

# TEMA 1 CONJUNTO MICROCANÓNICO

## 1.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de la Mecánica Estadística consiste en deducir e interpretar las leyes que rigen el comportamiento de los sistemas macroscópicos a partir de una descripción microscópica de los mismos. Es decir, la Mecánica Estadística considera a los sistemas constituidos por un gran número de partículas cuyo comportamiento viene dado por las leyes de la Mecánica, y trata de obtener a partir de esa descripción las leyes fenomenológicas de la Termodinámica, el Magnetismo,...

Desde un pto. de vista matemático, el estado dinámico de un sistema formado por  $N$  partículas exige para su especificación conocer las posiciones y velocidades de cada una de ellas  $\Rightarrow$  deberíamos conocer  $6N$  parámetros distintos. Por otro lado, el estado macroscópico de un sistema se caracteriza por un pequeño n.º de parámetros (presión, volumen, temperatura,...)  
 $\Rightarrow$  AL PASAR DE LA DESCRIPCIÓN MICROSCÓPICA A LA MACROSCÓPICA SE EFECTUA UNA CONTRACCIÓN EN LA DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA, seleccionando parte de la info. contenida en la descripción microscópica.

Importante señalar que ambas descripciones son cualitativamente diferentes, es decir, algunos parámetros que caracterizan a un sistema macroscópico pierden su significado si se trata de aplicarlos a una partícula o conjunto de pocas partículas (presión, entropía, temperatura,...)

## 1.1.1. CONCEPTOS MECÁNICA CLÁSICA

En un sistema clásico, para determinar la posición en un instante dado de  $N$  partículas puntuales son necesarios, en principio,  $3N$  magnitudes (que, por ejemplo, pueden ser las coordenadas cartesianas de cada partícula)

Si entre estas  $3N$  coordenadas pueden establecerse  $m$  ecuaciones que representen restricciones o ligaduras  $\Rightarrow 3N - m$  magnitudes independientes  $\equiv 3N - m$  grados libertad

$\rightarrow$  los  $3N - m$  coordenadas independientes pueden escogerse de muchas maneras distintas

cada conjunto de coordenadas independientes del sistema es igual al número de grados de libertad del mismo que forma un conjunto de coordenadas generalizadas  $\{q_i\}$

Es útil en algunos casos introducir para un sistema con  $f$  grados de libertad un espacio de  $f$  dimensiones definido mediante un conjunto de coordenadas generalizadas  $\{q_1, \dots, q_f\} =$  ESPACIO DE CONFIGURACIÓN

Si consideramos ahora un sistema de  $f$  grados de libertad y suponemos que somos capaces de expresar la energía cinética  $K$  y la energía potencial  $U$  en función de un conjunto de coordenadas generalizadas y las correspondientes velocidades generalizadas  $\{\dot{q}_i\}$ . Se define la función Lagrangiana

$$L(q_i, \dot{q}_i, t) = K - U \longrightarrow \frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) = 0 \equiv \text{EC EULER-LAGRANGE} \\ (\text{ecuaciones movimiento})$$

$\rightarrow$  a partir de cada velocidad generalizada, definimos la cantidad de movimiento (momento)  $p_i$  como

$$p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \text{MOMENTO CANÓNICO CONJUGADO}$$

A partir del Lagrangiano definimos el Hamiltoniano  $H$ :

$$H(q_i, p_i, t) = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - L \quad \text{donde} \quad \begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases}$$

descripción hamiltoniana  
el estado dinámico sistema  
descrito por variables  $q_i, p_i$

$\rightarrow$  una propiedad importante del Hamiltoniano es que se cumple que  $\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t}$ . Si el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo  $\Rightarrow H$  es constante de movimiento

De igual forma que los coordenados generalizados  $q_i$  pueden utilizarse para construir el espacio de configuraciones, los momentos canónicos pueden utilizarse para formar un espacio de momentos de  $f$  dimensiones. Introduzcamos entonces un espacio de  $2f$  dimensiones que corresponden a  $f$  coordenados generalizados y a sus correspondientes  $f$  momentos generalizados.

$$\left. \begin{array}{l} q_1, q_2, \dots, q_f \equiv q \\ p_1, p_2, \dots, p_f \equiv p \end{array} \right\} \text{ espacio de fases}$$



$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} ; \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

## 1.2. DESCRIPCIONES MACROSCÓPICA Y MICROSCÓPICA. Densidad probabilidad

En la mayor parte de los casos resulta imposible trabajar con modelos muy cercanos a los sistemas reales (que representen en gran aproximación todas las propiedades de los sist. reales, debido a su gran complejidad matemática). Resulta entonces útil obtener info a partir de modelos simplificados que presenten al menos cuantitativamente alguno de los propiedades de un sistema real.

Entre la descripción macroscópica del estado de un sistema físico y la descripción del estado de un modelo asociado existen diferencias muy importantes.

→ La descripción macroscópica de un sistema se hace mediante un número muy reducido de parámetros; concretamente la Termodinámica admite que un estado en equilibrio queda totalmente especificado mediante los parámetros externos del sistema y de la temperatura.

→ Admitiendo que los partículas que forman el sistema obedecen las leyes de la mecánica clásica, sabemos que para especificar el estado microscópico del sistema se necesitan  $f$  coordenados generalizados y  $f$  momentos generalizados ( $f$  grados libertad). Teniendo en cuenta que, por el n° de Avogadro, en un solo mol existen del orden de  $10^{23}$  partículas es imposible manejar semejante cantidad de parámetros.

Teniendo en cuenta el problema anterior, está claro que especificar el estado macroscópico de un sistema no es suficiente para determinar el estado microscópico, dicho de otra manera:

\* EXISTE UN GRAN NÚMERO DE ESTADOS MICROSCÓPICOS COMPATIBLES CON UN ESTADO MACROSCÓPICO DADO

→ Definiremos  $\left\{ \begin{array}{l} \text{MACROESTADO} \equiv \text{estado definido macroscópicamente} \\ \text{MICROESTADOS} \equiv \text{estado definido microscópicamente} \end{array} \right.$

A la vista de lo anterior, podemos plantearnos la siguiente pregunta: DADO EL MACROESTADO DE UN SISTEMA, ¿EN CUAL DE LOS MICROESTADOS COMPATIBLES CON ÉL SE ENCUENTRA EL SISTEMA?

→ La Mecánica Estadística atribuye unas probabilidades "a priori" a cada uno de los microestados accesibles al sistema, es decir, compatibles con el macroestado.

→ Como estamos trabajando con una descripción clásica del sistema ( $q_i, p_i$ ), lo que la Mec. Estadística va a postular para cada sistema macroscópico es una FUNCIÓN DENSIDAD DE PROBABILIDAD  $e(q, p, t)$  para las variables coordenados y momentos generalizados  $\equiv$  densidad probabilidad espacio de fases.

