

# Contenido

## 2. Mecánica Estadística Clásica



# Contenido: Tema 02

## 2. Mecánica Estadística Clásica

### 2.1 Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

### 2.2 Teoría de ensambles y ensamble microcanónico



# Contenido: Tema 02

## 2. Mecánica Estadística Clásica

### 2.1 Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

### 2.2 Teoría de ensambles y ensamble microcanónico



# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Relación Termodinámica — Física Estadística

Consideramos un sistema físico:

- Compuesto de un **número**  $N$  de partículas idénticas, con  $N \rightarrow \infty$ ,
- Confinadas en un **volumen**  $V$ , con  $V \rightarrow \infty$ ,
- Tal que la **densidad de partículas**  $N/V$  se mantenga **fija**.

Ahora, considerando la **energía**  $E$  del sistema, se tiene:

- $E$  y  $N$  son variables macroscópicas que definen a un **macroestado**,

$$E = \sum_i \epsilon_i n_i, \quad \& \quad N = \sum_i n_i,$$

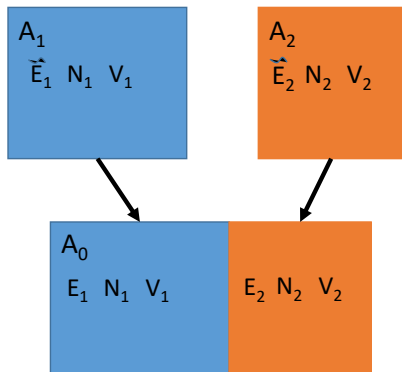
- El **nivel de energía**  $\epsilon_i$  y el **núm. de partículas**  $n_i$  en determinado nivel son var. microscópicas que definen a un **microestado**.

Siendo que para cada **macroestado** existe una cantidad gigantesca de **microestados** compatibles, donde a ese número de microestados se le denota como  $\Omega(E, V, N)$ .

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

Significado del número de microestados  $\Omega(E, N, V)$

Considerando dos sistemas físicos,  $A_1$  y  $A_2$ , los cuales se encuentran en equilibrio, inicialmente **separados**, y que se les permite **entrar en contacto** e intercambiar energía:



en donde,

$\tilde{E}_i$  = energía inicial,

$E_i$  = energía final,

por tanto, el número de microestados posibles del sistema **com-puesto**  $A_0$  será:

$$\Omega_0 = \Omega_1(E_1, N_1, V_1) \Omega_2(E_2, N_2, V_2),$$

$$\forall \quad E_0 = E_1 + E_2 = \text{cte.},$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

Estado de equilibrio, relación con  $\Omega$

## Condición de Equilibrio

El macroestado de **equilibrio** es aquel que, respetando las restricciones impuestas al sist., **maximiza** el número de microestados compatibles.

Por tanto, se tiene que el estado de equilibrio se caracteriza por:

$$\begin{aligned} d\Omega_0 = 0 &= \Omega_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} dE_2 + \Omega_2 \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} dE_1, \\ &= \Omega_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} dE_2 - \Omega_2 \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} dE_2,^1 \end{aligned}$$

entonces,

$$\begin{aligned} \Omega_1 \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} &= \Omega_2 \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} \Rightarrow \frac{1}{\Omega_2} \left. \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right|_{V_2, N_2} = \frac{1}{\Omega_1} \left. \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right|_{V_1, N_1} \\ \therefore \left. \frac{\partial}{\partial E_2} (\ln \Omega_2) \right|_{V_2, N_2} &= \left. \frac{\partial}{\partial E_1} (\ln \Omega_1) \right|_{V_1, N_1}, \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>siendo  $E_1 + E_2 = \text{cte.}$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Estado de equilibrio, relación con $\Omega$

de las expresiones deducidas anteriormente, se procede como sigue:

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E, V, N) \right|_{V, N} = \beta,$$

obteniendo para la **condición de equilibrio**,

$$\beta_1 = \beta_2,$$

pero de resultados de la Termodinámica, se tiene que en el **equilibrio** se debe cumplir:

$$T_1 = T_2,$$

siendo que,

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{V}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V, N},$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

