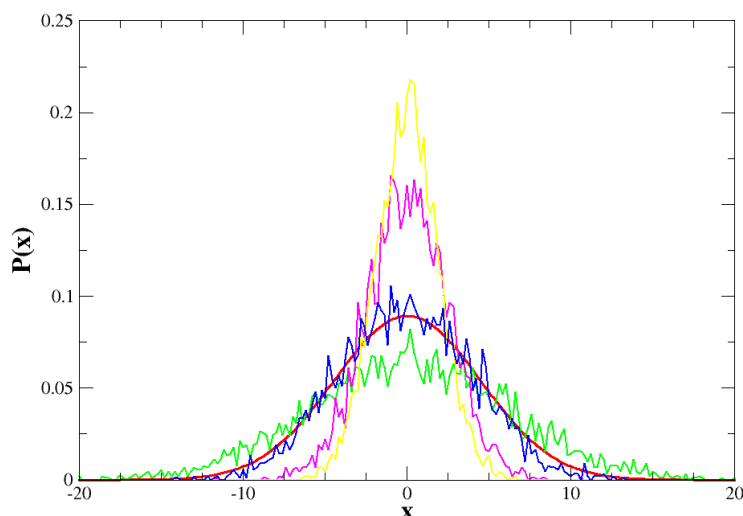


Figura 2.4: Histograma de 4500 trayectorias de una partícula sin fuerza externa, superpuesta con el histograma de la Gaussiana, para varios coeficientes de fricción:  $\gamma=0.2$ , línea verde,  $\gamma=1$ , línea azul,  $\gamma=3$ , línea magenta y  $\gamma=5$ , línea amarilla.

## 2.3 Comprobación del FT

Una vez visto todo lo anterior para el caso de una partícula sin fuerza externa, supongamos ahora una partícula a la cual se le ejerce una fuerza constante. En este apartado se comprobará el caso particular del Teorema de Fluctuación (FT).

En la figura 2.5 se muestran diez trayectorias de una partícula con una fuerza externa  $F = 0,1$ . Se puede apreciar que para un tiempo  $\tau = 100$  algunas partículas se han movido hacia delante y otras hacia atrás, tal y como pasaba en las trayectorias de una partícula sin fuerza externa. Si comparamos esta figura con la 2.6, que representa la partícula con una fuerza externa  $F = 0,3$ , y la figura 2.7, con una fuerza externa  $F = 1$ , comprobamos que en las nuevas figuras, para tiempos largos, todas las partículas han seguido una trayectoria hacia delante.

Al ejercerle una fuerza externa a la partícula, debemos compararla con  $f$ , la magnitud de la fuerza Browniana, que es aproximadamente  $\sqrt{\frac{\gamma}{\beta}} = \sqrt{k_B T \gamma}$  según el FDT. Si la fuerza externa es menor que  $\sqrt{k_B T \gamma}$ , la fuerza aleatoria será dominante, y apenas veremos el arrastre provocado por la fuerza externa. En cambio, si  $F \gg \sqrt{k_B T \gamma}$ , la fuerza externa será dominante y la partícula se moverá predominantemente en la dirección de la fuerza. Como consecuencia de lo anterior, cuanto más se vaya acercando la fuerza externa a ese valor, menores serán las fluctuaciones, y las trayectorias se concentrarán más entorno a una línea prácticamente recta, como ocurre en la figura 2.7. Si ponemos una fuerza muy grande, como por ejemplo  $F = 5$ , apenas vemos las fluctuaciones, 2.8, pero al ampliar la imagen, sí las veríamos mejor.

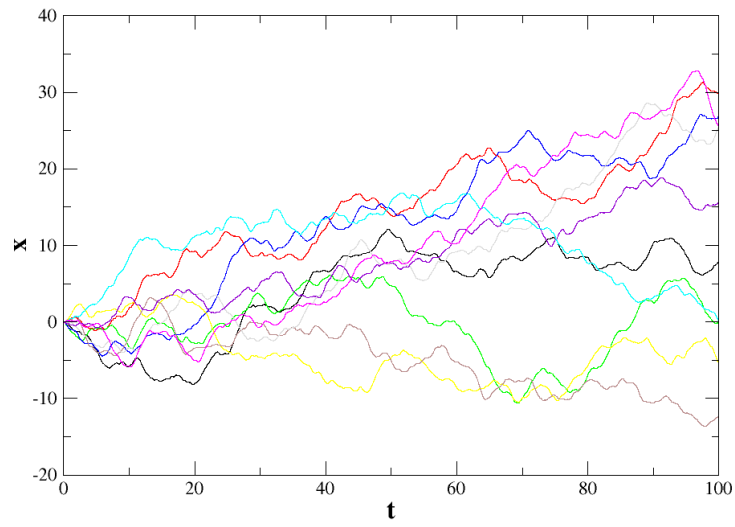


Figura 2.5: Diez trayectorias de una partícula con una fuerza externa  $F = 0,1$ .

