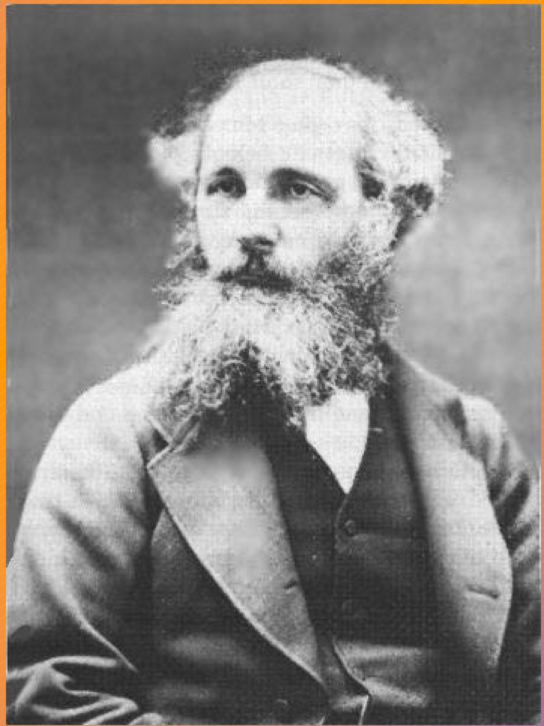
Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Ludwig Boltzmann

1844-1906



James Clerk Maxwell

1831-1879

Lápida de Boltzmann en el cementerio de Viena

$$S = k \ln W$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

$$S = k \, ln \, W$$

Entropía, una propiedad termodinámica

Una medida de nuestra ignorancia de un sistema físico-químico

Conexión entre las propiedades termodinámicas macroscópicas del sistema y las propiedades microscópicas de sus elementos

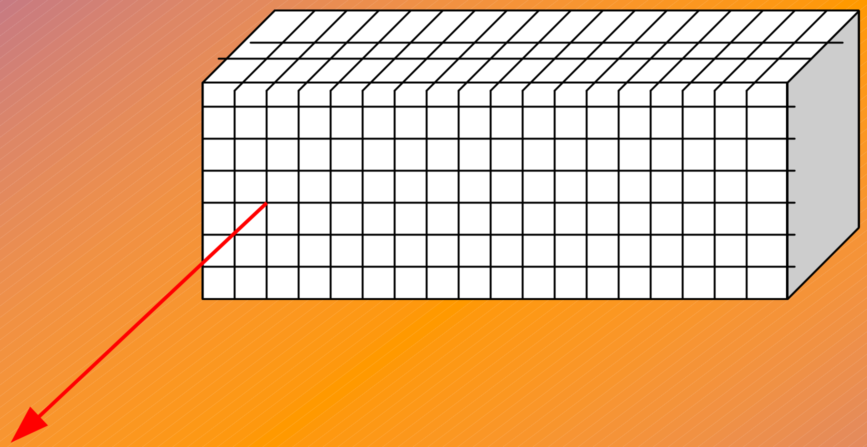
Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

La entropía de un sistema aislado tiende a crecer (o por lo menos no decrece) como consecuencia de cualquier transformación termodinámica.

Considere usted un "cubo" de hielo, aislado en una habitación a una temperatura constante, digamos 17 grados celcius... He aquí el hielo:

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

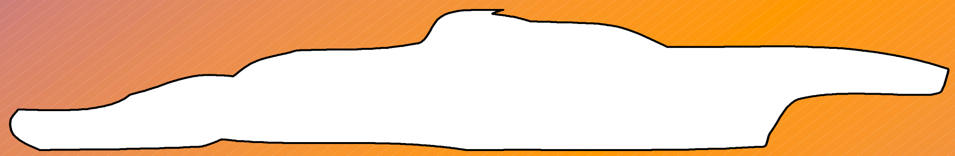
En el instante mismo que dejamos el hielo en la habitación ...



... tenemos absoluto conocimiento de la posición de cada molécula del hielo.

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

... Sin embargo, en un proceso cuasiestático este hielo se fundirá, transformándose en agua líquida.



Y este proceso de fusión ha destruido el orden en que se encontraban las moléculas en el sólido.

