Mec. Estadística 2022 Clase 1.

Horarios

Teórico (Michael Reisenberger)

- Lunes 14:30 - 16:30 Salón 101/103
- Miércoles 14:30 - 16:30 Salón 202/204

Práctico (Gonzalo De Polsi)

- Miércoles 16:30- 18:30 Salón 202/204

Aprobación

2 parciales sin material, cada uno valiendo 40%.
Ejercicios para entregar 20%.

Mínimo para salvar curso y pasar al examen 35%.
Mínimo para exonerar practico 61%.

Libros

Bibliografía básica
- F. Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill (1965).
- C. Kittel, H. Kroemer, Thermal Physics (2nd ed.),

Bibliografía complementaria

- L. Landau and E. Lifshitz, Statistical Physics Part 1, Course of Theoretical Physics, Vol 5,
  Pergamon Press (1980)
- The Feynman Lectures on Physics II - Feynman, Leighton, Sands

Para aspectos matemáticos de la fundamentación del ensemble micro canónico:

- Mathematical foundations of statistical mechanics, A. I. Khinchin, Dover 1949.

Programa

Fundamentos de mecánica estadística
- equilibrio y llegada a equilibrio
- la flecha del tiempo
- frecuencia de fluctuaciones grandes

ensemble microcanónico
- ensemble microcanónico clásico y cuántico
- paraimán ideal, gas ideal clásico
- entropía, equilibrio térmico y temperatura
- Ley de Sakur-Tetrode

- Leyes de termodinámica

Ensemble canónico

- desarrollo a partir de microcanónico
- función de partición
- fluctuaciones en energía
- energía libre de Helmholtz
- equipartición de energía
- Ley de Dulong y Petit
- atmósfera en campo gravitatorio
- capacidad calorífica de gases
- radiación de cuerpo negro, radiación de trasfondo cósmico.
- fotones en solido y modelo Debey
- tercera ley de termodinámica

Equilibrio con intercambio de partículas

- potencial químico
- partículas distinguibles vs. indistinguibles. “Paradoja” de Gibbs.

Ensemble gran canónico

- desarrollo a partir de ensemble microcanónico
- gran función de partición
- gran potencial

Gases ideales cuánticas

- distinguibles
- fermiones
  - electrones de conducción en metales
  - estrella enana blanca
- bosones
  - condensación de Bose-Einstein

Gases clásicas con interacciones

- gas de van der Waals
- expansión virial a partir de potencial intermolecular

Transiciones de fase

- gas de van der Waals
- modelo campo medio de ferromagnetismo.
- teoría de Landau

Cimientos de mecánica estadística

Termodinámica se desarrolló en la primera mitad del siglo 19 a partir de resultados empíricos, y en gran medida independientemente de la mecánica de partículas de Newton.

Pero se sabe que la materia esta hecho de átomos sujetos a los leyes de mecánica de partículas. Debería ser posible desarrollar a la termodinámica como una consecuencia matemática de la mecánica de las partículas que componen la materia.

Y así es, mas o menos. Pero hay un aparente obstáculo: Un sistema macroscópico consiste de muchísimos partículas, y entonces la descripción exacta de su estado requiere especificar muchísimos grados de libertad.

P. ej. 22,4 litros de gas a temperatura y presión ambiente consiste de $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ moléculas. (N_A = "numero de Avogadro" = "un mol".) Para poder calcular la evolución del gas usando las leyes de Newton hay que dar los valores iniciales de la posición y el momento lineal de cada molécula (y también mas datos especificando su estado interno si este interactuá con el movimiento del centro de masa de la molécula). Estos son al menos $6 \times 6{,}022 \times 10^{23}$ datos. Luego la mecánica da el mismo numero de ecuaciones diferenciales - acoplados entre si si las moléculas interactúan - para calcular la evolución del estado del gas. Resolver estas ecuaciones es imposible para sistemas reales!
Tampoco es interesante saber las andanzas de cada molécula. Hay que extraer la información útil o interesante **sin resolver las ecuaciones de movimiento**.