Podemos escribir, en el caso más general una función de la forma  $e(q_i, t; p_i, t) \equiv e(q, p, t)$  de manera que

$$e(q_i, t; p_i, t) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \equiv \boxed{e(q, p, t) dq dp} = \text{FUNCIÓN DENSIDAD DE PROBABILIDAD}$$

→ represente la probabilidad de que en un instante dado  $t$ , los coordenados y momentos generalizados tengan valores comprendidos entre  $(q_1, q_1 + dq_1) (q_2, q_2 + dq_2) \dots (q_f, q_f + dq_f)$  y  $(p_1, p_1 + dp_1) (p_2, p_2 + dp_2) \dots$



→ de acuerdo con la definición,  $\rho(q, p, t)$  deberá en todo momento cumplir la condición de normalización:

$$\int dq dp \rho(q, p, t) = 1$$

→ la función densidad de probabilidad  $\rho(q, p, t)$  debe ser nula por aquellos valores  $q, p, t$  que lleven asociados un microestado no compatible con el macroestado en el que se encuentra el sistema.

\* La idea de asociar a cada macroestado de un sistema un conjunto de microestados con una distribución de probabilidad es debido a Gibbs.

### 1.3. ECUACIÓN LIOUVILLE. (Pregunta Examen)

■ Veamos en este apartado, a partir de razonamiento hidrodinámico, una ecuación de evolución para  $\rho(q, p, t)$

■ Consideremos un pto del espacio físico e imaginemos que representa el microestado de un sistema en el instante  $t$ . En un instante posterior  $t+dt$  ese pto ya no representará el microestado del sistema debido a que las coordenadas y momentos generalizados del sist. habrán, en general, variado a causa del movimiento de los partículas y de las interacciones entre ellos; podemos definir un vector velocidad:

$$\vec{v} \equiv (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_f) \Rightarrow \vec{v} \equiv (\dot{q}, \dot{p})$$

→ recordando que la trayectoria de pbs en el espacio de fases no pueden cruzarse (ten ese caso tendríamos dos movimientos posibles del sistema para unas mismas condiciones iniciales).

■ Tomemos ahora cierta región  $\Gamma_1$  del espacio físico. La probabilidad de que en el instante  $t$  el sistema se encuentre en un microestado representado por un pto del espacio físico  $\in \Gamma_1$ :

$$\int_{\Gamma_1} dq dp \rho(q, p, t) \equiv \text{integral sobre el volumen de } \Gamma_1$$

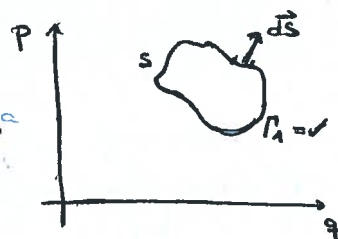
• En un instante posterior  $t+dt$  esta probabilidad tridra, en general, un valor distinto debido a la variación de la densidad de probabilidad  $\rho$  con el tiempo ( $\rho = \rho(t)$ )

→ Variación de la probabilidad  $\int_{\Gamma_1} dq dp \rho(q, p, t)$  se debe a que los pbs representativos que estaban inicialmente en  $\Gamma_1$  salen de este volumen por su movimiento en el espacio físico, mientras que otros pbs que se encontraban fuera, penetran en  $\Gamma_1$ .

→ Cada pto entra y sale con su probabilidad intrínseca de tal forma que podemos hablar de un FLUJO DE PROBABILIDAD.

■ Sea  $d\vec{S}$  un elemento de superficie de la región de  $\Gamma_1$ ; calculemos el flujo neto a través de la superficie  $S$  que limita  $\Gamma_1$ . El flujo de probabilidad a través de  $S$ :

$$\int_S \rho(q, p, t) \vec{v} d\vec{S} \equiv \text{flujo probabilidad a través de } S$$



Como durante la evolución del sistema los pbs representativos no desaparecen (ni aparecen unos nuevos)  $\nabla \cdot \vec{v} = 0$   
 $\Rightarrow \int_S \rho(q, p, t) \vec{v} d\vec{S}$  represente la única causa de variación de  $\int_{\Gamma_1} dq dp \rho(q, p, t)$

• Teniendo en cuenta que un flujo neto positivo indica una disminución de la probabilidad en el recinto considerado:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Gamma_1} dq dp \rho(q, p, t) = - \int_S \rho(q, p, t) \vec{v} d\vec{S}$$

• Operemos el segundo miembro de la expresión anterior empleando el th. de Gauss:  $[\iint_S \vec{F} \cdot d\vec{S} = \iiint_V \nabla \cdot \vec{F} dV]$

$$\left. \begin{aligned} \int_S e(q,p,t) \vec{v} \cdot d\vec{S} &= \int_V dq dp \nabla \cdot (e \vec{v}) \\ \frac{d}{dt} \int_V dq dp e(q,p,t) &= - \int_V dq dp \nabla \cdot (e \vec{v}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{d}{dt} \int_V dq dp e(q,p,t) = - \int_V dq dp \nabla \cdot (e \vec{v}) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \int_V dq dp \left[ \underbrace{\frac{\partial e}{\partial t}}_{\text{ec. continuidad}} + \nabla \cdot (e \vec{v}) \right] = 0 \Rightarrow \frac{\partial e}{\partial t} + \nabla \cdot (e \vec{v}) = 0 \Rightarrow \frac{\partial e}{\partial t} + \sum_i \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} (e \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (e \dot{p}_i) \right] = 0 \Rightarrow$$

$$\vec{v} = \left[ \frac{\partial}{\partial q_i}, \frac{\partial}{\partial p_i} \right]$$

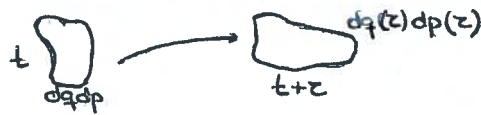
$$\Rightarrow 0 = \frac{\partial e}{\partial t} + \sum \left[ \frac{\partial e}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial e}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \sum \left[ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} e + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} e \right] = \frac{\partial e}{\partial t} + \sum \left[ \frac{\partial e}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{\partial e}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] +$$

$$+ e \sum \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial}{\partial p_i} \left( - \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \right] = \frac{\partial e}{\partial t} + \sum \left[ \frac{\partial e}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial e}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = \frac{de}{dt} = 0$$

$$\boxed{\frac{de}{dt} = 0}$$

NOTA  
Solución ec. Liouville  
no dependiente tiempo  
 $\frac{de}{dt} = 0 \Rightarrow$  sist. en equilibrio

• Tendremos, por tanto, a la vista del resultado anterior y representando el estado dinámico del sistema:



$$e(q,p,t) dq dp = e[q(z), p(z), t+z] dq(z) dp(z)$$

$$\boxed{dq dp = dq(z) dp(z)}$$

La nube de pbs representativas  
evolucionan como un fluido  
incompresible.

## 1.4. POSTULADOS MECÁNICA ESTADÍSTICA .. 1º POSTULADO

• Consideremos una variable, que al igual que la energía, es una función de las coordenadas y momentos generalizadas  $A(q,p)$ . A cada macroestado le corresponde un número muy grande de microestados en los que, en general, los valores de  $p$  y  $q$  son distintos  $\Rightarrow A(p,q)$  tmb lo es. ¿Cómo establecer la relación entre el valor de  $A(q,p)$  en cada uno de los microestados y el valor de  $A$  en el macroestado (sist. macroscópico)?

### PRIMER POSTULADO

Los valores de los parámetros macroscópicos que definen el estado de un sistema son iguales a los valores medios, sobre el conjunto de los microestados asociados, de la correspondiente magnitud microscópica.

$$\bar{A}(t) = \int dq dp e(q,p,t) A(q,p) = \text{valor } A \text{ sist. macroscópico}$$

→ Esta regla sólo es válida cuando el parámetro macroscópico tiene significado sobre la escala microscópica (a nivel de partícula); la entropía no es un ejemplo.