Estado de equilibrio, relación con  $\Omega$

del resultado anterior,

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

pero,

$$\beta = \left. \frac{\partial}{\partial E} (\ln \Omega) \right|_{V,N} \Rightarrow \beta = \left. \frac{\Delta(\ln \Omega)}{\Delta E} \right|_{V,N} \Rightarrow \Delta E = \left. \frac{\Delta(\ln \Omega)}{\beta} \right|_{V,N},$$

debido a que es el mismo sistema  $\Rightarrow \Delta E$  es igual en ambos casos:

$$T \Delta S = \frac{\Delta(\ln \Omega)}{\beta} \Rightarrow \frac{\Delta S}{\Delta(\ln \Omega)} = \frac{1}{\beta T} = \text{cte},$$

por tanto,

$$S = S_0 + k_B \ln \Omega, \quad \text{resultado de Boltzmann,}$$

$$S = k_B \ln \Omega, \quad \text{resultado de Planck, (la cte. } S_0 \text{ sobra.)}$$

en donde  $k_B = 1/\beta T$  representa a la **constante de Boltzmann**.



# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Relación entre $\Omega$ y propiedades termodinámicas

De la expresión anterior se pueden obtener propiedades **termodinámicas** con sólo el conocimiento del número total de **microestados** posibles  $\Omega(E, V, N)$  para un **macroestado** determinado  $(E, V, N)$ ,

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N) \quad \Leftarrow \quad \text{relación } \mathbf{fundamental},$$

donde las propiedades **intensivas** son dadas por las ecs. de estado de  $S$ :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{p}{T}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = -\frac{\mu}{T},$$

o también, en términos de la energía interna  $E$ :

$$p = \left[ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} \right] \left[ \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V} \right] = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N},$$

$$\mu = - \left[ \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} \right] \left[ \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_{N,V} \right] = \left. \frac{\partial E}{\partial N} \right|_{S,N},$$

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

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## El gas ideal

Consideremos un gas de  $N$  partículas de masa  $M$ , **no—interactuantes**, confinadas en una caja de vol.  $V = L^3$  a una temperatura  $T$ , donde la función de onda de una partícula es,

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{V}} \text{Sen} \left( \frac{l\pi x}{L} \right) \text{Sen} \left( \frac{m\pi y}{L} \right) \text{Sen} \left( \frac{n\pi z}{L} \right) \quad \forall \quad l, m, n \in \mathbb{Z}^+,$$

a la cual, aplicando la ecuación de Schrödinger, nos arroja el **espectro de energía**, para una partícula:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 \psi &= E\psi, \\ \Rightarrow E &= \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\pi^2}{L^2} (l^2 + m^2 + n^2), \\ E &= \frac{h^2}{8MV^{2/3}} (l^2 + m^2 + n^2) = E_0 \epsilon^*, \end{aligned}$$

en donde  $E_0 = h^2/(8MV^{2/3})$  y  $\epsilon^* = l^2 + m^2 + n^2$ .

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## El gas ideal

Calculando ahora la energía **total** del sistema de  $N$  partículas,

$$\sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8MV^{2/3}} (l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = E,$$
$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N (l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = \frac{8MV^{2/3}E}{h^2},$$

$\therefore$  tenemos que el número de **distintas** eigenfunciones (o microestados) para cada una de las  $N$  partículas será igual al número de soluciones **diferentes** de la ecuación, lo cual denotamos como  $\Omega(E, V, N)$ .

Ahora, observando la forma funcional de la ecuación anterior, se puede definir:

$$\Omega(E, V, N) \rightarrow \Omega(EV^{2/3}, N),$$
$$\therefore S(E, V, N) = k_B \ln \Omega \rightarrow S(EV^{2/3}, N).$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## El gas ideal

De la relación anterior,  $S = S(EV^{2/3}, N)$ , se observa que para un proceso **adiabático**,  $S = \text{cte.}$ , y considerando que  $N = \text{cte.}$  entonces  $EV^{2/3} = \text{cte.}$  también, lo cual, relacionando con las ecs. de estado:

$$p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V},$$
$$\therefore pV^{5/3} = \text{cte.},$$

resultado que indica como varía  $p$  en función de  $V$  para un proceso **adiabático**.