Ha aumentado, al igual que la entropía, nuestra ignorancia sobre la posición de las partículas, producto del desorden.

Entropía e ignorancia

Vamos a asociar la entropía con total ignorancia, en vez de asociarla sólo con la ignorancia de la posición de los elementos.

Por lo tanto, el problema es dar un significado preciso al concepto de ignorancia, y hallar la relación funcional que lo vincule con la entropía (y así, también, poder entender cabalmente porqué está esa relación funcional en la lápida de Ludwig Boltzmann)

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Consideremos por analogía un mazo de naipe

El mazo representa el sistema

... y los naipes, los elementos

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Si los elementos (naipes) se encuentran originalmente ordenados (por pinta y valores), ello corresponderá a un estado de orden total (correspondiendo a un estado de entropía cero). Es decir, que existe una única disposición posible de los elementos del sistema, y conocemos perfectamente la posición de cada naipe. Si se barajan las cartas (correspondiendo a una agitación térmica debida a un aumento de la temperatura) aumenta nuestra ignorancia respecto de la posición de un naipe dado (correspondiendo a un aumento de la entropía).

¿Cómo mediremos esta ignorancia?

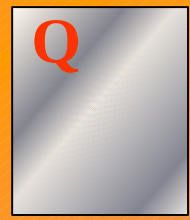
Consideremos el mazo ordenado, extraigamos una carta al azar y coloquémosla en una posición cualquiera del mazo.

Si el número de cartas es N, tendremos N posiciones distintas igualmente posibles.

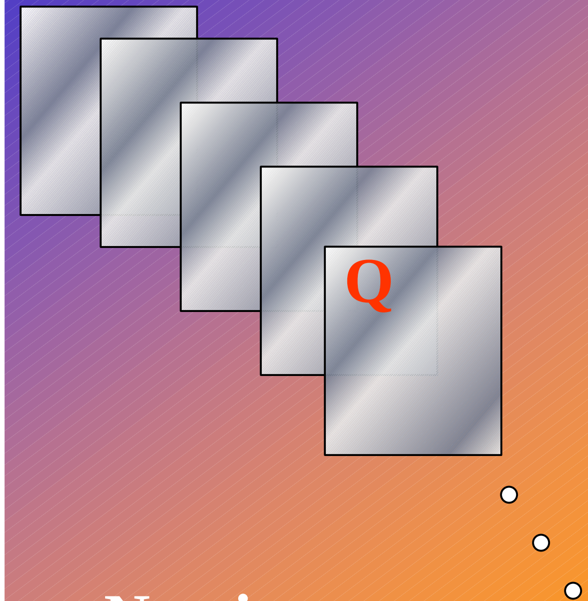
Supongamos ahora que son dos los naipes que se extrajeron y se han vuelto a colocar en otra posición cualquiera.

El número de disposiciones distintas e igualmente posibles es ahora N(N-1)

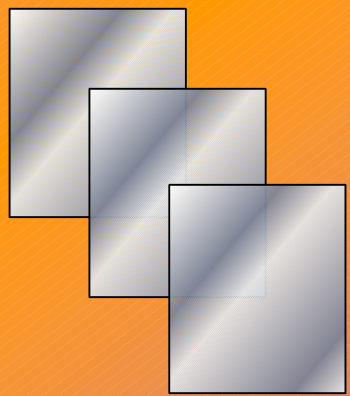
Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann



Sacamos un naipe ...



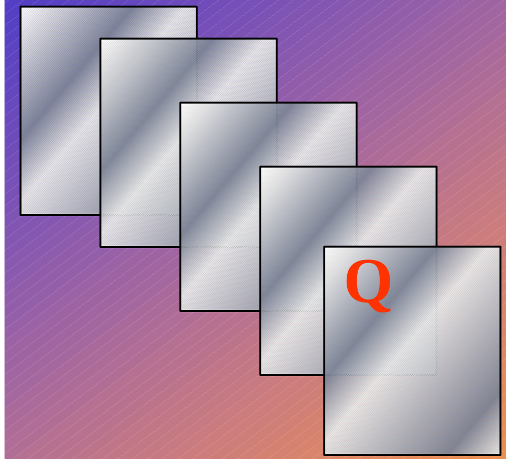
N naipes ordenados



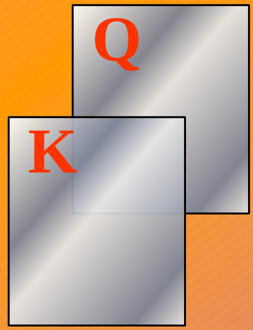
... y lo colocamos en una de las N posiciones

¡Habrán N posiciones, igualmente posibles, donde la carta puede ubicarse!

