

1. OBJETIVOS
2. PROBABILIDAD Y DENSIDAD DE PROBABILIDAD
3. PROMEDIOS TEMPORALES Y ESTADÍSTICOS
4. CONJUNTOS ESTADÍSTICOS
5. EQUILIBRIO. PRIMER POSTULADO
6. TEOREMA DE LIOUVILLE. SEGUNDO POSTULADO
7. CONJUNTO ESTADÍSTICO MICROCANÓNICO. DISTRIBUCIÓN MICROCANÓNICA
8. PESO ESTADÍSTICO. ENTROPÍA.
9. LEY DE CRECIMIENTO DE LA ENTROPÍA. 2ª LEY DE LA TERMODINÁMICA. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES

1 OBJETIVOS

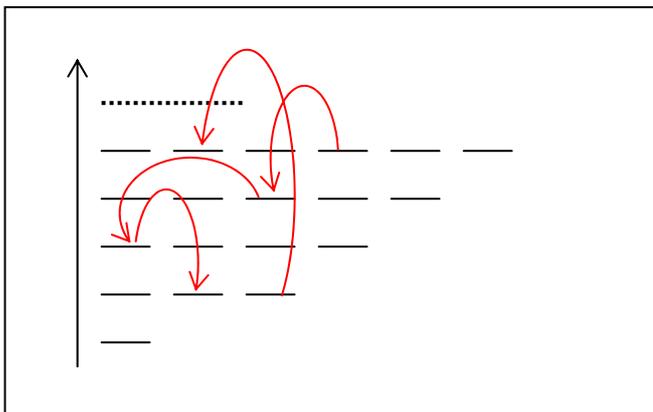
Hasta el momento no hemos hecho sino introducir definiciones (microestados, trayectorias, número de estados, ...) que son independientes de la estadística. Las hemos usado en ejemplos con el conocimiento que tenemos de la mecánica clásica o cuántica. En esta parte voy a establecer nuevas definiciones, que ahora si, son estadísticas. La primera está relacionada con la probabilidad de que el sistema esté en un microestado determinado. Más útil (lo veremos) que esta probabilidad es la densidad de probabilidad que nos da información de la probabilidad de que el sistema esté en los microestados de un determinado intervalo (infinitesimal) de energía. Veremos que estas probabilidades son las que uno espera de la evolución del sistema. A continuación definiré lo que se conoce como conjuntos estadísticos que no son sino colecciones de microestados por donde pasa el sistema convenientemente pesados según el tiempo dedicado a visitarlos. A continuación una pequeña discusión del equilibrio y el Teorema de Liouville servirán para justificar e introducir los dos postulados de la estadística: tarde o temprano cualquier sistema llega al equilibrio y en equilibrio la densidad de probabilidad sólo depende de la energía. A continuación y usando el conjunto estadístico microcanónico, es decir en sistemas aislados, presentaré cómo es la densidad de estados (distribución microcanónica), un asunto trivial. El punto más delicado de todo el curso es el paso siguiente. El objetivo del resto de este capítulo es introducir la entropía. Para ello primero expongo lo que se conoce como peso estadístico. Aquí me detendré con un ejemplo para que quede suficientemente claro: es vital entender este concepto. Una vez pasado el trago la entropía se define de forma inmediata, así como sus propiedades. La identificación con la entropía termodinámica se hace a continuación obteniendo la 2ª Ley de la termodinámica pero dándole un carácter probabilístico.