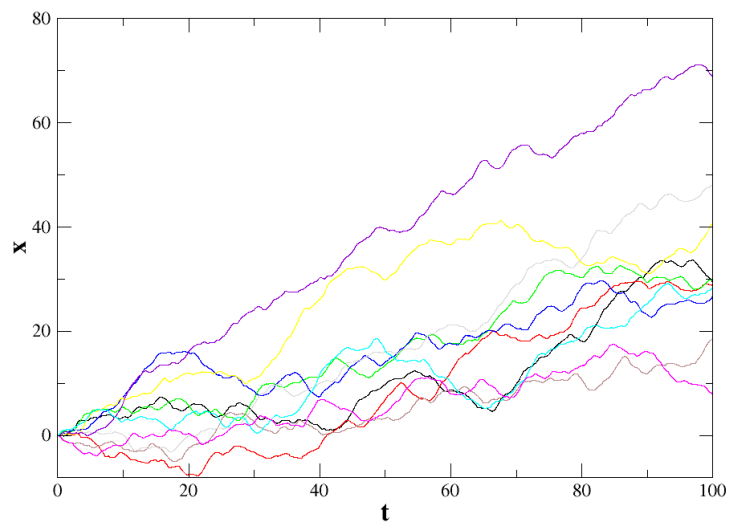


Figura 2.6: Diez trayectorias de una partícula con fuerza externa  $F = 0,3$ .

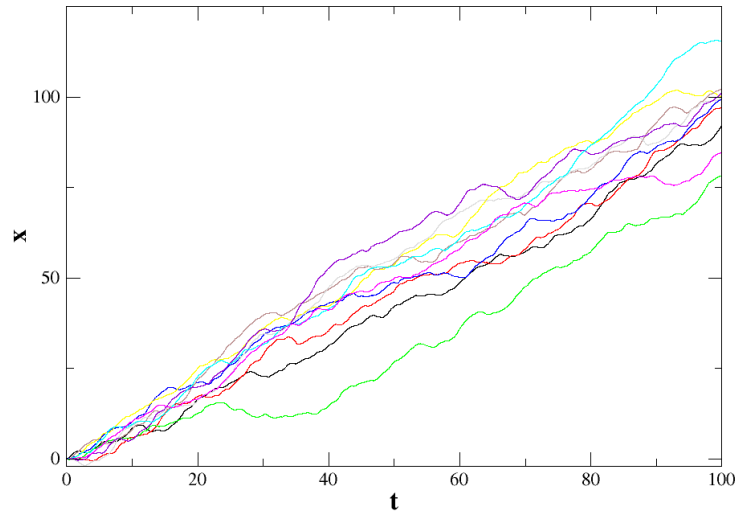


Figura 2.7: Diez trayectorias de una partícula con fuerza externa  $F = 1$ .

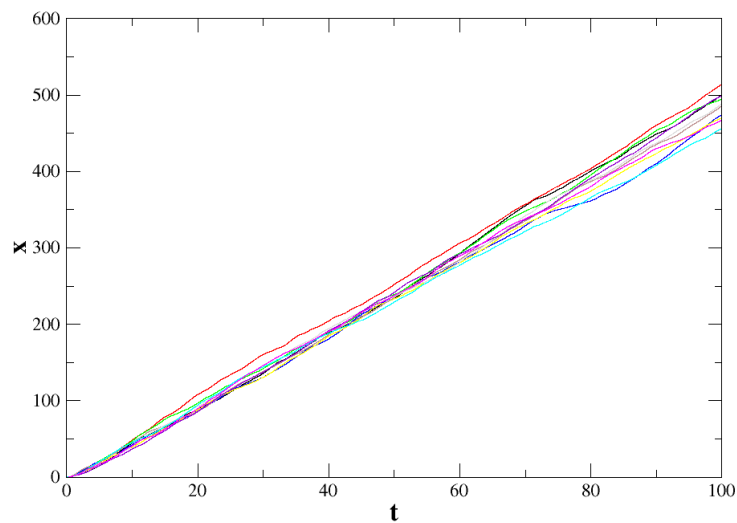


Figura 2.8: Diez trayectorias de una partícula con fuerza externa  $F = 5$ .