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann



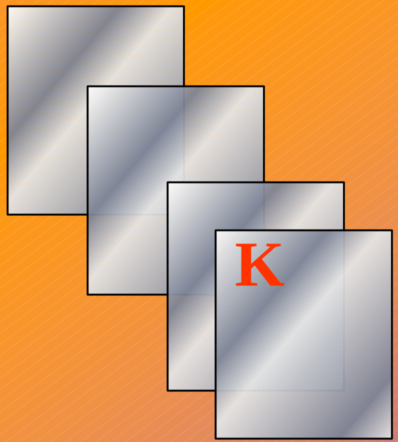
Sacamos ahora dos naipes ...



¡Este lugar ya está ocupado!

... y volvemos a colocar los dos naipes

N naipes ordenados



¡Habrán N(N-1) posiciones, igualmente posibles, donde los dos naipes pueden ubicarse!

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Se observa que el aumento de nuestra ignorancia acerca de la disposición de los naipes en el mazo (que se corresponde con el aumento del desorden) está asociado con el número de disposiciones distintas igualmente posibles.

Podemos proponer, entonces, como medida de nuestra ignorancia el número de disposiciones distintas de los naipes, igualmente posibles, para el estado que se considere.

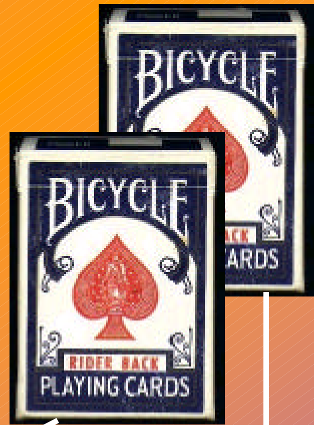
Es importante considerar que, *a priori*, todas las posiciones distintas son igualmente posibles

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

El número de disposiciones distintas de los elementos de un sistema dado se denotará por W

Consideremos ahora dos mazos que se barajan independientemente

¿Cuál es el número W de disposiciones igualmente probables del sistema formado por los dos mazos?



$$W = W_1 W_2$$

Sea W_1 el número de disposiciones igualmente probables de este sistema

... y W_2 para este sistema

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Por otro lado, termodinámicamente si S_1 y S_2 indican la entropía de dos sistemas independientes, la entropía total S está dada por

$$S = S_1 + S_2$$

Hemos encontrado una interrelación entre W y S, tal que:

a) A un aumento de S corresponde un aumento de W, y viceversa

b) Cuando se consideran dos sistemas independientes, a la propiedad aditiva de S le corresponde la propiedad multiplicativa de W

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Por lo tanto, la función que vincule a S y W deberá ser tal que

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2)$$

Existe una, y solo una, función que verifica la condición anterior ...

... y es la que fue puesta en la lápida de Boltzmann

$$S = k \ln W$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

$$S = k \ln W$$

Para el caso de un sistema físico-químico, W representará, al igual que los naipes de la baraja, el <u>número de todas las posibles posiciones</u> de sus elementos.

Supongamos que el sistema tiene N partículas, una función de volumen V, y una energía interna U

Uno de lo objetivo de la mecánica estadística es calcular la "ignorancia" W como función de

$$W = W(U, V, N)$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Vamos a calcular W para un sistema aislado de elementos *independientes localizados*.

Por *localizado* se entenderá que el elemento se puede encontrar en el entorno de una posición fija en el espacio; además se puede encontrar uno, y solo un, elemento en tal posición.

Por *independiente* se entenderá que el estado del elemento en un instante dado no está afectado por el estado de los restantes elementos.

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Supongamos entonces que tenemos un sistema aislado con N partículas idénticas.

Cada partícula puede ocupar un nivel de energía E_1, E_2, ...

