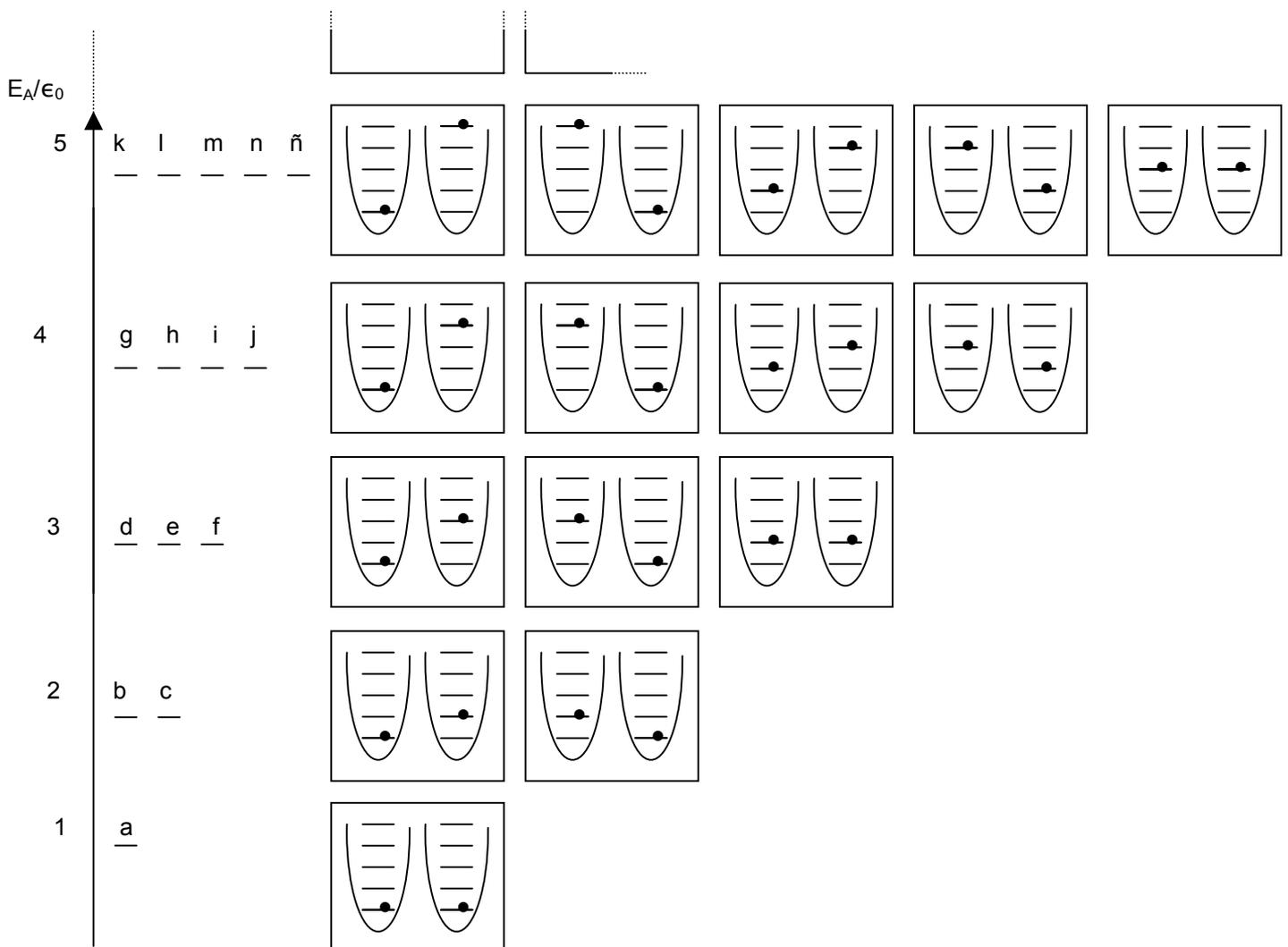


8 PESO ESTADÍSTICO. ENTROPÍA.

PESO ESTADÍSTICO

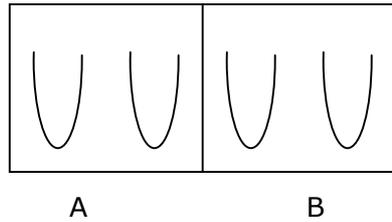
Considere un sistema aislado. Lo dividimos en dos subsistemas A y B que pueden intercambiar energía entre sí. Voy a buscar todos los estados accesibles del sistema total cuando tiene una energía E_T . Para ello busco todos los posibles microestados de cada subsistema con energías E_A y E_B , tal que $E_A + E_B = E_T$. Voy a hacerlo con un ejemplo sencillo: un sistema de 4 osciladores cuánticos. No es un sistema macroscópico pero es suficiente para introducir el comportamiento de esos sistemas. Normalmente no ocurre así con sistemas de pocas partículas. El sistema de los cuatro osciladores se divide en dos subsistemas iguales de dos osciladores cada uno.

El problema de N osciladores ya lo vimos en los problemas. Cada oscilador tiene una energía $\epsilon(n) = (\frac{1}{2} + n)\hbar\omega = (\frac{1}{2} + n)\epsilon_0$, con $n=0,1,2,3,\dots$. Para N osciladores la energía es $E = \epsilon(n_1) + \epsilon(n_2) + \dots = (\frac{1}{2} + n_1)\epsilon_0 + (\frac{1}{2} + n_2)\epsilon_0 + \dots = N\epsilon_0/2 + M\epsilon_0$, donde $M = n_1 + n_2 + \dots$. Como cada $n_i = 0,1,2,3,\dots$ M podrá valer $0,1,2,3,\dots$. Observe que para cada energía E hay un valor de M y viceversa. En el caso de N=2 osciladores (que corresponde a cada uno de los dos subsistemas A y B) $E = 1 + M\epsilon_0$. Para cada energía habíamos visto que había un número de estados igual a $\Omega(E, N) = (M + N - 1)! / M!(N - 1)!$. Para N=2, nuestro caso $\Omega(E, N=2) = (M + 1)! / M! = M + 1$, es decir para las sucesivas energías (o valores de M) el número de estados es 1, 2, 3, ... En la figura se muestran los estados de las energías más bajas para uno de los dos subsistemas, por ejemplo el A. He llamado a los sucesivos estados a, b, c, d, ... El subsistema B es idéntico. Llamaré a los correspondientes estados de B: a', b', c', d', ... Observar que la energía total de los sistemas A, B y total, así como el número de osciladores de cada uno de estos sistemas, están jugando el papel de variables MACROSCÓPICAS aunque difícilmente podrían ser consideradas como tales.

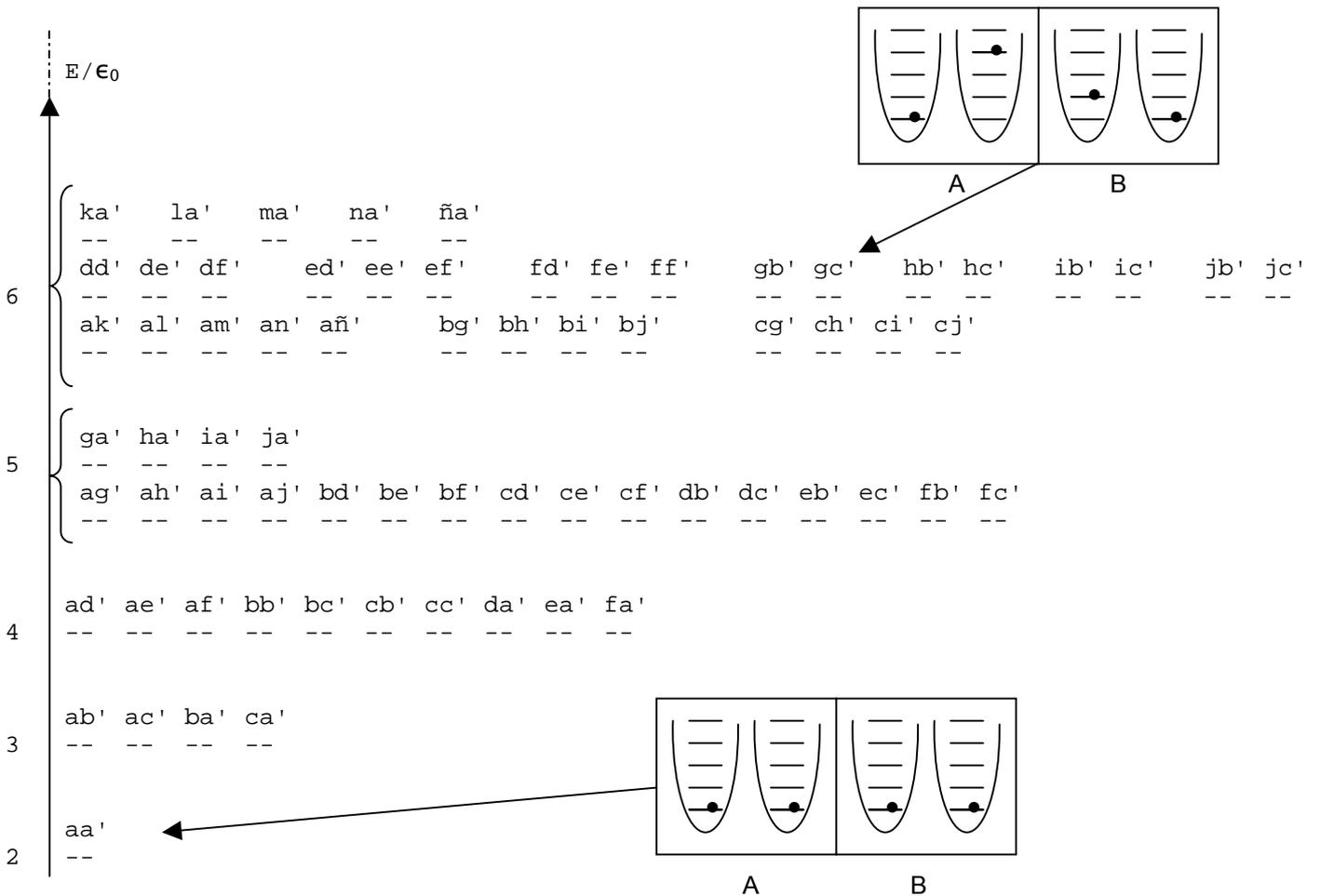


1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

Pongamos los dos sistemas en contacto: pueden intercambiar energía. Este intercambio de energía seguirá una dinámica que no nos importa.