Retomando el resultado de los microestados,

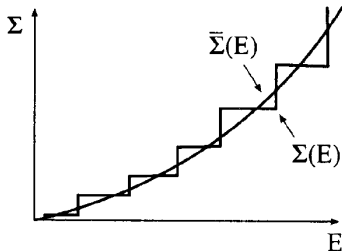
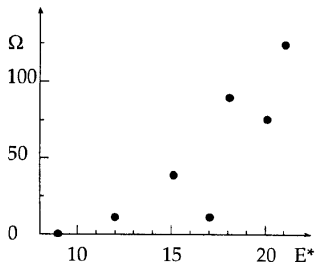
$$\sum_{i=1}^N (l_i^2 + m_i^2 + n_i^2) = \frac{8MV^{2/3}E}{h^2} = \epsilon^*,$$

se tiene que  $\Omega$  representa el número de sets de **enteros positivos** que permanecen en la **superficie** de una esfera  $3N$ -dimensional de radio  $\sqrt{\epsilon^*}$ .

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## El gas ideal

Sin embargo, estadísticamente hablando, es más estable y sencillo calcular el **volumen** de la hiperesfera que la superficie,



por tanto, se propone lo siguiente:

$$\Sigma(\epsilon^*) = \sum_{\epsilon \leq \epsilon^*} \Omega(\epsilon),$$

de donde es posible obtener la **densidad de estados** del sistema,

$$g(\epsilon^*) = \frac{\partial}{\partial \epsilon^*} \Sigma(\epsilon^*).$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## El gas ideal

Considerando sólo un *octante* de la hiperesfera de  $3N$ -dimensiones, donde los tres enteros son **positivos**, se tiene que el vol. será,

$$\Sigma(\epsilon^*) = \left(\frac{1}{2}\right)^{3N} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)} (\epsilon^*)^{3N/2} \quad \forall \quad \epsilon^* = \frac{8MEV^{2/3}}{h^2},$$

$$\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi ME)^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)},$$

lo cual representa el número de **microestados** con una energía **igual** o **menor** a  $E$ .

Calculando ahora la densidad de estados y  $\Omega(E)$ ,

$$\Omega(E) = g(E)\Delta E \quad \forall \quad g(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E},$$

$$g(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi M)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)},$$

$$\therefore \Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi M)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{\Gamma(3N/2)} \Delta E = \frac{3N}{2} \frac{\Sigma(E)}{E} \Delta E,$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## El gas ideal

aplicando logaritmos a la ec. anterior, para poder obtener una expresión cercana a la **entropía**,

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{3N}{2} \frac{\Sigma(E)}{E} \Delta E, \\ \Rightarrow \ln \Omega &= \ln \frac{3N}{2} + \ln \frac{\Delta E}{E} + \ln \Sigma, \\ &= N \left[ \frac{1}{N} \ln \frac{3N}{2} + \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} + \ln \Sigma' \right], \quad \forall \quad N \ln \Sigma' = \ln \Sigma,\end{aligned}$$

analizando el resultado anterior se observa:

$$\begin{aligned}\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln N &\rightarrow 0, \\ \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \frac{\Delta E}{E} &\rightarrow 0, \quad \forall \quad \frac{\Delta E}{E} = O(N^{-1/2}) \ll 1,\end{aligned}$$

por tanto, se obtiene finalmente:

$$\ln \Omega \approx \ln \Sigma = \ln \left[ \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi M E)^{3N/2}}{(3N/2) \Gamma(3N/2)} \right],$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## El gas ideal

Con la expresión anterior es posible calcular la **entropía**,

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \ln \Omega(E, V, N), \\ &= k_B \ln \left[ \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi ME)^{3N/2}}{(3N/2)\Gamma(3N/2)} \right], \\ &= k_B \ln \left[ \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi ME)^{3N/2}}{(3N/2)!} \right], \quad \forall \quad n\Gamma(n) = n!, \\ &= Nk_B \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi ME)^{3/2} \right] - k_B \ln [(3N/2)!], \\ &= Nk_B \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi ME)^{3/2} \right] - k_B \left[ \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \right],^2 \\ &= Nk_B \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3N}{2} k_B. \end{aligned}$$