En este curso estudiaremos mecánica estadística de equilibrio. Esta teoría es una consecuencia matemática de la mecánica de los componentes microscópicos del sistema mas algunas hipótesis generales

- que en principio serian pasibles de demostración matemática pero en la practica simplemente se postulan porque las demostraciones son demasiado difíciles y por otro lado las hipótesis llevan a resultados que concuerdan con la realidad.

Mecánica estadística de equilibrio permite

1. Justificar las leyes de termodinámica.

2. Construir un modelo termodinámico de cualquier sistema concreto a partir del modelo mecánico microscópico del sistema.
Concretamente se puede calcular la entropía en equilibrio como función de sus variables naturales. Luego se puede calcular todas las propiedades termodinámicas del sistema en equilibrio a partir de la función entropía.
P. ej. se puede saber cual es la presión y la temperatura de un gas de cierta energía E, numero de partículas N, y volumen V.

Recordatorios sobre variables naturales:

Todas propiedades termodinámicas de un sistema en equilibrio se puede calcular a partir de un potencial termodinámico expresado como función de sus variables naturales.
La entropía se puede usar como potencial termodinámico en este sentido.
Los variables naturales de la entropía para un gas de una sola especie químico son
E, N, y V.

En generale los variables naturales de la entropía consisten en

1. parámetros, como el volumen V del recipiente de un gas, o el numero de partículas N, que determinan el Hamiltoniano del sistema como función en el espacio de estados del sistema.
2. la energía = el valor del Hamiltoniano en el estado del sistema. También el valor de cualquier otra integral de movimiento del sistema. P. ej. el momento angular es conservado por un sistema que esta flotando libre en el espacio exterior, como una estrella.

Cuando estos variables se mantienen constantes en el tiempo el sistema es **aislado.**

(Si el Hamiltoniano (en un estado fijo) no varía en el tiempo entonces la energía (en el estado del sistema – que evoluciona) es conservado automáticamente. Pero hay una sutileza. La energía puede cambiar por flujo de calor. Cuando esto se produce el Hamiltoniano no es estrictamente constante. Grados de libertad microscópicas del entorno que son acoplados al sistema fluctúan (por ejemplo, la pared de un recipiente puede tener microscópicas vibraciones) y a este acoplamiento corresponde un termino en el Hamiltoniano que fluctuá. En modelos de mecánica estadística se suele suponer que este termino en el Hamiltoniano es pequeño y se suprime. Se incluye en el Hamiltoniano solo las interacciones con los grados de libertad macroscópicas del entorno. Por este motivo puede haber transferencias de energía por flujo de calor aunque el Hamiltoniano del modelo es constante, y es necesario especificar en la definición de un sistema aislado que el Hamiltoniano es constante *y* que la energía del sistema es constante.)

La experiencia demuestra que después de un tiempo un sistema aislado llega a un estado de **equilibrio**, en que observables macroscópicas dejan de cambiarse perceptiblemente, y que estos valores de equilibrio están determinadas de manera única por los variables naturales de la entropía.

Mecánica estadística también da información mas allá de la termodinámica:

3. Da una distribución de probabilidad para cualquier función del estado del sistema
- P.ej da la probabilidad de encontrar una molécula marcada de un fluido en una parte de su recipiente
- o de encontrar una partícula de polen inmersa en el fluido, como en el caso de movimiento Browniano.
- Otro ejemplo es la distribución de probabilidad de los observables termodinámicas. Los valores medios de estas observables son los valores dada por la termodinámica, pero la mec. estadística da toda la distribución de probabilidad, asi se puede calcular

cuan grandes serian las fluctuaciones de estos observables entorno a los valores predicho por termodinámica.

Las leyes de termodinámica valdrían exactamente, sin que hayan fluctuaciones de los observables termodinámicas entorno de sus valores predichos, si el constante de Boltzmann
$k_B = 1{,}38 \times 10^{-23}\, J/K$ fuera cero, o equivalentemente, si el numero de Avogadro, N_A, fuera infinito.
En esto sentido mec. estadística guarda una relación con termodinámica parecida a la relación de mec. cuántica con mec. clásica.

Aclaro que independientemente de esta analogía hay mecánica estadística cuántica y mecánica estadística clásica, correspondiente a usar un modelo microscópico cuántico o un modelo microscópico clásico del sistema, lo cual significa tomar en cuenta o no términos de orden $\hbar$, el constante Planck. En este curso vamos a examinar los fundamentos de la mecánica estadística clásica. Presentaremos y usaremos también la mecánica estadística cuántica, pero sin fundamentarla.

