

Clase II

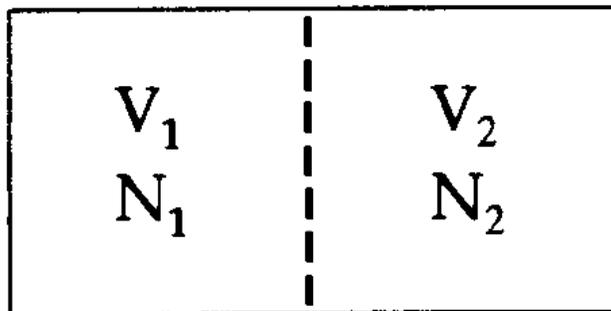
Microestados y Probabilidades

- Apliquemos algunos conceptos de probabilidades a los microestados posibles de un sistema simple compuesto por un gas ideal con \mathbf{N} partículas distribuido homogéneamente en un contenedor de volumen \mathbf{V} .

Consideremos una división imaginaria que divide el contenedor en dos volúmenes \mathbf{V}_1 y \mathbf{V}_2 (con $\mathbf{V}_1 + \mathbf{V}_2 = \mathbf{V}$) de forma que a cada momento el número de partículas en cada subvolumen es \mathbf{N}_1 y \mathbf{N}_2 (con $\mathbf{N}_1 + \mathbf{N}_2 = \mathbf{N}$).

Las fracciones del volumen total que ocupa cada subvolumen son \mathbf{p} y \mathbf{q} (con $\mathbf{p} + \mathbf{q} = 1$) de modo que $\mathbf{V}_1 = \mathbf{pV}$ y $\mathbf{V}_2 = \mathbf{qV}$.

- \mathbf{N}_1 y \mathbf{N}_2 están cambiando constantemente. Lo que queremos es calcular la probabilidad de encontrar un cierto número de partículas en el subvolumen \mathbf{V}_1 en un momento dado.



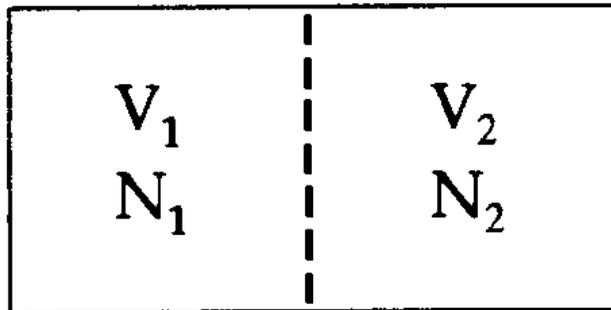
Microestados y Probabilidades

- El número total de microestados compatibles con \mathbf{N} partículas ocupando el volumen \mathbf{V} es proporcional a $\mathbf{V}^{\mathbf{N}}$. Por lo tanto usando el teorema del binomio tenemos que:

$$\Omega_{tot}(N, V) \propto V^N = (V_1 + V_2)^N = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} V_1^{N_1} V_2^{N-N_1}$$

- Por otro lado el número de microestados compatibles con las partículas que habitan cada subvolumen es:

$$\Omega_1(N_1, V_1) \propto V_1^{N_1} \quad \wedge \quad \Omega_2(N_2, V_2) \propto V_2^{N_2} = V_2^{N-N_1}$$



Microestados y Probabilidades

- El número total de microestados compatibles con **N** partículas ocupando el volumen **V** es proporcional a **V^N**. Por lo tanto usando el teorema del binomio tenemos que:

$$\Omega_{tot}(N, V) \propto V^N = (V_1 + V_2)^N = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} V_1^{N_1} V_2^{N-N_1}$$

