

Clase 12: Mecánica Estadística

En las clases anteriores vimos que desde el punto de vista macroscópico podemos describir el comportamiento térmico de equilibrio de un sistema de muchas partículas a partir un conjunto reducido de variables de estado que son medibles como la presión, temperatura, volumen, etc. En este nuevo enfoque buscamos explicaciones de las propiedades estudiadas mediante modelos microscópicos, que pueden ser clásicos o cuánticos según la propiedad que nos interesa, y donde las interacciones entre partículas juegan un rol fundamental en la determinación del estado microscópico. Pero antes de seguir no podemos preguntar qué es un **estado microscópico**. Por ejemplo, en un gas clásico sería conocer las posiciones y velocidades de cada partícula en un dado tiempo de modo que mediante leyes de la mecánica poder predecir estas magnitudes un tiempo después. En el caso de un sistema cuántico sería la función de onda especificando los números cuánticos.

Dado el número de partículas involucradas, este estudio debe realizarse desde el punto estadístico, mediante probabilidades de que se presente un dado estado microscópico. Para eso usamos un conjunto estadístico donde se realiza el experimento en las mismas condiciones sobre un conjunto de sistemas idénticos o ensamble.

Descripción Clásica: Espacio de Fase

Como mencionamos para especificar el estado de un sistema de N partículas es necesario conocer las coordenadas de las posiciones (denotadas con q) y las velocidades o momentos (p) de cada una. Estas magnitudes definen un hiperespacio de $6N$ dimensiones, $3N$ componentes de las coordenadas y $3N$ componentes de los momentos donde el estado de un sistema se especifica con un punto y su evolución temporal es una trayectoria en dicho espacio. En el caso de una partícula, su estado se especifica en un espacio de 6 dimensiones.

En general se suele dividir el espacio de Fase en elementos de tamaño $\delta^{3N} q \delta^{3N} p = h_0^{3N}$. La magnitud h_0 puede ser arbitrariamente pequeña en el caso clásico, pero está limitada por el principio de incerteza en el cuántico a $\delta^{3N} q \delta^{3N} p \geq \hbar^{3N}$ con \hbar la constante de Planck dividida 2π .

La trayectoria del sistema en el espacio de fase, es decir la evolución temporal del sistema, está determinada por las ecuaciones de Hamilton del movimiento:

$$\dot{q}_v = \frac{\partial H}{\partial p_v} \quad \dot{p}_v = -\frac{\partial H}{\partial q_v}$$

El Hamiltoniano $H(q_v(t), p_v(t), t)$ corresponde a la energía total del sistema, es una función de las coordenadas del espacio de fases y del tiempo, y mediante las ecuaciones anteriores determina la evolución temporal del sistema. En un sistema aislado, la energía es una cantidad conservada, aunque el sistema se mueva en el espacio de fase.

$$E = H(q_v(t), p_v(t))$$

En general un observable puede presentar una variación temporal dada por:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{v=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_v} \dot{q}_v + \frac{\partial A}{\partial p_v} \dot{p}_v \right) = \frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{v=1}^{3N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_v} \frac{\partial H}{\partial p_v} - \frac{\partial A}{\partial p_v} \frac{\partial H}{\partial q_v} \right) = \frac{\partial A}{\partial t} + \{A, H\}$$

Si $A = H$ y el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$, lo que lleva a que $\frac{dH}{dt} = 0$, es decir la energía se conserva. La relación $E = H(q_v(t), p_v(t))$ elimina un grado de libertad, y las trayectorias en el espacio de fase del sistema serán sobre una hipersuperficie determinada por E.

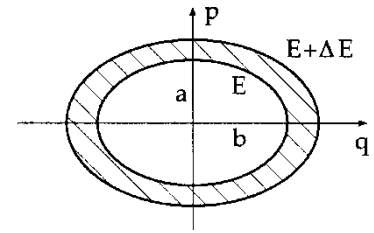
Ejemplo: el oscilador armónico unidimensional

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2$$

Donde K es la constante elástica tal que $K = m\omega^2$.