2 PROBABILIDAD Y DENSIDAD DE PROBABILIDAD

Probabilidad de ocupación de un microestado y densidad de probabilidad

Hemos visto que un sistema bajo unas condiciones macroscópicas dadas, por ejemplo un sistema aislado (E, N y V fijos), puede estar en cualquiera de los microestados compatibles con las condiciones macroscópicas. A lo largo del tiempo el sistema evoluciona de acuerdo con la dinámica pasando por sucesivos microestados y generando una trayectoria en el espacio de las fases (sistema clásico) o en el sistema de los números cuánticos (sistema cuántico). El punto importante ahora es conocer cuanto tiempo pasa en cada microestado ya que ésta distribución de tiempos determinará los valores medios de las variables de interés, muchas de ellas son las que medimos como la temperatura, presión, densidad,... Naturalmente el sistema está siguiendo un proceso macroscópico (proceso termodinámico) por lo que los sucesivos microestados de la trayectoria corresponderán a las mismas (equilibrio) o distintas condiciones macroscópicas. Para simplificar la discusión y, además, para restringirnos a los casos que nos interesan supondremos que el sistema no evoluciona, es decir que está en equilibrio termodinámico; más adelante analizaremos el concepto de equilibrio.

En la figura se muestra la posible evolución (trayectoria) de un sistema (caso cuántico o caso clásico una vez cuantizado) que va pasando por distintos microestados. En el caso general la probabilidad p(i) de ocupación del microestado i vendrá dada por el siguiente límite:



$$p(i) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sum \Delta t(i)}{t},$$

en donde $\Delta t(i)$ es el intervalo de tiempo que el sistema visita el microestado i. Este estado puede ser visitado en distintas ocasiones de ahí que aparezca la sumatoria en el numerador. Pero será, lo veremos, más importante conocer la probabilidad del sistema en su evolución tenga una energía comprendida entre dos valores próximos E y E+dE debería ser:

$$p(E, E+dE) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sum \Delta t(E, E + dE)}{t}$$

1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

en donde ahora $\Delta t(E, E+dE)$ es el lapso de tiempo que el sistema dedica a la visita los microestados con energías en ese intervalo; Naturalmente el número de microestados está dado por $\omega(E)dE$ si dE es suficientemente pequeño. Igual que antes el sistema puede volver otra vez en su trayectoria a esos microestados y por eso la sumatoria en lapsos de tiempo. Como es lógico esta probabilidad dependerá de los estados, en este caso de la energía de los estados, y del intervalo de energía. Siendo esta infinitesimal podemos escribir:

$$p(E, E+dE) = \rho(E) dE$$

en donde $\rho(E)$ es la densidad de probabilidad, con unidades de inversa de energía. (No confundir con la densidad de estados $\omega(E)$, esta nos permite calcular el NÚMERO de microestados mientras que $\rho(E)$ nos informa de la PROBABILIDAD de que el sistema esté en esos estados).

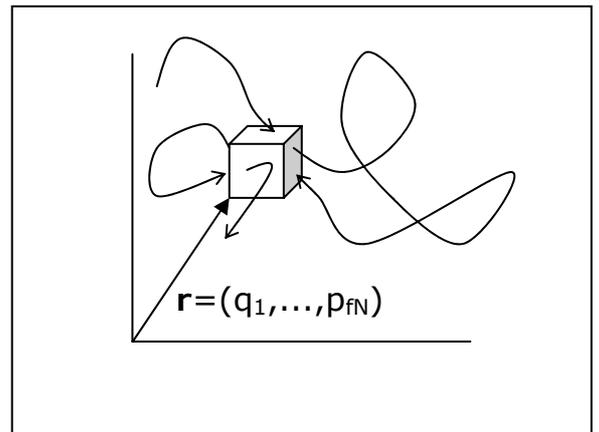
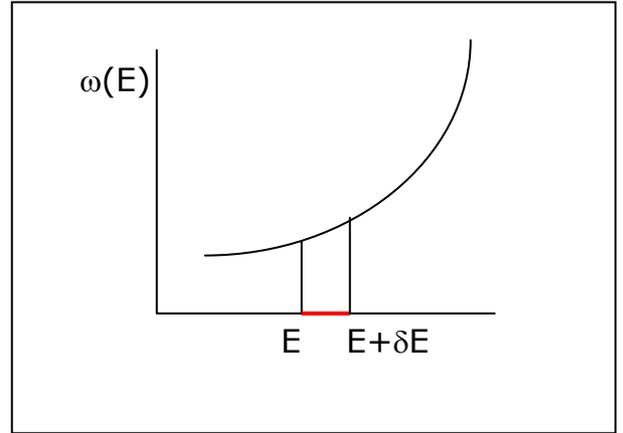
Si estuviéramos en el caso clásico (el espacio de las fases aún sin cuantizar) podríamos también preguntarnos por la probabilidad de que el sistema pase por un elemento de volumen del espacio fásico $d\Gamma = dq \dots dp \dots$ (hipercubo) localizado en los alrededores del punto (q, \dots, p, \dots) . De forma análoga a los casos anteriores deberíamos escribir:

