

Entropía y temperatura

En la última clase vimos un ejemplo de cómo se forma un valor de equilibrio de un observable macroscópico, que vale en casi todo el espacio de fases accesible, cuando el número de grados de libertad del sistema se hace muy grande.

Los valores en equilibrio de observables macroscópicas es el tema de la termodinámica. Vamos a repasar el cálculo que hicimos para reconocer en ellas las cantidades termodinámicas de entropía y temperatura.

En particular vamos a argumentar que $\sigma = \ln \Omega$ es un buen candidato para la entropía de un sistema aislado en equilibrio, y τ , definido por $\frac{1}{\tau} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}$, para su temperatura. Aquí Ω es el volumen del espacio de fases accesible con energía E . Esto aplica a un sistema aislado cualquiera, no solo el gas ideal monoatómico que tratábamos en la clase pasada.

Luego veremos que la entropía termodinámica es $S = k_B \sigma$ y la temperatura es $T = \tau / k_B$, y que para un gas $\sigma = \ln(\Omega / N!)$ (o, en el caso de un gas de N partículas indistinguibles, que es $\sigma = \ln \Omega$ con Ω reducido por un factor de $N!$ respecto al valor que hemos definido antes).

Al formular la mecánica estadística cuántica veremos que el límite clásico de la entropía cuántica es $S = k_B \ln(\Omega / h^M)$ (o $S = k_B \ln(\Omega / N! h^M)$) con M el número de grados de libertad, es decir $M = 1/2 \dim \Gamma$, la mitad de la dimensionalidad del espacio de fases, y $h = 2\pi\hbar$ es la constante de Planck. El mundo es cuántico, y los modelos clásicos solo aproximaciones, así esta es la expresión que vale.

También hay que tratar sutilezas relacionados al hecho que $\ln(\Omega / h^M)$ es el logaritmo de una magnitud que no es adimensional, tiene dimensiones de energía^{-1} . Esto, y otros problemas con la definición de la entropía cuántica, nos llevara más adelante a considerar otras definiciones alternativas de la entropía en mecánica estadística.

Finalmente examinaremos cómo se puede medir experimentalmente a la entropía de un gas monoatómico ideal y veremos que los resultados confirman nuestra expresión para esta entropía – expresión que se llama la ley de Sakur-Tetrode.

Equilibración térmica en termodinámica.

En el marco de la termodinámica ¿cómo se determina la distribución de energía entre dos recipientes de gas que están en contacto térmico?

La termodinámica estándar trata de sistemas en equilibrio, así supongamos que inicialmente los recipientes están aislados entre sí y que el gas en cada uno está en equilibrio, con su energía conservada E_1 o E_2 , respectivamente. Luego se los pone

en contacto térmico (tal vez conectándolos mediante un conductor térmico, como un alambre de metal). Entonces el sistema encuentra su nuevo equilibrio.

DIBUJO

En el análisis termodinámico el sistema tiene inicialmente entropía $S_1(E_1)+S_2(E_2)$, S_i siendo la entropía de gas i , y E_1 y E_2 las energías de los gases determinadas por las condiciones iniciales. Cuando se pone a las recipientes en contacto térmico se levanta el vínculo que las dos energías están conservadas por separado y pasa a conservarse solo la suma $E=E_1+E_2$. El sistema evoluciona a un nuevo equilibrio en que la energía de gas 1 asume el valor \bar{E}_1 que maximiza $S_1(\bar{E}_1)+S_2(E-\bar{E}_1)$, y, por supuesto, la energía de gas 2 asume el valor $\bar{E}_2=E-\bar{E}_1$. La entropía de este nuevo estado de equilibrio es $S(E)=S_1(\bar{E}_1)+S_2(E-\bar{E}_1)$.

¿Como se ve esto en nuestro análisis mecánico estadístico?