Podemos estudiar la relajación del momento de una partícula cuando le aplicamos una fuerza externa constante, como hicimos anteriormente en el caso no forzado. En nuestra figura 2.9 observamos como la partícula se relaja para el caso rojo pero no para el caso azul.

La línea de color azul nos representa la relajación de una partícula con una fuerza externa muy grande  $F = 5$ , por ello nuestra partícula disminuye su velocidad hasta que la partícula se mantiene con una velocidad constante no nula dada por la fuerza exter-

na. El resultado de que la velocidad se mantenga fluctuando en torno a un valor finito que depende de la fuerza externa, lo podemos comprobar teóricamente aplicando el valor promedio a la ecuación de Langevin, considerando la fuerza aleatoria, cuando  $\tau$  es muy grande:

$$\dot{p} = -\gamma v + F + f,$$

aplicando el valor promedio a la ecuación anterior obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \dot{p} \rangle &= \gamma \langle v \rangle + \langle F \rangle + \langle f \rangle, \\ \dot{p} &= -\frac{\gamma}{m} p + F, \\ \frac{dp}{F - \gamma/m} &= dt, \\ -\frac{m}{\gamma} \ln \left( \frac{\gamma p}{m} \right)_{p_0}^p &= t \Big|_0^t, \\ p &= p_0 \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} + \frac{Fm}{\gamma} \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} \right), \\ v &= \left( v_0 - \frac{F}{\gamma} \right) \exp \left\{ -\frac{\gamma}{m} t \right\} + \frac{F}{\gamma}. \end{aligned}$$

Para intervalos de tiempo muy grandes,  $t \rightarrow \infty$ , tendríamos que  $v = \frac{F}{\gamma}$ .

La línea roja representa una partícula con una fuerza externa pequeña  $F = 0,1$ . En este caso la partícula se relaja prácticamente a cero, debido a que la fuerza externa es muy pequeña.

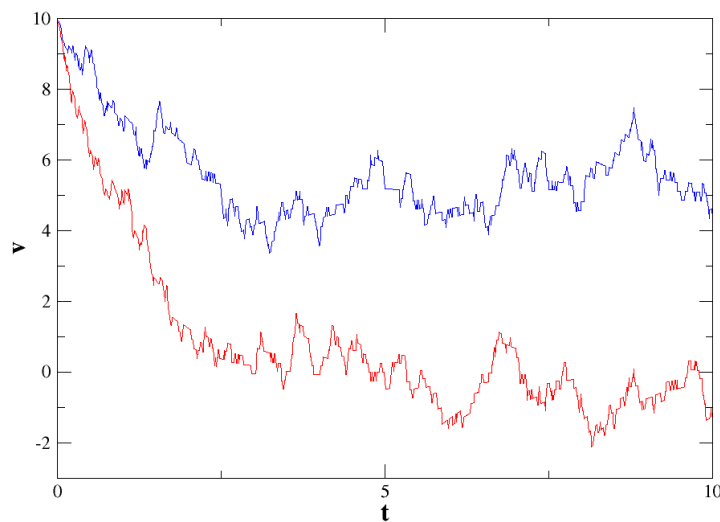


Figura 2.9: Momento de la partícula con una fuerza externa ejercida:  $F = 0,1$  línea roja y  $F = 5$  línea azul.



La figura 2.10 representa las pdf de la partícula sometida a una fuerza externa  $F = 1$ , para distintos valores de  $\tau$ . Podemos ver que las distribuciones están todas desplazadas hacia “ $x$ ” positivos, no como pasaba en la figura 2.3.

Podemos corregir ese desplazamiento de las pdfs representandolas frente a  $x - \frac{F}{\gamma}\tau$ , como nos indica la pdf teórica, que nos representa la expresión 1.12. Efectivamente, como muestra la Figura 2.11, de esta forma se corrige el desplazamiento y la situación representada se asemeja a la difusión de una partícula libre que vimos en la figura 2.3.

