Mec. Estadística 2022 Clase 4

En la última clase hemos argumentado que es razonable suponer que vale condición 2: “El sistema pasa iguales tiempos en iguales volúmenes en el espacio de fases accesible.”

Vamos expresar este resultado en términos de probabilidad:

Probabilidad en mecánica estadística

Vamos a llamar la fracción del tiempo, F_E , que se realiza un enunciado E acerca del microestado del sistema la *probabilidad* de que se realiza este enunciado.

(El enunciado puede ser algo como “El numero de moléculas en compartimiento 1 es n ”. El teorema de Birkhoff refiere a la fracción del tiempo, F_A , que el microestado pasa en un subconjunto $A \subset \Sigma$ del espacio de fases accesible. Esto es el mismo concepto como F_E ya que cualquier enunciado define un conjunto en el espacio de fases accesible en que se realiza el enunciado.)

Esto es razonable por dos motivos

1. Matemáticamente los F_E son probabilidades porque satisfacen todos los axiomas que tienen que satisfacer probabilidades:
   I. $F_E \geq 0$
   II. $F_\Sigma = 1$ - Aquí Σ representa un enunciado que es cierto en todo el espacio de fases accesible.
   III. Si E_1 y E_2 son enunciados mutuamente excluyentes entonces $F_{E_1 \cup E_2} = F_{E_1} + F_{E_2}$.

   Esto asegura que todo teorema sobre probabilidades aplica a las fracciones F_E .

2. La fracción del tiempo F_E en que se realiza *E* es también una probabilidad en el sentido de que indica cuan probable es observar *E* según un observador quien conoce F_E pero desconoce *cuando* se realiza *E*. Para este observador su medición cae en un momento aleatorio, con probabilidad uniformemente distribuido, relativo al patrón de intervalos de tiempo en que vale *E*, y entonces la probabilidad que halla *E* es F_E .

   DIBUJO

   Nota que la probabilidad que hemos tratado es una probabilidad subjetiva de un observador con cierto conocimiento: El observador imagina una colección de mundos compatibles con su conocimientos que considera igualmente probables (mundos en los cuales su medición cae en distintos momentos relativo al patrón de intervalos de tiempo en que vale *E*) y la probabilidad es la fracción de estos mundos en que observaría *E*. Hemos argumentado que esta probabilidad subjetiva es igual a la magnitud (objetiva) F_E definida por el sistema físico.

Un observador quien sabe nada del microestado de un sistema salvo cual es el espacio de fases accesible a este está en esta situación de conocer F_E (suponiendo que sepa calcularlo) pero no saber cuando se realiza *E*. Puede haber llegado a este estado de conocimiento porque conoce el microestado inicial del sistema (al menos aproximadamente), pero no sabe calcular su evolución hasta el tiempo de la medicion.

Ensemble micro canónico

Con esta noción de probabilidad el teorema de Birkhoff justifica la

Hipótesis fundamental de Mecánica Estadística (Reif p. 54)

Para un sistema aislado la densidad de probabilidad en el espacio de fases accesible es uniforme.

O dicho como mantra: "todos los estados accesibles tienen la misma probabilidad".
(En la mecánica estadística cuántica esta ultima versión del enunciado cobra un significado preciso y representa exactamente la hipótesis fundamental.)

Demostración: Según nuestra definición la probabilidad P_A de encontrar al microestado del sistema en un subconjunto *A* del espacio de fases accesible es F_A la fracción del tiempo en que el sistema esta en *A*. Pero según el teorema de Birkhoff $F_A = Vol(A)/Vol(\Sigma)$. Así $P_A/Vol(A) = 1/Vol(\Sigma)$ para cualquier subconjunto $A \subset \Sigma$, es decir la densidad de probabilidad es uniforme e igual a $1/Vol(\Sigma)$. Q.E.D.