$$p(q \dots p \dots, dq \dots dp \dots) = p(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sum \Delta t(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})}{t}$$

en donde hemos utilizado el vector \mathbf{r} para describir la posición en el espacio de las fases (ver figura). Fijarse que esta probabilidad se refiere a que cada partícula esté en un rango de posiciones (o/y orientaciones) comprendido entre q_i y $q_i + dq_i$ para cada una de sus coordenadas generalizadas y en un rango de sus respectivos momentos comprendidos entre p_i y $p_i + dp_i$. Naturalmente la probabilidad dependerá de donde este localizado el elemento de volumen $d\Gamma$ y el tamaño que este tenga. Siendo este infinitesimal podemos escribir:

$$p(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \rho(q, \dots, p, \dots) dq \dots dp \dots = \rho(q, \dots, p, \dots) d\Gamma.$$

A $\rho(q, \dots, p, \dots)$ se le llama densidad de probabilidad y tiene, por construcción, dimensiones de inversa de volumen fásico es decir dimensiones de inversa de coordenada X momento conjugado elevado a $f \times N$: $[\rho(q, \dots, p, \dots)] = [q^N p^N]^{-1} = [h]^{-fN}$. Si nos ponemos quisquillosos diciendo que q y p no se pueden determinar simultáneamente podemos cuantizar el espacio de las fases y preguntarnos por la probabilidad de ocupación de un elemento de volumen de espacio fásico que sea igual a $d\Gamma = h^{fN}$ (un microestado).



$$p(d\Gamma) = \rho(q, \dots, p, \dots) d\Gamma = \rho(q, \dots, p, \dots) h^{fN}$$

en donde $\mathbf{r} = (q, \dots, p, \dots)$ es donde está localizado el elemento de volumen $d\Gamma$.

Nota_1: Al tender t a infinito las condiciones iniciales no importan

Nota_2: Usualmente las probabilidades están normalizadas: $\sum p(i) = 1$, $\int \rho(E) dE = 1$, $\int \rho(q, \dots, p, \dots) dq \dots dp \dots = 1$. De tal manera que si no lo están: $\sum p(i) = C$, $\int \rho(E) dE = C$, $\int \rho(q, \dots, p, \dots) dq \dots dp \dots = C$ bastaría con multiplicar por la constante $1/c$ para que lo estén: $p(i) \rightarrow p(i)/\sum p(i) = p(i)/C$, $\rho(E) dE \rightarrow \rho(E) dE / \int \rho(E) dE = \rho(E) dE / C$, $\rho(q, \dots, p, \dots) dq \dots dp \dots \rightarrow \rho(q, \dots, p, \dots) dq \dots dp \dots / \int \rho(q, \dots, p, \dots) dq \dots dp \dots = \rho(q, \dots, p, \dots) dq \dots dp \dots / C$

Nota_3: a partir de ahora q, p significará q, \dots, p, \dots y $dq dp$ será $dq \dots dp \dots$

3 PROMEDIO TEMPORAL Y ESTADÍSTICO

Todas las valores de magnitudes físicas de interés son estimaciones de sus promedios temporales. Por definición el promedio TEMPORAL de una variable f que va tomando distintos valores a lo largo de una trayectoria es

$$\langle f \rangle_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\int_0^T f(t) dt}{T}$$

y por definición el promedio ESTADÍSTICO de la misma variable f , promedio sobre los valores que toma en los distintos momentos de su vida, es dependiendo del tipo de probabilidad que estemos utilizando:

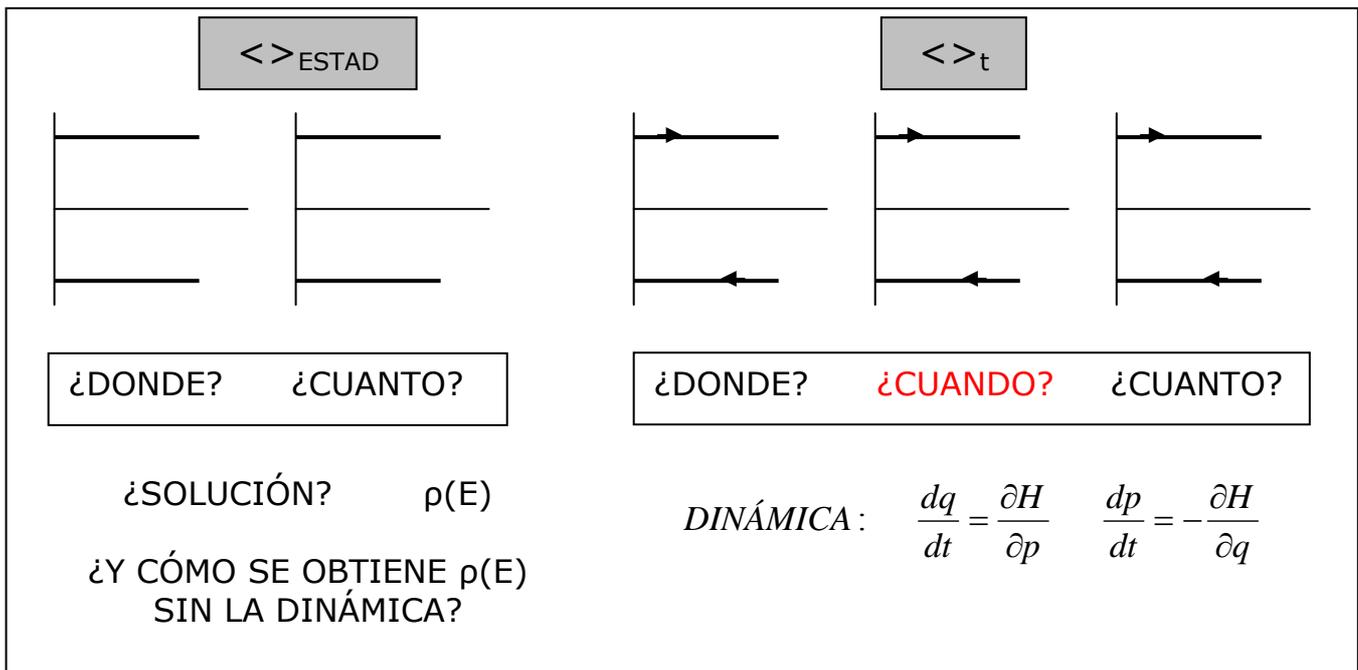
$$\langle f \rangle = \langle f(i) \rangle = \sum f(i) p(i)$$