La energía (constante) de este sistema aislado es U

Definamos una distribución del sistema de partículas mediante la notación

$$(n_1,\ n_2, \ldots,\ n_i,\ \ldots)$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

$(n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots)$

número de partículas en el nivel i, donde cada una de ellas tiene una energía E_i

Entonces $$\sum_i n_i E_i = U$$

y además $$\sum_i n_i = N$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Definamos el conjunto de todas estas distribuciones como

$$\Omega = \left\{ (n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots) \, / \, \sum_i n_i = N \, , \, \sum_i n_i E_i = U \right\}$$

Cada elemento de Ω se dice que es un *macroestado*

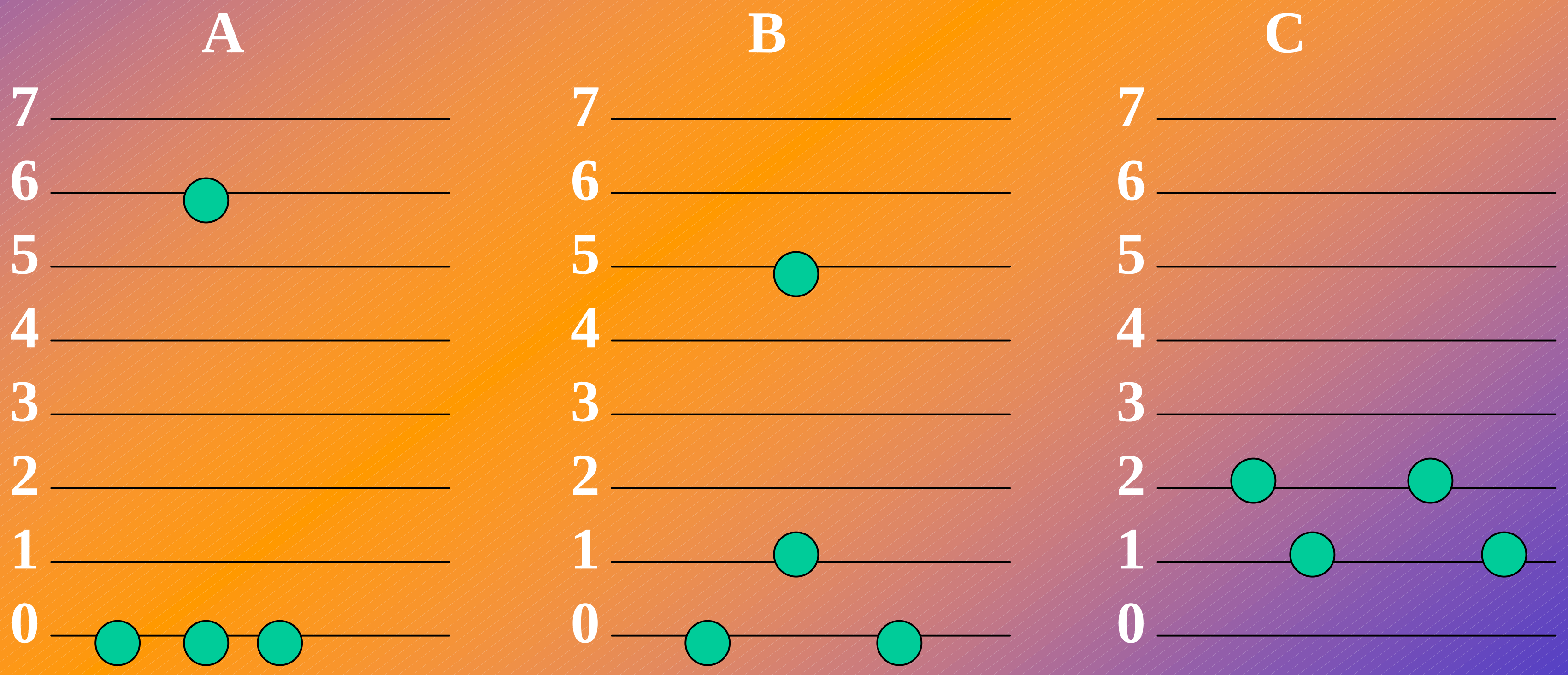
Ahora, cada macroestado tiene varias maneras de configurarse, y una manera asociada a un determinado macroestado se llamará *microestado*