La ecuación corresponde a un espacio dado por p y q, y dado que H no depende explícitamente del tiempo la energía se conserva y la ecuación anterior determina la región en que el sistema (oscilador) puede moverse en el espacio de fase, la cual es una elipse cuyos ejes

son $a = (2mE)^{\frac{1}{2}}$ y $b = \left(\frac{2E}{K}\right)^{\frac{1}{2}}$ y su superficie $\sigma = 2\pi E/\omega$.



Aplicando las ecuaciones del movimiento de Hamilton:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = v \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -Kq \text{ la ley de Hook}$$

Si consideramos un oscilador cuya energía está limitada por E y $E + \Delta E$, cada punto de la superficie delimitada por las elipses es un estado instantáneo del oscilador. Además, podemos decir que estos puntos son los microestados compatibles con un dado estado macroscópico, caracterizado por el intervalo de energía E y $E + \Delta E$.

Observar que para un dado Δx existe un conjunto Δp que es mayor cuando $x \rightarrow b$, lo cual es compatible con que el sistema pase mayor tiempo en esa región dado que su velocidad es menor en los extremos de la oscilación (máxima amplitud).

El volumen del espacio de fase, w, en general lo podremos dividir en celdas de volumen $dw = d^{3N}q d^{3N}p$, y por lo tanto el volumen de estados accesibles será:

$$\Delta w = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^{3N}p d^{3N}q$$

Mientras que podemos relacionar el área de los estados con energía E como

$$\sigma = \int_{E=H} d^{3N}p d^{3N}q$$

Observación, en nuestro ejemplo del oscilador, dado el carácter bidimensional del espacio de fase, el volumen $\Delta w = \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} dp dq$ es en realidad es un área, mientras que el área $\sigma = \int_{E=H} dp dq$ es una longitud.

El número de microestados $\Omega(E, V, N)$ compatibles con (E,V,N) en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$) es arbitrariamente denso si pensamos que estamos asociando a cada microestado un punto. Esto dificulta cuantizarlo, sin embargo podemos dar una estimación si lo relacionamos con el área σ :

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0}$$

Donde σ_0 es una constante de proporcionalidad que no afecta el cálculo de las magnitudes físicas, como veremos más adelante. Usando que podemos escribir:

$$\Delta w = \left. \frac{\partial w}{\partial E} \right|_{VN} \Delta E = \sigma(E, V, N) \Delta E$$

$$\Omega(E, V, N) = \sigma_0^{-1} \left. \frac{\partial w}{\partial E} \right|_{VN}$$

¿Cómo relacionamos los estados microscópicos con la medida macroscópica?

Para un sistema aislado en equilibrio, la probabilidad de encontrar al sistema en cierto estado debe ser independiente del tiempo. Además, el estado macroscópico más probable de obtener una medida es aquel al cual corresponden el mayor número de microestados.

Postulado de igualdad de probabilidad a priori: El sistema aislado debe estar en uno de los estados microscópicos accesibles, y todos estos serán igualmente probables.

Si nuestro sistema aislado está constituido de dos subsistemas con una pared interna que establecerá

$$\text{las ligaduras y por lo tanto los intercambios, de modo que } \begin{cases} E = E_1 + E_2 & \text{con } dE = 0 \\ V = V_1 + V_2 & \text{con } dV = 0 \\ N = N_1 + N_2 & \text{con } dN = 0 \end{cases}$$

Si consideramos a los subsistemas estadísticamente independientes, el número de microestados del sistema será el producto de los microestados de cada uno de los subsistemas:

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E_2, V_2, N_2) \quad (1)$$

Dado que el estado de equilibrio se corresponde con el máximo de $\Omega(E, V, N)$, es decir, $d\Omega = 0$ diferenciamos la expresión anterior:

$$d\Omega(E, V, N) = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2 = 0$$

Dividiendo por (1)

$$d \ln \Omega = \Omega_2 d(\ln \Omega_1) + \Omega_1 d(\ln \Omega_2) = 0 \text{ y } \ln \Omega = \ln \Omega_{\max}$$