Esta hipótesis es el punto de partida de mecánica estadística propiamente dicho, y muchos libros empiezan con enunciarlo, justificándolo solo por el éxito empírico de sus predicciones. Esto es legitimo hasta cierto punto. Tenemos ya una teoría muy bien fundamentada empíricamente de la mecánica microscópica de los sistemas a los cuales pretendemos aplicar la hipótesis fundamental de mecánica estadística. Hay entonces que verificar que la hipótesis es consistente con la mecánica microscópica. Dicho de otra manera, la hipótesis fundamental es realmente una conjetura matemática que habría que demonstrar. No hemos hecho esto aquí, pero hemos juntado algunas evidencias que sugieren que es cierto.

La distribución de uniforme de probabilidad que postula la hipótesis fundamental se llama el "ensemble microcanónico". El "ensemble" es una colección (imaginaria) muy grande de copias del sistema que se usa para hablar de distribuciones de probabilidad de una manera concreta. Para representar una distribución de probabilidad se asigna distintos microestados a las copias del sistema en el ensemble tal que la densidad de estos microestados en el espacio de fases es proporcional a la densidad de probabilidad. Entonces el promedio de cualquier función del espacio de fases según la distribución de probabilidad es igual a su promedio sobre el ensemble de sistemas. En el caso del ensemble microcanónico los microestados están uniformemente distribuidos sobre el espacio de fases accesible. Luego vamos a ver el ensemble canónico que esta distribuido de otra manera en el espacio de fases.

El ensemble microcanónico ¿describe solo equilibrio?

Si. El ensemble microcanónico es siempre la distribución de probabilidad para alguien quien no sabe mas sobre el microestado del sistema aislado que su energía (y otros eventuales cantidades conservadas separadores). Pero si se sabe que el sistema esta fuera de equilibrio, es decir, se sabe que algún observable tiene cierto valor que no es el valor en equilibrio, entonces se tiene mucha información mas que solo el hecho que el microestado esta en algún lado en el espacio de fases accesible, y el ensemble microcanónico ya no refleja el estado de conocimiento del observador. En este sentido el ensemble microcanónico aplica solo a sistemas aislados en equilibrio.

¿Como es que los valores de los observables macroscópicas tienen valores fijos en equilibrio?

Hemos fundamentado el ensemble microcanónico en la ignorancia del observador. Solo conoce el espacio de fases accesible, no donde esta el microestado en el. Como la *ignorancia* del observador puede conducir a un valor definido de p.ej. la presión de un gas, que ademas se reproduce cada vez se mide un sistema preparado de la misma manera. El estado de conocimiento previo del observador parece completamente irrelevante al resultado de una medición de presión.

En el caso del zapatero el hecho que luego de haber salido de su oasis siempre observaba condiciones desérticas se debía al hecho que los oasis ocupan una muy pequeña parte del área del Sahara, y por tanto el desierto ocupa una parte muy grande. (Hecho 1. entre los tres que determinaban su destino.)

La única manera de explicar la estabilidad de los valores de los observables macroscópicas en equilibrio es algo análogo: estos observables están constantes, con sus valores de equilibrio, en todo el espacio de fases accesible salvo en unas muy pequeñas regiones excepcionales donde se aparten de estos valores.

Mas precisamente: En sistemas con un numero muy grande de grados de libertad vale

Condición 1 (Análogo al hecho 1 del zapatero)

El volumen de la parte del espacio de fase accesible en que los observables macroscópicas se apartan significativamente de sus valores de equilibrio es una fracción muy pequeña del volumen total del espacio de fases accesible.

Argumentos para condición 1

Para una demostración matemática seria necesario una definición precisa de observables macroscópicas, y una aclaración de cuanto se debe apartar un observable de su valor en equilibrio para que sea “significativo”. Finalmente se debería probablemente limitar mas a los sistemas a que se aplica que simplemente que el numero de sus grados de libertad sea muy grande.

Hay bastantes trabajos sobre esto. Generalmente se supone que el sistema esta compuesta de muchas partes que interactúan poco entre si, y que los observables son sumas, o promedios, de funciones de los estados de estos subsistemas. (Vease por ej. Cap. 1 de Landau y Lifshitz, o Khinchin.)