Lo que he hecho para 2 osciladores se puede repetir para 4, es decir buscar los posibles valores para la energía E_T de los estados MACROSCÓPICOS y contar cuantos estados microscópicos le corresponden. E_T es la suma de las energías de 4 osciladores: $E_T = \epsilon(n_1) + \epsilon(n_2) + \epsilon(n_3) + \epsilon(n_4) = (2+n_1+n_2+n_3+n_4)\epsilon_0 = (2+M)\epsilon_0$ con $M=n_1+n_2+n_3+n_4=0,1,2,3 \dots$, $\Omega_T(E,N=4) = \dots = (M+3)!/M!3! = 1,2,3,4,\dots$ para $M=0,1,2,3,\dots$, etc. etc. El resultado se muestra en el diagrama siguiente



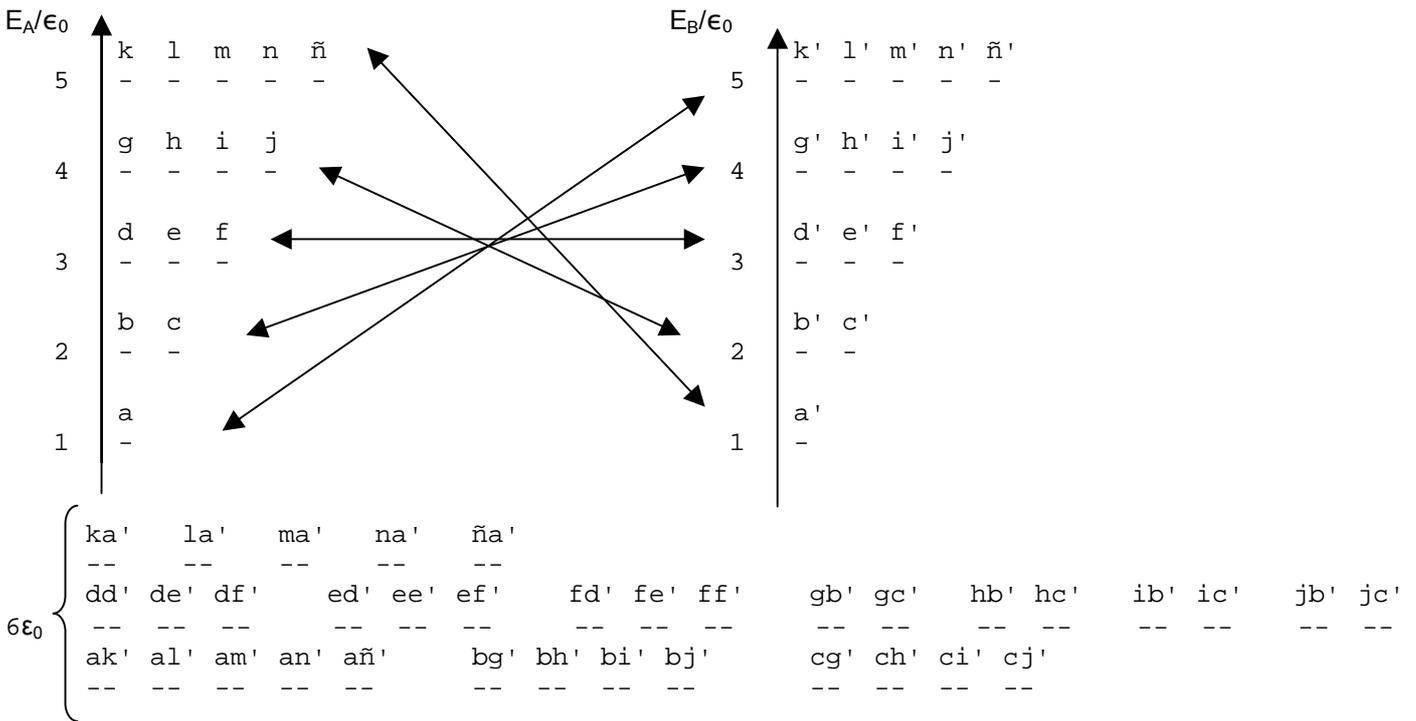
que como se ve cada microestado es una combinación de un microestado de cada subsistema. Supongamos que tenemos el sistema de 4 osciladores aislado y con una energía total $E_T=6\epsilon_0$. Sea la energía que sea de A y de B y sea el que sea el microestado en el que estén A y B se deba cumplir en todo momento que $E_T = 6\epsilon_0 = E_A + E_B$.

El número de microestados con $E_T = 6\epsilon_0$ son 35 que se obtienen de hacer las combinaciones de estados de A con los de B: $\Omega_T(E,N=4) = 1 \times 5 + 2 \times 4 + 3 \times 3 + 4 \times 2 + 5 \times 1 = 5 + 8 + 9 + 8 + 5 = 35$

$$= \sum_{E_A} \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_B) = \sum_{E_A} \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_T - E_A)$$

1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

Observe que cada microestado del sistema total se construye con estado del sistema A de energía E_A y con un estado del sistema B con la energía complementaria $E_B = E_T - E_A$:

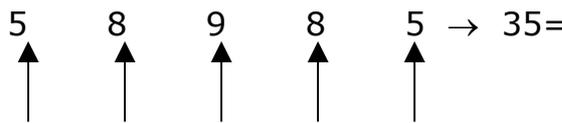


Ahora voy a clasificar los 35 microestados basándome en como se obtienen de la combinación de los microestados de los subsistemas A y B:

$\sim P_A(E_A) \quad \sim P_B(E_B)$

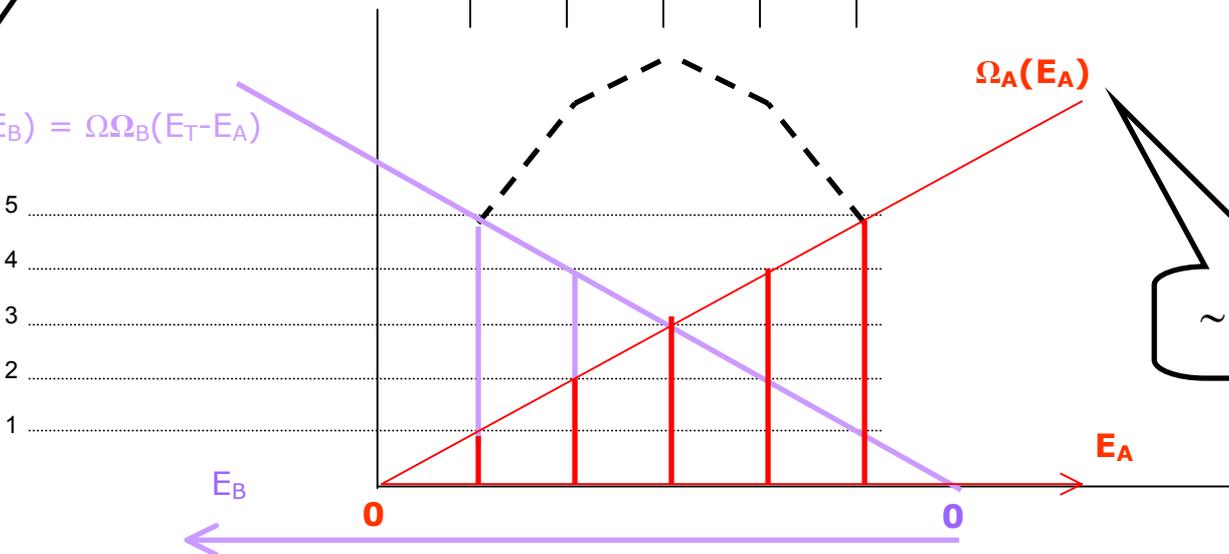
$\sim p_A(E_i = E_A)$

$$\Omega_A(E_A) \times \Omega_B(E_B) = \Omega_A(E_A) \times \Omega_B(E_T - E_A)$$



$$\sum \Omega_A(E_A) \times \Omega_B(E_B) = \Omega_B$$

$$\Omega_{\Omega_B}(E_B) = \Omega_{\Omega_B}(E_T - E_A)$$



$\sim p_B(E_i = E_B)$

1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

En equilibrio todos los microestados del sistema total, los 35, tienen la misma probabilidad de ser ocupados (2º postulado: la probabilidad sólo depende de la energía). Por lo tanto del ejemplo y en general se llega inmediatamente a las siguientes conclusiones:

$p(E_i=E_A)$ = probabilidad de encontrar el sistema A en uno de los microestados de energía E_A
es directamente proporcional al número de microestados de B con la energía
complementaria $E_B = E_T - E_A$ para que el total sea el adecuado, es decir $\sim \Omega_B(E_T - E_A)$

Por ejemplo el "micro b" aparece 4 veces porque se combina con los 4 micros del sistema B para dar la energía total $6\epsilon_0$, el "micro h" sólo aparece 2 veces ya que sólo se puede combinar con 2 microestados de B, es decir su probabilidad es la mitad de la de "b". Esta probabilidad normalizada es por tanto: $p(E_i=E_A) = \Omega_B(E_T - E_A) / \Omega_T(E_T) = \Omega_B(E_T - E_A) / 35$. Así que $p(b)=4/35$ y $p(h)=2/35$.