Si ahora identificamos la energía del sistema con la energía interna U, podemos escribir la entropía y su principio extremal:

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

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \text{ y } S = S_{\max}$$

De esta forma, podemos relacionar ambos principios extremales:

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

donde k es una constante de proporcionalidad que veremos que es la constante de Boltzmann k_B . Esta expresión permite, en principio, calcular las propiedades termodinámicas desde el hamiltoniano. Además, podemos ver porque la constante σ_0 no afecta el cálculo de las magnitudes físicas, dado que al reemplazar el número de estados sería solo una constante aditiva, que se elimina a tomar diferencias de S. Sin embargo, podemos darle un significado, desde el punto de vista cuántico y asociarle el volumen \hbar^{3N} .

Entropía de un gas ideal (revisitada)

Dado que en un gas ideal no existen interacciones, su Hamiltoniano será:

$$H(p_v) = \sum_{v=1}^{3N} \frac{p_v^2}{2m}$$

$$S = k \ln (\Omega(E, V, N)) = k \ln \left(\sigma_0^{-1} \left. \frac{\partial w}{\partial E} \right|_{VN} \right)$$

$$w = \int_{H \leq E} d^{3N} p d^{3N} q = V^N \int_{H \leq E} d^{3N} p$$

La última integral es el volumen de una hipersfera en $3N$ dimensiones de radio $\sqrt{2mE}$ dado por la condición $H \leq E$. El volumen de una hipersfera de radio R y dimensión N (cálculo detallado en el Greiner, paginas 129-130) está dado por:

$$V_N(R) = \int_{\sum_{i=1}^{3N} x^2 \leq R^2} d^N x = \frac{\pi^{\frac{N}{2}}}{N \Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} R^N$$

Aplicando este resultado a nuestra integral: $\int_{H \leq E} d^{3N} p = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{2 \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$

Con $\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-x} x^{z-1} dx$ es la función gamma, y para n discreto $\Gamma(n) = (n-1)!$

$$w = V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{2 \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

$$\Omega(E, V, N) = \sigma_0^{-1} \left. \frac{\partial w}{\partial E} \right|_{VN} = \frac{1}{\sigma_0} V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}-1}$$

$$S(E, V, N) = k \ln \left(\frac{\pi^{\frac{3N}{2}} V^N}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \sigma_0 E} (2m)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2}} \right)$$

Se puede ver que el argumento del logaritmo es adimensional, ya que $\sigma_0 E$ tiene dimensión de volumen del espacio de fase. Usando la relación de la función gamma y el factorial:

$$\ln \left(\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \right) = \ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)!$$

En el límite termodinámico, despreciamos 1 frente a $\frac{3N}{2}$ y aproximamos la expresión anterior con Stirling:

$$\ln \left(\frac{3N}{2} - 1 \right)! \approx \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! = \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) - \frac{3N}{2}$$

Reemplazando y despreciando el -1 en el exponente de $4\pi mE$, obtenemos:

$$S(E, V, N) = k \left[\ln \left(\frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\sigma_0} V^N \right) - \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} \right] = Nk \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V}{\sigma_0^{\frac{1}{N}}} \left(\frac{4\pi mE}{3N} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

A partir de esta expresión podemos calcular las ecuaciones de estado:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{VN} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E} \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{EN} = \frac{Nk}{V}$$

Que son las ecuaciones de estado de un gas ideal. Observar qué dado que ahora N representa el número de partículas y no de moles; y que $Nk_B = N_{mol}R$ podemos identificar $k = k_B$. Sin embargo, la expresión obtenida para S no es homogénea de grado 1 y como veremos la próxima clase nos llevará a la paradoja de Gibbs.