—NOTA—

En el método de Boltzmann (promedios sobre la trayectoria en el espacio de fases):

$$\bar{A}_t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A[q(t), p(t)] dt$$

# 1.5. COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA. 2º POSTULADO

## 1.5.1. DISTRIBUCIÓN DE GAUSS

Se denomina función de densidad de probabilidad normal o de Gauss a la que tiene la forma:

$$\omega(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad \text{con } \mu, \sigma \text{ ctes independientes de } x$$

donde consideramos que la variable  $x$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{continua} \\ \text{definida en la recta real } (-\infty, \infty) \end{array} \right.$

### PROPIEDADES

(i) FUNCIÓN NORMALIZADA

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \omega(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \stackrel{x-\mu=y}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left\{-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right\} \stackrel{\text{Table 1}}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sqrt{\pi} \sqrt{2\sigma^2} \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx \omega(x) = 1 \quad \square \text{ qed.}$$

(ii) CUMPLE QUE  $\bar{x} = \mu$

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int_{-\infty}^{\infty} dx x \cdot \omega(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dx x \cdot \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \stackrel{x-\mu=y}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dy y \exp\left\{-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right\} + \mu \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2/2\sigma^2} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left( \mu \sqrt{2\pi}\sigma \right) \Rightarrow \boxed{\bar{x} = \mu} \quad \square \end{aligned}$$

(iii) DISPERSIÓN  $(\Delta x)^2 = \sigma^2$

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx (x-\mu)^2 \omega(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} (x-\mu)^2 dx \stackrel{x-\mu=y}{=} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dy y^2 \exp\left\{-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right\} \stackrel{\text{Table 1}}{=} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{2} (2\sigma)^{3/2} \right] \Rightarrow \boxed{(\Delta x)^2 = \sigma^2} \end{aligned}$$

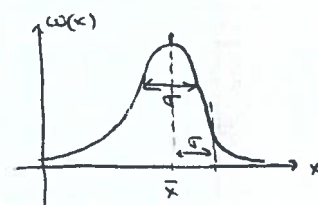
La forma de una distribución de Gauss es la dibujada a la derecha. Se demuestra que el área comprendida entre las coordenadas  $\bar{x} + \sigma$  y  $\bar{x} - \sigma$  es

$$(\bar{x} - \sigma, \bar{x} + \sigma) = 0.683$$

$$(\bar{x} - 3\sigma, \bar{x} + 3\sigma) = 0.997$$

$$(\bar{x} - 2\sigma, \bar{x} + 2\sigma) = 0.954$$

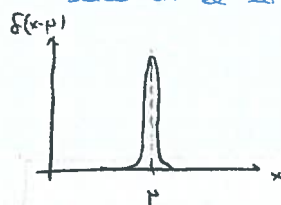
$$(-\infty, +\infty) = 1 \equiv \text{condición normalización}$$



Consideremos ahora el límite por  $\sigma \rightarrow 0$  en la distribución de Gauss que vemos a representar como  $\delta(x-\mu)$  poniendo de manifiesto que únicamente depende de  $x$  a través de la diferencia  $x-\mu$

$$\delta(x-\mu) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \stackrel{x-\mu=y}{=} \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{y^2}{2\sigma^2}\right\} \equiv \text{definición de la delta}$$

→ recordando el significado de  $\sigma$ , resulta que  $\delta(x-\mu)$  será una distribución nula en todos los puntos salvo en el límite  $x-\mu$ ; además en dicho límite debe ser infinito para cumplir la normalización



$$\delta(x-\mu) = \begin{cases} \infty & \text{si } x=\mu \\ 0 & \text{si } x \neq \mu \end{cases} \equiv \text{DELTA DIRAC}$$

$$\int_{\mu-\epsilon}^{\mu+\epsilon} dx \delta(x-\mu) = 1 \quad \text{por } \forall \epsilon > 0$$

→ Para cualquier función continua  $f(x)$  se cumple

$$\int_{x_1}^{x_2} dx f(x) \delta(x-\mu) = \begin{cases} f(\mu) & \text{si } x_1 < \mu < x_2 \\ 0 & \text{si } x_1 > \mu \text{ o } \mu > x_2 \end{cases}$$

NOTA

$$I(h) = \int_0^{\infty} dx x^h e^{-ax^2}$$

- $h$  impar  $\Rightarrow I(h) = 0$
- $h$  par  $\Rightarrow I(h) = \frac{h-1}{2a^2} I(h-2)$



## 1.5.2. SEGUNDO POSTULADO: COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA (sistemas en equilibrio y aislados)

■ Consideremos de ahora en adelante (mientras no se indique lo contrario) SISTEMAS QUE SE ENCUENTRAN EN EQUILIBRIO Y AISLADOS

→ Por equilibrio en Mecánica Estadística entendemos que la función de distribución de probabilidades  $p$  es independiente del tiempo

$\frac{dp}{dt} = 0 \Rightarrow$  al pasar a una descripción macroscópica todos los parámetros definen al estado del sistema según índices del tiempo (equilibrio termodinámico)

→ Por sistema aislado entendemos aquel sistema que no puede intercambiar ni materia ni energía con sus alrededores  $\Rightarrow$  ENERGÍA RIGOROSAMENTE CONSTANTE

■ Será por tanto el conjunto microcanónico representativo de un sistema Aislado ( $E = \text{cte}$ ) Equilibrado

### SEGUNDO POSTULADO (Postulado de igualdad de probabilidades a priori)

A un estado de equilibrio macroscópico de un sistema aislado corresponde una descripción microscópica en la que todos los microestados accesibles al sistema son igualmente probables

→ Puede parecer un poco arbitrario asignar probabilidades iguales a todos los microestados accesibles de un sistema aislado en equilibrio y de hecho es así parcialmente. Sin embargo, diversos razones fundamentan esta elección:

(i) No existe nada dentro de las leyes de la Mecánica que nos indique que el sistema debe encontrarse en uno de los microestados accesibles con preferencia a los demás.

(ii) Si esta igualdad de probabilidades se admite en un instante dado, se mantiene en el transcurso del tiempo de acuerdo con nuestra definición de equilibrio

(iii) Los resultados que se obtienen a partir de este postulado estén de acuerdo con la Termodinámica y la experiencia.