Luego W es el número de microestados posibles del sistema

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

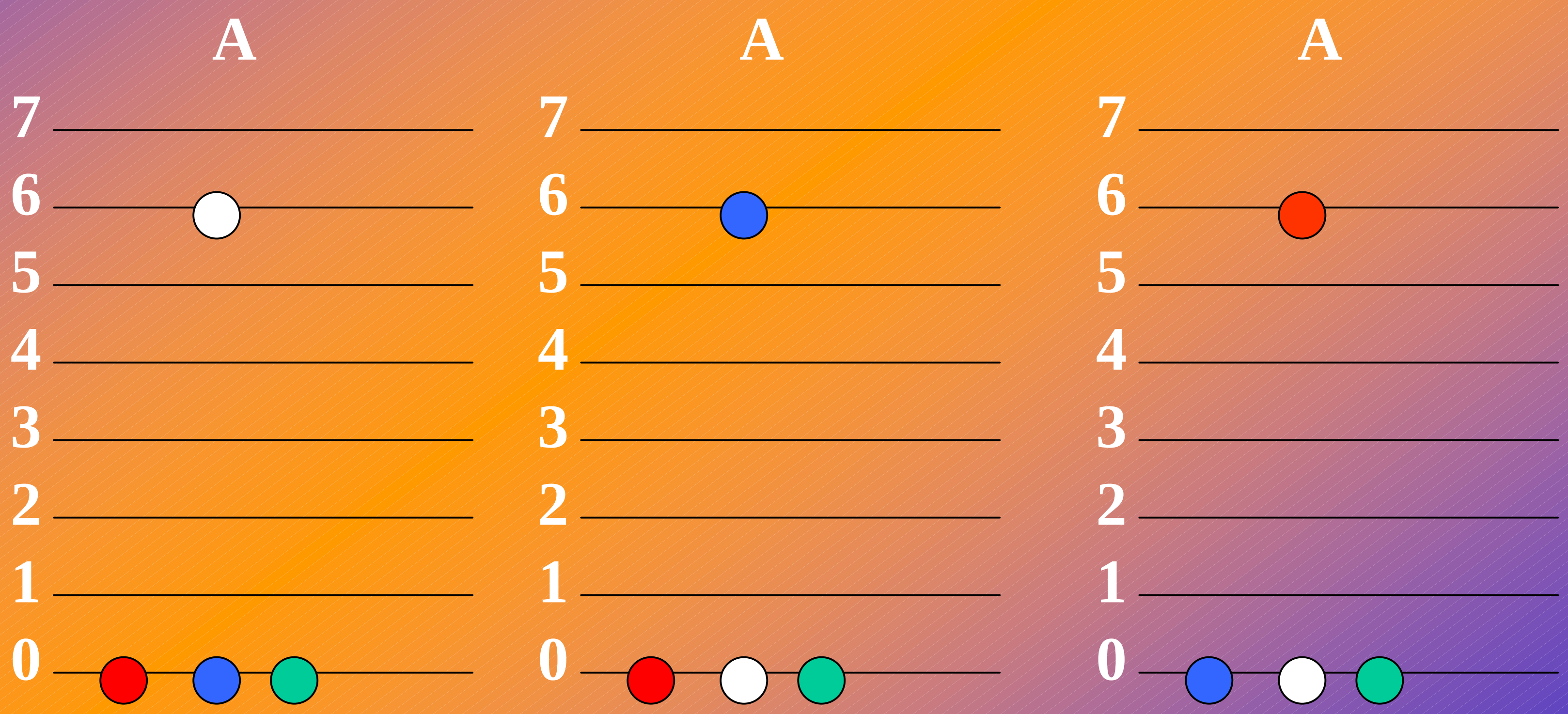
Macroestado y microestado

Supongase que el sistema tiene N = 4 partículas, y que la energía interna es U = 6, y los niveles de energía van desde 0, 1, 2, ... He aquí tres posibles macroestados



