

Clase 23

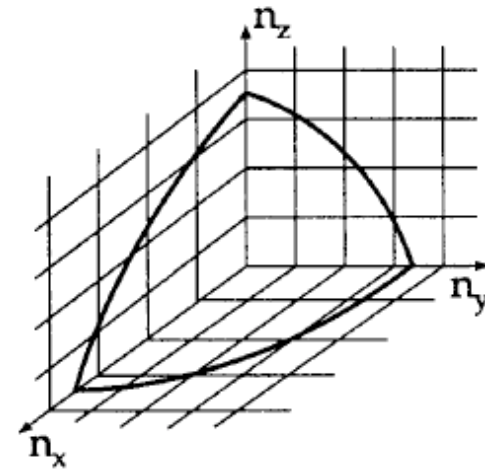
Espacio de Fase Discreto y Número de Microestados

- Hasta ahora hemos visto que el número de microestados $\Omega(\mathbf{E}, \mathbf{N}, \mathbf{V})$ es proporcional al área de la hyper-superficie de energía $\mathbf{E}$ en el espacio de fase multi-dimensional en el que habitan los microestados del sistema.
- En el límite clásico el espacio de fase es continuo por lo que sobre la superficie $\mathbf{E}$ existen un número infinito de microestados, y solo hace sentido hablar razones entre el área de dos superficies $\sigma(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$ y $\sigma(\mathbf{E}', \mathbf{V}, \mathbf{N})$, o equivalentemente de diferencias de entropía $\Delta S = S - S'$. Esto hace que surja la constante σ_0 en las ecuaciones que vimos la clase pasada.
- En realidad existe un volumen mínimo indivisible del espacio de fase que está dado por el principio de incertidumbre de Heisenberg ($\Delta p \Delta q > h$). En el caso de un espacio de $6N$ dimensiones para N partículas que habitan y se mueven en un espacio de 3 dimensiones ($\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v$), el volumen mínimo dentro del cual dos microestados son indistinguibles uno de otro es h^{3N} (porque $\Delta p^{3N} \Delta q^{3N} > h^{3N}$).
- Esto implica que un volumen en el espacio de fase contiene un número finito de microestados, cada uno de volumen h^{3N} .

Espacio de Fase Discreto y Número de Microestados

- En este caso hace sentido hablar del número de microestados $\Sigma(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$ dentro del volumen $\omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$ encerrado por la superficie $\sigma(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$, que no es más que el número de sub-volumenes:

$$\Sigma(E, V, N) = \sum_{E' \leq E} \Omega(E', V, N)$$



donde la suma es sobre todos los posibles microestados $\Omega(\mathbf{E}', \mathbf{V}, \mathbf{N})$ consistentes con que el sistema tenga una energía $\mathbf{E}'$ menor o igual a $\mathbf{E}$.

- Esto nos permite definir el número de microestados por intervalo de energía $\mathbf{g}(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$ como:

$$g(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E, V, N)$$

Espacio de Fase Discreto y Número de Microestados

- El número de microestados $\Omega(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$, o sea el número de pequeños volúmenes que interseccionan la superficie $\sigma(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$ es entonces la cantidad no-dimensional:

$$\Omega(E, V, N) = g(E, V, N)E$$

- Para un sistema cerrado y aislado con energía $\mathbf{E}$ el número de microestados consistente es simplemente la densidad de microestados por intervalo de energía multiplicada por la energía del sistema.

Espacio de Fase Discreto y Número de Microestados

- Por lo tanto, en el límite termodinámico, y considerando el factor de corrección de Gibbs, la conexión entre el comportamiento microscópico y macroscópico de un sistema está dada por las siguientes ecuaciones:

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H(q_\nu, p_\nu)} d^{3N}q d^{3N}p$$

$$g(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E, V, N)$$

$$\Omega(E, V, N) = g(E, V, N)E$$

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

- En estas ecuaciones ya no está la constante σ_0 , y hace sentido hablar de una escala absoluta de entropía en la que $\mathbf{S=0}$ cuando $\mathbf{\Omega=1}$.