■ Veamos la forma que tiene  $p(p,q)$  en el caso de un sistema aislado en equilibrio. Supongamos que sabemos que la energía del sistema está comprendida entre  $E$  y  $E + \Delta E$



→ clásicamente  $\Delta E$  se puede hacer tan pequeño como queramos  $\Rightarrow \Delta E \rightarrow 0$

→ resulte entonces que  $p(p,q)$  ha de ser una distribución de probabilidades de valor constante para todos los microestados en los que  $H(p,q)$  está comprendido entre  $(E, E + \Delta E)$  con  $\Delta E \rightarrow 0$ , y de valor nulo fuera de ese intervalo. Es decir:

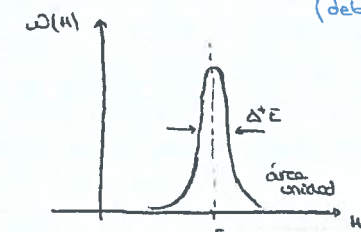
$$p(p,q) = \begin{cases} \text{cte} & \text{si } E < H(p,q) < E + \Delta E \\ 0 & \text{resto} \end{cases}$$

$$\xrightarrow[\text{dirac}]{\text{delta}} \boxed{p(p,q) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta[E - H(p,q)]} \quad \begin{matrix} \text{(densidad} \\ \text{probabilidad)} \\ \equiv \text{COLECTIVIDAD} \\ \text{MICROCANÓNICA} \end{matrix}$$

donde  $\Omega(E)$  es una constante de normalización determinado por la condición

$$\boxed{\Omega(E) = \int dq dp \delta[E - H(p,q)]}$$

(debido a la condición de normalización  $\int dq dp p(p,q) = 1$ )



!! La distribución microcanónica es el límite de una distribución de este tipo cuando  $\Delta E \rightarrow 0$

\* entendemos que  $\Omega(E) = \int dq dp \delta[E - H]$  está siempre extendida a todo el espacio físico  $\Rightarrow$  las restricciones que imponen los parámetros externos se encuentran incluidas en el hamiltoniano  $H(p,q)$

\* la dependencia respecto a los parámetros externos del hamiltoniano implica que  $p$  y  $\Omega$  también lo hacen.

\* dado que asignamos una probabilidad constante a los estados accesibles y nula a los no accesibles  $\Rightarrow$   $\Omega(E)$  MIDEA  $N^\circ$  DE MICROESTADOS ACCESIBLES AL SISTEMA

NOTA. Que la densidad de probabilidad se construye así se ve claramente si tenemos en cuenta que por Dirac

$$\int_{x_1}^{x_2} dx \delta(x-a) = 1 \quad \text{si } x_1 < a < x_2$$

### 1.5.3. Volumen Físico

■ Hemos visto que un conjunto de microestados con la densidad de probabilidad dada por

$$\rho(q,p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta[E - H(q,p)]$$

se denomina colectividad microcanónica y a la distribución de probabilidades Distribución microcanónica

■ Introduzcamos ahora otra magnitud fundamental para el desarrollo de la Mecánica Estadística.

Imaginemos que  $E_0$  represente el valor más bajo de la energía que el sistema puede poseer para un valor dado de los parámetros externos. Definimos una magnitud  $\Gamma(E)$ :

$$\Gamma(E) = \int_{E_0}^E dE' \Omega(E') = \int_{E_0}^E dE' \int dq dp \delta[E' - H(q,p)] = \int dq dp \int_{E_0}^E dE' \delta[E' - H(q,p)]$$

→ tomando la propiedad de la delta de Dirac  $\int_{x_1}^{x_2} dx f(x) \delta(x-p) = \begin{cases} f(p) & \text{si } x_1 < p < x_2 \\ 0 & \text{resto} \end{cases}$

$$\int_{E_0}^E dE' \delta[E' - H(q,p)] = \begin{cases} 1 & \text{si } E_0 < H(q,p) < E \\ 0 & \text{resto} \end{cases} \Rightarrow \boxed{\Gamma(E) = \int_{E_0 \leq H \leq E} dq dp} = \text{VOLUMEN ESPACIO FÍSICO}$$

(volumen del espacio de fases encerrado entre las hipersuperficies  $H(q,p) = E_0$  y  $H(q,p) = E$ )

■ Consideremos ahora dos hipersuperficies infinitesimalmente próximas, con energías  $E$  y  $E+dE$  y tomemos la diferencia  $\Gamma(E+dE) - \Gamma(E)$ . Desarrollando en serie hasta el primer orden y utilizando el símbolo de derivada parcial para indicar que los parámetros externos del sistema, de los que también depende  $\Gamma(E)$ , se mantienen constantes tenemos:

$$\left. \begin{aligned} \Gamma(E+dE) - \Gamma(E) &= \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} dE \\ \Gamma(E) &= \int_{E_0}^E dE' \Omega(E') \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\Omega(E) = \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E}}$$

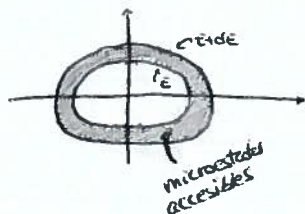
→ y finalmente queda que

$$\boxed{\Gamma(E+dE) - \Gamma(E) = \int_{E \leq H \leq E+dE} dq dp = \Omega(E) dE} = \text{represente el volumen del espacio físico encerrado entre dos hipersuperficies muy próximas de energías } E \text{ y } E+dE$$

■ El factor  $\Omega(E)$  puede reinterpretarse como una MECIDA DEL ÁREA DE LA HIPERSUPERFICIE DE ENERGÍA  $E = H(q,p)$  superficie que rodea al volumen físico; proporcional al n.º de microestados con energía  $E$

#### Ejemplo

Consideremos un oscilador armónico monodimensional. La posición del oscilador queda totalmente especificada si se conoce, por ejemplo, el desplazamiento  $x$  del oscilador. El sistema tiene un solo grado de libertad → espacio de fases será bidimensional. Si tomamos como coordenada generalizada el desplazamiento  $x$



$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2$$

con  $k$  constante característica que juega el papel de parámetro externo.

• Esta ecuación define una elipse en el espacio de fases  $(x,p)$ ; dado el valor de  $x$  y  $p$  queda determinado el valor de  $H$ , o sea el de la energía  $E$  del oscilador

• Si el sistema está aislado, su movimiento en el espacio físico tendrá lugar sobre la elipse de ecuación

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



## 1.6. DEPENDENCIA DE $\Omega$ Y $\Gamma$ RESPECTO LA ENERGÍA. GAS MONOATÓMICO IDEAL

En nuestros razonamientos posteriores va a jugar un papel muy importante el hecho de que el número de microestados accesibles al sistema (región del espacio fásico accesible) es una función rápidamente creciente de la energía.

Consideremos un conjunto de  $N$  partículas puntuales iguales, no interaccionantes entre sí y encerradas en un volumen  $V$  (modelo HICEROSCÓPICO GAS IDEAL MONOATÓMICO). Representando la masa de cada partícula por  $m$  y la energía total del sistema por  $E$ , el hamiltoniano del sistema puede escribirse:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 \quad (\text{despreciamos interacciones entre partículas})$$

donde  $\vec{p}_i$  represente la cantidad de movimiento de la partícula  $i$ .

Podemos escribir, además, el volumen fásico como

$$\Gamma(E) = \int d^3q d^3p = \int_{0 \leq H \leq E} d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N \cdot d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N$$

donde se ha usado el hecho de que no existe ningún tipo de ligadura entre las partículas y que  $E_0 = 0$ .