$$\langle f \rangle = \langle f(E) \rangle = \int f(E) \rho(E) dE$$

$$\langle f \rangle = \langle f(q,p) \rangle = \int f(q,p) \rho(q,p) dqdp$$

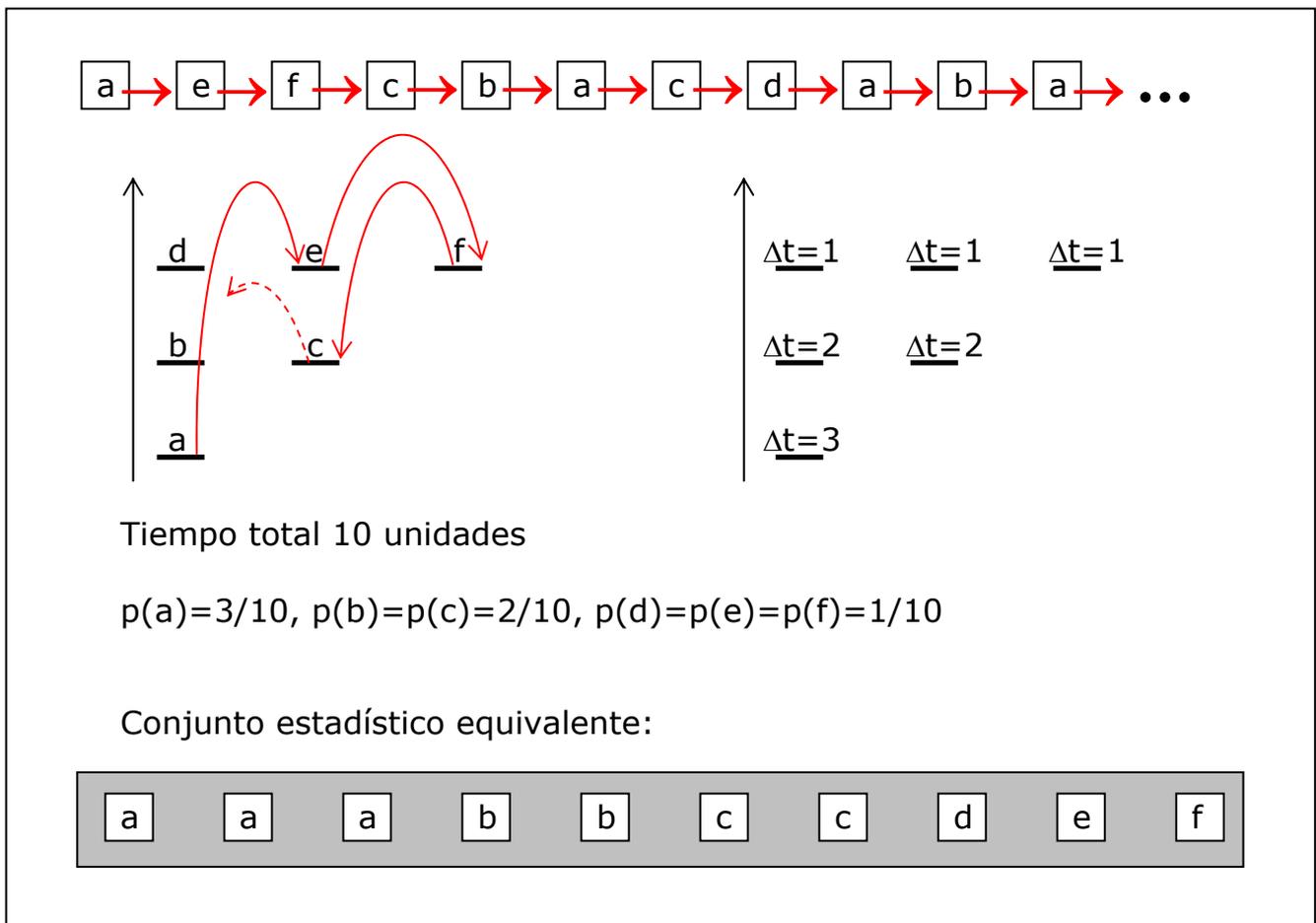
necesariamente por construcción: $\langle f \rangle_t = \langle f \rangle$