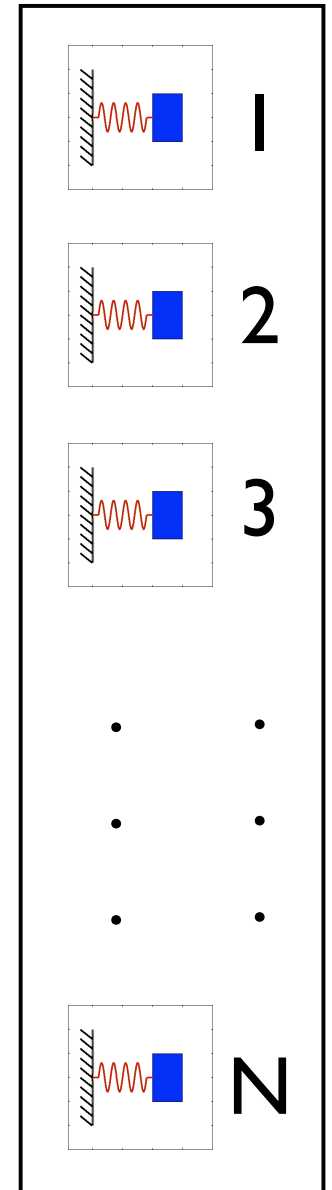
Sistema de Osciladores Armónicos Simples

- **Ejemplo:** Imaginemos un sistema termodinámico compuesto por N osciladores armónicos simples de frecuencia ω . Los microestados de éste sistema habitan en un espacio de fase de $2N$ dimensiones (N momentums + N coordenadas) y el mínimo volúmen posible en este espacio es h^N . Tenemos entonces que:

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{h^N} \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq E} d^N q d^N p$$

- Donde hemos ignorado el factor de corrección de Gibbs ya que los osciladores son distinguibles uno de otro por su posición la que consideramos está fija.
- El Hamiltoniano del sistema es:

$$H(q_\nu, p_\nu) = \sum_{\nu=1}^N \frac{p_\nu^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q_\nu^2$$



Sistema de Osciladores Armónicos Simples

- Haciendo el siguiente cambio de variable $\mathbf{x}_v = m\omega \mathbf{q}_v$ tenemos:

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{h^N} \left(\frac{1}{m\omega} \right)^N \int_{\sum_{i=1}^N (p_v^2 + x_v^2) \leq 2mE} d^N x d^N p$$

- Donde la integral no es más que el volumen de una esfera de radio $\sqrt{2mE}$ en $2N$ dimensiones. Recordando la clase pasada tenemos:

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{h^N} \left(\frac{1}{m\omega} \right)^N \frac{\pi^N}{N\Gamma(N)} (2mE)^N = \frac{1}{N\Gamma(N)} \left(\frac{2\pi E}{h\omega} \right)^N$$

- Derivando con respecto a la energía:

$$g(E, V, N) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^N \frac{E^{N-1}}{\Gamma(N)}$$

Sistema de Osciladores Armónicos Simples

- Y el número total de microestados es:

$$\Omega(E, V, N) = g(E, V, N)E = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} = \left(\frac{2\pi}{h\omega} \right)^N \frac{E^N}{\Gamma(N)}$$

- Usando la aproximación de Stirling en el límite termodinámico:

$$\Gamma(N) = \ln(N-1)! \simeq (N-1) \ln(N-1) - (N-1) \simeq N \ln N - N$$

tenemos:

$$S(E, V, N) = Nk \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi E}{Nh\omega} \right) \right]$$

Sistema de Osciladores Armónicos Simples

- Las ecuaciones de estado macroscópicas son entonces:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = Nk \frac{1}{E} \Rightarrow E = NkT$$

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = 0 \Rightarrow P = 0$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = k \ln \left(\frac{2\pi E}{Nh\omega} \right) \Rightarrow \mu = -kT \ln \left(\frac{2\pi E}{Nh\omega} \right)$$

- ¿ Por qué la presión es cero?
- ¿Cuál es la capacidad calorífica del sistema?