La integración respecto a las posiciones de las moléculas puede efectuarse fácilmente al ser el valor del hamiltoniano independiente de ellas dentro del volumen  $V$ . Como cada integral de posición se extiende al volumen  $V$  del recipiente y hay  $N$  de tales integrales

$$\Gamma(E) = V^N \int_{0 \leq H \leq E} d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N = V^N \chi(E) \quad \text{con} \quad \chi(E) = \int \dots \int d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N \approx \text{volumen de una hipersfera en el espacio de } 3N \text{ dimensiones}$$

La ecuación

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \longrightarrow \sum_{i=1}^N p_i^2 = 2mE$$

define, en el espacio de  $f=3N$  dimensiones de las componentes de la cantidad de movimiento una hipersfera de radio  $R(E)$

$$R(E) = \sqrt{2mE} \quad \xrightarrow[\text{hipersfera}]{\chi(E) \text{ volumen}} \chi(E) = C_N R^f = C (2mE)^{3N/2}$$

NOTA

$$\text{Volumen } N\text{-esfera} \\ V_N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2+1)} R^N = C R^N$$

Usando que  $\Gamma(E) = V^N \chi(E)$ :

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma(E) = V^N \chi(E) \\ \chi(E) = C_N (2mE)^{3N/2} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\Gamma(E) = C_N V^N (2mE)^{3N/2}}$$

Recordando que  $\Omega(E) = \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E}$

$$\Omega(E) = \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} = C_N V^N \frac{3N}{2} (2mE)^{\frac{3N}{2}-1} \cdot 2m \quad \xrightarrow[N \gg 1]{} \boxed{\Omega(E) = B V^N E^{3N/2}} \quad \text{con } B \text{ indep. de } \left. \begin{array}{l} \text{energía} \\ \text{volumen} \end{array} \right\}$$

Existe una consecuencia muy importante que pueda obtenerse de las expresiones anteriores. Tomando logaritmos neperianos:

$$\ln \Omega(E) = \ln [C_N V^N 3Nm (2mE)^{\frac{3N}{2}-1}] = \ln [\Gamma] + \ln [3Nm] - \ln [2mE]$$

para sistemas macroscópicos  $\ln(\Gamma) \approx N \gg -\ln(2mE) + \ln(3Nm) \Rightarrow \boxed{\ln \Omega(E) \approx \ln \Gamma(E)} \equiv \text{SIST CON } N \gg 1$   
(no solo exclusivo gas monoatómico ideal)

NOTA

VOLUMEN HIPERESFERA

$$\chi(E) = \int \dots \int d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{p}_N \approx \text{volumen hipersfera de espacio } 3N \text{ dimensional}$$



De acuerdo con la expresión

$$\Omega(E) = B/N E^{3N/2}$$

$\Omega(E)$  es una función extraordinariamente creciente de la energía del sistema

Obtenemos la constante  $C$  que aparece en las expresiones  $\Gamma(E)$  y  $\Omega(E)$ . Consideremos la integral

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 dx_2 \dots dx_f \exp\{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_f^2)\} = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \right]^f = \pi^{f/2} \quad (1)$$

→ esta misma integral puede calcularse introduciendo el área de una hipersuperficie esférica de  $f$  dimensiones y radio  $r$ , que será de la forma

$S_f r^{f-1} \approx$  hipersuperficie esférica

$$J = \int_0^{\infty} dr e^{-r^2} S_f r^{f-1} = S_f \underbrace{\int_0^{\infty} dr e^{-r^2} r^{f-1}}_{\text{calculado}} = \frac{S_f}{2} \left( \frac{f}{2} - 1 \right)! \quad (2)$$

→ comparando ambas expresiones:

$$\left. \begin{aligned} J &= \pi^{f/2} \\ J &= \frac{1}{2} S_f \left( \frac{f}{2} - 1 \right)! \end{aligned} \right\} \Rightarrow S_f = \frac{2\pi^{f/2}}{(f/2 - 1)!}$$

→ una vez tenemos calculada el área de la hipersfera podemos calcular su volumen:

$$\left. \begin{aligned} \int_0^R dr S_f r^{f-1} &= S_f \frac{R^f}{f} = \frac{\pi^{f/2}}{(f/2)!} R^f \\ \chi(E) &= C R^f \end{aligned} \right\} \xrightarrow{f=3N} \boxed{C = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!}} \quad \text{" } C = \frac{\pi^{f/2}}{(f/2)!}$$

Tendremos por tanto que

$$\boxed{\Gamma(E) = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} / N (2mE)^{3N/2}} \longrightarrow \boxed{V_f = \frac{\pi^{f/2}}{(f/2)!} R^f} \equiv \text{Volumen HIPERESFERA en dimensión } f$$

## 1.7. ENTROPÍA Y TEMPERATURA ABSOLUTA

Haciendo un estudio de la dependencia del logaritmo neperiano del volumen físico respecto de la energía y de los parámetros externos puede demostrarse (J.I. Brey, Capítulo 2, 2.5)

$$\begin{aligned} \text{Entropía} &\equiv S(E, X_k) = K \ln \Gamma(E, X_k) \\ \text{Temperatura} &\equiv T = \left[ K \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_k} \right]^{-1} \end{aligned}$$

Se suele utilizar para mayor sencillez en la escritura un parámetro  $\beta$  definido como

$$\boxed{\beta = \frac{1}{KT}} \Rightarrow \boxed{\beta = \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_k}} \quad ; \quad \bar{Y}_k = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial X_k} \right) \quad [P = \bar{P} = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V} \right)]$$

→ la constante  $K$  viene determinada por la elección de unidades por la temperatura  $T$ .

La temperatura  $T$  puede escribirse de otra manera considerando la ecuación fundamental de la Termodinámica:

$$dE = T dS - \sum X_k dY_k \Rightarrow \boxed{T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{X_k}}$$

— NOTA —

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_k} = \frac{1}{KT} \Rightarrow \frac{1}{T} = K \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)_{X_k}$$

De las definiciones de entropía y temperatura aparece una constante  $C$ :

$$C = h^f \quad (h = \text{cte Planck})$$

cuando se tienen en cuenta las características cuánticas de los sistemas de  $f$  grados de libertad.

→ La aparición de  $h^f$  es fácil de entender mediante un razonamiento semiclásico. Según la Mecánica Cuántica y debido a las relaciones de incertidumbre de Heisenberg, es imposible determinar con exactitud la posición y la cantidad de movimiento de una partícula simultáneamente.

→ Como el principio de Heisenberg afirma que

$$\Delta q_i \Delta p_i \sim h \Rightarrow dq dp = \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f}{h^f}$$

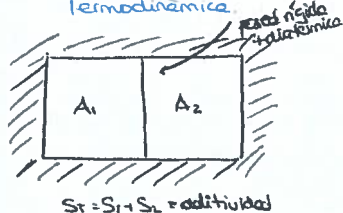
descripción  
semiclásica

descripción clásica  
en el espacio de fases  
es demasiado "detallada"

## 1.8. ACTIVIDAD ENTROPÍA (Examen)

Definida ya la entropía, vamos a tratar de establecer si posee la propiedad de aditividad que tiene en la

Termodinámica.



Consideremos dos sistemas  $A_1, A_2$  puestos en contacto mediante una pared diatérmica y rígida  $\Rightarrow$  permite interacción térmica entre ellos. El sistema compuesto  $A$  formado por ambos está aislado  $\Rightarrow E = \text{cte}$

$A_1$	$A_2$	$A$	
$q, p$	$Q, P$	$q, Q, p, P$	= coordenadas y momentos
$H_1(q, p)$	$H_2(Q, P)$	$H(q, Q, p, P)$	= hamiltoniano
$E_1$	$E_2$	$E = \text{cte}$	= energía
$f_1$	$f_2$	$f = f_1 + f_2$	= grados de libertad

El hamiltoniano del sistema completo será, en general, de la forma

$$H(q, Q, p, P) = H_1(q, p) + H_2(Q, P) + H_{12}(q, Q, p, P) \approx H_1(p, q) + H_2(Q, P) \quad (\text{despreciamos energía interacción})$$

energía interacción entre sist.  $A_1-A_2$

Al sistema total  $A$  se es aplicable la distribución microcanónica de manera que le asignaremos una densidad de probabilidad en el espacio de los fases

$$\rho(q, Q, p, P) = \frac{1}{(h^f) \Omega(E)} \int [E - H_1(q, p) - H_2(Q, P)]$$

NOTA:  
Ponemos entre paréntesis el factor  $h^f$  pues aunque es necesario no lo hacemos así en clase.