- Suma sobre cada valor posible de **N₁** partículas en **V₁**.
 - Número de formas de elegir **N₁** de **N** partículas.
 - Número de microestados de **N₁** partículas en **V₁**.
 - Número de microestados independientes de **N₂** partículas en **V₂**.
- Por lo tanto podemos concluir que el número de microestados consistentes con la presencia de **K** partículas en **V₁** y **N-K** partículas en **V₂** es:

$$\Omega(V_1, V_2, K, N) = \binom{N}{K} V_1^K V_2^{N-K}$$

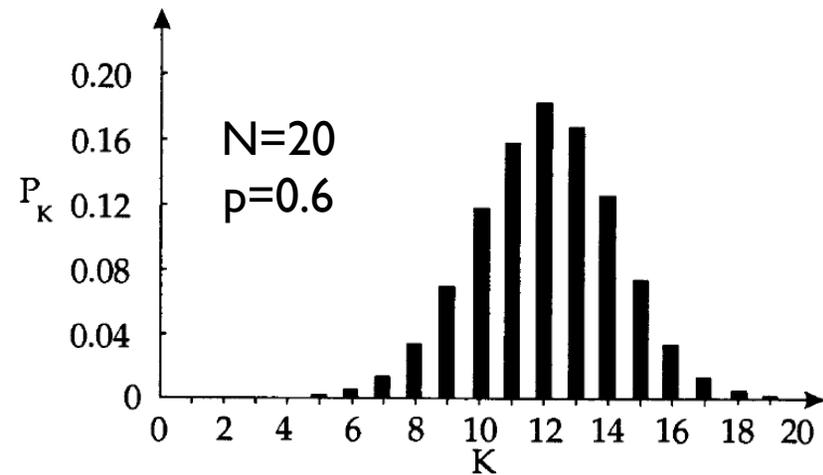
Microestados y Probabilidades

- Podemos calcular la **probabilidad de encontrar K partículas en el volumen V_1** como la razón entre el número de casos favorables con este suceso y el número total de casos posibles:

$$p_K = f(K) = \frac{\Omega(V_1, V_2, K, N)}{\Omega_{tot}(V, N)} = \frac{1}{V^N} \binom{N}{K} (pV)^K (qV)^{N-K}$$

$$p_K = \binom{N}{K} p^K q^{N-K}$$

- Esta es una función de **distribución de probabilidades**.



Microestados y Probabilidades

- Calculemos la **media de la distribución** para obtener el número esperado de partículas en \mathbf{V}_1 .

$$\mu = \langle K \rangle = \sum_{K=0}^N p_K K = \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} K p^K q^{N-K}$$

- Usando el siguiente truco y el teorema del binomio: $K p^K = p \frac{\partial(p^K)}{\partial p}$

$$\langle K \rangle = p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} p^K q^{N-K} = p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N = N p (p + q)^{N-1}$$

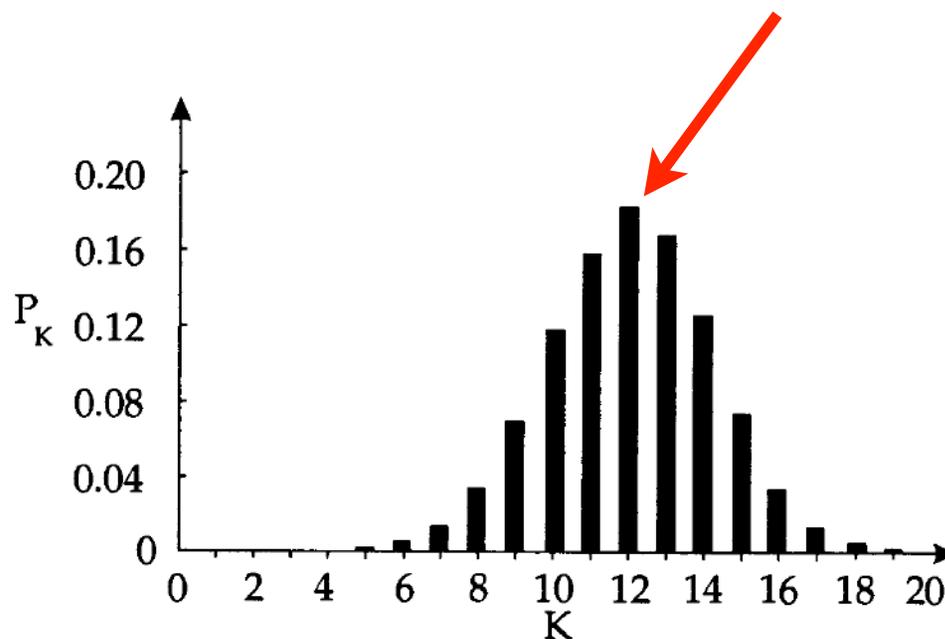
- Finalmente como $(\mathbf{p}+\mathbf{q})=\mathbf{1}$ tenemos la respuesta que esperamos para **un gas en equilibrio que ocupa el contenedor de forma homogénea**:

$$\langle K \rangle = N p = N \frac{V_1}{V}$$

Microestados y Probabilidades

$$\langle K \rangle = Np = N \frac{V_1}{V}$$

- En el caso **N=20, p=0.6** tenemos que **$\langle K \rangle = Np = 12$**



- Podemos también calcular la probabilidad de observar un valor que se desvie de la media. Para esto podemos medir la varianza de la distribución.

Microestados y Probabilidades

- La varianza está dada por:

$$\sigma^2 = \langle (K - \langle K \rangle)^2 \rangle = \sum_{K=0}^N (K - \langle K \rangle)^2 p_K$$

$$\sigma^2 = \sum_{K=0}^N p_K K^2 - 2\langle K \rangle \sum_{K=0}^N p_K K + \langle K \rangle^2 \sum_{K=0}^N p_K$$

$$\sigma^2 = \sum_{K=0}^N p_K K^2 - 2\langle K \rangle^2 + \langle K \rangle^2 = \sum_{K=0}^N p_K K^2 - \langle K \rangle^2$$

$$\sigma^2 = \sum_{K=0}^N \binom{N}{K} K^2 p^K q^{N-K} - \langle K \rangle^2$$

Microestados y Probabilidades

- Usando el siguiente truco:
$$K^2 p^K = p \frac{\partial}{\partial p} \left(p \frac{\partial (p^K)}{\partial p} \right)$$

$$\sigma^2 = p \frac{\partial}{\partial p} \left(p \frac{\partial}{\partial p} (p + q)^N \right) - (pN)^2$$

$$\sigma^2 = pN(p + q)^{N-1} + p^2 N(N - 1)(p + q)^{N-2} - (pN)^2$$

- Recordando que **p+q=1**

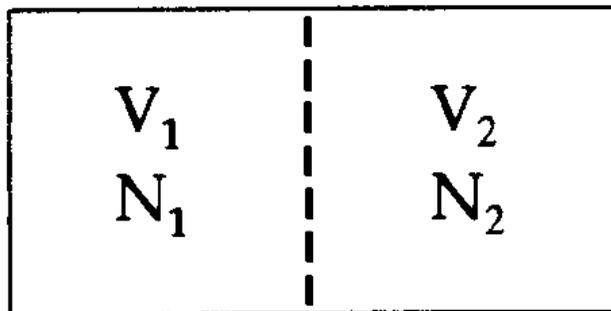
$$\sigma^2 = Npq$$

Microestados y Probabilidades

- Y el ancho relativo de la distribución con respecto a la media es:

$$\frac{\sigma}{\mu} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{q}{p}}$$

- Por lo tanto la magnitud de las fluctuaciones con respecto a el número promedio de partículas que uno observa en V_1 disminuye al aumentar el número de partículas y para $N \sim N_A \sim 10^{24}$ las fluctuaciones son muy pequeñas. Eso sí, si analizamos las fluctuaciones en un volumen muy pequeño ($p \ll 1$) estas pueden ser importantes.



Entropía y Equilibrio Termodinámico

- El hecho de que con el pasar del tiempo los sistemas aislados tiendan a un estado de equilibrio termodinámico corresponde al hecho de que el estado de equilibrio posee una mayor cantidad de microestados consistentes con si mismo que cualquier otro estado en el que pudiera estar el sistema.
- La tendencia de los sistemas aislados a aumentar su entropía S (2da ley) entonces corresponde simplemente a la tendencia de dichos sistemas a acercarse a su macroestado más probable. De hecho, la entropía es una medida de el número de microestados posibles dado el macroestado de un sistema.
- Estudiemos ahora que implicancias tiene esto para el comportamiento de las variables de estado intensivas en un sistema aislado que tiende al equilibrio termodinámico.