Densidad del Espacio de Fase y Promedios de Ensambls

- Hemos desarrollado un formalismo estadístico que nos permite modelar sistemas cerrados y aislados, descritos macroscópicamente por las variables **E**, **V**, y **N**.
- Queremos generalizar este formalismo y desarrollar herramientas que nos permitan modelar sistemas más realistas, en los cuales la energía puede no ser constante, y los microestados no necesariamente vivir sobre una hypersuperficie **E**.
- Por ejemplo en un sistema en un baño termal a temperatura **T** constante, la energía está constantemente fluctuando al rededor de un valor promedio **<E>**, y distintos microestados que habitan en distintas superficies de energía **E** pueden ser alcanzados por el sistema con una cierta probabilidad que depende de **E**.
- Obviamente microestados con **E** cercana a **<E>** son más probables que estados en los que **E** difiere mucho de **<E>**.

Densidad del Espacio de Fase y Promedios de Ensambls

- Definimos la **densidad de espacio de fase** $\rho(\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v)$ como la probabilidad de un sistema se encuentre en un cierto volúmen infinitesimal $\boldsymbol{\omega} + d\boldsymbol{\omega} = (\mathbf{q}_v + d\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v + d\mathbf{p}_v)$ del espacio de fase, dado su estado macroscópico. Por lo tanto ρ es una densidad de probabilidades definida sobre todo el espacio de fase y debe cumplir con la siguiente normalización:

$$\int \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}q d^{3N}p = 1$$

- Si existe un observable arbitrario del sistema $\mathbf{f}(\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v)$ (como por ejemplo el Hamiltoniano $\mathbf{H}(\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v)$, o el momentum angular $\mathbf{L}(\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v)$), entonces **de manera macroscópica uno siempre observa el promedio ponderado por la densidad de espacio de fase de dicho observable sobre todos los microestados posibles** del sistema.

$$\langle f \rangle = \int f(q_\nu, p_\nu) \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}q d^{3N}p$$

Densidad del Espacio de Fase y Promedios de Ensambls

- Definimos la **densidad de espacio de fase** $\rho(\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v)$ como la probabilidad de que el microestado de un sistema se encuentre en un cierto punto del espacio de fase, dado su estado macroscópico. Por lo tanto ρ es una densidad de probabilidades definida sobre todo el espacio de fase y debe cumplir con la siguiente normalización:

$$\int \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}q d^{3N}p = 1$$

- Si existe un observable arbitrario del sistema $\mathbf{f}(\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v)$ (como por ejemplo el Hamiltoniano $\mathbf{H}(\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v)$, o el momentum angular $\mathbf{L}(\mathbf{q}_v, \mathbf{p}_v)$), entonces **de manera macroscópica uno siempre observa el promedio ponderado por la densidad de espacio de fase de dicho observable sobre todos los microestados posibles** del sistema.

$$\langle f \rangle = \int f(q_\nu, p_\nu) \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}q d^{3N}p$$

Densidad del Espacio de Fase y Promedios de Ensambls

- Dichos promedios son llamados **promedios sobre ensambles**, y cuando hablamos de un **ensamble de microestados**, nos referimos por lo general tanto al conjunto mismo de microestados como a la probabilidad que cada uno tiene asociada (i.e. su densidad de espacio de fase). **Todas las variables de estado macroscópicas corresponden a promedios de ensambles de variables microscópicas.**
- En el caso de un sistema cerrado y aislado con energía **E**, tenemos que la probabilidad es cero fuera de la hyper-superficie **$\sigma(\mathbf{E})$** y constante sobre esta superficie (axioma de que todos los microestados posibles son igualmente probables). Por lo tanto para un sistema cerrado y aislado tenemos:

$$\rho(q_\nu, p_\nu) = \frac{1}{\sigma(E)} \delta(E - H(q_\nu, p_\nu))$$

- Donde el factor **$1/\sigma(\mathbf{E})$** asegura que la integral sobre el espacio es 1.