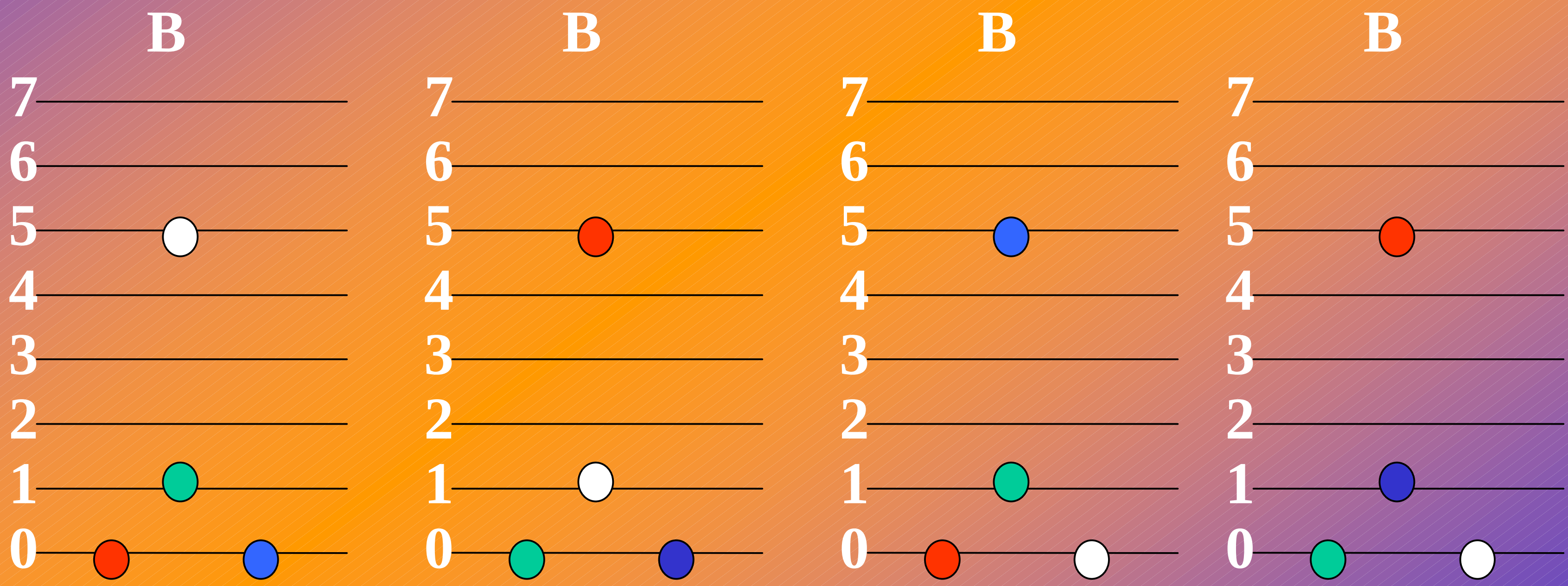
Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Como el sistema es localizado, esto significa que las partículas son distinguibles, luego *algunas* manifestaciones (microestados) para el macroestado A son las siguientes:



Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Algunos microestados asociados al macroestado B son los siguientes:



Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

La pregunta es entonces ¿dado un determinado macroestado, cuántos microestados asociados tiene?

La respuesta no es sencilla. Sin embargo si la respondemos tenemos calculado el conjunto W.

En efecto, sea $\omega \in \Omega$ **un macroestado**

Definamos por $|\omega|$ **como el número de microestados asociados a** ω

Entonces

$$\mathbf{W} = \sum_{\omega \in \Omega} |\omega|$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