Cuando los recipientes ya están en contacto térmico la densidad de probabilidad Π para la energía de gas 1, E_1 , es proporcional a $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)=e^{\ln\Omega_1(E_1)+\ln\Omega_2(E_2)}$, con $E_2=E-E_1$. En la parte del espacio de fases accesible, Σ , que corresponde al macroestado de equilibrio (el cual cubre casi todo Σ) el Hamiltoniano H_1 de gas 1 toma valores muy cerca a \bar{E}_1 , el valor que maximiza Π . Es decir, \bar{E}_1 maximiza $\ln\Omega_1(\bar{E}_1)+\ln\Omega_2(E-\bar{E}_1)$.

De ahí $\sigma_i=\ln\Omega_i$ es un buen candidato para identificar con la entropía de gas i .

Nota que el argumento que llevaba a que Π sea proporcional a $\Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$ no dependía de que los dos sistemas en contacto térmico fueron cajas de gas. Era simplemente cuestión de calcular la fracción del volumen del espacio de fases accesible del sistema conjunto en que, H_1 , el Hamiltoniano de subsistema 1 toma valores en el rango $(E_1-\Delta E_1, E_1)$ a partir de los volúmenes $\Omega_1(E_1)$ y $\Omega_2(E_2)$ de los espacios de fases accesibles de las dos partes. Solo después se usó el hecho que las partes son cajas de gas para evaluar $\Omega_1(E_1)$ y $\Omega_2(E_2)$ como funciones de E_1 y E_2 .

De la misma manera, el principio termodinámico que el valor de equilibrio de la energía de subsistema 1, \bar{E}_1 , maximiza $S_1(\bar{E}_1)+S_2(E-\bar{E}_1)$ vale, independientemente de cual sea la naturaleza de los subsistemas 1 y 2.

Esto sugiere que $\sigma=\ln\Omega$ sea identificado con la entropía para cualquier sistema en equilibrio.

Efectivamente, para un sistema de dos partes aisladas entre si $\Omega=\Omega_1\Omega_2$, si uno toma en cuenta que en este caso el espacio de fases accesible es definido por dos energías conservadas, y por lo tanto hay que definir el volumen de este espacio como

$$\Omega=\lim_{\Delta E_1\rightarrow 0, \Delta E_2\rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E_1} \frac{1}{\Delta E_2} \int_{E_1-\Delta E_1 < H_1 < E_1} d^{M_1} q d^{M_1} p \int_{E_2-\Delta E_2 < H_2 < E_2} d^{M_2} q d^{M_2} p = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2)$$

Entonces $\sigma = \sigma_1(E_1) + \sigma_2(E_2)$ como corresponde.

El caso del sistema compuesto de dos partes en contacto térmico es un poco menos trivial. El volumen del espacio de fases accesible es

$$\Omega(E) = \int_0^E \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1) dE_1 \quad . \quad \text{¿Como puede ser esto igual a } \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) \text{ ?}$$

No es exactamente igual, pero cuando el numero de grados de libertad M es muy grande la diferencia en el logaritmo es despreciable.

En el caso de las dos cajas de gas $\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)$ es (aproximadamente) un Gaussiano con desviación estándar (de E_1 , no de $e = E_1/E$)

$$\Sigma_E = E \Sigma_e = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{v_1 v_2 N} \frac{E}{N} = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{N_1 N_2}{N}} \frac{E}{N} \quad .$$

Su integral es (aproximadamente)

$$\sqrt{2\pi} \Sigma_E \Omega_1(\bar{E}_1) \Omega_2(E - \bar{E}_1) \quad .$$

(Se usó Σ para denotar a la desviación estándar para distinguirlo de $\sigma = \ln \Omega$.)

$$\sigma(E) = \sigma_1(\bar{E}_1) + \sigma_2(E - \bar{E}_1) + 1/2 \ln(4\pi/3) + 1/2 \ln N_1 + 1/2 \ln N_2 - 1/2 \ln N + \ln(E/N)$$

Considera ahora una familia de copias cada vez mas grandes del sistema. Específicamente supongamos que $N \rightarrow \infty$ manteniendo $v_i = N_i/N$ y E/N constantes (y entonces $\bar{E}_1/N = v_1 E/N$ constante).