Densidad del Espacio de Fase y Promedios de Ensambls

- Si consideramos un caso más común en el cual sabemos que un sistema cerrado y aislado tiene energía entre el rango $\mathbf{E}$ y $\mathbf{E}+\Delta\mathbf{E}$, tenemos:

$$\rho = \text{const.} \quad \text{si} \quad E \leq H(q_\nu, p_\nu) \leq E + \Delta E$$

$$\rho = 0 \quad \text{fuera de este rango}$$

- Se debe cumplir la normalización:

$$\int \rho d^{3N}q d^{3N}p = \text{const.} \int_{E \leq H(q_\nu, p_\nu) \leq E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p = 1$$

$$\text{const.} = \frac{1}{\int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p} = \frac{1}{\Omega(E, V, N) h^{3N}}$$

Densidad del Espacio de Fase y Promedios de Ensambls

- Es conveniente redefinir la densidad de espacio ρ de fase como la densidad de probabilidad por unidad de volumen en el espacio de fase multiplicada por h^{3N} (o sea haciendo que la densidad sea no dimensional). En este caso tenemos:

$$\frac{1}{h^{3N}} \int \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}q d^{3N}p = 1$$

- Y el promedio de ensamble de una cantidad f es:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{h^{3N}} \int f(q_\nu, p_\nu) \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N}q d^{3N}p$$

Ensamble Microcanónico

- Usando esta definición y el valor que encontramos para la densidad sobre la superficie de energía, definimos el **Ensamble Microcanónico** para un sistema **cerrado y aislado** con energía **E** como:

$$\rho_{mc} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} & E \leq H(q_v, p_v) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

- Esta es la densidad de espacio de fase sobre todos los microestados consistentes con el estado macroscópico de un sistema cerrado y aislado.
- Las variables de estado macroscópicas de tal sistema corresponden a promedios ponderados de variables microscópicas sobre el ensamble microcanónico.

Entropía como Promedio sobre Ensemble Microcanónico

- Encontremos la función microscópica **$f(\mathbf{q}_\nu, \mathbf{p}_\nu)$** cuyo promedio de ensemble es la entropía:

$$S = \frac{1}{h^{3N}} \int f(q_\nu, p_\nu) \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N} q d^{3N} p$$

- Para esto nos podemos poner en el caso de un sistema cerrado y aislado el cual está descrito por el ensemble microcanónico. Sabemos que la entropía es **$S = k \ln(\Omega)$** por lo que f debe cumplir con:

$$h^{3N} k \ln \Omega = \int f(q_\nu, p_\nu) \rho_{mc}(q_\nu, p_\nu) d^{3N} q d^{3N} p$$

- Podemos mostrar que esta identidad se satisface para:

$$f(q_\nu, p_\nu) = -k \ln (\rho_{mc}(q_\nu, p_\nu))$$

Entropía como Promedio sobre Ensamble Microcanónico

- Tenemos:

$$S(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(q_\nu, p_\nu) \leq E + \Delta E} \frac{1}{\Omega} \left(-k \ln \frac{1}{\Omega} \right) d^{3N}q d^{3N}p$$

- Como sobre la hyper-superficie de energía **E** tenemos **$\Omega = \text{const.}$** :

$$S(E, V, N) = \frac{1}{\Omega} k \ln \Omega \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(q_\nu, p_\nu) \leq E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p$$

$$S(E, V, N) = \frac{1}{\Omega h^{3N}} (k \ln \Omega) \Omega h^{3N} = k \ln \Omega$$

Entropía como Promedio sobre Ensemble Microcanónico

- Por lo tanto la entropía corresponde al promedio de ensemble del logaritmo natural de la densidad de espacio de fase:

$$S = \langle -k \ln \rho \rangle$$

- Tanto la entropía como todas las otras variables de estado macroscópicas corresponden a promedios de ensemble de cantidades microscópicas ponderados por la densidad de espacio de fase.
- Bajo el formalismo de los ensambles, para derivar el comportamiento macroscópico de un sistema a partir de su comportamiento microscópico, podemos simplemente conocer la densidad de espacio de fase del sistema (el ensemble) y luego tomar promedios de ensemble de las variables microscópicas que correspondan.