En nuestras figuras 2.10 y 2.11 las trayectorias se ven más achatadas conforme aumentamos el intervalo de tiempo  $\tau$ . En el apartado de las fluctuaciones llegabamos a la conclusión de que para valores muy pequeños de  $\tau$ , podíamos decir que se violaba la Segunda Ley de la Termodinámica. La figura 2.10 nos muestra como al disminuir el tiempo la parte negativa de nuestra Gaussiana toma valores más altos, y por tanto existe mayor probabilidad de que nuestra partícula pueda ir hacia atrás en vez de hacia delante, lo que llevará a cambios de entropía negativos.

En las figuras 2.12 y 2.13 se ha utilizado una fuerza externa  $F = 0,1$ , como se aprecia, no hay apenas la diferencia con la figura 2.3. Las figuras 2.14 y 2.15 representan las pdf con una fuerza externa  $F = 5$ , en este caso se aprecia como la curva teórica se ve bastante desplazada respecto de la curva calculada, esto se debe a que el “propagador de corta duración” utilizado era el mismo que para una partícula que esta en equilibrio, puesto que suponíamos que estábamos fuera del equilibrio pero no muy alejados de él. El error explicado anteriormente se verá aumentado conforme incrementemos el valor de la fuerza externa que actúa sobre la partícula.

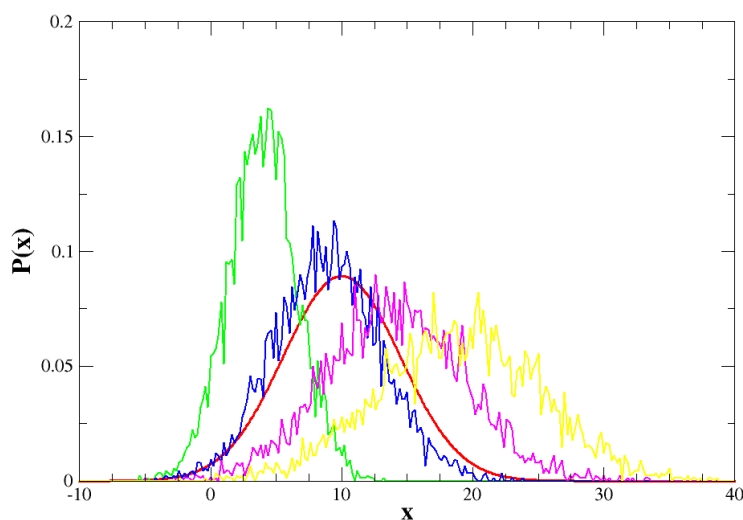


Figura 2.10: Histograma de 4500 trayectorias de una partícula con una fuerza externa  $F = 1$ , superpuesta con el histograma de la Gaussiana, para distintos valores de  $\tau$ :  $\tau=5$ , línea verde,  $\tau=10$ , línea azul,  $\tau=15$ , línea magenta y  $\tau=20$ , línea amarilla).

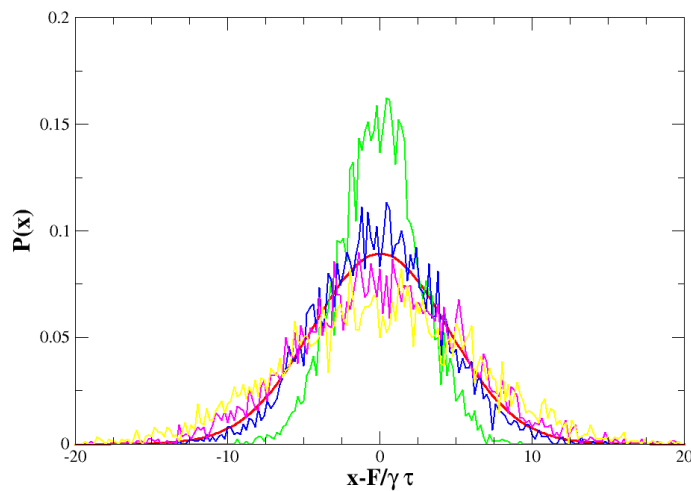


Figura 2.11: Histograma de la figura 2.10 fijando el centro de las pdf. Las distintas líneas representan las pdf para distintos valores de  $\tau$ , como se indicó en la figura 2.10.