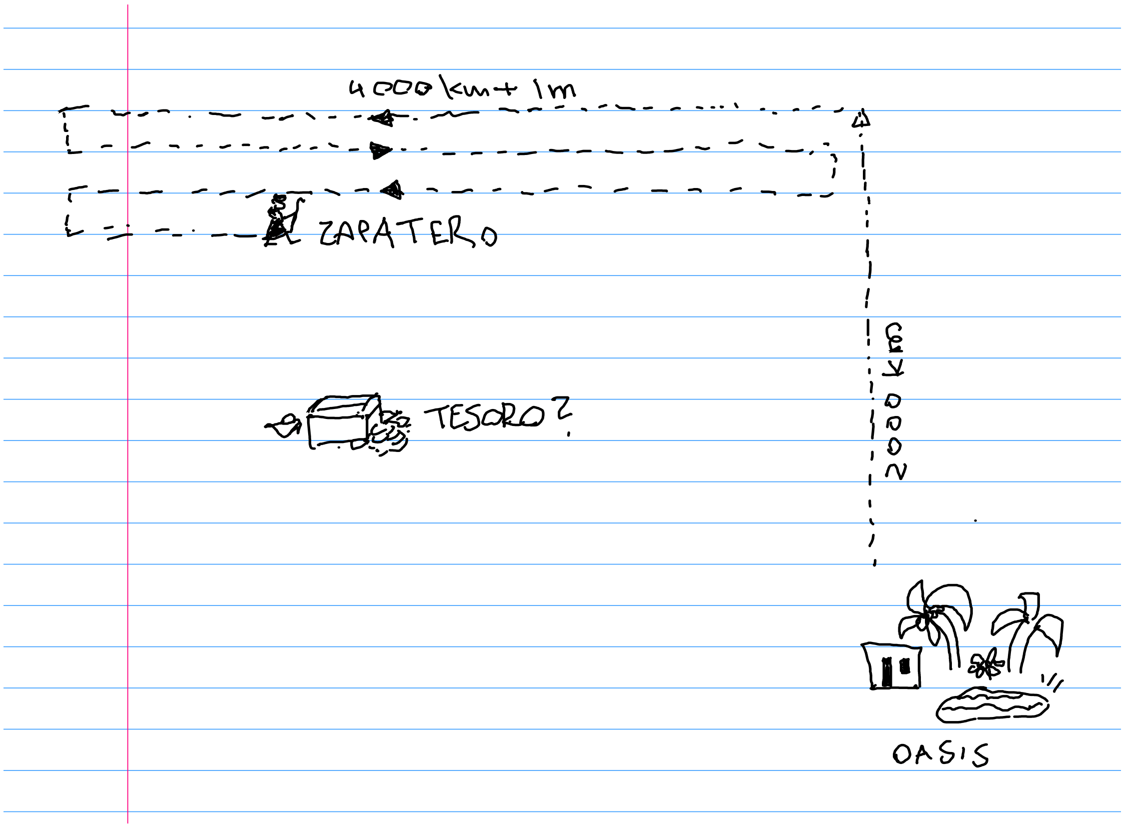
Antes de empezar con la definición de mec. estadística podemos ya ver un problema con lo que estamos pidiendo de esta teoría. Pretendemos que esta permite desarrollar la termodinámica a partir de la mecánica microscópica. Pero en la termodinámica hay procesos irreversibles mientras que la física microscópica, o “fundamental”, es reversible: El revés en el tiempo de cualquier proceso de la física fundamental que satisface las ecuaciones de movimiento es también una solución a las ecuaciones de movimiento.

> (- Estrictamente dicho también hay que hacer una inversión en el espacio – intercambiado derecha e izquierda – y cambiar los signos de las cargas eléctricas junto con el cambio de signo del tiempo para que el resultado sea siempre una nueva solución de las ecuaciones de movimiento.)

Entonces ¿Como es posible que la termodinámica, que no es reversible, sea consecuencia de la mecánica, que si lo es. ¿Como surge la flecha del tiempo?