---

$^2 \ln n! = n \ln n - n \quad \forall \quad n \gg 1.$



# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## El gas ideal

Del resultado anterior se obtiene la expresión para la **energía interna**,

$$S(E, V, N) = Nk_B \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3N}{2} k_B,$$

$$\Rightarrow E(S, V, N) = \frac{3Nh^2}{4\pi MV^{2/3}} \exp \left[ \frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right],$$

con la cual es posible obtener las **variables termodinámicas**,

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{3Nh^2}{4\pi MV^{2/3}} \exp \left[ \frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right] \left( \frac{2}{3Nk_B} \right),$$

$$= \frac{2E}{3Nk_B}, \quad \Rightarrow \quad E = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

$$p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3V} \frac{3Nh^2}{4\pi MV^{2/3}} \exp \left[ \frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right],$$

$$= \frac{2E}{3V}, \quad \Rightarrow \quad pV = Nk_B T.$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Considerando la exp. para la **entropía** encontrada para el gas ideal,

$$S(E, V, N) = Nk_B \left[ \ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right],$$

y observando el efecto de **escalar** el sistema:  $N \rightarrow \alpha N$ ,  $V \rightarrow \alpha V$ , y  $E \rightarrow \alpha E$ , entonces se debe obtener  $S \rightarrow \alpha S$ ,

$$\begin{aligned} S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) &= \alpha N k_B \left[ \ln \left\{ \frac{\alpha V}{h^3} \left( \frac{4\pi M \alpha E}{3\alpha N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right], \\ &= \alpha N k_B \left[ \ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} + \ln \alpha \right], \end{aligned}$$

$$\therefore S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) \neq \alpha S(E, V, N),$$

es decir, la **entropía** **no** es una función **extensiva** del sistema, lo cual es incorrecto!!!

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Debido a la obtención de rel. termodinámicas **correctas** para el gas ideal, no debe haber un problema fundamental en la teoría, por lo que para encontrarlo, se propone el siguiente experimento:

gas 1 $T, p$ $N_1, V_1$	gas 2 $T, p$ $N_2, V_2$
-------------------------------	-------------------------------

Se tienen dos gases en **equilibrio**,  $T_1 = T_2 = T$ , aislados del exterior, los cuales en un tiempo determinado, son capaces de **mezclarse**.

Por tanto, calculando la entropía de los gases **antes** de mezclarse,

$$S_0 = \sum_{i=1}^2 N_i k_B \left[ \ln \left\{ \frac{V_i}{h^3} \left( \frac{4\pi M_i E_i}{3N_i} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2} \right],$$
$$\Rightarrow S_0 = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V_i + N_i k_B \left[ \ln \left( \frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

en donde se ha usado la relación  $E_i = (3/2)N_i k_B T$ .

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Ahora, permitiendo que los gases se **mezclen**, manteniendo  $T = \text{cte.}$ , se tiene que  $V = V_1 + V_2$ , por tanto calculando la entropía:

$$S_F = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V + N_i k_B \left[ \ln \left( \frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

y ahora calculando de estos resultados la **entropía de mezclado**,

$$\Delta S = S_F - S_0,$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V - N_i k_B \ln V_i + N_i k_B \left[ \ln \left( \frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] + \dots \right. \\ &\quad \left. - N_i k_B \left[ \ln \left( \frac{2\pi M_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\}, \\ &= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_i} \right) \right\} > 0, \end{aligned}$$

lo cual tiene sentido, ya que se trata de un proceso **irreversible**.

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Considerando ahora que ambos gases son **iguales**, y además con la misma **densidad**,

$$M_1 = M_2 = M, \quad N_1/V_1 = N_2/V_2 = N/V, \quad \forall \quad N = N_1 + N_2,$$

por tanto, se tiene ahora para  $S_0$  y  $S_F$ ,

$$S_0 = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V_i + N_i k_B \left[ \ln \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

$$S_F = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln V + N_i k_B \left[ \ln \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + \frac{3}{2} \right] \right\},$$

calculando con los res. anteriores la entropía de mezclado para este sistema,

$$\Delta S = S_F - S_0,$$

$$\therefore \Delta S = \sum_{i=1}^2 \{ N_i k_B \ln V - N_i k_B \ln V_i \} = \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_i} \right) \right\},$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

como se tiene que la densidad es la **misma** en ambos sistemas,

$$\frac{N_i}{V_i} = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} \Rightarrow \frac{V_1 + V_2}{V_i} = \frac{N_1 + N_2}{N_i},$$

por tanto, sustituyendo en la ec. anterior,

$$\begin{aligned}\Delta S &= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_i} \right) \right\}, \\ \therefore \Delta S &= \sum_{i=1}^2 \left\{ N_i k_B \ln \left( \frac{N_1 + N_2}{N_i} \right) \right\}, \\ &= k_B \sum_{i=1}^2 \{ N_i \ln (N_1 + N_2) - N_i \ln N_i \}, \\ &= k_B \{ N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2 \},\end{aligned}$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