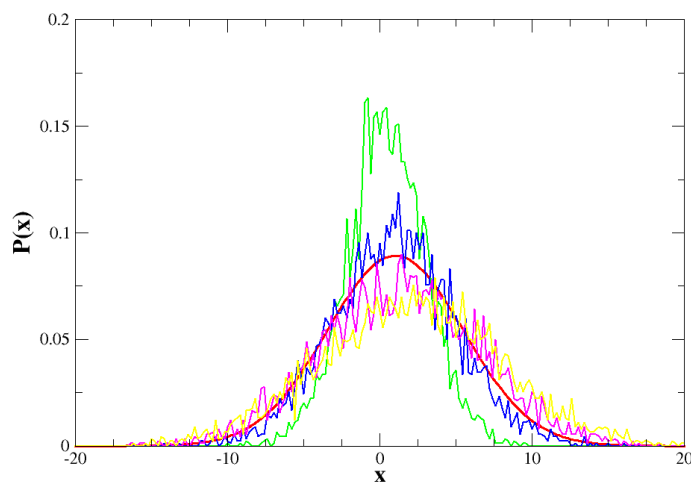


Figura 2.12: Histograma de 4500 trayectorias de una partícula con una fuerza externa  $F = 0,1$ , superpuesta con el histograma de la Gaussiana. Las distintas líneas representan las pdf para distintos valores de  $\tau$ , como se indicó en la figura 2.10.

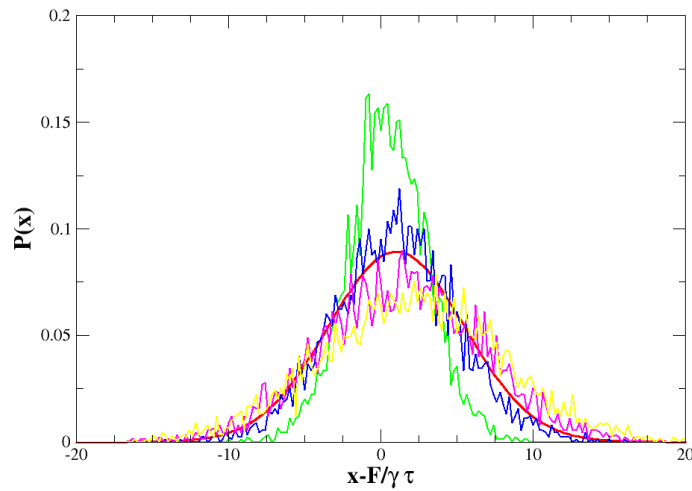


Figura 2.13: Histograma de la figura 2.12 fijando el centro de las pdf. Las distintas líneas representan las pdf para distintos valores de  $\tau$ , como se indicó en la figura 2.10.

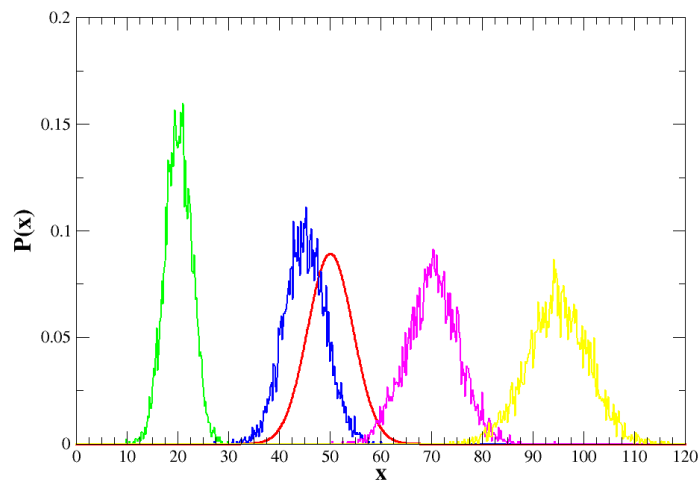


Figura 2.14: Histograma de 4500 trayectorias de una partícula con una fuerza externa  $F = 5$ , superpuesta con el histograma de la Gaussiana. Las distintas líneas representan las pdf para distintos valores de  $\tau$ , como se indicó en la figura 2.10.

