

# Clase 21

# Física Estadística: Descripción Microscópica de la Materia

- A la termodinámica no le concierne el comportamiento de la materia a nivel microscópico. Mientras se conozcan las funciones fundamentales, o las ecuaciones de estado que relacionan las variables de estado macroscópicas que describen a un sistema, podemos aplicar las leyes de la termodinámica para modelar su comportamiento en estados de equilibrio termodinámico.
- Aunque las funciones fundamentales y las ecuaciones de estado se suelen determinar de manera empírica, ellas tienen su origen en el comportamiento microscópico de la materia a nivel atómico y molecular. **Las variables de estado macroscópicas de un sistema corresponden a promedios ponderados de cantidades microscópicas.** Por ejemplo la temperatura corresponde a la energía cinética promedio de las partículas de un sistema, y la presión a la fuerza ejercen las partículas al chocar contra las paredes de un recipiente, promediada sobre todos los choques que suceden por unidad de tiempo.
- La física estadística describe la materia a nivel microscópico al tratar los sistemas como **ensambles** (i.e. conjuntos) **de microestados**, y calcular las propiedades estadísticas de estos ensambles.

# Espacio de Fase y Microestados

- Para un sistema compuesto de partículas que se comportan de forma clásica (i.e. no cuántica ni relativista) el microestado del sistema está completamente determinado por la posición ( $\mathbf{q}_v$ ) y el momentum ( $\mathbf{p}_v$ ) de todas ( $v=1,\dots,N$ ) las partículas.
- Para un sistema de  $N$  partículas tenemos  $6N$  números que determinan el microestado del sistema:  $3N$  coordenadas y  $3N$  momentums.
- Por lo tanto el microestado de un sistema corresponde a un punto en un hiperespacio de  $6N$  dimensiones llamado espacio de fase, y la evolución temporal ( $\mathbf{q}_v(\mathbf{t}), \mathbf{p}_v(\mathbf{t})$ ) del sistema corresponde a una curva en ese espacio (trayectoria de fase). La forma más directa de calcular esta trayectoria de fase es usando las ecuaciones de Hamilton, o la llamada “Mecánica Hamiltoniana”.

# Hamiltoniano y las Ecuaciones de Hamilton

- La mecánica Hamiltoniana no es más que una reformulación matemática de la mecánica Newtoniana. En vez de predecir la evolución de la posición y la velocidad de los objetos por medio de las “Leyes de Newton”, lo hace por medio de las “Ecuaciones de Hamilton”.
- En la mecánica Hamiltoniana una partícula esta descrita por su posición  $\mathbf{q}(\mathbf{t})$  y su momentum  $\mathbf{p}(\mathbf{t})$ , los cuales pueden cambiar en función del tiempo.
- El Hamiltoniano  $\mathbf{H}(\mathbf{q},\mathbf{p},\mathbf{t})$  es una función que corresponde a la energía total en función de las coordenadas  $\mathbf{q}$  los momentum  $\mathbf{p}$  y el tiempo  $\mathbf{t}$ .
- Por ejemplo en el caso de una partícula con energía cinética  $\mathbf{K}$  bajo la influencia de un potencial  $\Phi$ , el Hamiltoniano es la suma de la energía cinética y la energía potencial:

$$H(p, q, t) = K + \Phi = \frac{p^2}{2m} + \Phi(q)$$

# Hamiltoniano y las Ecuaciones de Hamilton

- En mecánica Hamiltoniana la evolución temporal de la posición  $q$  y el momentum  $p$  está dictada por las ecuaciones de Hamilton:

$$\dot{q} = \frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad ; \quad \dot{p} = \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q}$$

- La primera ecuación dice que la velocidad es la derivada de la energía con respecto al momentum, y la segunda que la fuerza es el negativo de la derivada de la energía con respecto a la posición.