de la ecuación anterior se puede considerar,

$$\begin{aligned}\ln n! &\approx n \ln n - n \quad \forall \quad n \gg 1, \\ \therefore \Delta S &= k_B \{N \ln N - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2\}, \\ &\approx k_B \{N + \ln N! - N_1 - \ln N_1! - N_2 - \ln N_2!\}, \\ \Rightarrow \Delta S &\approx k_B \ln \left( \frac{N!}{N_1! N_2!} \right) > 0 !!!\end{aligned}$$

el resultado anterior es **incorrecto**, ya que se tiene un proceso en el cual  $\Delta S = 0$ , debido a que el estado inicial y final son **iguales**.

Para corregir tal inconsistencia, Gibbs propuso la inclusión de un factor  $1/N!$  en el **núm. de microestados**, debido a que se trata de un conjunto de part. **indistinguibles**, y así eliminar **aprox.** la distinguibilidad,

$$\Omega_G(E, V, N) = \frac{\Omega(E, V, N)}{N!}.$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Incorporando en la exp. de entropía el factor de corrección de Gibbs,

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega_G = k_B \ln \left( \frac{\Omega}{N!} \right), \\ &= k_B \ln \Omega - k_B \ln N! = k_B \ln \Omega - Nk_B \ln N + Nk_B, \\ &= Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{3}{2}Nk_B - Nk_B \ln N + Nk_B, \\ &= Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{Nh^3} \left( \frac{4\pi ME}{3N} \right)^{3/2} \right\} + \frac{5}{2}Nk_B, \end{aligned}$$

cantidad que si se comporta de manera **extensiva** al escalar el sistema.

Revisando el comp. de  $\Delta S$  para el caso de mezclas de gases iguales,

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_F - k_B \ln N! - (S_0 - k_B \ln N_1! - k_B \ln N_2!), \\ &= k_B [\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!] - k_B [\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!], \\ &= 0. \end{aligned}$$

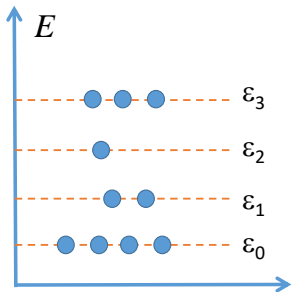


# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Analizando el problema de **indistinguibilidad**, se considera un **macroestado** que consiste de  $n_i$  part. para el  $i$ -ésimo estado de energía  $\epsilon_i$ ,

$$\therefore N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i \epsilon_i n_i.$$



- El número de configuraciones **diferentes** viene dado como  $N!$ , si se considera a las partículas **distinguibles**.
- El **ordenamiento** de las partículas no es importante en cada nivel energético,

$$\text{núm. config.} = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\dots}$$

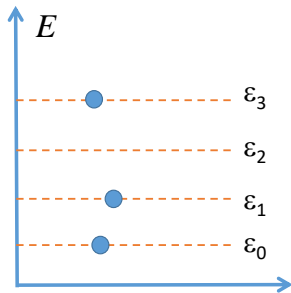
$$\therefore \Omega(\text{indist.}) = \frac{n_0!n_1!n_2!\dots}{N!} \Omega(\text{dist.}).$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Considerando sistemas con **alta**  $T$  y **baja** densidad de partículas, entonces la probabilidad de encontrar más de una part. en un estado dado es **casi nula**  $\Rightarrow$  **límite clásico**,

$$\therefore n_i = 0, 1, \text{ casi nunca } > 1,$$



por tanto, se asumen valores  $n_i = 0, 1$ , lo cual conlleva a lo siguiente:

$$\Omega(\text{indist.}) = \frac{1}{N!} \Omega(\text{dist.}).$$

# Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

## Entropía de mezclado y la paradoja de Gibbs

Para tener una idea de cuando aplicar el **límite clásico** de la corrección a  $\Omega$ , se analiza la energía **clásica** de una partícula,

$$E = \frac{3}{2}k_B T = \frac{p^2}{2m}, \quad \Rightarrow \quad p = \sqrt{3mk_B T},$$

ahora de manera **cuántica**,

$$p = \hbar k = 2\pi\hbar/\lambda = h/\lambda,$$

comparando, se obtiene la **longitud de onda térmica**,

$$\lambda_T = \left( \frac{h^2}{3mk_B T} \right)^{1/2}.$$

Por tanto, considerando el vol. disponible por partícula  $V/N$ ,<sup>3</sup>

si  $V/N \gg \lambda_T^3 \Rightarrow$  **límite clásico**,

si  $V/N \leq \lambda_T^3 \Rightarrow$  **límite cuántico**.