Pero aun sin una prueba matematica se puede estar bastante seguro que la condición vale. El motivo es que

1. sabemos empíricamente que los observables a que aplicamos termodinámica tienden a sus valores de equilibrio y quedan ahí.

   DIBUJO

2. sabemos que vale la mecánica en escala microscópica.
   (Esto no fue el caso en la época de Boltzmann en que los átomos fueron solo una hipótesis, resistida por gran parte de la comunidad científica. Pero hoy en día conocemos muy bien a los átomos.)

Entonces los observable termodinámicos deben asumir sus valores de equilibrio en la abrumadora mayoría de los tiempos a lo largo de las trayectorias del microestado en el espacio de fases accesible. Si es así independientemente del microestado inicial del sistema, que lo parece ser, entonces condición 1 debe ser cierto: los observables termodinámicos asumen sus valores de equilibrio en todo el espacio de fase accesible salvo en unas regiones excepcionales de volumen relativo muy pequeño.

DIBUJO

En suma, condición 1 no es solo una hipótesis que explica la estabilidad de los valores de los observables macroscópicos en equilibrio, es empíricamente comprobado.

Rol del ensemble microcanónico y del teorema de Birkhoff.

Si la fracción del volumen del espacio de fases accesibles Σ en que un observable macroscópico se aparta de su valor de equilibrio es realmente muy, muy pequeña, que lo es, entonces el valor en equilibrio va ser casi igual al promedio del observable sobre Σ . En otras palabras, el valor en equilibrio del observable es igual a su valor esperado en el ensemble microcanónico:

$$O_{equilibrio} = \langle O \rangle_{microcanonico}$$

Esta conclusión no depende en absoluto de la interpretación del ensemble microcanónico como la distribución de probabilidad subjetiva del microestado en Σ representando el estado de conocimiento de alguien que sabe nada sobre donde esta el microestado.

El teorema de Birkhoff, que el sistema pasa iguales tiempos en iguales volúmenes, junto con la condición que observables macroscópicas se apartan de sus valores de equilibrio solo en conjuntos de muy pequeño volumen relativo implica que estos observables tienen sus valores de equilibrio casi siempre. Pero nota que el rol del teorema de Birkhoff es bastante limitado. Alcanza con que el sistema pasa una muy pequeña fracción del tiempo en conjuntos que ocupan una muy pequeña fracción del volumen del espacio de fases accesible. No hace falta que estas fracciones sean iguales.

Menos mal que es así, ya que el teorema de Birkhoff no asegura que sean iguales si se monitorea al sistema por los tiempos que pueden ser realizados en experimentos reales. El teorema de Birkhoff asegura que $\frac{T_A(T)}{T} \rightarrow \frac{Vol(A)}{Vol(\Sigma)}$ en el limite que $T \rightarrow \infty$, es decir, la fracción del intervalo de tiempo $[0,T]$ que el estado del sistema pasa en $A \subset \Sigma$ tiende a la fracción del volumen de Σ que ocupa A . Pero no es razonable esperar que $\frac{T_A(T)}{T}$ se acerca a este valor limite hasta que la trayectoria del estado ha pasado por A varias veces. El tiempo que demora un estado que empieza en un conjunto A de salir de A y luego volver a A se llama el “tiempo de retorno de Poincaré”, o simplemente “tiempo de Poincaré”. A menudo este tiempo es muy largo para conjuntos de interés, muchísimo mas largo que la edad del Universo. Un poco mas adelante haremos un estimativo de uno de estos tiempos de Poincaré.

Esta reservación sobre la aplicabilidad del teorema de Birkhoff no afecta seriamente la conclusión cualitativa que el sistema pasara muy poco de su tiempo en un conjunto que ocupa una muy pequeña fracción del volumen de Σ .

¿Que pasa con las predicciones mas estadísticas?

El ensemble microcanónico nos deja calcular también promedios, varianzas, y correlaciones estadísticas de observables microscópicas, y también de fluctuaciones de observables macroscópicas. Estos parecen depender mas de la distribución de probabilidad.

