

FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

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.
- ¿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. En el enfoque de Gibbs es usar un conjunto estadístico donde se realiza el experimento en las mismas condiciones sobre un conjunto de sistemas idénticos o ensamble.
- Nos queda preguntarnos ¿por qué esto último es una opción?

DESCRIPCIÓN CLÁSICA: ESPACIO DE FASE

Especificar el estado de un sistema de n partículas requiere conocer las coordenadas de las posiciones (q) y las velocidades o momentos (p) de cada una. Estas magnitudes definen un hiperespacio de $6n$ dimensiones ($3n$ componentes de las q y $3n$ componentes de los p) donde el estado de un sistema corresponde a un punto y su evolución temporal es una trayectoria. En el caso de una partícula, su estado se especifica en un espacio de 6 dimensiones.

Se suele dividir el espacio de Fase en elementos de tamaño $\delta^{3n}q\delta^{3n}p = h_0^{3n}$. Clásicamente h_0 puede ser arbitrariamente pequeña, pero está limitada por el principio de incerteza en el caso cuántico a $\delta^{3n}q\delta^{3n}p \geq \hbar^{3n} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^{3n}$ con h la constante de Planck.

La trayectoria en el espacio de fase, o 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 su evolución temporal. En un sistema aislado, la energía es una cantidad conservada, aunque el sistema se mueva en el espacio de fase: $E = H(q_v(t), p_v(t))$

SISTEMA AISLADO

Si un observable presenta una variación temporal:

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

Si consideramos con el observable al Hamiltoniano:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \sum_{v=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial q_v} \frac{\partial H}{\partial p_v} - \frac{\partial H}{\partial p_v} \frac{\partial H}{\partial q_v} \right)$$

Si el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo: $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$

$$\frac{dH}{dt} = 0$$

La energía se conserva y 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 ESPACIO DE FASE DEL OSCILADOR ARMÓNICO UNIDIMENSIONAL

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2 \quad \text{con } K \text{ es la constante elástica tal que } K = m\omega^2.$$

La ecuación corresponde a un espacio determinado por p y q .

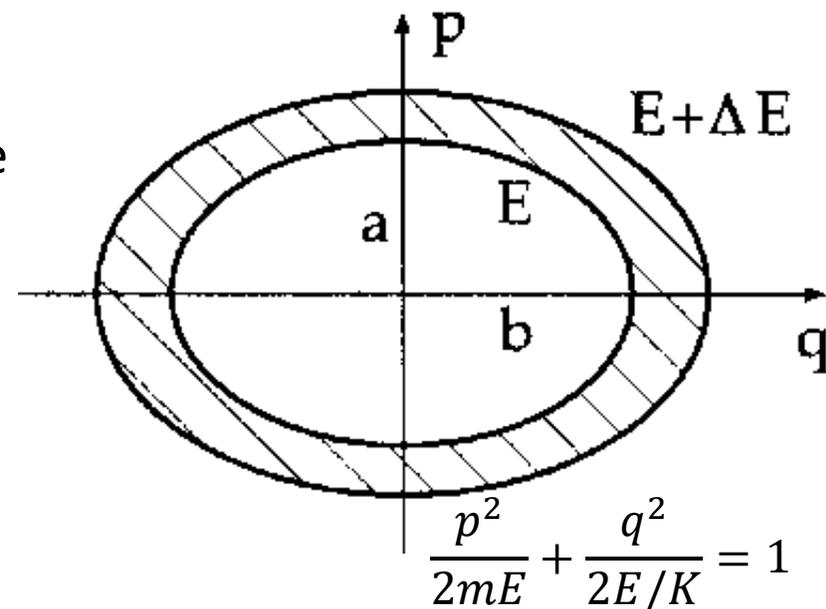
Dado que H no depende explícitamente del tiempo la energía se conserva.