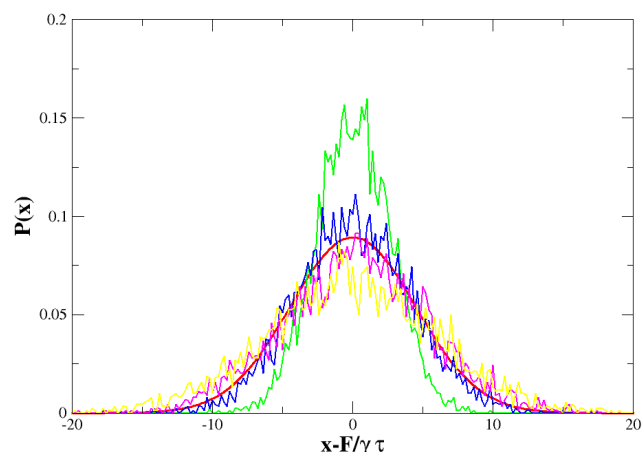


Figura 2.15: Histograma de la figura 2.14 fijando el centro de las pdf. Las distintas líneas representan las pdf para distintos valores de  $\tau$ , como se indicó en la figura 2.10.

Como vimos en el estudio del caso particular de fuerza externa constante, la distribución de trabajo realizado sobre la partícula se relaciona de forma trivial con la pdf de la posición de la partícula:

$$P(W_t) = \frac{P(x)}{F_{ext}}, \quad W_t = xF_{ext}.$$

En las figuras 2.16 y 2.17 hemos representado la distribución de probabilidad del trabajo ejercido sobre la partícula, que si lo comparamos con las figuras 2.10 y 2.14 podemos ver que son equivalentes. Sin embargo, la presentación de las distribuciones de trabajo hace más evidente que existe una probabilidad finita de que la partícula haga trabajo sobre la fuerza externa (porque las curvas se extienden a la región  $W_t < 0$ ).

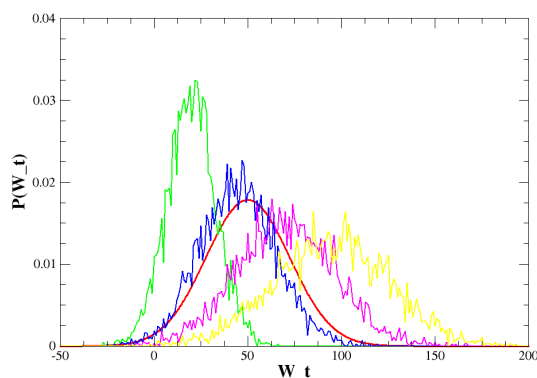


Figura 2.16: Distribución de probabilidad del trabajo ejercido sobre la partícula de la figura 2.10.

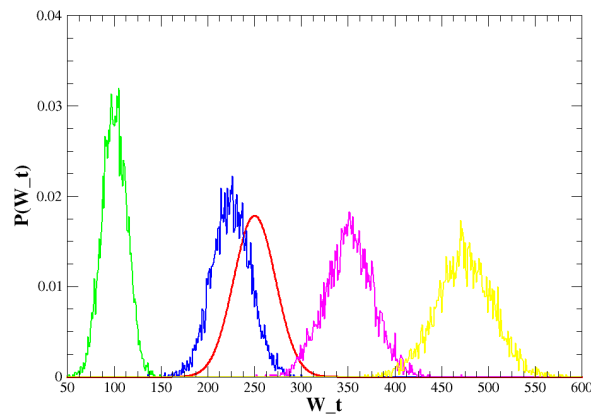


Figura 2.17: Distribución de probabilidad del trabajo ejercido sobre la partícula de la figura 2.14.

En la figura 2.18 representamos finalmente el logaritmo del cociente de la probabilidad del trabajo ejercido sobre la partícula y la probabilidad del trabajo que realiza la partícula frente al trabajo. Como consecuencia de esto, mirando en el rango del trabajo  $W_t = [-4, 4]$ , podemos ver como el cociente no es nulo y será posible que haya intercambios de entropía negativos.