$P(E_A)$ = probabilidad de encontrar el sistema A con energía E_A pero no importa en cual =
= probabilidad de encontrar A en cualquiera de ellos, $p(E_i=E_A)$ (todos son igualmente probables)
por el número de ellos: $= \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_T - E_A) / \Omega_T(E_T)$

Como E_A es una propiedad global del sistema A, la probabilidad $P(E_A)$ es en realidad (si el sistema fuese macroscópico) la probabilidad de que el sistema tenga la energía E_A . Observe que la expresión obtenida ya está normalizada a la unidad. En el ejemplo: $p(E_A=2\epsilon_0) = 2 \times 4/35 = 8/35$ y $p(E_A=4\epsilon_0) = 4 \times 2/35 = 8/35$.

Las conclusiones pueden describirse así:

La probabilidad de que un sistema esté en un preciso microestado de energía E es proporcional $\Omega_{RU}(E_T - E)$, donde E_T es la energía total del universo, y Ω_{RU} el número de estados del resto del universo:

$$p(E) \sim \Omega_{RU}(E_T - E)$$

y la más útil como veremos:

La probabilidad de que un sistema esté en un macroestado de energía E (o lo que es lo mismo en cualquiera de los microestados de energía E) es proporcional al producto $\Omega(E)\Omega_{RU}(E_T - E)$, donde E_T es la energía total del universo, y Ω y Ω_{RU} son el número de estados del sistema y del resto del universo respectivamente:

$$P(E) \sim \Omega(E)\Omega_{RU}(E_T - E)$$

Haciendo números en el ejemplo de los 4 osciladores se tienen los resultados (ver recuadro adjunto) para las distintas probabilidades de los subsistemas A y B y el sistema total. Es un ejercicio elemental pero compruebe que lo entiende. ¡Es fundamental entenderlo!

1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

Para que la energía total sea 6 (en unidades de $\hbar\omega=\varepsilon_0$) las posibles combinaciones energéticas de los subsistemas, del ejemplo de los 4 osciladores, deben ser:

E_A	1	2	3	4	5
$E_B=E_T-E_A$	5	4	3	2	1
E_A+E_B	6	6	6	6	6

Y las correspondientes combinaciones de microestados:

E_A	1	2	3	4	5
$\Omega_A(E_A)$	1	2	3	4	5
$\Omega_B(E_T-E_A)$	5	4	3	2	1
$\Omega_A \times \Omega_B$	5	8	9	8	5

Por lo que el número total de estados del sistema total (con $E_T=6$) es

$$\Omega_T(E_T=6) = \sum \Omega_A(E_A) \times \Omega_B(E_B) = 1 \times 5 + 2 \times 4 + 3 \times 3 + 4 \times 2 + 5 \times 1 = \mathbf{5 + 8 + 9 + 8 + 5 = 35}$$

como debe ser.

Los 35 estados son igualmente probables, todos tienen la misma energía total $E_T=6\varepsilon_0$. La probabilidad de que el sistema esté en cualquiera de esos 35 estados debe ser $1/35$, o, en media, cada 35 unidades de tiempo el sistema cambiará de estado. Pero no todos los estados son iguales, en algunos la energía de A es pequeña y la de B es grande y viceversa. Del sistema total ya está dicho todo en este ejemplo.

La probabilidad $p_A(E_i = E_A)$ de que el subsistema A esté en UN preciso microestado de entre los que tienen energía E_A , pudiendo ser $E_A=1,2,3,4$ o 5. Naturalmente para que A esté en ese estado y por tanto tenga esa energía, el subsistema B tiene que tener la energía complementaria $E_B=E_T-E_A$, es decir puede estar en CUALQUIERA de los microestados de energía de energía $E_B=E_T-E_A$. Está claro que, cuantos más microestados tenga B con esa energía complementaria, más posibilidades tendrá A de estar en el microestado propuesto, es decir que como se ha dicho antes $p_A(E_i = E_A)$ es proporcional a $\Omega_B(E_T - E_A)$. Si se incluye una constante de normalización: $p_A(E_i = E_A) = \Omega_B(E_T - E_A) / \Omega_T(E_T)$. La constante de normalización ahora es $1/\Omega_T(E_T)=1/35$. Por lo tanto:

Estado i	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	ñ
Energía E_i	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5	5
$\Omega_B(E_T-E_i)$	5	4	4	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	1	1
$p_A(E_i)$	5/35	4/35	4/35	3/35	3/35	3/35	2/35	2/35	2/35	2/35	1/35	1/35	1/35	1/35	1/35

De manera análoga se obtendrían las probabilidades p_B .

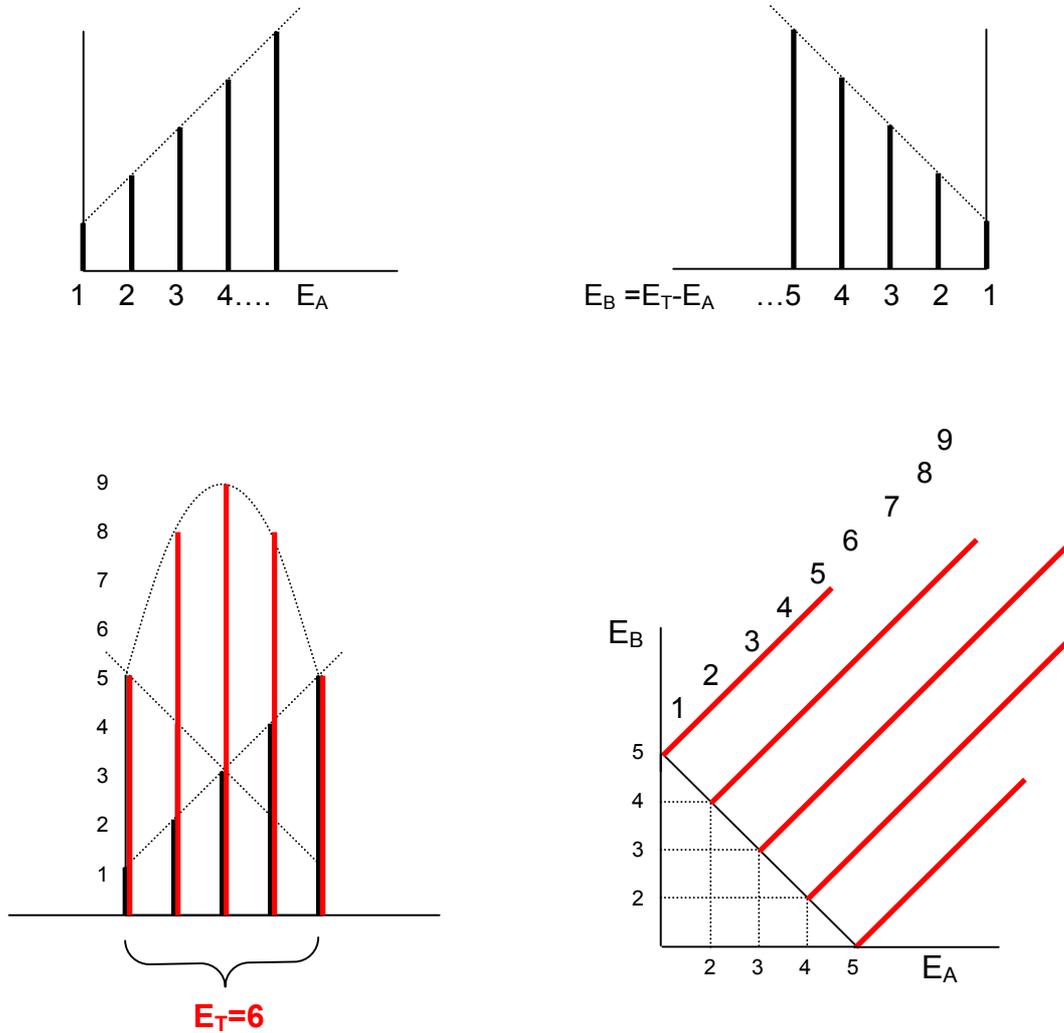
Ahora podríamos preguntarnos por la probabilidad $P_A(E_A)$ de que el subsistema A esté en CUALQUIER estado de energía E_A , sin importar en que preciso microestado con tal que tenga la energía E_A . Naturalmente para que A tenga esa energía el otro subsistema, otra vez, tiene que tener la energía complementaria $E_B=E_T-E_A$. E igual que antes, cuantos más estados tenga B con la energía complementaria, más posibilidades tendrá A de tener la energía E_A , es decir $P_A(E_A) \sim \Omega_B(E_T - E_A)$. TAMBIÉN, esto es nuevo, cuantos más estados tenga A con esa energía también aumentará la esta probabilidad, así que como también se ha dicho antes: $P_A(E_A) \sim \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_T - E_A)$. Si se normaliza esta probabilidad se llega a $P_A(E_A) = \Omega_A(E_A) \Omega_B(E_T - E_A) / \Omega_T(E_T)$