$H(p, q) = E$ determina la región en que el sistema (oscilador) puede moverse en el espacio de fase, la cual es una elipse con ejes son

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

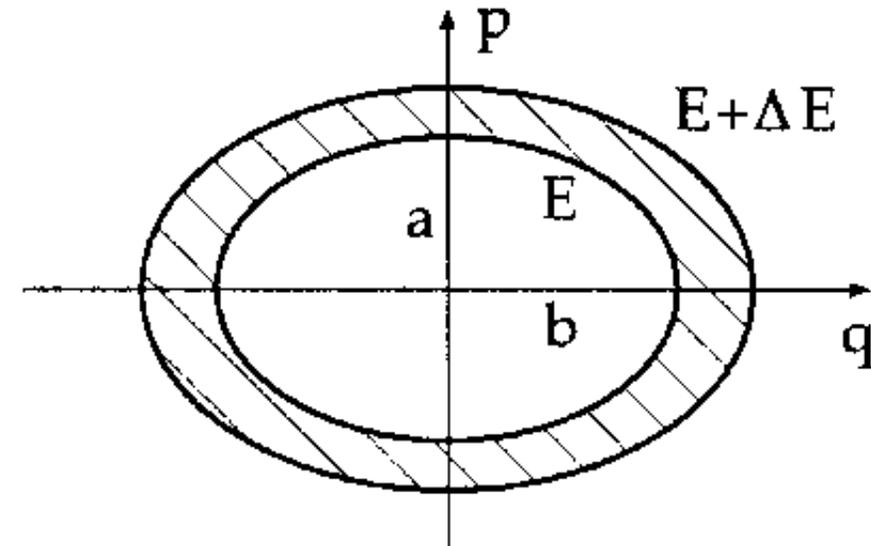
Aplicando las ecuaciones del movimiento de Hamilton:

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



EJEMPLO ESPACIO DE FASE DEL OSCILADOR ARMÓNICO UNIDIMENSIONAL

- 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.
- 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 Δq existe un conjunto Δp que es mayor cuando $q \rightarrow b$, 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).
- ¿por qué consideramos E y $E + \Delta E$?



CONTANDO ESTADOS EN EL ESPACIO DE FASE

El volumen del espacio de fase, w , lo podemos dividir en celdas de volumen:

$$dw = d^{3n}q d^{3n}p,$$

así el volumen de estados accesibles:

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

El área de los estados con energía E :

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

En el 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

y 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 asociamos cada microestado a un punto se dificulta cuantizar, sin embargo, podemos dar una estimación si lo relacionamos con el área de la hipersuperficie 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?

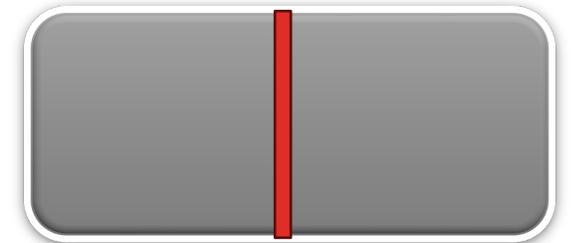
Para un sistema aislado en equilibrio, la probabilidad de encontrar al sistema en cierto estado debe ser independiente del tiempo. Además, el estado macroscópico más probable de obtener en una medida es aquel al cual corresponden el mayor número de microestados.

Postulado de igualdad de probabilidad a priori:

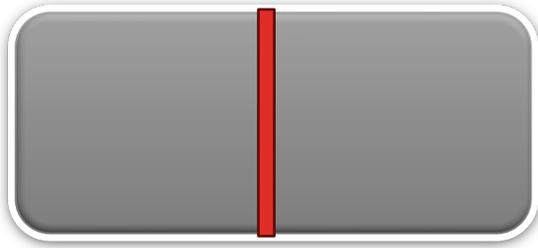
El sistema aislado debe estar en uno de los estados microscópicos accesibles, y todos estos serán igualmente probables.