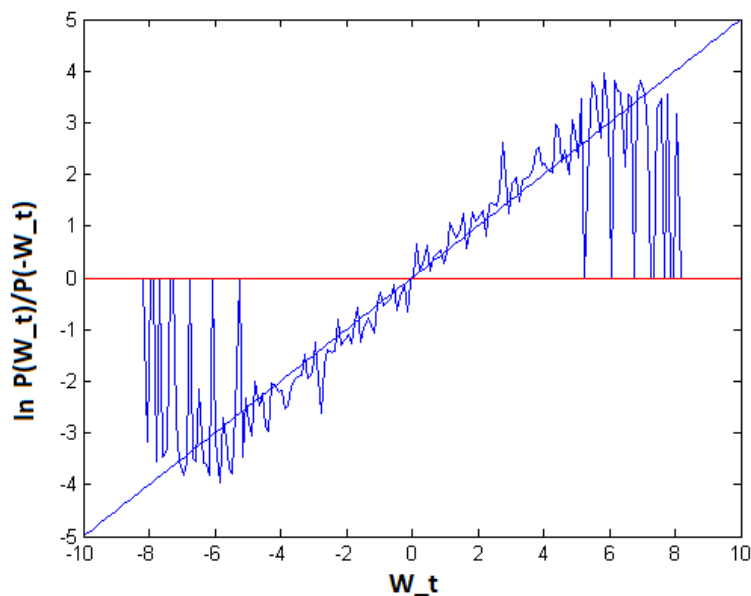


Figura 2.18: Logaritmo del cociente de la probabilidad del trabajo ejercido sobre la partícula y la probabilidad del trabajo que realiza la partícula.

## 2.4 Código de la simulación

```

1  datos=fopen('C:\Users\Irene\Desktop\TFG\trayectoriaF(5).dat','w
   ');
2
3  m=1.;
4  gamma=1;
5  dt=0.01;
6  dx=0.1;
7  KbT=1.;
8  sigma=sqrt(gamma*2*m*KbT);
9  F=0.5;
10 tau=10.;
11 n=4500; %numero de trayectorias
12 for i=1:500
13     hist(i)=0;
14 end
15 xx=linspace(-25,25,500);
16 xxi=linspace(-250,250,500);
17 for trayectoria=1:n
18     t0=0;
19     x0= 0;
20     v0= 0;
21     while (t0<tau)
22         t=t0+dt;
23         r= rand;
24         if (r<1/6)
25             W=-sqrt(3*dt);
26         elseif (r>5/6)
27             W=sqrt(3*dt);
28         else
29             W=0;
30         end
31         f=sigma*W;
32         a=(-gamma*v0+f/dt+F)/m;
33         x=dt*v0+x0+(dt)^2/2*a;
34         v=v0+dt*a;
35         x0=x;
36         v0=v;
37         t0=t;
38         %trayectorias
39         hold on;
40         plot(t,x,'o');
41         fprintf(datos,'%8.2f    %8.5f\n',t,x);
42         hold off;
43         %momento relajandose
44         hold on;

```

```

45     plot(t,v,'o');
46     fprintf(datos1,'%8.2f    %8.5f\n',t,v);
47     hold off;
48     end
49     %histogtama
50     xi=fix(x/dx)+250;
51     hist(xi)=hist(xi)+1;
52     plot(xxi,hist);
53 end
54 for i=1:5000
55     x=(i-250)*dx;
56     fprintf(datos2,'%8.2f    %8.7f\n',x,hist(i)*1.0/n/dx);
57 end
58
59 %histograma teorico
60 xx_0=0.0;
61 yy=sqrt(m*gamma/(4*3.14*KbT*dt))*exp(-m*gamma/(4*KbT*dt)*power
62     ((xx-xx_0-F/(m*gamma)*dt),2));
63 hold on;
64 plot(xx,yy,'-r');
65 hold off;
66
67 %cociente de probabilidades del trabajo
68 hist1=hist;
69 cociente=zeros(500);
70 for i=1:500
71     if (hist(i) > 0) && (hist1(501-i) > 0)
72         cociente(i)=log(hist(i)*1.0/hist1(501-i));
73         hist(i)*1.0/hist1(501-i);
74         plot(xx,cociente);
75     end;
76 end;
77 xlim([-10 10]);
78 hold on;
79 plot(xx,xx*F);
80 hold off;
81
82 fclose('all');

```





## Conclusiones

Las principales conclusiones que podemos extraer del presente trabajo son:

- Se ha revisado la Termodinámica clásica para sistemas macroscópicos, se han estudiado sus principios, y se ha visto la interpretación microscópica de la entropía.
- Se ha revisado la dinámica de una partícula Browniana, y se han estudiado los Teoremas de Fluctuación-Disipación y de Fluctuación.
- Se ha estudiado el caso particular de una fuerza constante, calculando las expresiones explícitas del propagador a tiempos cortos, la distribución de trabajos y entropía, y las igualdades de Crooks y Jarzinsky.
- Se ha escrito un código en Matlab para estudiar el caso de una partícula Browniana sometida a una fuerza externa.
- Se han comparado los resultados con las predicciones teóricas y se ha encontrado un acuerdo muy bueno.
- El principal objetivo del trabajo, que era observar violaciones de la segunda ley de la termodinámica a nivel microscópico se ha cumplido.