E_A	1	2	3	4	5
$P(E_A)$	$5 \times 1/35 = 1/7$	$2 \times 4/35 = 4/19$	$3 \times 3/35 = 9/35$	$4 \times 2/35 = 4/19$	$5 \times 1/35 = 1/7$

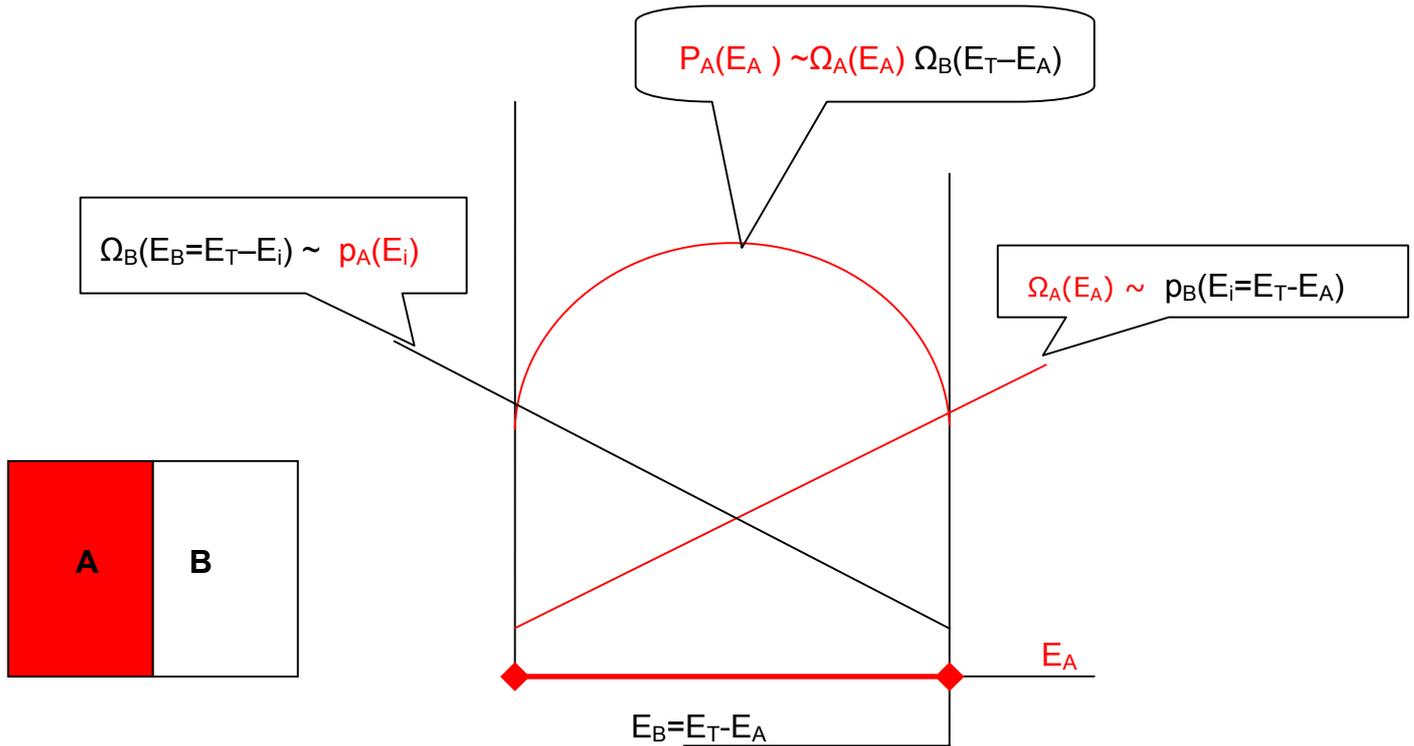
De manera análoga se obtendrían las probabilidades de P_B

1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

Podríamos representar los microestados del sistema total de esta forma:



Nos fijamos ahora en esta probabilidad: la de encontrar un subsistema con una energía, sin importarnos en qué preciso microestado de esa energía esté. Observamos que $P_A(E)$ es producto (salvo la constante de normalización) de dos funciones número de estado, $\Omega_A(E)$ y $\Omega_B(E)$, y por tanto, en el caso usual, crecientes con la energía. Sin embargo el argumento de una de ellas es la energía complementaria así que finalmente P es el producto de dos funciones una creciente $\Omega_A(E)$ y la otra decreciente. $\Omega_A(E_T - E)$. En la figura se muestran estas dos funciones y se ve claramente como una crece y la otra decrece con la energía del subsistema elegido, el A (y viceversa si hubiéramos elegido el subsistema B). Las líneas verticales rojas es el producto de ambas funciones en cada energía de A y por tanto es la función de probabilidad P_A (salvo el factor trivial de normalización).



Con las ideas expuestas voy a definir el Peso Estadístico y ver que significa en el ejemplo de los 4 osciladores. Luego expondré cómo va perfilándose su significado conforme el sistema contiene más y más partículas. Finalmente para mayor claridad describiré un sistema de 5000 osciladores que aun no siendo realmente macroscópico ilustra a la perfección el efecto de aumentar el número de partículas (osciladores en nuestro caso) del sistema.

Por definición:

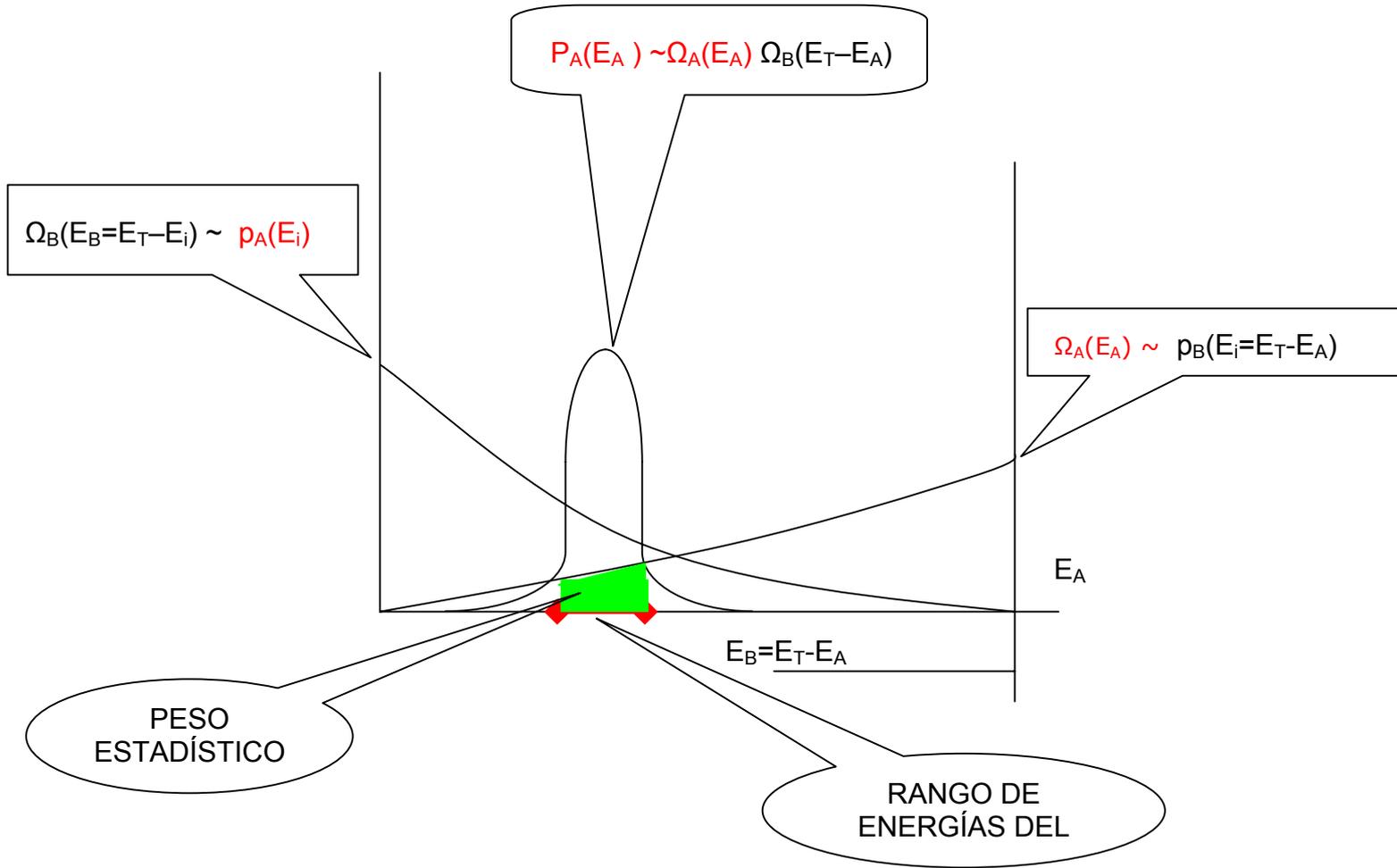
PESO ESTADÍSTICO: conjunto de estados con probabilidad significativa de ser ocupados