---

<sup>3</sup>lo cual representa el inverso de la densidad  $\rho = N/V$ .

# Contenido: Tema 02

## 2. Mecánica Estadística Clásica

### 2.1 Número de microestados $\Omega$ y entropía $S$

### 2.2 Teoría de ensambles y ensamble microcanónico



# Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

## Espacio fase de un sistema clásico

Se considera un sistema de  $N$  partículas que se mueven en un espacio  $3D$ , por lo que:

- Se tienen  $3N$  **coordenadas**  $q_i$  y  $3N$  **momentos**  $p_i$ , lo cual genera un espacio de  $6N$  dimensiones, conocido como **espacio fase**.
- $q_i$  y  $p_i$  son funciones del **tiempo**, cuyo comportamiento será determinado mediante las ecs. canónicas de movimiento,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \forall \quad H = H(q_i, p_i).$$

- Si se trabaja con sistemas **conservativos**, entonces:

$$H(q_i, p_i) = E \quad \forall \quad E = \text{cte.},$$

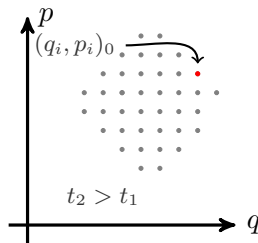
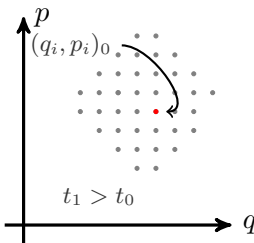
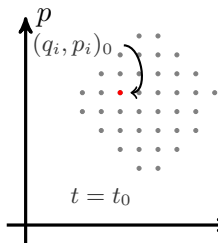
por lo que el movimiento de las partículas estará restringido a la **hiper-superficie** definida por la condición anterior.

- Por el contrario, si se tiene un **rango de energía**  $(E - \Delta/2, E + \Delta/2)$ , entonces la trayectoria se restringe a ese **hiper-cascarón**.

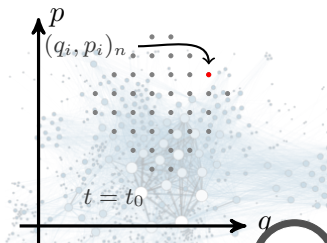
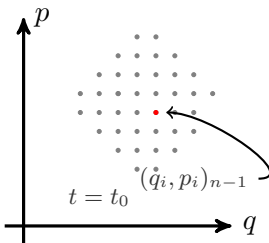
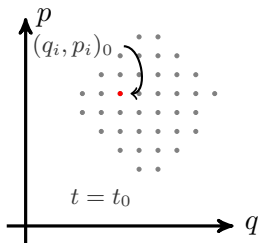
# Teoría de ensambles y ensemble microcanónico

Espacio fase de un sistema clásico, concepto de ensemble

## Evolución temporal del sistema



## Ensamble del sistema



# Teoría de ensambles y ensemble microcanónico

## Espacio fase de un sistema clásico, concepto de ensemble

Se considera, por tanto, al **ensemble** como la colección de sistemas macroscópicamente **idénticos**, pero microscópicamente **distintos**.

Considerando ahora a  $\omega$  como una región del espacio fase, por tanto, la fracción de puntos  $(q_i, p_i)$  en tal región se puede describir como:

$$\text{puntos sist. en } \omega = \int_{\omega} \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p,$$

en donde  $\rho(q, p; t)$  representa una función de **densidad** que simboliza la manera en la cual los miembros del ensemble se **distribuyen** sobre todos los posibles microestados a diferentes tiempos.