→ de acuerdo con esta distribución resulta que son posibles en principio cualquier par de valores  $E_1$  y  $E_2$  con la única condición de que

$$E_1 + E_2 = E$$

\* es posible que toda la energía  $E$  este en un subsistema, quedando el otro con energía nula

\* esto provocaría que para el subsistema con energía 0 la entropía no estuviera definida ( $S \propto \Gamma(E)$ )

\* **Atención** Esto no es así pues la entropía es un concepto macroscópico que no está ligado a ningún microestado en concreto, si no al conjunto de todos los microestados del sistema.  $\Rightarrow$

ENTROPIAS DE  $A_1, A_2$  DEFINIDAS MANERA ÚNICA

Para ver que las entropías están definidas de manera única, planteamos la cuestión de cuál es la probabilidad  $\omega(E_1)dE_1$  de que el sistema total se encuentre en equilibrio en un estado tal que la energía del subsistema  $A_1$  esté comprendida entre  $E_1$  y  $E_1+dE_1$ .

→ La densidad de probabilidad  $p(q,p)$  de que el sistema  $A_1$  se encuentre en el microestado definido por  $(q,p)$  independientemente de cuál sea el estado de  $A_2$  se obtendrá integrando la distribución microcanónica para todos los valores de  $Q$  y  $P$ .

$$p(q,p) = \frac{1}{(h^f)\Omega(E)} \int dQ dP \delta[E - H_1(q,p) - H_2(Q,P)]$$

$$\xrightarrow{\text{cond. normalización}} \Omega_1(E) = \int dq dp \frac{1}{(h^f)} \delta[E - H(q,p)]$$

$$p(q,p) = \frac{1}{(h^f)\Omega(E)} \Omega_2[E - H_1(q,p)]$$

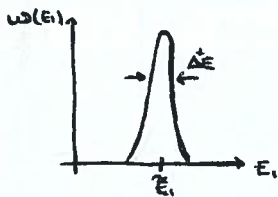
$$\omega(E_1)dE_1 = \int_{E_1 \leq H_1(q,p) \leq E_1+dE_1} dq dp p(q,p) = \frac{1}{(h^f)\Omega(E)} \Omega_1(E-E_1) \int_{E_1 \leq H_1(q,p) \leq E_1+dE_1} dq dp = \frac{1}{\Omega(E)} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1)dE_1$$

$$\omega(E_1)dE_1 = \frac{1}{\Omega(E)} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1)dE_1$$

### ANÁLISIS RESULTADO ANTERIOR

→ Hemos visto que en el caso de sistemas macroscópicos  $\Omega(E)$  es una función rápidamente creciente de la energía. Resulta entonces que si aumentamos  $E_1$  manteniendo  $E$  constante,  $\Omega(E_1)$  crecerá rápidamente mientras que  $\Omega(E-E_1)$  disminuirá también con gran rapidez.

→ Por tanto,  $\omega(E_1)$  presentará un máximo extremadamente agudo para un cierto valor  $\tilde{E}_1$  de la energía



$$\frac{\Delta E_1}{\tilde{E}_1} \ll 1$$

\* Al pesar de una descripción macroscópica, el sistema  $A_1$  tendrá una energía  $\tilde{E}_1$  y el  $A_2$  una energía  $\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1$  y además estos valores presentarán fluctuaciones despreciablemente pequeñas.

\* Podemos considerar los sistemas  $A_1, A_2$  prácticamente aislados y asignarles entropías

$$S_1 = k \ln \Omega_1(\tilde{E}_1)$$

$$S_2 = k \ln \Omega_2(\tilde{E}_2)$$

Veamos si se cumple la aditividad  $S(E) = S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)$ .

$$\omega(E_1)dE_1 = \frac{1}{\Omega(E)} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1)dE_1 \xrightarrow{\text{normalización}} \Omega(E) = \int dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1)$$

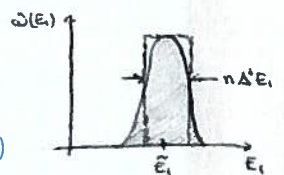
→ recordando el concepto de desviación cuadrática media ( $n$  es orden de unas pocas unidades)

$$\Omega(E) = \Omega_1(\tilde{E}_1) \Omega_2(\tilde{E}_2) n \Delta^* E_1 \Rightarrow \ln \Omega(E) = \ln \Omega_1(\tilde{E}_1) + \ln \Omega_2(\tilde{E}_2) + \ln(n \Delta^* E_1)$$

→ y como  $\frac{\Delta^* E_1}{\tilde{E}_1} \ll 1 \Rightarrow \tilde{E}_1 \gg \Delta^* E_1$ ,  $\Omega(E) \approx E^x$

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega_1(\tilde{E}_1) + \ln \Omega_2(\tilde{E}_2) + \ln(n \Delta^* E_1) \approx \ln \Omega_1(\tilde{E}_1) + \ln \Omega_2(\tilde{E}_2) \Rightarrow S(E) = S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)$$

La entropía de un sistema constituido por dos subsistemas en eq. térmico es igual a la suma de las entropías que cada uno tendría si estuviera aislado con energía igual a la más favorable





La relación  $\Omega(E_1) dE_1 = \frac{1}{\Omega(E)} \Omega_1(E_1) \Omega_2(E-E_1) dE_1$  nos permite determinar  $\tilde{E}_1$  igualando a cero la primera derivada de  $\ln \omega(E_1)$  respecto a  $E_1$  (manteniendo constantes los parámetros externos):

$$\left( \frac{\partial \ln \omega(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1} + \left( \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\tilde{E}_2} \left( \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \right) = 0 \Rightarrow$$

$E_2 = E - E_1 \Rightarrow \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = -1$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\tilde{E}_2}$$

$\ln \Omega(E) = \ln \Gamma(E)$   
 $\beta = \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E} \right)$

$\beta_1 = \beta_2$

 $\Leftrightarrow$ 

$T_1 = T_2$

equilibrio térmico.  
 $[S = S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)]$

• Añadido al final

## 1.9. GAS MONOATÓMICO IDEAL. PARADOJA GIBBS (EXAMEN)

Para el gas ideal monoatómico obtenimos la expresión del volumen físico

$$\Gamma(E) = \frac{\pi^{3N/2}}{h^{3N} \left( \frac{3N}{2} \right)!} \sqrt{N} (2mE)^{3N/2}$$

donde hemos añadido el factor  $h^3$ . A partir de la expresión anterior la temperatura

$$\beta = \frac{1}{kT} = \left( \frac{\partial \ln \Gamma(E)}{\partial E} \right)_V = \frac{3N}{2E} \Rightarrow \boxed{E = \frac{3}{2} NKT}$$