Si uno se fija en los valores (ver recuadro anterior) de las probabilidades de ocupación de los distintos microestados del sistema A, del ejemplo de los 4 osciladores, se observa que las esas decrecen monótonamente con la energía (comportamiento general como demostraremos más adelante). En el caso de menor probabilidad $p=1/35$, es decir para la máxima energía $E_A=5$ que puede tener el sistema A en las condiciones dadas, no se puede considerar que sea despreciable (claro que esto siempre es relativo) pero es del orden de la probabilidad, $5/35$, del microestado más probable. Como consecuencia, todos los estados tienen, desde el a hasta el ñ, una probabilidad significativa de ser ocupados por el sistema A. Entonces el Peso Estadístico debe ser 15. Como el sistema B es idéntico al A, también tiene un Peso Estadístico de 15. En sistema total todos los estados tienen la misma probabilidad así que el Peso Estadístico debe es 35, el número total de estados que tienen el sistema total en las presentes circunstancias. La conclusión en el ejemplo es que el Peso Estadístico coincide con los estados accesibles de cada sistema en las condiciones dadas. Si esto fuese así siempre no tendría el menor interés. Pero veamos como se discriminan los microestados del Peso Estadístico de entre todos los accesibles si el número de partícula aumenta hasta hacerse macroscópico.

A las siguientes figuras hay que añadir la discusión hecha en clase.

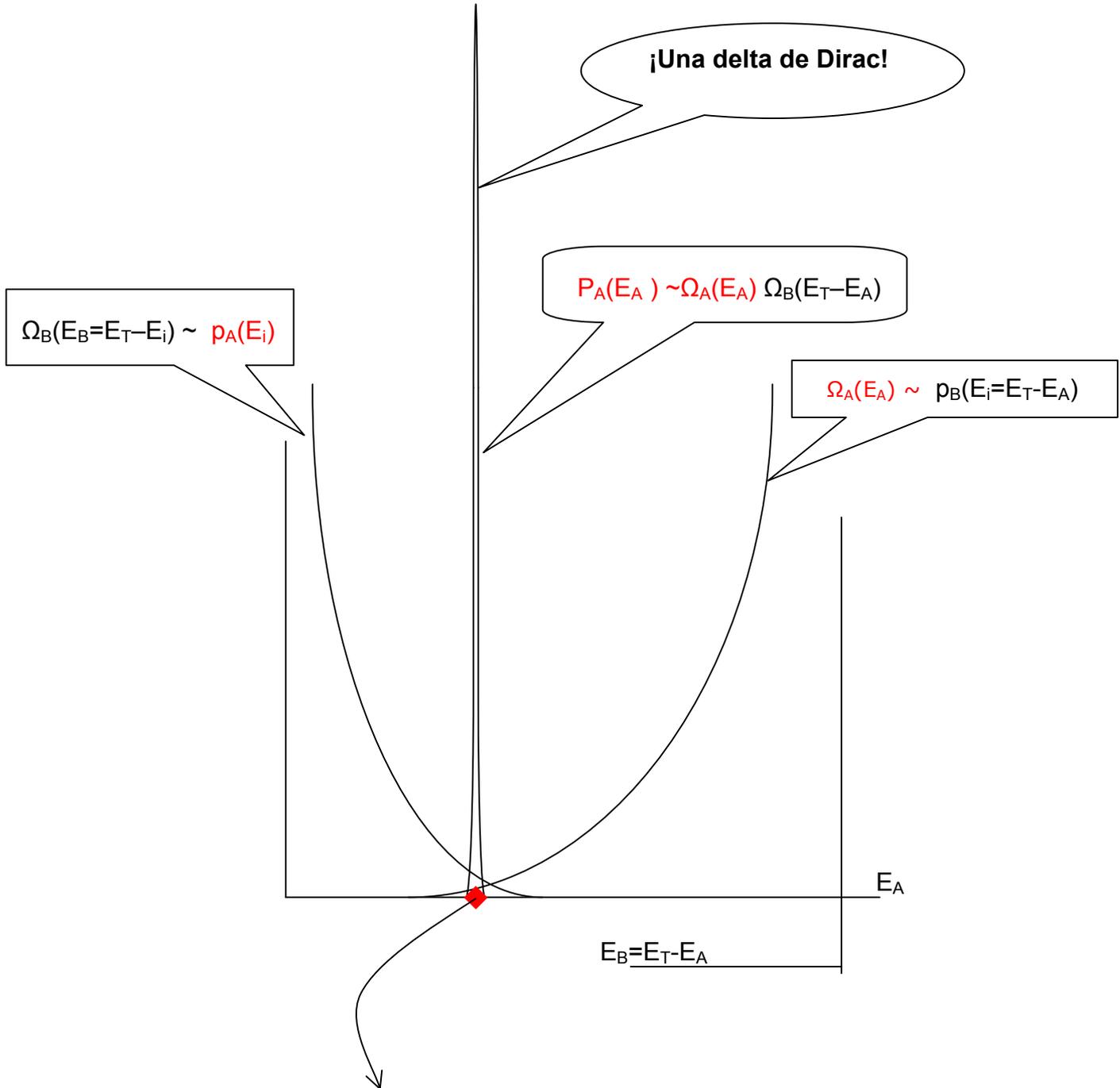
1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

El rango de energías del Peso Estadístico del sistema A está marcado en rojo. Conforme se aumenta el tamaño (el número de partículas) del sistema para hacerse normal (macroscópico) lo que pasa es:



1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

Para tamaños típicamente macroscópicos:



Las **energías** de los **estados del Peso Estadístico** se restringen a un intervalo infinitesimal. Las energías correspondientes del sistema **TOTAL** tienen “prácticamente” la totalidad de los estados.

Si llamamos $\langle E_A \rangle$ a la energía media de los estados del Peso Estadístico y δE_A al intervalo de la energía del Peso Estadístico, nos damos cuenta de que esta energía es el valor medio de la energía del sistema A y por tanto PESO ESTADÍSTICO DE A = $\omega_A(\langle E_A \rangle) \delta E_A$; en general se podrá escribir:

$$\text{PESO ESTADÍSTICO} = \omega(\langle E \rangle) \delta E$$

Lo que indica que el Peso Estadístico crece asombrosamente también con la energía.

1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

Notas:

No olvide que $\varpi \equiv \frac{\partial \Omega_0(E, N, V)}{\partial E}$, es decir que de forma más explícita es $\omega_A = \omega_A(\langle E_A \rangle, N, V)$. Usualmente se escribe $\omega_A = \omega_A(E_A, N, V)$, se sobreentiende que se trata de la energía media. Así que el Peso Estadístico en una función de E , N y V .

Observe que existe cierta ambigüedad en la determinación del intervalo de energías ya que depende de un criterio aparentemente vago, el de que los estados sean visitados de manera significativa por el sistema A. ¿Significativa? Sin embargo esto no será ningún problema como veremos más adelante.

Simultáneamente por simetría: PESO ESTADÍSTICO DE B = $\omega_B(E_B)\delta E_B = \omega_B(E_T - E_A)\delta E_B$. Como $\delta E_A = \delta E_B$ y que Peso Estadístico del sistema total debe obtenerse de la combinación del número de estados con mayor peso probabilístico de los dos subsistemas, es decir del producto de los pesos estadísticos:

$$\begin{aligned} & \text{PESO ESTADÍSTICO DEL SISTEMA TOTAL} = \\ & = \text{PESO ESTADÍSTICO DE A} \times \text{PESO ESTADÍSTICO DE B} = \\ & = \omega_A(E_A)\delta E_A \times \omega_B(E_B)\delta E_B = \omega_A(E_A)\delta E_A \times \omega_B(E_T - E_A)\delta E_B \end{aligned}$$

Observe que el Peso Estadístico del sistema total (que está aislado) es prácticamente el número total de de microestados accesibles, mientras que no es ni mucho menos lo que pasa con los subsistemas, es más hay rangos de energía de los subsistemas (correspondientes a mayores energía que la media) con muchos (muchísimos) más microestados.

Fíjese que el Peso Estadístico del sistema total como producto de pesos estadísticos de los dos subsistemas no se cumple en el ejemplo de los 4 osciladores. Este producto sólo tiene sentido en el caso de sistemas macroscópicos. En cualquier caso el Peso Estadístico del sistema total es prácticamente igual a su número de microestados como hemos visto antes y este número si que es el del caso de los 4 osciladores. Este ejemplo fue elegido para ilustrar las ideas pero no es posible hacerlo con todas ellas ya que son propias de sistemas macroscópicos.