Si nuestro sistema aislado con (E, V, n) está constituido de dos subsistemas con una pared interna que establecerá las ligaduras y por lo tanto los intercambios podemos escribir:

$$\begin{cases} E = E_1 + E_2 & \text{con } dE = 0 \\ V = V_1 + V_2 & \text{con } dV = 0 \\ n = n_1 + n_2 & \text{con } dn = 0 \end{cases}$$



¿CÓMO RELACIONAMOS LOS ESTADOS MICROSCÓPICOS CON LA MEDIDA MACROSCÓPICA?



$$\begin{cases} E = E_1 + E_2 & \text{con } dE = 0 \\ V = V_1 + V_2 & \text{con } dV = 0 \\ n = n_1 + n_2 & \text{con } dn = 0 \end{cases}$$

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

$$\Omega(E, V, n) = \Omega_1(E_1, V_1, n_1)\Omega_2(E_2, V_2, n_2) \quad (1)$$

Dado que el estado de equilibrio se corresponde con el máximo de $\Omega(E, V, n)$: $d\Omega = 0$

Diferenciamos (1): $d\Omega(E, V, n) = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2 = 0$

Dividiendo por (1): $d\ln\Omega = d(\ln\Omega_1) + d(\ln\Omega_2) = 0$ y $\ln\Omega = \ln\Omega_{\max}$

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

$$S(E, V, n) = S_1(E_1, V_1, n_1) + S_2(E_2, V_2, n_2)$$

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

RELACIÓN ENTRE LOS ESTADOS MICROSCÓPICOS CON LA MEDIDA MACROSCÓPICA 11

De esta forma, podemos relacionar ambos principios extremales a través de la entropía definida por Boltzmann:

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

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.

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 al tomar diferencias de S . Como veremos podemos darle un significado, desde el punto de vista cuántico, donde σ_0 se asocia al volumen en el que tenemos que dividir el espacio de fases para tener en cuenta que la energía está discretizada, y por lo tanto no podremos hablar de superficie E sino de $E + \Delta E$.

¿La expresión dada asegura que la extensividad?

Si tenemos λ sistemas, el número de microestados será $\Omega(\lambda E, \lambda V, \lambda n) = (\Omega(E, V, n))^\lambda$

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda n) = k_B \ln \left((\Omega(E, V, n))^\lambda \right) = \lambda k_B \ln(\Omega(E, V, n)) = \lambda S(E, V, n)$$

ENTROPIA DE UN GAS IDEAL REVISITADA

Dado que en un gas ideal monoatómico, no existen interacciones ni otros grados de libertad que los de traslacionales, su Hamiltoniano será: $H(p_v) = \sum_{v=1}^{3n} \frac{p_v^2}{2m}$

$$S = k \ln (\Omega(E, V, n)) = k \ln \left(\sigma_0^{-1} \left. \frac{\partial w}{\partial E} \right|_{V, n} \right) \quad \text{y} \quad w = \int_{H \leq E} d^{3n} p d^{3n} q = V^n \int_{H \leq E} d^{3n} p$$

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

$$V_n(R) = \int_{\sum_{i=1}^{3n} x^2 \leq R^2} d^n x = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\frac{n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} R^n \quad \text{con } \Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{z-1} dx \quad \text{es la función gama}$$

Para n discreto $\Gamma(n) = (n-1)!$.

Aplicando a nuestra integral: $\int_{H \leq E} d^{3n} p = \frac{\pi^{\frac{3n}{2}}}{\frac{3n}{2} \Gamma\left(\frac{3n}{2}\right)} (2mE)^{\frac{3n}{2}} \Rightarrow w = V^n \frac{\pi^{\frac{3n}{2}}}{\frac{3n}{2} \Gamma\left(\frac{3n}{2}\right)} (2mE)^{\frac{3n}{2}}$

ENTROPIA DE UN GAS IDEAL

REVISITADA

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

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

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 con Stirling: $\ln\left(\frac{3n}{2} - 1\right)! \approx \ln\left(\frac{3}{2}n\right)! = \frac{3n}{2} \ln\left(\frac{3n}{2}\right) - \frac{3n}{2}$

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

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

$$S(E, V, n) = nk \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{V}{\sigma_0^n} \left(\frac{4\pi m E}{3n} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

A partir de esta expresión podemos calcular las ecuaciones de estado de un gas ideal:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{Vn} = \frac{\frac{3}{2}nk}{E}$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{En} = \frac{nk}{V}$$

Dado que ahora n representa el número de partículas y que $nk_B = NR$ podemos identificar $k = k_B$.

¿La expresión obtenida para S es homogénea de grado 1?

Esto nos llevará a la paradoja de Gibbs...



FIN

CLASE 12