Entropía y Equilibrio Termodinámico

- Imaginémos un sistema aislado que es dividido en dos partes por una separación imaginaria. El sistema total es caracterizado por las variables **S**, **V** y **N** y la energía total **U** depende de estas variables. El sistema está aislado y en equilibrio por lo que todas estas variables son constantes.
- Los subsistemas por otra parte pueden intercambiar calor y trabajo entre sí por lo que en principio las variables que los describen **S_i**, **V_i**, **N_i**, **U_i** (con **i**=**{1,2}**) pueden cambiar en el tiempo.

U_1	U_2
S_1, T_1	S_2, T_2
V_1, P_1	V_2, P_2
N_1, μ_1	N_2, μ_2
...	...

Entropía y Equilibrio Termodinámico

- Tenemos entonces que:

$$U_1 + U_2 = U = cte$$

$$S_1 + S_2 = S = cte$$

$$V_1 + V_2 = V = cte$$

$$N_1 + N_2 = N = cte$$

- Por lo tanto:

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad dU_1 = -dU_2$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad dS_1 = -dS_2$$

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad dV_1 = -dV_2$$

$$dN = dN_1 + dN_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad dN_1 = -dN_2$$

Entropía y Equilibrio Termodinámico

- Por otro lado I ra ley nos dice que:

$$dU_1 = T_1 dS_1 - P_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 + \dots$$

$$dU_2 = T_2 dS_2 - P_2 dV_2 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

- Sumando tenemos que:

$$0 = dU = dU_1 + dU_2$$

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (P_1 - P_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \dots$$

Entropía y Equilibrio Termodinámico

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (P_1 - P_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \dots$$

- Como dS_1 , dV_1 , dN_1 , etc. pueden tener valores distintos a cero, esta ecuación implica que una condición necesaria para que el sistema esté en equilibrio termodinámico es que:

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad \dots$$

Equilibrio Térmico
Equilibrio Mecánico
Equilibrio Químico

U_1	U_2
S_1, T_1	S_2, T_2
V_1, P_1	V_2, P_2
N_1, μ_1	N_2, μ_2
...	...

Entropía y Equilibrio Termodinámico

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (P_1 - P_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \dots$$

- Si la pared fuera sólida y no dejara que cambie el volúmen o el número de partículas ($dV_1=0$ y $dN_1=0$) no necesariamente se cumple que haya equilibrio químico y mecánico, pero siempre se cumple que haya equilibrio térmico.

$$T_1 = T_2, \quad \cancel{P_1 = P_2}, \quad \cancel{\mu_1 = \mu_2}, \quad \dots$$

Equilibrio Térmico
~~Equilibrio Mecánico~~
~~Equilibrio Químico~~

U_1	U_2
S_1, T_1	S_2, T_2
V_1, P_1	V_2, P_2
N_1, μ_1	N_2, μ_2
...	...

Entropía y Equilibrio Termodinámico

$$0 = (T_1 - T_2)dS_1 - (P_1 - P_2)dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)dN_1 + \dots$$

- Si el sistema parte fuera de equilibrio los tiempos de relajación pueden ser distintos para distintas variables intensivas. Por lo general primero se alcanza equilibrio mecánico, luego equilibrio termal, y luego equilibrio químico.

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2, \quad \dots$$

Equilibrio Térmico
Equilibrio Mecánico
Equilibrio Químico

U_1	U_2
S_1, T_1	S_2, T_2
V_1, P_1	V_2, P_2
N_1, μ_1	N_2, μ_2
...	...

Equilibrio Global vs. Equilibrio Local (LTE)

- Cuando un sistema está sometido a un potencial externo que afecta su energía interna, el sistema puede estar en equilibrio termodinámico pero las variables intensivas pueden tener distintos valores en distintos subvolumenes del sistema. Este es el caso por ejemplo en la atmósfera, donde la presión es función de la altura.
- En estos casos se puede hacer una **aproximación de Equilibrio Termodinámico Local (LTE)** en la cual se **divide el sistema en partes lo suficientemente pequeñas como para que las variables intensivas puedan ser consideradas constantes dentro de cada parte, pero lo suficientemente grandes como para que cada parte contenga un número suficiente de partículas** de modo que la aproximación macroscópica termodinámica sea válida para cada parte.
- Esto **nos permite aplicar las leyes de la termodinámica y las ecuaciones de estado a cada parte por separado**, considerando los flujos de calor, trabajo, partículas, etc. entre las distintas partes del sistema.