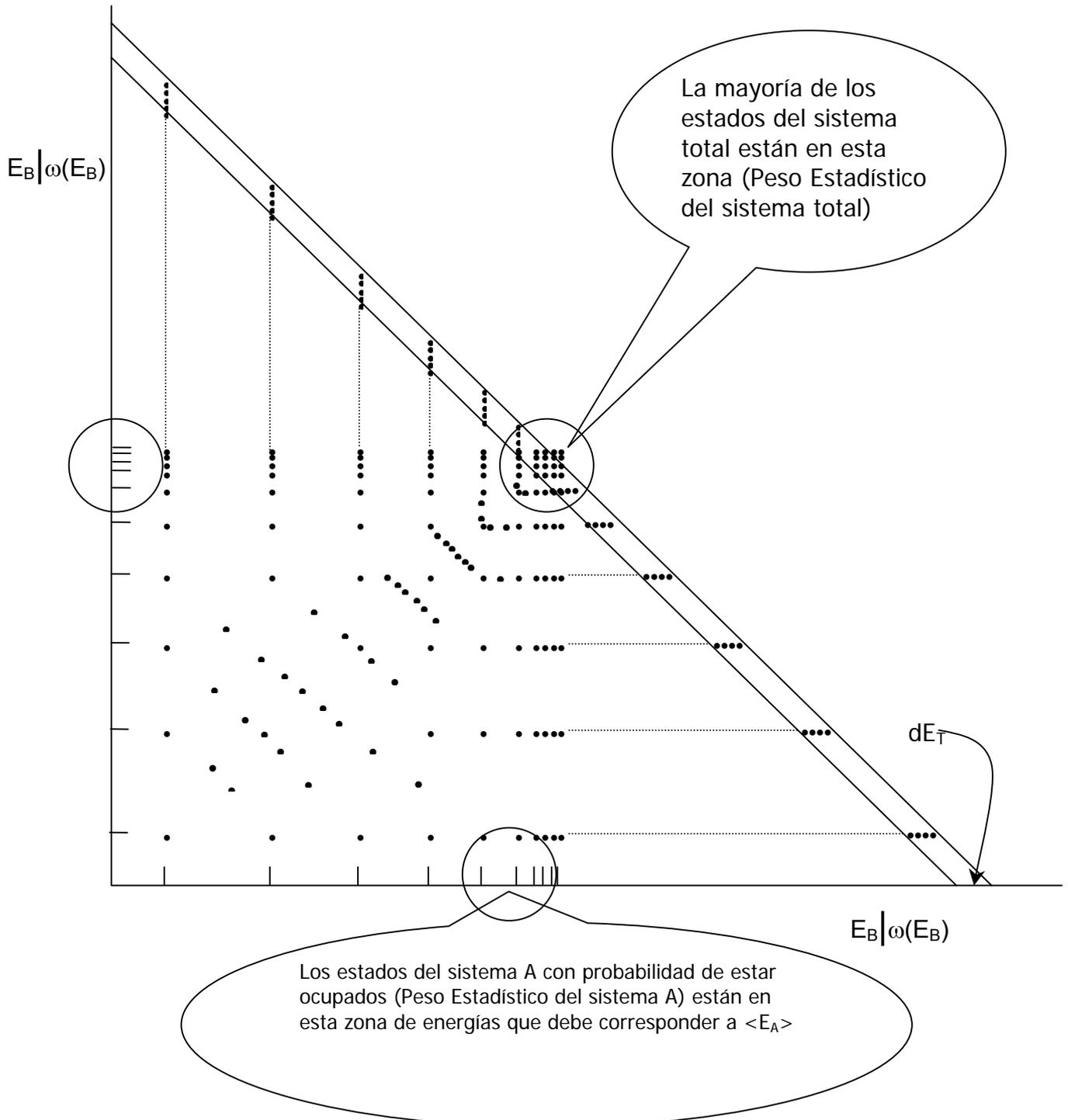
Para acabar la presente discusión note que se puede generalizar la expresión del Peso Estadístico (PE) como producto de pesos estadísticos si el sistema es dividido en dos o más subsistemas.

$$\begin{aligned} \text{PE del sistema TOTAL} &= \text{PE de A} \times \text{PE de B} \times \text{PE de C} \times \text{PE de D} \times \dots = \\ &= \omega_A(\langle E_A \rangle)\delta E_A \times \omega_B(\langle E_B \rangle)\delta E_B \times \omega_C(\langle E_C \rangle)\delta E_C \times \omega_D(\langle E_D \rangle)\delta E_D \times \dots \end{aligned}$$

A	B	C	D		
$\omega_A(\langle E_A \rangle)\delta E_A$	$\times \omega_B(\langle E_B \rangle)\delta E_B$	$\times \omega_C(\langle E_C \rangle)\delta E_C$	$\times \omega_D(\langle E_D \rangle)\delta E_D$	$\times \dots$	

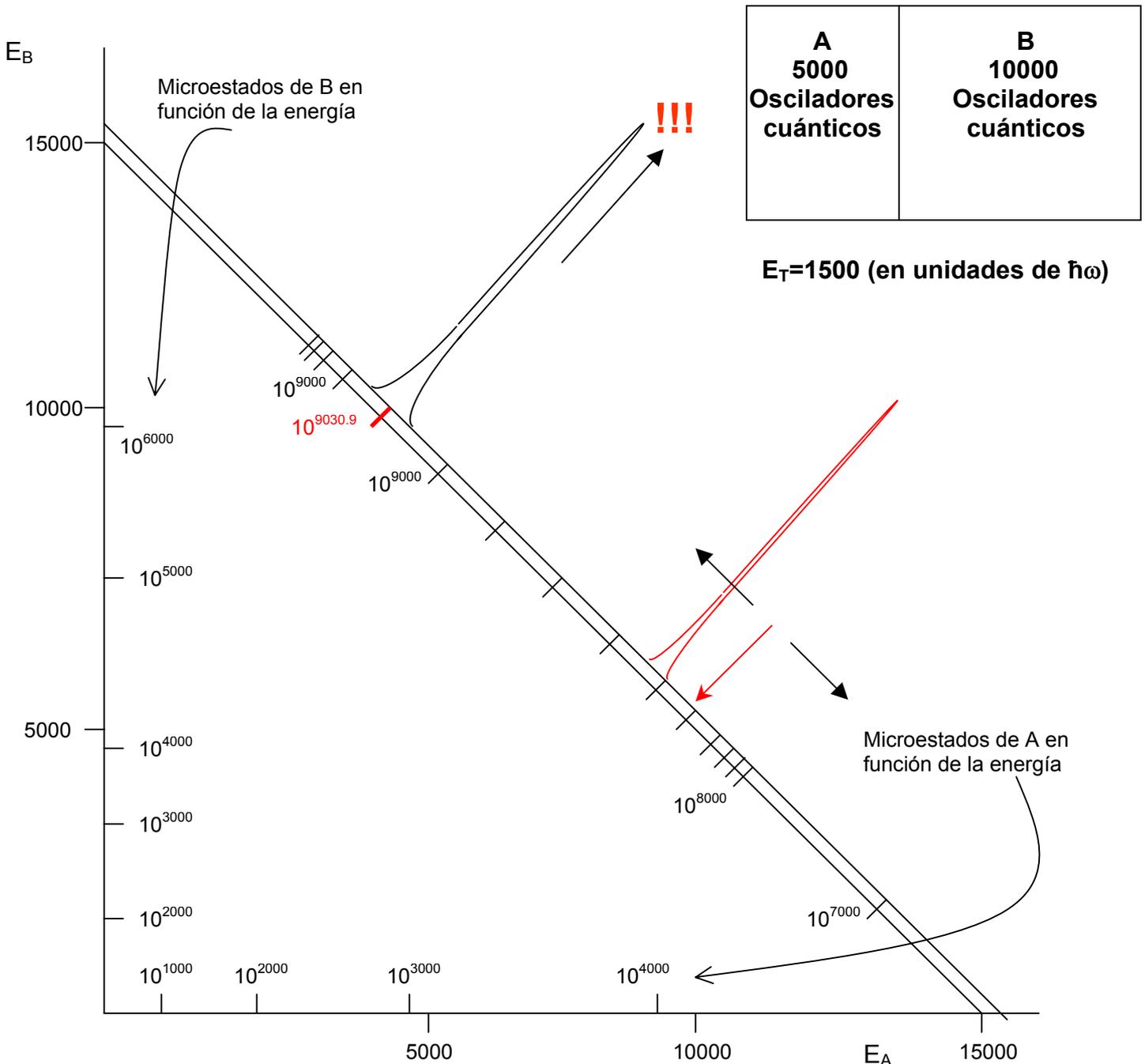
1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

Vamos ahora con un ejemplo del libro de Waldram (ver bibliografía; este libro es recomendado especialmente): considere 10.000 osciladores cuánticos como sistema aislado. Cada subsistema tiene 5000. Fíjese que aun así estos números de osciladores son ridículos en comparación con lo que sería un sistema macroscópico (N del orden de 10^{24}) pero al menos no nos desbordaran. Ante la imposibilidad de representar directamente cada posible estado me limitaré a representar por pequeñas líneas, sobre los ejes de las energías de los subsistemas A y B las respectivas densidades de estados y por puntos, sobre el primer cuadrante, la densidad de estados del sistema total. A mayor concentración de pequeñas líneas, o puntos, mayor densidad de estados. Todos los puntos que están en una misma recta $E_B = -E_A + E_T$, de pendiente -1 , corresponden a estados del sistema total con la misma energía. Y naturalmente los puntos entre las rectas $E_A + E_B = E_T$ y $E_A + E_B = E_T + dE_T$ corresponden al sistema total con energía entre E_T y $E_T + dE_T$. Para una energía total dada, donde esté la zona de mayor acumulación de puntos será del Peso Estadístico. Fíjese que en el caso del intervalo de energías ahora el sistema no está estrictamente aislado pero eso es lo de menos.