El comienzo de una respuesta se encuentra en una **Fabula del Sahara**:

Había una vez un pobre zapatero quien vivía en un oasis en el Sahara. Un día llegó a su taller un forastero barbudo llamado Bolz’man. Una vez arregladas sus zapatos Bolz’man dice que no tiene plata, pero que va pagar con algo mucho mejor. “Te voy a contar cómo encontrar un gran tesoro en el desierto” dice, “solo hay que caminar 2000 km hacia el norte, luego 4000 km + 1m hacia el oeste. De ahí volver 4000 km hacia el este, pero desplazado 1m al sur. Luego ir otro metro al sur y volver 4000 km al oeste, y así sucesivamente - bajando metro por metro hacia el sur hasta toparse con el tesoro.”
Bolz’man dibuja un mapa:



El zapatero emprendió su búsqueda. Con el tiempo se hizo famoso. Hippies y empresarios de computación de todo el mundo acudían para caminar algunos kilómetros con él y aprender de su sabiduría. Preguntaban una y otra vez “Maestro, ¿cual es La Gran Ley?”. Finalmente el zapatero para y les dice: “La Gran Ley es esta: Si estás en un oasis y te pones a caminar, en una hora estarás en el desierto. Si estás en el desierto y te pones a caminar, en una hora estarás todavía en el desierto.”
Los seguidores se retiran para reflexionar. Solo un atrevido se queda y pregunta “Pero gran Maestro, ¿nunca has estado caminando en el desierto y has llegado a una oasis?”. El zapatero responde:
“No, nunca. Aunque una vez sentí un poco de humedad en el aire y pensé divisar una palmera lejos en el sur. Capaz hay una oasis allá. El año que viene cuando pase por ahí de nuevo voy a mirar. Estaré 1 m más cerca.”

Hay una curiosa profecía: Poco antes que Bolz’man apareció en su taller, el zapatero vio una doncella siendo vilmente acosada por bandidos. Con unos puñetazos llenó a los bandidos de moretones cuadrados (porque tenia puños cuadrados) y estos huyeron. Desde entonces las doncellas de su oasis esperan la vuelta de “Puño Cuadrado”, que dicen es inevitable - solo que hablan francés y lo llaman “le retour du Poign Carré ”.
Al oír de la esperanza de las doncellas Bolz’man, quien era el jefe de los bandidos, se ríe cruelmente en su gran barba y les dice “tráiganme más dátiles”.

¿Que lecciones podemos aprender de esta fabula?

Nos deja entender la tendencia de llegar al equilibrio en sistemas mecánicas si hacemos ciertas identificaciones

- Sahara = **espacio de fases accesible** del sistema.

Cada punto del espacio de fases es un **microestado** del sistema.
Si es un gas monatómico es el gran vector formado por la posición $\mathbf{q}_s$ y el momento $\mathbf{p}_s$ de cada átomo s:

$(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \ldots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \ldots, \mathbf{p}_N)$

$= (\mathbf{Q}, \mathbf{P})$

$$=(q_{11}, q_{21}, q_{31}, q_{12}, q_{22}, q_{32}, \ldots; p_{11}, p_{21}, p_{31}, p_{12}, p_{22}, p_{32}, \ldots)$$

En general es el conjunto de coordenadas generalizadas de configuración del sistema y sus momenta conjugados. Para un gas monatómico de N átomos en 3 dimensiones el espacio de fase tiene 6N dimensiones, que para un gas típico es un numero enorme.
Si el sistema es un campo el espacio de fase tiene infinitas dimensiones. (Ejemplo: Para el campo electromagnético el espacio de fase consiste de pares de funciones (**A**, **E**) – el potencial vectorial y el campo eléctrico como funciones del espacio.)
Un microestado es el conjunto de datos iniciales suficientes para determinar el microestado en el futuro (y pasado).

En un sistema mecánico aislado la energía es conservada. Si hay hay otros integrales de movimiento, como momento angular, estos también son conservadas. Entonces solo es accesible al microestado la parte del espacio de fases donde la energía, y cualquier otra integral de movimiento, tiene el mismo valor como en el microestado inicial. Esta parte es una superficie en el espacio de fases llamado el **espacio de fases accesible**.