Considera, por ejemplo, un muy pequeño subvolumen *R* de un recipiente de gas, tan pequeño que contiene típicamente 3, 4 moléculas. Usando el ensemble microcanónico se puede calcular el medio del numero de partículas y su varianza. Pero para que esto concuerda con mediciones el ensemble microcanónico debe ser realmente correcto. No alcanza con que sea cualitativamente correcto, al asignar probabilidades pequeñas a regiones de Σ que se visitan poco.

Pero en este problema los subconjuntos de Σ en que *R* contiene 0, 1, 2, 3 , …, 10 partículas no son tan pequeñas, el tiempo de retorno, o de Poincaré, no son tan largas, y se puede esperar una buena convergencia entre la fracción del tiempo F_n en que R contiene *n* moléculas y la fracción del volumen de Σ en que vale la misma condición en un tiempo razonable.

No voy a ahondar mas en este tema. Al final, como todos, remito al éxito de las predicciones del ensemble microcanónico para justificarlo.

Dos justificaciones erróneos del ensemble microcanónico.

Hay dos justificaciones falaces del ensemble microcanónico que aparecen en casi todos los libros. Parecen tener excelentes alcurnias. Uno proviene de Boltzmann, el otro de Gibbs (aunque puede ser que han sido mal entendidos).

Justificacion falsa 1 (aparentemente propuesto por Boltzmann en algún momento):

Las mediciones no son instantáneos. Las moléculas se mueven muy rápidamente. Entonces el resultado de la medición es un promedio sobre un recorrido muy complejo del microestado que recorre el espacio de fases accesible. Dado que el microestado pasa iguales tiempos en iguales volumenes el promedio del observable en el tiempo a lo largo de su trayectoria es igual al promedio del observable sobre Σ, es decir es el medio de este en el ensemble microcanónico.
Lo que esta incorrecto en este argumento es que en general la trayectoria el microestado en el transcurso de una medición esta muy lejos de cubrir el espacio de fases accesible con la densidad necesaria. Como ya argumenté, esto requiere un tiempo de Poincaré. Las mediciones son mas bien instantáneos. Esto es especialmente obvio en aplicaciones a sistemas como aleaciones de metales, o clusters globulares de estrellas, donde la dinámica detallada ("microscópica") del sistema es congelado o muy lento.

Justificacion falsa 2 (aparentemente propuesto por Gibbs en algún momento):

Cuando se prepara un sistema no se sabe exactamente su microestado, lo que se sabe puede describirse por una distribución de probabilidad concentrado entorno a un punto en el espacio de fases. La evolución del sistema luego anda evolucionando esta distribución de probabilidad. En sistemas al que se aplica mec. estadística la dinámica es "mixing", es decir, la evolución mezcla al espacio de fases accesible hasta que la distribución de probabilidad ha llegado a todas partes de Σ. Se puede pensar la original distribución de probabilidad como una gota de tinta en agua. Se revuelve el agua y se obtiene un color que parece uniforme. Si se mira muy finamente a la distribución de probabilidad luego de la evolución no es uniforme, pero esto no importa para la evaluación de observables que son funciones razonablemente suaves en el Σ.
La uniformización de la distribución de probabilidad es el proceso de equilibración.

Esta justificación es un gran favorito de libros de texto. Uno puede sentirse incomodo con que las sistemas se equilibra mas rápidamente con que uno sabe menos sobre ellos. Pero el problema realmente grave con esta justificación es casi el mismo como con justificación falsa 1: Lleva un tiempo de Poincaré para mezclar la distribución de probabilidad tal que es aproximadamente uniforme para un observable típico. La equilibración de un vaso de agua llevaría un tiempo mucho, mucho mayor que la edad del Universo.

En el tiempo de equilibración real la distribución de probabilidad solo evoluciona suficientemente tal que el grueso de la probabilidad esta fuera de la región pequeña en que los observables macroscópicas se apartan de sus valores de equilibrio.