(a cada partícula le corresponde en valor medio una energía  $\frac{3}{2} kT$ )

La ecuación térmica de estado de un gas ideal podemos deducirla a partir de la expresión que nos da la presión:

$$\bar{p} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \ln \Gamma(E, V)}{\partial V} \right)_E = kT \left( \frac{\partial \ln \Gamma(E, V)}{\partial V} \right)_E = kT N \frac{1}{V} \Rightarrow \bar{p} V = NkT$$

ec. Clapeyron  $pV = nRT$

$k = \frac{nR}{N} \Rightarrow k_B \equiv$  de Boltzmann

$\bar{p}_\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V} \right)$

Calculamos ahora la expresión de la entropía (aproximación Stirling  $\ln N! \approx N \ln N - N$ )

$$S(E, V) = k \ln \Gamma(E, V) = k \left[ \frac{3N}{2} \ln \pi - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} - 3N \ln h + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln (2mE) \right]$$

$E = \frac{3}{2} NkT$

$$= kN \left[ \frac{3}{2} \ln \pi - \frac{3}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3}{2} + \ln V - 3 \ln h + \frac{3}{2} \ln \left( 2m \frac{3}{2} NkT \right) \right] \Rightarrow \boxed{S(E, V) = NK \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \sigma \right]}$$

con  $\sigma = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k}{h^2} \right) + \frac{3}{2}$

→ esta expresión de la entropía (análoga a la que se obtiene por razonamientos termodinámicos) no es satisfactoria = PARADOJA GIBBS

→ esto se debe a que la expresión  $S = NK \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \sigma \right]$  no es aditiva; manteniendo la temperatura constante, aumentemos el volumen y el número de partículas del sistema un factor  $\alpha$

$$S' = \alpha S + \alpha NK \ln \alpha \neq \alpha S \rightarrow \text{lo que daría si fuera aditiva}$$

$$\bar{p}_\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V} \right)$$

El 3º PRIO DE LA TERMODINÁMICA

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \Leftrightarrow S_1 = S_2 = \text{la entropía } S \text{ es independiente de las variables termodinámicas (NERNST)}$$

# 1.9.1. PARADOJA DE GIBBS, CUENTA CORRECTA BOLTZMANN (Examen)

En el apartado anterior hemos obtenido la expresión de la entropía

$V_1, N_1$	$V_2, N_2$
$T$	$T$

$$S(T, V) = NK \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \sigma \right] \quad \text{con} \quad \sigma = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m K}{h^2} \right) + \frac{5}{2}$$

Para dos subsistemas,  $A_1$  y  $A_2$  que forman el sistema  $A$ : (aislados y en equilibrio)

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= N_1 K \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln V_1 + \sigma \right] \\ S_2 &= N_2 K \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln V_2 + \sigma \right] \end{aligned} \right\} \Rightarrow S \neq S_1 + S_2 \Rightarrow \text{no aditivo}$$

Para arreglar el hecho de que esa expresión no sea aditiva introducimos un término adicional de la forma  $-NK \ln N$  obteniendo

$$S' = NK \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln V - \ln N + \sigma \right] \Rightarrow S'(E, V) = NK \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \sigma' \right]$$

→ así tendremos para el mismo sistema que antes:

$$\left. \begin{aligned} S'_1 &= N_1 K \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V_1}{N_1} + \sigma' \right] \\ S'_2 &= N_2 K \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V_2}{N_2} + \sigma' \right] \end{aligned} \right\} \Rightarrow S = S'_1 + S'_2 ; \quad \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V} \quad (\text{gas homogéneo})$$

Para resolver la paradoja debemos asumir que NO HAY RAZÓN PARA CONSIDERAR COMO DISTINTOS DOS MICROESTADOS QUE ÚNICAMENTE SE DIFERENCIAN EN EL INTERCAMBIO DE PARTÍCULAS IGUALES

→ Todas las situaciones que se obtienen permutando entre sí los  $N$  partículas que componen el gas deben considerarse como un único microestado del sistema

→ Hecho que está de acuerdo con los conceptos de identidad e indistinguibilidad de partículas en Mec. Cuántica.

↳ no presente paradoja Gibbs

## CUENTA CORRECTA BOLTZMANN

Así, para determinar  $\Omega(E)$  por la condición de normalización habrá que dividir por  $N!$ , número de permutaciones de  $N$  partículas.

$$\left. \begin{aligned} \rho(q, p) &= \frac{1}{\Omega(E)} \delta[E - H(q, p)] \longrightarrow \rho'(q, p) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\Omega(E)} \delta[E - H(q, p)] \\ \Omega'(E) &= \frac{1}{(h^3)^{N!}} \int dq dp \delta[E - H(q, p)] \\ \Gamma'(E) &= \frac{1}{(h^3)^{N!}} \int_{E_0 \leq H \leq E} dq dp \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{dividir por } N! \text{ as} \\ \text{una hipótesis} \\ \text{torbada.} \end{array}$$

→ tendremos por tanto que la nueva entropía  $\left[ \Gamma'(E) = \frac{1}{N!} \Gamma(E) \right]$

$$\left. \begin{aligned} S' &= K \ln \Gamma' = K \ln \left( \frac{\Gamma}{N!} \right) = K \ln \Gamma - K \ln N! = S - NK \ln N + NK \\ S &= NK \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \sigma \right] \end{aligned} \right\} S'(T, V) = NK \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \sigma' + 1 \right]$$

$$\Rightarrow S' = NK \left[ \frac{3}{2} \ln T + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \sigma' \right] \quad \text{con} \quad \sigma' = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m K}{h^2} \right) + \frac{5}{2}$$

expresión entropía que resuelve paradoja Gibbs.

Demostremos que nosotros hemos estudiado la aditividad de la entropía en subsistemas que pueden intercambiar energía y trabajo pero no partículas

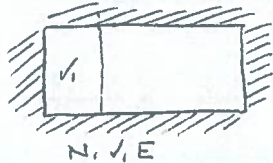
(i) la definición dada de entropía no es correcta manteniendo las definiciones de  $\left. \begin{array}{l} \Omega(E) \\ \Gamma(E) \end{array} \right\}$

(ii) la definición correcta de la entropía puede obtenerse sin salirse del marco de la Mecánica Clásica.

$$\boxed{\Gamma'(E) = \frac{1}{N!} \Gamma(E)}$$

## 19.2 DEFINICIÓN CORRECTA ENTROPÍA

Sea un sistema compuesto por  $N$  partículas iguales encerradas en un volumen  $V$  con una energía total  $E$ . El sistema está aislado y en equilibrio  $\Rightarrow$  distribución microcanónica.



Aislamos mentalmente un volumen  $V_1$  del sistema total y seleccionemos  $N_1$  partículas concretas.

$\omega^0(E_1, N_1) dE_1$  = probabilidad de encontrar esas  $N_1$  partículas, y sólo ellas, en el volumen  $V_1$  poseyendo una energía  $E_1, E_1 + dE_1$ .