- El zapatero = el microestado del sistema recorriendo su espacio de fases accesible.

- El oasis, el desierto = **macroestados**. Un macroestado es un conjunto de microestados tal que cualquier observable macroscopico tiene el mismo valor en cada microestado del conjunto, dentro de cierta tolerancia. (Entonces los macroestados dependen de cuales observables consideramos macroscopicos y cuan finos hacemos las tolerancias.)
Ejemplos de observables macroscopicas para un gas son E, V, N, T, P, μ
– energía, volumen, numero de partículas, temperatura, presión, y potencial química.

Los macroestados son los estados de una descripción macroscópica del sistema.

En la Fabula podemos fijar dos macroestados toscas, desierto y oasis. Podríamos también hilar un poco mas fino y reconocer distintos grados de verdor dentro del oasis – clasificando según cantidad de clorofilo por metro cuadrado.

Si no hilamos demasiado fino tenemos un macroestado que ocupa casi todo nuestro espacio de fase,
el **macroestado de equilibrio**. En el caso de la fabula es el desierto.

Vemos que el zapatero efectivamente experimenta que el macroestado evoluciona desde fuera de equilibrio (oasis) hasta equilibrio (desierto), y luego queda en equilibrio. Esto es su Gran Ley, que es algo como la Segunda Ley de Termodinámica.

Nunca había experimentado que caminando por el desierto se encuentra con una oasis. ¿Es realistico esto? Las travesías este-oeste del zapatero son de 4000 km. Caminando 30 - 40 km por día, haría la travesía tres veces en un año, y así avanzaría 3m hacia el sur. Si fue entrevistado luego de 10 años de caminar habría recorrido una banda del Sahara de 4000 km de largo y 30 m de anchura. Parece bastante plausible que no haya oasis en una banda así.

Después de que Ludwig Boltzmann presentó una explicación del proceso de equilibración parecida a la dada aquí Henri Poincare argumento en 1890 que un sistema mecánico confinado a una región acotada de espacio de fase va volver en un tiempo finito a cualquier entorno dado de su microestado inicial. Esto es aplicable a muchos sistemas reales porque están confinados a regiones acotadas del espacio de fase. Un gas típico en un recipiente cerrado y aislado tiene energía cinética total finito, y por tanto tanto las coordenadas espaciales como las componentes de momento lineal de cada molécula están acotadas. Entonces parece que tanto equilibración como desequilibración espontaneo tendrían que observarse.

Boltzmann replicó que el tiempo que demora este retorno para sistemas reales seria absurdamente largo. P. ej. Si un huevo cae al piso y se rompe entonces *puede* juntarse de vuelta y saltar a su posición original porque los movimientos térmicos de las moléculas que lo compone algún día se alinearon por casualidad tal que esto ocurre. Pero habría que esperar bastante para verlo ocurrir!

Las doncellas del oasis tendrían que esperar aproximadamente 2000 km/3m = 700 000 años para "le retour du Poign Carre" (si el zapatero no encuentra al tesoro antes y vuelve por el camino directo).

(Nota que aunque hemos identificado un mecanismo que explica porque un sistema fuera de equilibrio luego llega a equilibrio, no hemos encontrado una flecha del tiempo, ya que nuestro razonamiento también indica que un sistema aislado casi seguramente estaba en equilibrio antes de estar fuera de equilibrio. Volveremos al tema mas adelante.)

Tres hechos son determinantes en el destino del pobre zapatero.

1. Los oasis ocupan una muy pequeña parte del área del Sahara

2. El zapatero pasa igual tiempo en cada metro cuadrado de la parte del Sahara que recorre.

3. El tiempo que pasa en cada metro cuadrado es corto (aproximadamente 1 s) pero no muy, muy corto. Por lo tanto el tiempo para el retorno a la oasis es mucho mayor que el tiempo de sus observaciones – de su vida.
- si pasara un nanosegundo en cada metro cuadrado volvería a su oasis unas horas luego de partir.

La mecánica estadística se construye en base de mecánica, matemática, y la hipótesis que condiciones análogos a estos tres hechos sobre el viaje del zapatero valen para los sistemas mecánicas en cuestión.