En este limite las ultimas cuatro contribuciones a σ/N tienden a 0, dejando solo

$$\sigma(E)/N = \sigma_1(\bar{E}_1)/N + \sigma_2(E - \bar{E}_1)/N$$

Estos dos términos, veremos mas adelante, tienden a limites finitos – en general no ceros.

Este limite, en que las magnitudes extensivas de un sistema tienden al infinito, mientras magnitudes intensivas y razones de magnitudes extensivas se mantienen constantes, se llama el *limite termodinámico*.

Vemos que en el limite termodinámico la entropía de un par de recipientes de gas en contacto térmico es la suma de la entropía de las partes, con cada recipiente teniendo su energía de equilibrio.

El limite termodinámico es interesante sobre todo porque resultados que valen exactamente en este limite valen aproximadamente (generalmente con excelente precisión) para sistemas finitas pero macroscópicas – con numero de partículas, elementos, o grados de libertad de orden de $N_A = 6,022 \times 10^{23}$.

P. ej. en condiciones ambiente un mol de gas monatómico de criptón tiene $\sigma = 1,05 \times 10^{25}$ mientras $\ln N = \ln N_A = 54,7$ y $E/N = 6,07 \times 10^{-21} J$

($\ln 6,07 \times 10^{-21} = -46,6$). Queda claro que para dos cajas de criptón así puestos en contacto térmico la entropía es dada por la suma de las entropías de los individuales cajas, siendo totalmente despreciables en comparación los términos adicionales

$$\ln(\sqrt{2\pi}\Sigma_E) = 1/2 \ln(4\pi/3) + 1/2 \ln N_1 + 1/2 \ln N_2 - 1/2 \ln N + \ln(E/N) .$$

Esencialmente lo mismo ocurre para cualquier otro par de sistemas en equilibrio.

$\Omega_1(E_1)\Omega_2(E-E_1)$ es una función que es aproximadamente Gaussiano con una anchura que es de orden \sqrt{M} .

Entonces para un sistema compuesto por dos sistemas en equilibrio

$\sigma(E) = \sigma_1(\bar{E}_1) + \sigma_2(E - \bar{E}_1)$ a menos de un error que es absolutamente despreciable para sistemas macroscópicas.

Entropía y el problema de logaritmos de magnitudes dimensionadas

Un aspecto incomodo de la definición de la entropía como $\sigma = \ln \Omega$ es que el volumen del espacio de fases accesible, Ω , es dimensionada. El volumen,

$\int_A d^M q d^M p$, de una región $A \subset \Gamma$ en el espacio de fases Γ tiene dimensiones $[\text{distancia} \times \text{momento lineal}]^M$, o equivalentemente $[\text{acción}]^M$. Y el volumen del espacio de fases accesible, $\Omega(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_{E-\Delta E < H < E} d^M q d^M p$ tiene dimensiones

$$\frac{[\text{distancia} \times \text{momento lineal}]^M}{[\text{energía}]}$$

Se puede tomar el logaritmo de una magnitud dimensionada si se fijan unidades. Al cambiar unidades el logaritmo cambia por la adición de un constante. Agregar un constante a la entropía no afecta predicciones físicas, así el formalismo funciona con la entropía siendo el logaritmo de una magnitud dimensionada.

Sin embargo es incomodo. Para al menos aplanar la definición de entropía habría que hacer explícita la elección de unidades que la da un valor definido. Entonces

$$\sigma = \ln(\Omega \varepsilon / a^M)$$

con ε la unidad de energía y a la unidad de acción, es decir de *distancia* \times *momento lineal* .

Por supuesto ninguna magnitud dimensionada tiene un valor definido sin una especificación de unidades. Las magnitudes dimensionadas, como p. ej. la energía, no son números pero mas bien funciones de la elección de unidades. Pero son funciones homogéneas. La entropía σ es el logaritmo de una función homogénea, y no estamos acostumbrados a esto. Podríamos evitar enfrentar esta novedad trabajando siempre con e^σ , que si es una función homogénea de las unidades elegidas, en lugar de σ . La ventaja de usar σ es, primero, que σ de un sistema es la suma de las contribuciones de las partes, en lugar de ser el producto como lo es e^σ , y segundo, que es de una magnitud abordable. Sumas son algo mas fáciles de manejar para nuestros mentes que productos, y solo sabemos hablar de magnitudes como $e^{1,05 \times 10^{25}}$ (e^σ para un mol de gas de criptón en condiciones ambiente) en términos de su logaritmo!