## Bibliografía

- [1] Jesus Biel Gayé, *Formalismo y métodos de la termodinámica*, Madrid: Reverté, s.a.,1998.
- [2] Carlos Bustamante, Jan Liphardt, and Felix Ritort, *The Nonequilibrium Thermodynamics of Small System*, Physics Today, 43–48, 2005.
- [3] S. Chandrasekhar, *Stochastic Problems in Physics and Astronomy*, Modern Physics, Volumen 15 (número 1), 1–5, 1943.
- [4] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Science Publications, 1975.
- [5] Manuel Criado-Sancho, José Casas-Vázquez, *Termodinámica química y de los procesos irreversibles*, Addison-Wesley Iberoamericana,1997.
- [6] Brian Cowan, *Topics in statistical mechanics*, Imperial College Press, Volumen 3, 2005.
- [7] R. Dean Astumian, *Equilibrium theory for a particle pulled by moving optical trap*, The Journal of Chemical Physics, Volumen 126, 2007.
- [8] Jan K.G. Dhont, *An introduction to dynamics of Colloids*, Amsterdam: ELVESIER, 1996.
- [9] Denis J. Evans, E.G.D. Cohen and G.P. Morris, *Probability of Second Law Violations in Shearing Steady States*, Physical Review Letters, Volumen 71 (número15), 2401–24004, 1993.
- [10] Leopoldo García, Colin Scherer, *Introducción a la termodinámica clásica*, Trillas S.A., Abril 1976.
- [11] C. Jarzinsky, *Nonequilibrium Equality for Free Energy Differences*, Physical Review Letters, Volumen 78 (número14), 2690–2693, 1996.
- [12] Rainer Klages, Wolfram Just and Christopher Jarzynski, *Nonequilibrium Statistical Physics of Small Systems*, WILEY-VCH, 2013.
- [13] J. Miguel Rubí, *La Física de los microsistemas fuera del equilibrio*, Revista Española de Física, Volumen 26 (número 3), 2012.
- [14] W. Paul y D. Y. Yoon, *Stochastic phase space dynamics with constraints for molecular systems*, The American Physical Society, Volumen 52 (número 2), 2076–2083, 1995
- [15] R. Van Zon and E.G.D. Cohen, *Stationary and transient work-fluctuation theorems for a dragged Brownian particle*, Physical Review E, Volumen 67, 2003.
- [16] G.M. Wang, E.M. Sevick, Emil Mittag, Debra J.Searles, and Denis J.Evans, *Experimental Demonstration of Violations of the Second Law of Thermodynamics for Small Systems and Short Time Scales*, Physical Review Letters, Volumen 89 (número5), 2002.

- [17] Ciclo de Carnot: <https://mauriciomedinasierra.wordpress.com/tercer-corte/conceptos/ciclos-termicos/ciclo-carnot/>
- [18] Conceptos termodinámicos: <https://www.fisicalab.com/apartado/termodinamica-concepto#concepto>,
- [19] INFIP, *La estadística clásica y la equipartición de la energía*, Instituto de Física del Plasma. Sitio web: <http://www.lfp.uba.ar/es/notas%20de%20cursos/notastermodinamica/18Equiparticion.pdf>
- [20] Manuel R. Ortega Girón, 1997, *Aproximación de Stirling*, Universidad de Córdoba. Sitio web: [http://www.uco.es/~fa1orgim/fisica/archivos/Lecciones/AP\\_F-APS.PDF](http://www.uco.es/~fa1orgim/fisica/archivos/Lecciones/AP_F-APS.PDF)
- [21] Movimiento Browniano: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/transporte/brownian/brownian.htm>
- [22] Teorema de Carnot: [http://laplace.us.es/wiki/index.php/Teorema\\_de\\_Carnot](http://laplace.us.es/wiki/index.php/Teorema_de_Carnot)
- [23] Trabajo y conservación de la energía: <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/dinamica/trabajo/energia/energia.htm>
- [24] Proceso de Wiener: [http://bidi.unam.mx/libroe\\_2007/motores/A06.pdf](http://bidi.unam.mx/libroe_2007/motores/A06.pdf)