Observe que en un caso hace falta la dinámica del problema para hacer la media temporal a lo largo de la trayectoria, es decir hace falta $f=f(t)$. Esto es un problema formidable e irresoluble como ya he comentado. Aparentemente el promedio estadístico adolece de la misma dificultad: para hallar los valores medios necesitamos conocer las probabilidades de estancia del sistema en cada microestado y esto lo conseguimos resolviendo el problema dinámico. Por ejemplo en el caso de una partícula clásica en una caja unidimensional de anchura L (ver figura) conociendo la dinámica del sistema llegamos a la conclusión de que este dedica el mismo tiempo en pasar por cada tramo de la trayectoria (en el espacio de las fases) del mismo tamaño ya que la velocidad de la partícula es constante. Así que esos tramos son igualmente probables. En definitiva parece que no hay diferencia entre un método y el otro. Sin embargo si que la hay y crucial: en el promedio temporal, respecto a la trayectoria, necesitamos saber a) por donde pasa, b) cuanto tiempo pasa en cada tramo y c) el orden temporal de los sucesivos puntos de la trayectoria. En el caso del promedio estadístico esta última información es irrelevante y veremos que gracias a ello podremos obtener fácilmente las probabilidades buscadas eludiendo básicamente solucionar el problema dinámico. Pero ¿cómo obtenemos las probabilidades sin resolver el problema dinámico antes? Paciencia, lo veremos más adelante, necesitamos aún discutir algunas cosas más.



1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA
4 CONJUNTOS ESTADÍSTICOS

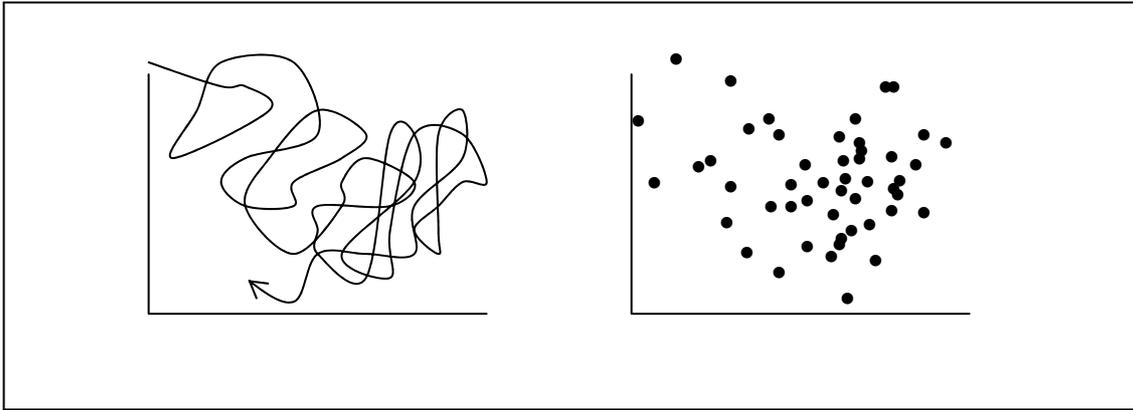
Suponiendo conocidas las probabilidades o lo que es lo mismo las densidades de probabilidad se puede obtener el valor medio de cualquier variable según hemos visto más arriba. Hay otra forma equivalente de hacer el promedio estadístico. En vez de considerar los microestados por los que va pasando el sistema a lo largo de su trayectoria consideremos el conjunto de microestados obtenidos de la siguiente forma: tomemos suficiente número (infinitos si es necesario) de sistemas idénticos a sistema en estudio y distribuyamos estos sistemas en los distintos microestados de la trayectoria del sistema original guardando las proporciones al tiempo que el sistema original dedica a cada uno de esos microestados. Este conjunto de sistemas se llama conjunto estadístico equivalente y por construcción el promedio de cualquier variable f sobre este conjunto estadístico da el mismo valor que el promedio estadístico (y que el promedio temporal). Un ejemplo sencillo de esta idea para un caso cuantizado se muestra en la figura siguiente:



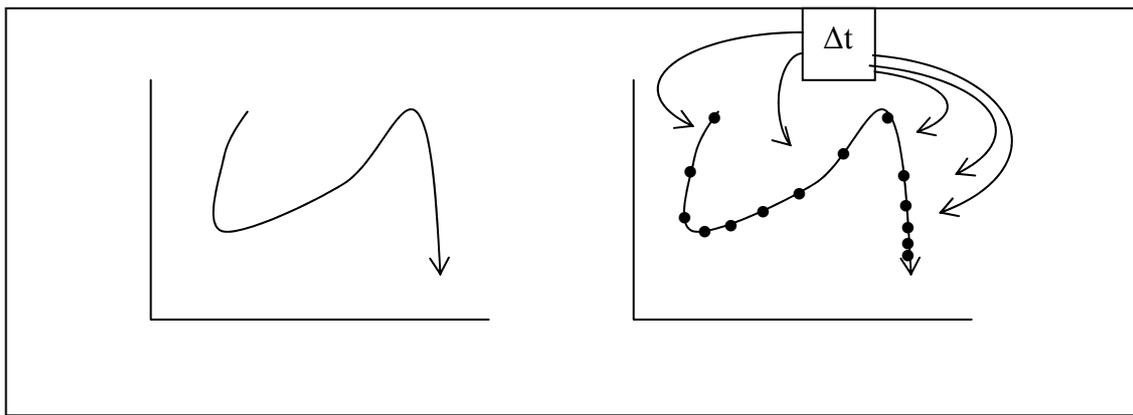
Para un caso clásico la construcción del conjunto estadístico es algo más compleja. Por ejemplo en el caso de la partícula clásica en una caja de una dimensión donde todos los tramos de la trayectoria son igualmente probables fabricamos infinitas cajas iguales con una partícula clásica en cada una de ellas de tal manera que la mitad (infinitas) tengan la partícula con un momento $p > 0$ y la otra mitad $-p < 0$ donde p es el módulo del momento, este caso constante. Luego en cada grupo localizamos la partícula en cada caja de forma regular de manera que no haya ninguna posición privilegiada. Pero el proceso para hacer esto no parece sencillo en el caso general. Considere en el espacio de las fases una trayectoria que resulta ser como la que indica la figura en forma simbólica:

En la zona de la trayectoria donde las partículas tienen más velocidad el sistema dedica menos tiempo en recorrerla y por tanto dedica menos tiempo en visitar esos microestados. Los sistemas del conjunto estadístico equivalente (puntos en la figura) deberían estar distribuidos en el espacio de las fases de tal

1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

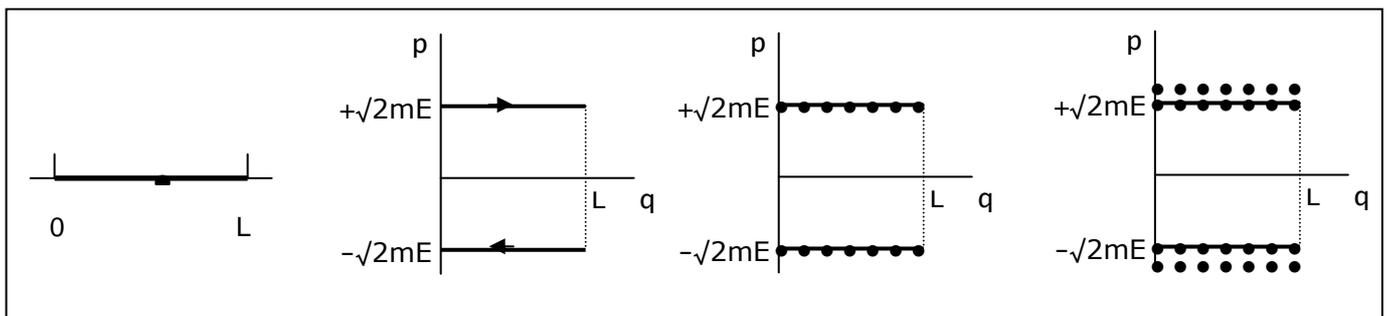


manera que hubiera más en las zonas de velocidad lenta de las partículas. Esa densidad de sistemas, de puntos en el espacio de las fases tendrá que coincidir, por construcción, con la densidad de probabilidad $\rho(q,p)$. Todo esto es obligado por definición ¿pero cómo se puede construir este conjunto de sistemas distribuido de la forma que pretendemos? Bien, en principio se puede hacer de la siguiente manera: se inicia la trayectoria en cualquier punto y cada cierto intervalo de tiempo se marcan la posición de la trayectoria en el espacio de las fases. El intervalo de tiempo se hace lo suficientemente pequeño para llegar a la precisión necesaria que necesitemos para $\rho(q,p)$:



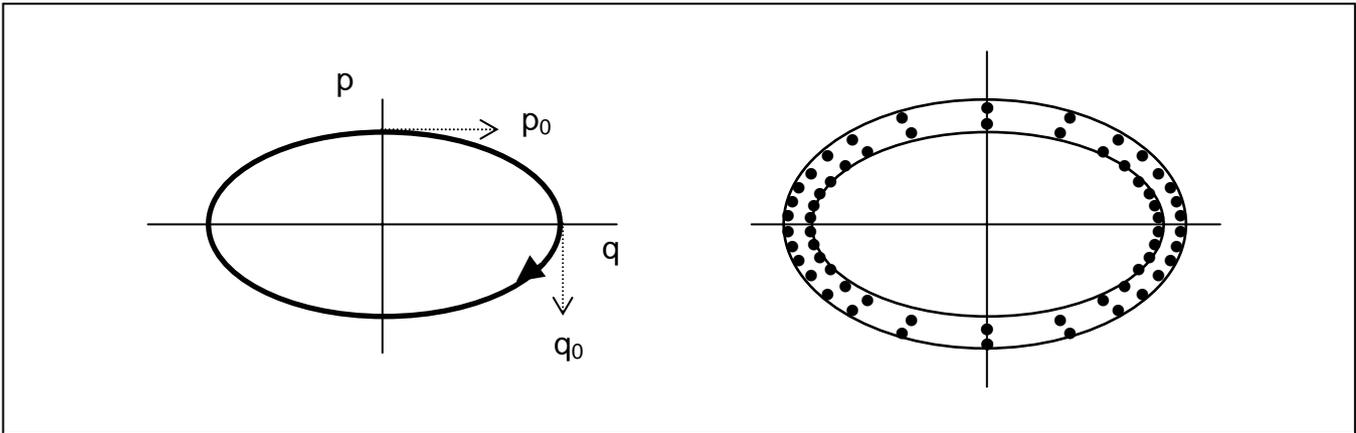
Como dos ejemplo de este procedimiento se pueden tomar el de una partícula en una caja unidimensional y el de un oscilador en una dimensión.

Partícula en una caja:



1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

Oscilador clásico en una dimensión:



Dependiendo de las condiciones macroscópicas del sistema etiquetamos al conjunto estadístico correspondiente con un nombre. Los conjuntos estadísticos más usuales son los siguientes:

Sistema aislado:

E, N, V fijos \rightarrow conjunto estadístico **MICROCANÓNICO**

Sistema en contacto con un baño térmico de temperatura T :

T, N, V fijos \rightarrow conjunto estadístico **CANÓNICO**

Sistema en contacto con un baño térmico de temperatura T y un baño de volumen a presión p :

T, N, p fijos \rightarrow conjunto estadístico **p-T**

Sistema en contacto con un baño térmico de temperatura T y un baño de partículas de potencial químico μ :

T, μ, V fijos \rightarrow conjunto estadístico **GRAN CANÓNICO**

Aún estamos proponiendo definiciones. Antes de introducir los postulados estadísticos voy a revisar el concepto de equilibrio y el Teorema de Liouville.

5 PRIMER POSTULADO

El equilibrio es un concepto relativo. El equilibrio absoluto, tal como se entiende en Termodinámica, es el estado al cual tienden los sistemas pero al que no se puede llegar por razones prácticas aunque podemos acercarnos a él suficientemente en muchos casos. En cualquier caso para evitar problemas introduzco el primer postulado:

PRIMER POSTULADO:

TARDE O TEMPRANO UN SISTEMA LLEGA AL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO

Los sistemas que nosotros vamos a estudiar son aquellos que han llegado al equilibrio; recuerde sin embargo el análisis referente al concepto de equilibrio que hice en el aula.