Con lo cual, es posible calcular el **promedio sobre ensemble**  $\langle f \rangle$  de una cantidad física  $f(q, p)$ ,

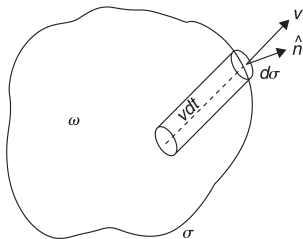
$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p},$$

y donde se establece que el ensemble es **estacionario** si se observa:

$$\rho(q, p; t) = \rho(q, p) \Rightarrow \partial \rho / \partial t = 0.$$

# Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

## Teorema de Liouville



Considerando un volumen  $\omega$  en la región del espacio fase relevante, y  $\sigma$  la hiper-superficie que lo encierra, en donde:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega = \int_{\omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\omega \quad \forall \quad d\omega = d^{3N}q d^{3N}p,$$

será la razón a la cual el número de puntos en  $\omega$  **crece** en función del tiempo.

Por otro lado, la razón a la cual los puntos **salen** de  $\omega$  (a través de  $\sigma$ ) viene dada por:

$$\int_{\sigma} \rho \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} d\sigma = \int_{\omega} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} d\omega \quad \forall \quad \mathbf{v} = \mathbf{v}(q, p),$$

por tanto, relacionando las expresiones, y teniendo en cuenta que el número de partículas se mantiene **constante**,

$$\int_{\omega} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\omega = - \int_{\omega} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} d\omega \Rightarrow \int_{\omega} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \right] d\omega = 0,$$



# Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

## Teorema de Liouville

Del resultado anterior, debido a que  $\omega$  es una región arbitraria, se llega a la **ecuación de continuidad**,

$$\int_{\omega} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \right] d\omega = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0,$$

de la cual se tiene que:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} &= \nabla \cdot [\rho(q, p; t) \mathbf{v}], \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} [\rho(q, p; t) \dot{q}_i] + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_i} [\rho(q, p; t) \dot{p}_i], \end{aligned}$$

sustituyendo en la ec. de continuidad y expandiendo,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0,$$

# Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

## Teorema de Liouville

reordenando la ecuación anterior:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0,$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0,$$

pero de las ecs. canónicas de movimiento,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \Rightarrow \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \Rightarrow \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i},$$

por tanto, se tiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = 0,$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H(p, q)] = 0 = \frac{d\rho}{dt},$$

lo cual se conoce como el **teorema de Liouville**.

# Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

## Ensamble estacionario

Recordando que si se considera un ensamble **estacionario**, entonces:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

pero del **teorema de Liouville**,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + [\rho, H(p, q)] &= 0, \\ \Rightarrow [\rho, H(q, p)] &= 0,\end{aligned}$$

es decir, la densidad  $\rho$  es una cantidad **conservada**, lo cual deja dos opciones:

1.  $\rho$  se conserva por si sola, es decir, sea una cte. **independiente**,

$$\rho(q, p) = \text{cte.},$$

2.  $\rho$  depende de **otras** cantidades conservadas en el sistema, como el **Hamiltoniano**  $H(q, p)$ ,

$$\rho(q, p) = \rho[H(q, p)].$$

# Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

## Ensamble microcanónico

El ensamble **microcanónico** es aquel en el cual  $\rho(q, p) = \text{cte.}$ , si la energía del sistema se encuentra en un cierto rango ( $E \gg \Delta$ ),

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \text{cte.} & \text{si: } E - \frac{\Delta}{2} \leq H(q, p) \leq E + \frac{\Delta}{2}, \\ 0 & \text{si: } H(q, p) < E - \frac{\Delta}{2} \text{ ó } H(q, p) > E + \frac{\Delta}{2}, \end{cases}$$

llamando  $\omega_{E,\Delta}$  al volumen de la región del espacio fase con  $E - \Delta/2 \leq H(q, p) \leq E + \Delta/2$ ,

$$\omega_{E,\Delta} = \int_{E,\Delta} d\omega = \int_{E,\Delta} d^{3N}q d^{3N}p,$$