- En nuestro ejemplo tendríamos:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} = v$$

$$\dot{p} = ma = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\frac{\partial \Phi(q)}{\partial q} = -\nabla \Phi(q) = F$$

# Espacio de Fase y Microestados

- Podemos calcular la trayectoria de fase, o sea el cambio en las posiciones y los momentum de las partículas a partir del **Hamiltoniano** del sistema. El **Hamiltoniano  $H(\mathbf{q}_\nu(\mathbf{t}), \mathbf{p}_\nu(\mathbf{t}))$**  corresponde a la energía total del sistema y puede ser una función del tiempo. Las ecuaciones de Hamilton determinan como cambian las  **$6N$**  coordenadas que definen un microestado en función del tiempo:

$$\dot{q}_\nu = \frac{\partial H}{\partial p_\nu} \quad ; \quad \dot{p}_\nu = -\frac{\partial H}{\partial q_\nu}$$

- En un sistema cerrado la energía total  **$E=H(\mathbf{q}_\nu(\mathbf{t}), \mathbf{p}_\nu(\mathbf{t}))$**  no puede cambiar y por lo tanto se conserva. En forma general tenemos que:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial q_\nu} \frac{\partial q_\nu}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial p_\nu} \frac{\partial p_\nu}{\partial t} \right)$$

# Espacio de Fase y Microestados

- O equivalentemente:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \sum_{\nu=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} - \frac{\partial H}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial H}{\partial q_{\nu}} \right)$$

- Definiendo el corchete de Poisson como:

$$\{f, g\} = \sum_{\nu} \left( \frac{\partial f}{\partial q_{\nu}} \frac{\partial g}{\partial p_{\nu}} - \frac{\partial g}{\partial p_{\nu}} \frac{\partial f}{\partial q_{\nu}} \right)$$

- Tenemos:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \{H, H\}$$

# Espacio de Fase y Microestados

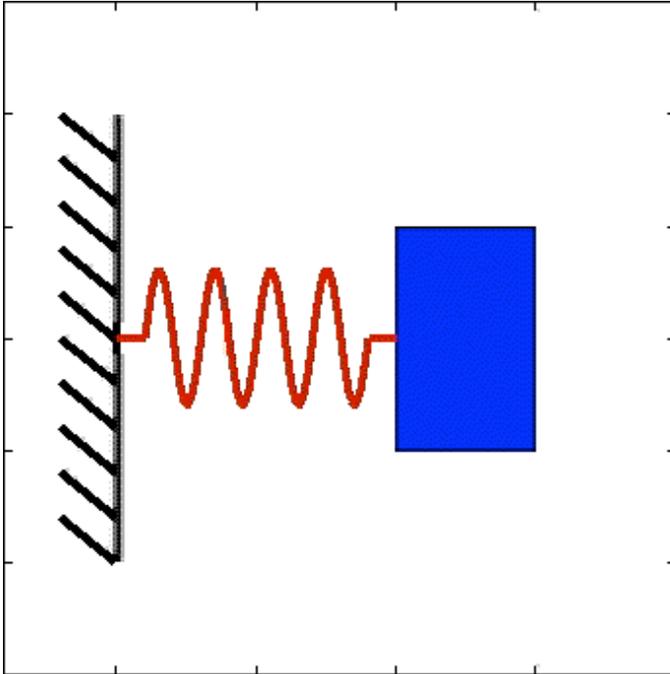
$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} + \{H, H\}$$

- En el caso especial en el que  $\{H, H\} = 0$  y  $(\partial H / \partial t) = 0$  la energía del sistema se conserva ( $dH/dt = 0$ ).
- De forma general, si la energía se conserva el Hamiltoniano define una “superficie” de  $6N - 1$  dimensiones dentro del espacio de fase de  $6N$  dimensiones.
- Veamos esto con un ejemplo simple de un sistema compuesto por una partícula ( $N = 1$ ) la cual solo puede moverse con momentum  $\mathbf{p}$  en una dimensión  $\mathbf{q}$ . O sea cuyo microestado corresponde a un punto en el espacio de fase de dimensión  $2N = 2$  con dos coordenadas  $\mathbf{q}$  y  $\mathbf{p}$ .