1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

En el siguiente diagrama se describe otro aspecto del Peso Estadístico. En este caso son 15000 osciladores y los subsistemas no son iguales, pero esto es lo de menos. Se supone ahora que la interacción entre los subsistemas es menor que la interna en cada subsistema, de tal forma que el intercambio de energía es menos efectivo entre subsistemas que entre osciladores dentro de un mismo subsistema. Ahora en los ejes se representan las energías y el número de estados de los dos subsistemas, (una representación similar al diagrama anterior). Para una energía de 15000 unidades (15000 excitaciones repartidas entre todos los osciladores) se representan los posibles estados del sistema total distribuidos conforme a como se reparten las 1500 unidades de energía entre los dos subsistemas (otra vez similar representación del diagrama anterior). Se ve que cuando el reparto de la energía total se hace dando al subsistema B unas 10000 unidades y al A unas 5000 unidades se obtiene el mayor número de microestados del sistema total ($\approx 10^{9031}$, $\text{Peso Estadístico} = \omega_A(5000)\delta E_A \times \omega_B(10000)\delta E_B$); más aún, para cualquier otro reparto el número de microestados del sistema total, a pesar de ser enorme, es totalmente despreciable frente al máximo. Fíjese como cambian los números al pasar de 4 a 15000 osciladores, y este cambio es nada comparado con lo que saldría si tuviéramos 10^{23} osciladores!!!! La "delta" en rojo y las flechas que le acompañan están relacionadas con la evolución temporal del sistema (ver discusión en el libro de Wolfram, o los apuntes de clase)



1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

ENTROPÍA

Ahora estamos en condiciones de definir la entropía como:

$$S = k \ln (\text{Peso Estadístico})$$

Donde k es la constante de Boltzmann e igual a 1.38×10^{-16} erg/K.

De momento es una definición pero veremos que coincide con la entropía termodinámica y por tanto esta expresión es de extraordinario interés ya que establece un vínculo entre el mundo macroscópico (la entropía termodinámica) y el microscópico (el Peso Estadístico).

La entropía es, por definición, una medida del número de estados que el sistema visita con probabilidad significativa.

La constante k es simplemente un factor para que la Entropía aquí definida, coincida numéricamente y con las unidades correspondientes con la entropía termodinámica.

El logaritmo juega un papel importante en esta identificación. De momento lo que hace es planchar literalmente el extraordinario crecimiento del Peso Estadístico con E . S como función de E puede dibujarse sin problemas. Pero aún más importante, la propiedad de factorización del Peso Estadístico se convierte en SUMA con el logaritmo:

$$S(E_T) = S_A(\langle E_A \rangle) + S_B(\langle E_B \rangle) + S_C(\langle E_C \rangle) + S_D(\langle E_D \rangle) + \dots$$

Es decir la entropía es una magnitud EXTENSIVA; la entropía de un sistema es la suma de las entropías de sus partes, como lo son las variables macroscópicas V o N .

Como el peso estadístico es una función de E y de posibles parámetros externos como N y V , la entropía también lo es $S=S(E,N,V,\dots)$

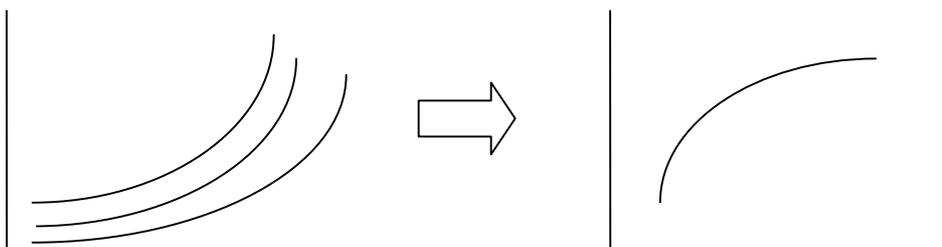
A pesar de las diferencias $\Omega(E) < \Omega_0(E)$ y (en los sistemas estadísticamente normales) $\omega(E)\delta E < \Omega_0(E)$, la entropía, $S=k \ln [\omega(E)\delta E]$, se puede evaluar también como $S = k \ln[\Omega_0(E)]$ o como $S = k \ln[\Omega(E)]$. Esto es debido a que las diferencias mencionadas acaban siendo totalmente despreciables al tomar el logaritmo. Veremos este comportamiento en distintos problemas con un número macroscópico de partículas.

El mínimo valor posible del Peso Estadístico es 1, por tanto $PE \geq 1$, y como consecuencia $S \geq 0$. La entropía no puede ser negativa

La entropía es una función cóncava con respecto a la energía (y con respecto a N y V). Para llegar a esta conclusión se puede utilizar el mismo argumento de equilibrio que en Termodinámica.

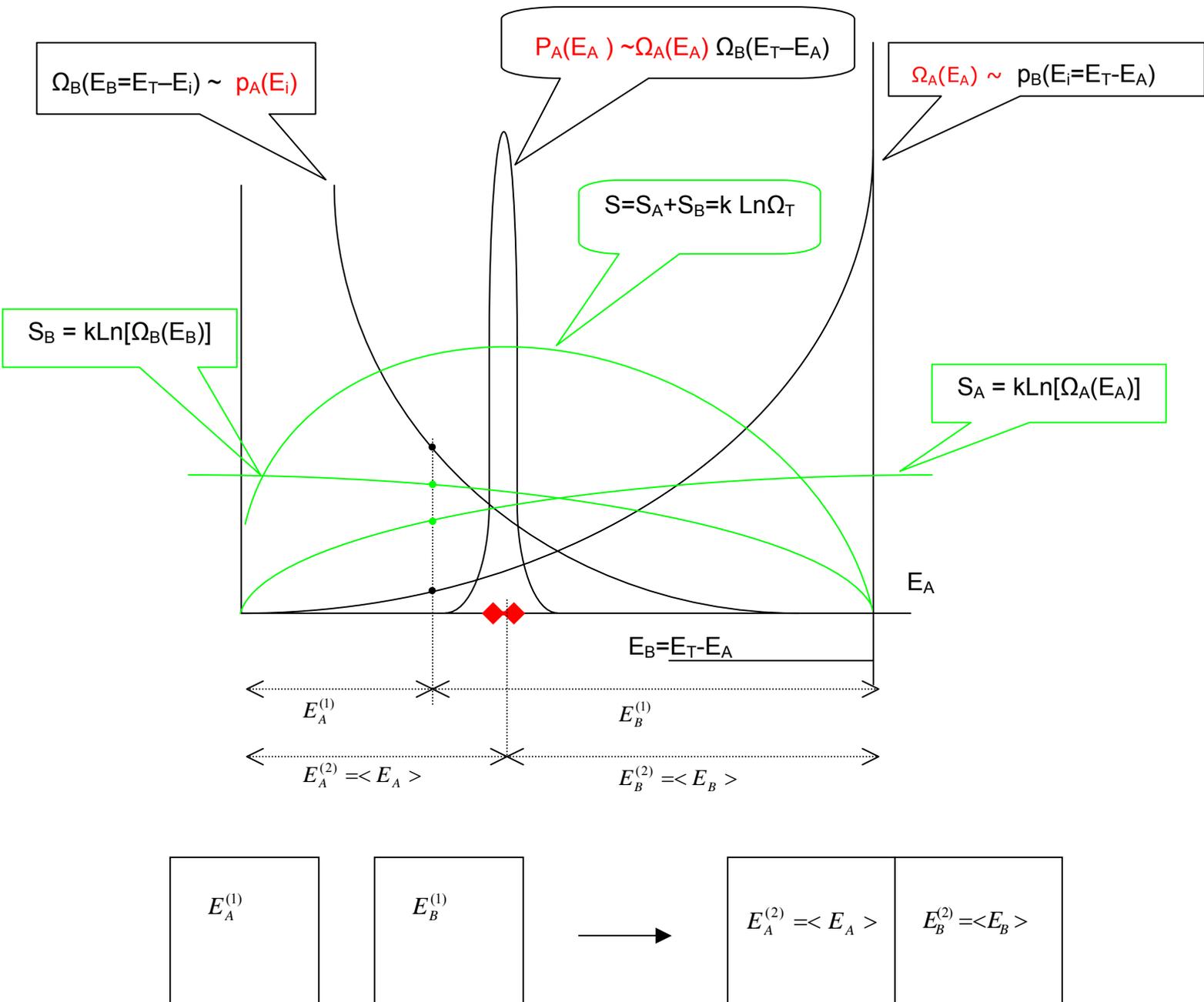
$$\omega(E), \Omega_0(E), \Omega(E)$$

$$S = k \ln(\omega(E)\delta E) = k \ln[\Omega_0(E)] = k \ln[\Omega(E)]$$



1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

La posibilidad de identificar la entropía con $k\text{Ln}[\Omega(E)]$ me permite "redibujar" las gráficas, que he utilizado para introducir el peso Estadístico, con la entropía en vez de con el número de estados. En la figura adjunta hago esto y se observan comportamientos muy interesantes: los cambios de curvatura como debe ser, la posibilidad de dibujar el comportamiento de la entropía con la energía para los distintos sistemas, A, B y total, todo ello a la misma escala y lo más importante: en equilibrio la entropía del sistema total es máxima. Este punto lo voy a discutir con más extensión a continuación.