La mecánica cuántica determina un valor natural de a . Es el constante de Planck, $h=6.62607015 \times 10^{-34} m^2 kg/s$, de dimensiones $[distancia \times momento lineal]$. La natural entropía de mecánica estadística cuántica reduce, en el régimen en que esta vale la teoría clásica, a $\sigma = \ln(\Omega \varepsilon / h^M)$.

Pero ε sigue sin determinar. Por la discusión anterior esto no es, estrictamente dicho, una falla en la teoría. Podemos pensar en σ como una magnitud que depende de una manera poco usual de los unidades usados, o podemos elegir un valor - cualquier valor - para ε una vez para todos y así hacer σ una magnitud adimensionada. (Un valor posible sería la energía de Planck, $\sqrt{\hbar c^5/G} = 2,0 \times 10^9 J$.)

El atractivo de esta última opción, de fijar algún valor para ε , es aumentado por el hecho que en la práctica el valor de ε no afecta el valor de σ : Si cambiamos de un ε a otro, ε' , entonces σ cambia a $\sigma' = \sigma + \ln(\varepsilon'/\varepsilon)$. Pero σ para sistemas macroscópicas típicamente tiene valores de orden 10^{23} , así ε'/ε debería ser de orden $e^{10^{23}}$ para “mover la aguja” en el valor de la entropía. Incluso, en el límite termodinámico σ/N es estrictamente independiente del valor de ε .

Si todo esto parece muy sutil para una definición de la entropía entonces se puede reconfortar con el hecho que unas clases más adelante veremos otras definiciones de σ que den los mismos valores de σ en casi todas situaciones pero en las cuales no figura ε (esencialmente porque está reemplazado por una energía definida por el sistema).

Vale notar que si ε es dado un valor suficientemente chico entonces $\Omega(E) \varepsilon / h^M = \varepsilon / h^M \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta E} \int_{E-\Delta E < H < E} d^M q d^M p \simeq \int_{E-\varepsilon < H < E} \frac{1}{h^M} d^M q d^M p$.

Es decir, $\Omega \varepsilon / h^M$ es el volumen, en unidades h^M , de la parte del espacio de fases Γ en la capa con energía en el intervalo $(E-\varepsilon, E)$. Esto es una interpretación útil de $\Omega \varepsilon / h^M$ desde una perspectiva cuántica porque, como veremos más adelante, esto es el número de estados cuánticos estacionarios del sistema en el rango de energía (si ε no es demasiado chico). Nota, sin embargo, que no es necesario para la definición de la entropía que ε esté en el rango de valores en que vale esta interpretación.

Rehaciendo el cálculo de la entropía de dos cajas de gas en contacto térmico con la definición $\sigma = \ln(\Omega \varepsilon / a^M)$ da

$$\begin{aligned} \sigma(E) &= \ln\left(\sqrt{2\pi} \frac{\Sigma_E}{\varepsilon} \Omega_1(\bar{E}_1) \varepsilon / a_1^M \Omega_2(E - \bar{E}_1) \varepsilon / a_2^M\right) = \sigma_1(\bar{E}_1) + \sigma_2(E - \bar{E}_1) + \ln\left(\sqrt{2\pi} \Sigma_E / \varepsilon\right) \\ &= \sigma_1(\bar{E}_1) + \sigma_2(E - \bar{E}_1) + 1/2 \ln(4\pi/3) + 1/2 \ln N_1 + 1/2 \ln N_2 - 1/2 \ln N + \ln\left(\frac{E}{\varepsilon N}\right) \end{aligned}$$

En nuestro ejemplo numérico con el gas de criptón evaluamos el último logaritmo con $\varepsilon = 1 J$, pero cualquier otra elección que no es absurdamente grande o chico lleva a la misma conclusión que los últimos cinco términos son absolutamente irrisorios en comparación con los primeros dos.