# Espacio de Fase y Microestados

- **Ejemplo:** Oscilador armónico simple. El Hamiltoniano del sistema es la suma de las energías cinética y potencial. Si **m** es la masa de la partícula y **K** la constante de Hooke, tenemos:

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



- En este caso el Hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo y  $\{H, H\} = 0$  por lo que la energía se conserva (i.e. es constante):

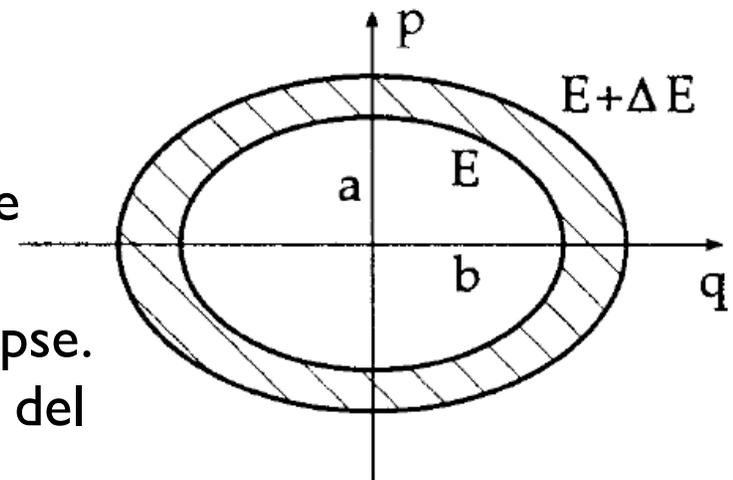
$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2$$

# Espacio de Fase y Microestados

- Esta ecuación define una elipse (hipersuperficie de  $2N-1=1$  dimensiones) en el espacio de fase (de  $2N=2$  dimensiones), la cual tiene semiejes mayores y menores:

$$a = \sqrt{2mE} \quad ; \quad b = \sqrt{\frac{2E}{K}}$$

- Cualquier microestado consistente con que el sistema tenga una energía  $E$  (variable macroscópica) debe ser un punto sobre esta elipse. Y la evolución temporal (trayectoria de fase) del sistema debe ser a lo largo de la elipse.



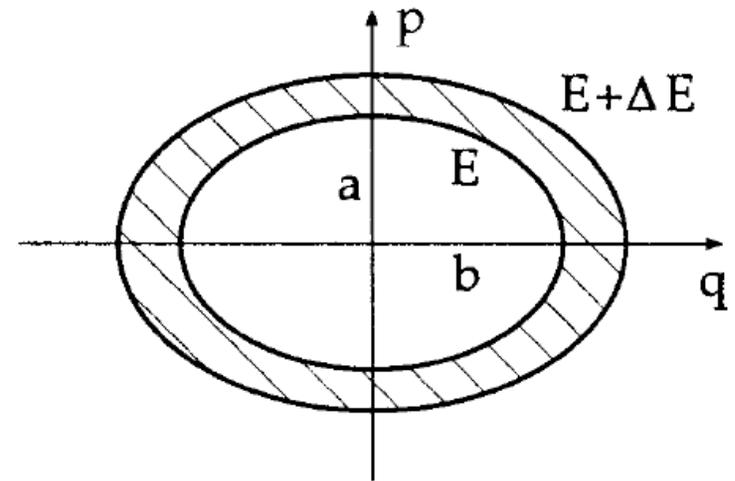
- Si consideramos sistemas que están en un rango de energías  $E$  y  $E + \Delta E$ , todos los puntos dentro del espacio entre las dos elipses corresponde un **ensamble de microestados** que son consistentes con la propiedad macroscópica de que la energía del sistema esté entre  $E$  y  $E + \Delta E$ .

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2$$

# Escala Absoluta de Entropía

- En el **límite clásico** hay un **número infinito de microestados** que son consistentes con este rango de energías, ya que la distribución de energías es continua.