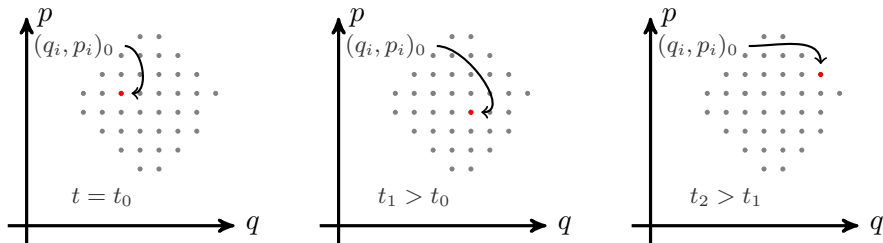
siendo que la cte. es determinada por la condición de **normalización** de  $\rho(q, p)$ ,

$$\Rightarrow \int d^{3N}q d^{3N}p \rho(q, p) = (\text{cte.}) \int_{E,\Delta} d^{3N}q d^{3N}p = 1,$$

$$\therefore \text{cte.} = \frac{1}{\omega_{E,\Delta}}.$$

# Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

## Promedio temporal



Por tanto, calculando el **promedio temporal** de una cantidad dada  $A(q, p)$ ,

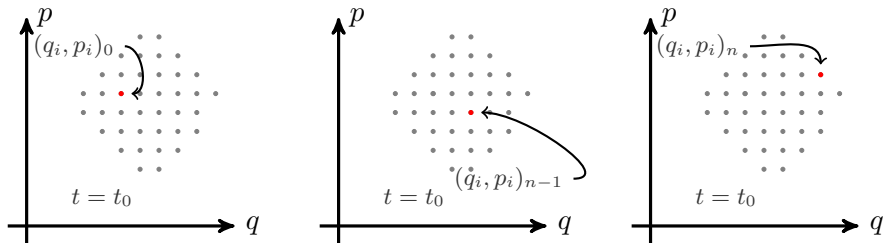
$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(q(t), p(t)),$$

siendo que:

- El punto prueba  $(q_i, p_i)_0$  transite el **mismo número** de veces **cada** punto del hiper-cascarón.
- No puede haber regiones **prohibidas**.

# Teoría de ensambles y ensemble microcanónico

## Promedio de ensemble



Realizando ahora un **promedio en el ensemble**, para  $A(q, p)$ ,

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{E, \Delta} d\omega \rho(q, p) A(q, p)}{\int_{E, \Delta} d\omega \rho(q, p)} \quad \forall \quad d\omega = d^{3N} q d^{3N} p,$$

en donde se tiene que  $\rho(q, p)$  es **estacionaria**, es decir, no varía con el tiempo, por lo que es una cantidad **conservada**.

# Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

## Sistema ergódico

### Sistema ergódico

Es el cual se cumple que el **promedio temporal**  $\bar{A}$  y el **promedio en el ensamble**  $\langle A \rangle$  son **idénticos** para un sistema cerrado a cierta energía, siempre y cuando en la evolución temporal la trayectoria del espacio fase pase por **todos** y cada uno de los puntos del hiper-cascarón de energía un mismo número de veces.

por tanto,

$$\bar{A} = \langle A \rangle,$$

donde,

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(q(t), p(t)),$$
$$\langle A \rangle = \frac{\int_{E, \Delta} d\omega \rho(q, p) A(q, p)}{\int_{E, \Delta} d\omega \rho(q, p)} \quad \forall \quad d\omega = d^{3N} q d^{3N} p.$$

# Teoría de ensambles y ensamble microcanónico

## Sistema ergódico

Finalmente, de la deducción de  $\omega$  se observa que ésta representa precisamente el número de **microestados**  $\Omega(E)$  del sistema:

$$\omega_{E,\Delta} = \int_{E,\Delta} d^{3N}q d^{3N}p \quad \forall \quad E - \Delta/2 \leq H(q,p) \leq E + \Delta/2,$$
$$\Rightarrow \quad \Omega(E) = \frac{\omega}{\omega_0} \quad \forall \quad \omega_0 = h^{3N},$$

donde la inclusión de  $\omega_0$  se requiere para poder adimensionalizar  $\omega$ . Ahora, recordando que el número de microestados para una **hiper-superficie** en  $E - \Delta/2 \leq H(q,p) \leq E + \Delta/2$  se puede relacionar con el volumen de la **hiper-esfera** hasta esa energía  $E$  como:

$$\Sigma(E) = \sum_{E' \leq E} \Omega(E') \Rightarrow \Omega(E) = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} \Delta \quad \forall \quad E \gg \Delta,$$

$$\text{por tanto, } S = k_B \ln \Omega \approx k_B \ln \Sigma,$$

en el entendido de que al aplicar  $\ln \Omega$ , se toma en cuenta que  $\Delta \ll E$ , y por tanto ese término en la función  $\ln$  se desprecia.