$\rightarrow$  En toda la región del espacio fásico los partículas están distribuidas en dos grupos espacialmente separados podemos escribir:

$$H(q, Q, p, P) = H_{N_1}(q, p) + H_{N-N_1}(Q, P)$$

$\rightarrow$  Para obtener  $\omega^0(E_1, N_1) dE_1$  habrá que integrar  $p(q, Q, p, P)$  sobre toda la región del espacio fásico correspondiente a la energía especificada y con las  $N_1$  partículas en el volumen  $V_1$ .

$$p(q, p) = \frac{1}{h^f \Omega(E, N)} \int dQ dP \delta[E - H_{N_1}(q, p) - H_{N-N_1}(Q, P)] = \frac{1}{h^f \Omega(E, N)} \Omega_2[E - H_{N_1}(q, p)]$$

$$\omega^0(E_1, N_1) dE_1 = \int_{E_1 \leq H(q, p) \leq E_1 + dE_1} dq dp p(q, p) = \frac{1}{h^f \Omega(E, N)} \Omega_2[E - E_1, N - N_1] dE_1 \int_{E_1 \leq H(q, p) \leq E_1 + dE_1} dq dp$$

$$\Rightarrow \omega^0(E_1, N_1) dE_1 = \frac{1}{\Omega(E, N)} \Omega_1(E_1, N_1) \Omega_2(E - E_1, N - N_1) dE_1$$

$$\text{donde } \left\{ \begin{array}{l} \Omega_1(E_1, N_1) = \frac{1}{h^{3N_1}} \int dq dp \delta[E_1 - H_{N_1}(q, p)] \quad (1) \\ \Omega_2(E - E_1, N - N_1) = \frac{1}{h^{3(N-N_1)}} \int dQ dP \delta[(E - E_1) - H_{N-N_1}(Q, P)] \quad (2) \end{array} \right.$$

Seleccionamos ahora otro conjunto de  $N_1$  partículas distinto al anterior representando sus variables con un  $'$ . La probabilidad de que  $N_1$  partículas estén todos ellos, y sólo ellos, en el volumen  $V_1$  y con energía comprendido entre  $E_1$  y  $E_1 + dE_1$ .

$$\omega^0(E_1, N_1) dE_1 = \frac{1}{\Omega(E, N)} \Omega_1(E_1, N_1) \Omega_2(E - E_1, N - N_1) dE_1$$

pero ahora

$$\Omega_1(E_1, N_1) = \frac{1}{h^{3N_1}} \int dq' dp' \delta[E_1 - H_{N_1}(q', p')] \quad (3)$$

$$\Omega_2(E - E_1, N - N_1) = \frac{1}{h^{3(N-N_1)}} \int dQ' dP' \delta[(E - E_1) - H_{N-N_1}(Q', P')] \quad (4)$$

$\rightarrow$  como el sistema está constituido por partículas iguales, la dependencia funcional del hamiltoniano  $H_{N_1}(H_{N-N_1})$  respecto de  $q$  y  $p$  ( $Q, P$ ) es la misma que respecto  $q'$  y  $p'$  ( $Q', P'$ ). Por tanto:

$$(1) = (3) ; \quad (2) = (4)$$

$\rightarrow$  esto nos permite escribir así en la probabilidad  $\omega(E_1, N_1) dE_1$  de encontrar  $N_1$  partículas cualesquiera en el volumen  $V_1$  y con energía  $(E_1, E_1 + dE_1)$ ; esta probabilidad vendrá dada por la suma de probabilidades correspondientes a cada uno de los distintos grupos de  $N_1$  partículas que se pueden formar:

$$\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} = \binom{N}{N_1} \equiv \text{nº combinaciones}$$

$$\omega(E_1, N_1) dE_1 = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \omega^0(E_1, N_1) dE_1 = \frac{N!}{\Omega(E, N)} \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \frac{\Omega_2(E - E_1, N - N_1)}{(N - N_1)!} dE_1$$



→ para sistemas macroscópicos esta distribución presente un pico muy agudo para ciertos valores de  $E_1$  y  $N_1$ . Tomando

$$\frac{\Delta^* E_1}{E_1} \ll 1 \quad ; \quad \frac{\Delta^* N_1}{N_1} \ll 1$$

el máximo vendrá determinado por las ecuaciones

$$\left[ \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right]_{E_1=\tilde{E}_1, N_1=\tilde{N}_1} = \left[ \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right]_{E_2=\tilde{E}_2, N_2=\tilde{N}_2} ; \quad \left[ \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right]_{E_1=\tilde{E}_1, N_1=\tilde{N}_1} = \left[ \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right]_{E_2=\tilde{E}_2, N_2=\tilde{N}_2}$$

→ este resultado nos sugiere, a fin de tener la deseada aditividad, identificar la entropía como

$$S = k \ln \left( \frac{\Omega}{N!} \right)$$

→ con esta definición de entropía, las relaciones anteriores que determinan el equilibrio ( $E_1 = \tilde{E}_1, N_1 = \tilde{N}_1$ )

$$p_1 = p_2 \Rightarrow \left[ \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \right] \rightarrow \left[ \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} \right]$$

donde  $\mu$  represente el potencial químico definido como

$$\mu = -kT \left( \frac{\partial \ln \Omega/N!}{\partial N} \right)_{E, V} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}$$

Si el sistema contiene distintos tipos de partículas

$$S = k \ln \frac{\Omega}{N_1! N_2! \dots} \Rightarrow S = k \ln \frac{\Omega}{\prod_i N_i!}$$

### 1.8.1. PPIO AUMENTO ENTROPÍA (EXAMEN)

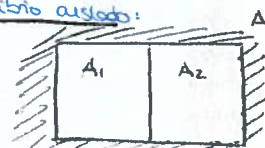
Consideremos dos sistemas  $A_1$  y  $A_2$  cada uno de ellos aislado y en equilibrio.

→ En un instante dado ponemos los dos sistemas en contacto térmico  $\Rightarrow$  sistema A no estará en equilibrio (pero evolucionará hacia el equilibrio)

Estudiemos el sistema compuesto A en el momento de poner en contacto  $A_1$  y  $A_2$

→ Como cada uno de ellos tendrá la distribución correspondiente a su estado de equilibrio aislado:

$$\begin{aligned} S_1 &= k \ln \Omega_1(E_1) \\ S_2 &= k \ln \Omega_2(E_2) \end{aligned} \Rightarrow S = S_1 + S_2 = k \ln \Omega_1(E_1) + k \ln \Omega_2(E_2)$$



En general, cuando tengamos un sistema que pueda dividirse en subsistemas en equilibrio  $\Rightarrow$  entropía del sistema total como la suma de las entropías de cada uno de los subsistemas

- Los subsistemas deben ser macroscópicos.
- Definición aplicable al sistema total  $\left\{ \begin{array}{l} \text{en equilibrio} \\ \text{no equilibrio} \end{array} \right.$

→ Al ponerse en contacto térmico, los sistemas comienzan a interactuar variando  $E_1$  y  $E_2$  pero manteniendo  $E_1 + E_2 = E$

Como hemos visto en el equilibrio se cumple que

$$p_1 = p_2 \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right) = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right) \Big|_{\ln \Omega = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2} \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} - \frac{\partial \ln \Omega_2(E-E_1)}{\partial E_1} \left( \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \right) \Big|_{E_2=E-E_1} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial E_1} \left[ \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E-E_1) \right] = 0 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial E_1} \left[ k \ln \Omega_1(E_1) + k \ln \Omega_2(E-E_1) \right] = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial E_1} (S_1 + S_2) = 0$$

= PPIO AUMENTO ENTROPÍA

En el equilibrio del sistema total la suma de las entropías