- En este caso solo podemos hablar de **diferencias de entropía entre dos macroestados**, las que pueden calcularse comparando el volumen que ocupan los ensembles de microestados consistentes con uno y otro. En este ejemplo podemos tomar la razón entre las áreas del espacio consistentes con dos estados  **$E_1 + \Delta E$**  y  **$E_2 + \Delta E$** .



- En realidad en el **límite cuántico**, el **principio de incertidumbre de Heisenberg** dice que no podemos determinar el momentum y la posición de una partícula con precisión infinita, sino que  **$\Delta p \Delta q > h$** . En un espacio de fase de  **$6N$**  dimensiones eso implica que existe un tamaño mínimo de volumen  **$\Delta^{3N} p \Delta^{3N} q > h^{3N}$**  dentro del cual los microestados son indistinguibles. En este caso hay un **número finito de microestados distinguibles** dentro de un volumen definido del espacio de fase y hace sentido hablar de **valores absolutos de entropía**.

**$S = k \ln(\Omega) = 0$**  corresponde a  **$\Omega = 1$** , lo que corresponde a un cristal ideal a  **$T = 0 \text{ K}$** .

# Espacio de Fase y Microestados

- En un espacio de fase de **6N** dimensiones definimos un elemento de volúmen o celda de espacio de fase como  $d\omega = d^{3N}q d^{3N}p$ . De esta forma un volumen finito en este espacio multi-dimensional está dado por la integral de  $d\omega$ . En nuestro ejemplo del oscilador armónico en un espacio de fase de **2N** dimensiones el “volumen” entre las elipses **E** y **E+ΔE** es:

$$\Delta\omega = \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} dqdp = \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \Delta E} d\omega$$

- De la misma forma podemos definir una “superficie” de **6N-1** dimensiones en el espacio de fase dada por la integral sobre un diferencial de superficie  $d\sigma$ . En nuestro ejemplo la elipse correspondiente a un macroestado del oscilador armónico con energía E, es una “superficie” de dimension **2N-1** en un espacio de fase de dimension **2N** y esta dada por:

$$\sigma(E) = \int_{E=H(q,p)} d\sigma$$

# Espacio de Fase y Microestados

- Dada la energía del sistema **si el Hamiltoniano se conserva, esto implica que para una energía  $E$  los microestados habitan una superficie de dimensión  $6N-1$ .**
- Consideremos un sistema cerrado descrito por las variables de estado  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{N}$ , y  $\mathbf{V}$ . El volumen del sistema limita los posibles valores para las coordenadas de las partículas. Dentro de esos límites aún existen muchos microestados  $\Omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$  consistentes con el macroestado del sistema. **El número de microestados posibles es proporcional al área de la hipersuperficie en la cual habitan los microestados:**

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} \quad \text{con} \quad \sigma(E, V, N) = \int_{E=H(q_\nu, p_\nu)} d\sigma$$

- Donde  $\sigma_0$  es una constante de proporcionalidad que se cancela cuando tomamos la razón entre dos estados  $\Omega_1/\Omega_2$  (i.e. cuando consideramos diferencias relativas de entropía).

# Espacio de Fase y Microestados

- Matemáticamente suele ser muy complicado integrar sobre superficies multi-dimensionales que pueden tener formas complicadas. En cambio suele ser más simple hacer integrales de volumen. El **teorema de Cavalieri** postula que el volumen entre dos superficies vecinas con área  $\sigma(\mathbf{E})$ , separadas por una distancia  $\Delta\mathbf{E}$ , esta dado por:

$$\Delta\omega = \sigma(E)\Delta E$$

- Si definimos  $\omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$  como el volumen en el espacio de fase cuyo borde está dado por la hipersuperficie que cumple  $\mathbf{H}(\mathbf{q}_\nu, \mathbf{p}_\nu) = \mathbf{E}$  y  $\mathbf{q}_\nu \in \mathbf{V}$ , tenemos que:

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p$$

# Espacio de Fase y Microestados

- Si consideramos el volumen  $\Delta\omega$  entre dos superficies vecinas correspondientes a energías  $E$  y  $E+\Delta E$ , tenemos :

$$\Delta\omega = \omega(E + \Delta E) - \omega(E) = \left. \frac{\partial\omega}{\partial E} \right|_{V,N} \Delta E$$