Considere dos sistemas macroscópicos, A y B, separados entre sí pero en equilibrio consigo mismo cada uno de ellos. Sus energías respectivas son $E_A(1)$ y $E_B(1)$. Los dos sistemas se ponen en contacto de manera que pueden intercambiar energía manteniendo, naturalmente, la energía total: $E_T = E_A(1) + E_B(1)$. Inicialmente los dos sistemas, ahora subsistemas del total, no tienen porque estar en equilibrio y por tanto su configuración inicial puede corresponder a la señalada en la gráfica anterior. Una vez en contacto, sabemos que lo más probable es que los dos sistemas evolucionen hacia configuraciones de mayor probabilidad y, evidentemente, es menos probable que ocurra lo contrario. En cualquier caso, en su evolución, un sistema gana energía a costa del otro (veremos, en el siguiente capítulo, que lo más probable es que el que tiene mayor pendiente en el número de estados, o entropía, cede energía al otro, esta pendiente es básicamente la temperatura). El peso estadístico es tan determinante que en la práctica la evolución es unidireccional, el sistema tiene una probabilidad casi igual a 1 de tender hacia los estados del peso estadístico, y la situación final será que el sistema este evolucionando entre los estados que determinan el Peso Estadístico. Eventualmente, de vez en cuando, puede ocurrir que el sistema evolucione hacia estados menos probables pero tarde o temprano vuelve hacia los más probables. Cuando el sistema llega a los microestados del Peso Estadístico cada uno de los subsistemas tiene una energía que fluctúa alrededor de los valores medios $\langle E_A \rangle$ y $\langle E_B \rangle$. Las fluctuaciones son prácticamente despreciables y las variables toman valores medios que, lo más probable, es que no cambien. No está excluido que las fluctuaciones puedan ser suficientemente grandes como para que los valores medios cambien significativamente pero es tan improbable esta situación que se ignora y decimos que el sistema está en equilibrio. En Termodinámica la evolución hacia el equilibrio es inapelable y este aserto constituye la Segunda Ley de la Termodinámica. Una vez en equilibrio el sistema permanece en él para siempre. El proceso se llama por eso IRREVERSIBLE; lo que la Mecánica Estadística propone es que en su evolución temporal, lo más probable es que el sistema tienda al equilibrio, una vez en equilibrio lo más probable es que permanezca en él, el proceso sigue siendo irreversible pero su significado no es tan absoluto.

En términos de Entropía la discusión es la siguiente: inicialmente la entropía de los dos sistemas es:

$$S = S_A(E_A(1)) + S_B(E_B(1))$$

Y la final de equilibrio $S = S_A(\langle E_A \rangle) + S_B(\langle E_B \rangle)$ que necesariamente es mayor (ver gráfica).

Formalmente podemos escribir que la evolución del sistema total es en cualquier caso a un reparto de energías entre los dos sistemas a la que la corresponden los microestados dados por la expresión

$$\omega_A(E_A)\delta E_A \times \omega_B(E_B)\delta E_B$$

donde E_A y E_B es el reparto de la energía total entre los dos sistemas en esas configuraciones. Usando la definición de entropía podemos escribir:

$$\begin{aligned} \omega_A(E_A)\delta E_A \times \omega_B(E_B)\delta E_B &= \exp \{S_A(E_A)/k\} \times \exp \{S_B(E_B)/k\} = \exp \{[S_A(E_A) + S_B(E_B)]/k\} = \\ &= \exp \{[S_T(E_A, E_B)]/k\} \end{aligned}$$

donde $S_T(E_A, E_B)$ es la entropía del sistema si la energía total se reparte en los dos subsistemas dando a cada uno de ellos las energías E_A y E_B . La distribución inicial de estados del sistema, cuando los dos subsistemas están separados es tal que:

$$\omega_A(E_A(1))\delta E_A \times \omega_B(E_B(1))\delta E_B = \exp \{[S_T(E_A(1), E_B(1))]/k\}$$

mientras que la final es:

$$\omega_A(E_A(2))\delta E_A \times \omega_B(E_B(2))\delta E_B = \exp \{[S_T(E_A(2), E_B(2))]/k\}$$

o lo que es lo mismo

$$\omega_A(\langle E_A \rangle)\delta E_A \times \omega_B(\langle E_B \rangle)\delta E_B = \exp \{[S_T(\langle E_A \rangle, \langle E_B \rangle)]/k\}$$

Es decir el reparto de energía en los dos subsistemas corresponde a la máxima entropía

1 CONCEPTOS BÁSICOS. PROBABILIDAD, EQUILIBRIO Y ENTROPÍA

La generalización a un sistema compuesto de varios subsistemas es obvia:

$$\prod_i \varpi_i(E_i) \delta E_i = \exp\{S_T(E_1, E_2, E_3, \dots) / k\}$$

Todas estas consideraciones nos llevan establecer:

LEY DE CRECIMIENTO DE LA ENTROPÍA:

EN UN SISTEMA AISLADO QUE NO ESTÁ EN EQUILIBRIO LO MÁS PROBABLE ES QUE LA ENTROPÍA AUMENTE

Lo que quiere decir que puede haber fluctuaciones que nos alejen temporalmente del equilibrio o de la evolución hacia el equilibrio. S puede decrecer. En termodinámica no, es más estricta en este respecto. Que S tenga una mayor probabilidad de crecer no quiere decir que la entropía crezca en todas las partes del sistema: lo usual es que crezca en unas partes y decrezca en otras, aunque crece más en aquellas que decrece en estas.

El proceso macroscópico que nos lleva al equilibrio (aunque no de forma inexorable), es decir el proceso más probable es lo que llamamos proceso IRREVERSIBLE. Si la entropía se mantiene en su máximo el proceso es llamado REVERSIBLE.

Más consideraciones sobre la ENTROPÍA:

En un sistema clásico podemos expresarla como $S = k \ln[\Gamma(E)/h^{2fN}]$

Así la definió Gibbs pensando determinar h (una constante que nada tenía que ver con la de Planck por entonces) mediante medidas experimentales. Sin embargo las medidas experimentales siempre están en relación con cambios de entropía $\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln[\Gamma_2(E)/h^{2fN}] - k \ln[\Gamma_1(E)/h^{2fN}] = k \ln[\Gamma_2(E)/\Gamma_1(E)]$ que ya no depende de h.

La entropía puede definirse como $-k \langle \ln[p(E)] \rangle$. En efecto en un sistema aislado $p(E) = 1/\Omega(E)$ con lo que

$$\langle \ln[p(E)] \rangle = \langle \ln[1/\Omega(E)] \rangle = \sum 1/\Omega(E) \ln[1/\Omega(E)] = - \sum \ln[1/\Omega]/\Omega = -\ln[\Omega] \sum 1/\Omega = -\ln[\Omega]$$

y por tanto $-k \langle \ln[p(E)] \rangle = k \ln[\Omega]$ c. q. d.

(Veremos que esta definición de entropía puede aplicarse a sistemas no aislados, es decir a otros conjuntos estadísticos que no sean el microcanónico)

Si dividimos el sistema en partes macroscópicas con tiempos de relajación de equilibrio, τ_i , más pequeños que el del sistema total, τ , cada subsistema puede llegar al equilibrio interno, antes que el sistema total, es decir antes que el equilibrio entre subsistemas. Cualquier medida que use un tiempo Δt tal que $\tau > \Delta t > \tau_i$ aún podremos hablar de la entropía de cada subsistema. Si volvemos a dividir el sistema en un número mayor de subsistemas podremos seguir hablando de la entropía de los subsistemas si aún se cumple que $\tau > \Delta t > \tau_i$. Este proceso lo podemos seguir haciendo con cada vez con subsistemas más pequeños correspondiéndoles tiempos de relajación más pequeños, pero no podemos llevar este proceso al límite ya que dejarían de ser subsistemas macroscópicos. La entropía está ligada, por tanto, a un tiempo finito tal como ocurre con otras variables macroscópicas como la presión.

Observe que la entropía aquí definida tiene todas las propiedades de la entropía termodinámica, salvo el carácter determinista. En el siguiente tema veremos que se relaciona con otras variables termodinámicas en la misma forma así que podemos no solo identificar ambas entropías sino que la Mecánica Estadística justifica la Termodinámica y da explicación al misterioso comportamiento de la entropía termodinámica.