- Por analogía al Teorema de Cavalieri podemos concluir que:

$$\sigma(E) = \frac{\partial\omega}{\partial E}$$

- **Ejemplo:** si consideramos una esfera en tres dimensiones

$$\sigma(R) = \frac{\partial\omega}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R} \left( \frac{4\pi}{3} R^3 \right) = 4\pi R^2$$

# Espacio de Fase y Microestados

- Con esta relación entre la hipersuperficie en el espacio de fase que corresponde a un estado macroscópico del sistema y el hipervolumen que ésta encierra, podemos calcular el número de microestados:

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0} = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega}{\partial E}$$

con:

$$\omega(E, V, N) = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq E} d^{3N} q d^{3N} p$$

- Esta ecuación es muy importante ya que **establece la conexión entre la Física Estadística y la Termodinámica**. Si conocemos el comportamiento microscópico de un sistema (i.e. si conocemos su Hamiltoniano) podemos calcular  $\Omega$  y por ende la entropía  $\mathbf{S}$ . Como la entropía es una función fundamental, podemos derivar de ella todas las ecuaciones de estado que describen el comportamiento macroscópico del sistema.

# Definición Estadística de la Entropía

- En equilibrio termodinámico el macroestado más probable corresponde al estado con el mayor número de microestados consistentes. Esto lleva implícita la suposición de que todos los microestados que poseen la misma energía total tienen la misma probabilidad de ocurrir.
- Consideremos un sistema cerrado que consiste de dos sub-sistemas con variables de estado  $\mathbf{E}_i, \mathbf{V}_i, \mathbf{N}_i$ , con  $i=1,2$

$$E = E_1 + E_2 = cte \quad ; \quad dE_1 = -dE_2$$

$$V = V_1 + V_2 = cte \quad ; \quad dV_1 = -dV_2$$

$$N = N_1 + N_2 = cte \quad ; \quad dN_1 = -dN_2$$

$E_1$	$E_2$
$V_1$	$V_2$
$N_1$	$N_2$

- En equilibrio  $\mathbf{E}_i, \mathbf{V}_i, \mathbf{N}_i$  adoptarán ciertos valores de equilibrio.

# Definición Estadística de la Entropía

- Si los microestados son estadísticamente independientes, número total de microestados está dado por el producto entre el número posible de microestados de los sub-sistemas:

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

- El diferencial total de  $\Omega$  es:

$$d\Omega = \Omega_2 d\Omega_1 + \Omega_1 d\Omega_2$$

- Dividiendo por ambos lados por  $\Omega$  tenemos:

$$d \ln \Omega = d \ln \Omega_1 + d \ln \Omega_2$$

- Y el estado más probable (equilibrio termodinámico) cumple con:

$$\ln \Omega = \ln \Omega_{max} \quad ; \quad d \ln \Omega = 0$$

# Definición Estadística de la Entropía

- Por otro lado, si identificamos la energía interna **U** con la energía total **E**, la entropía al ser una variable extensiva cumple con:

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

- Su diferencial total es:

$$dS = dS_1 + dS_2$$

- Y la condición de equilibrio (2da ley) es:

$$S = S_{max} \quad ; \quad dS = 0$$

- Por lo tanto si consideramos que  $S=f(\Omega)$  debe cumplir que:

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

- Donde  $k$  es una constante de proporcionalidad (cte. de Boltzmann).

# Definición Estadística de la Entropía

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

- Esta ecuación también es de suma importancia. Dice que si conocemos el Hamiltoniano de un sistema, y podemos por ende calcular el número de microestados asociados a cada valor de la energía, podemos entonces calcular la función fundamental **S(E,V,N)** de un sistema, y por ende todas las ecuaciones de estado que describen al sistema.
- Esta es la ecuación que relaciona el comportamiento de la materia a nivel microscópico, el cual es descrito por la Física Estadística con el comportamiento de la materia a nivel macroscópico, descrito por la Termodinámica.