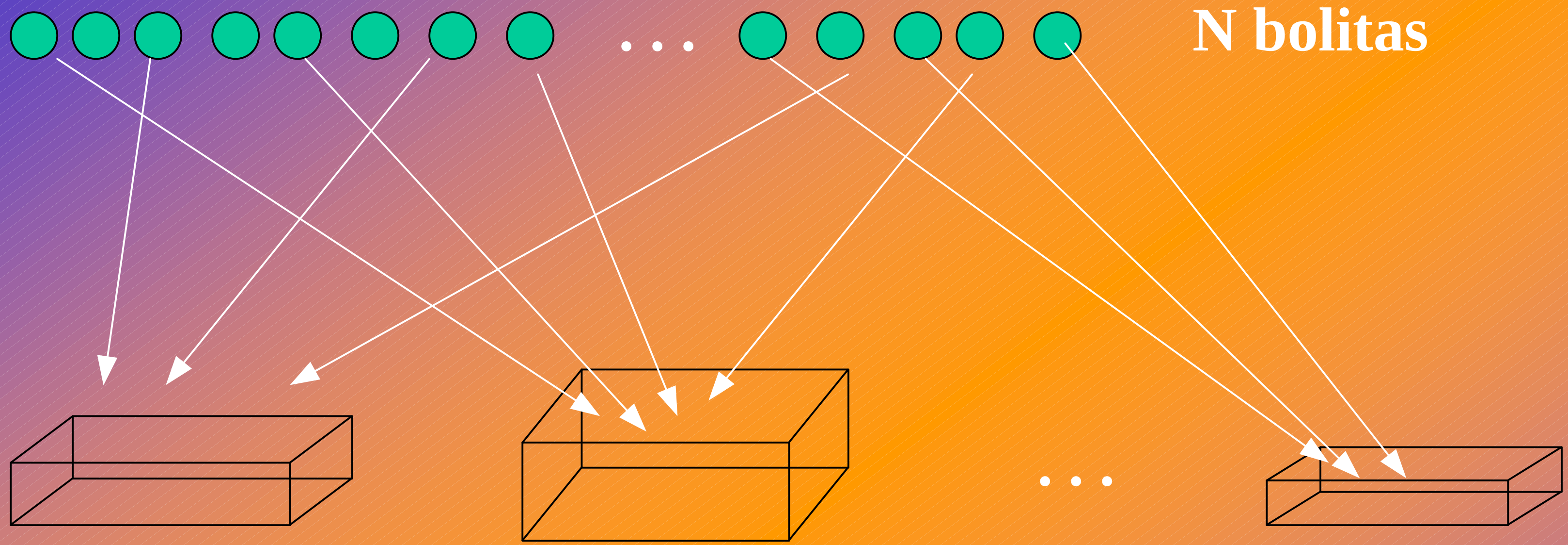
Insistimos en la pregunta entonces, ¿dado un determinado macroestado, cuántos microestados asociados tiene?

La respuesta no es sencilla. Sin embargo si por un momento olvidamos la condición

$$\sum_i n_i E_i = U$$

podemos responder a la pregunta, ¿Dado N objetos, de cuántas maneras podemos repartir estos objetos en k cajas que tengan capacidad para $n_1, n_2, \ldots, n_k$, objetos respectivamente?, donde $n_1 + n_2 + \ldots + n_k = N$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann



$$n_1 + n_2 + \dots + n_k = N$$

$$\binom{N}{n_1} \qquad \binom{N-n_1}{n_2} \qquad \binom{N-(n_1+\dots+n_{k-1})}{n_k}$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

No resulta complicado demostrar que

$$\binom{N}{n_1}\binom{N-n_1}{n_2}\cdots\binom{N-(n_1+\dots+n_{k-1})}{n_k} = \frac{N!}{n_1!\,n_2!\dots n_k!}$$

Son todos los microestados posibles para el macroestado

$$(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

pero que <u>no necesariamente</u> tienen la condición

$$n_1 E_1 + n_2 E_2 + \text{---} + n_k E_k = U$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

De otra forma, la cardinalidad de un macroestado particular $(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ es

$$\left| (n_1, n_2, \ldots, n_k) \right| = \frac{N\,!}{n_1!\; n_2! \ldots\; n_k!}$$

Sin considerar la condición

$$n_1 E_1 + n_2 E_2 + \text{---} + n_k E_k = U$$

De manera que podemos concluir que

$$\mathbf{W} = \sum_{\omega \in \Omega} \frac{N!}{n_1!\, n_2! \cdots n_k!}$$

donde

$$\Omega = \left\{ \omega = (n_1, n_2, \ldots, n_k) \,/\, \sum_{i=1}^{k} n_i = N \,,\ \sum_{i=1}^{k} n_i E_i = U \right\}$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

Así como toda ubicación del naipe extraído del mazo es igualmente probable, toda configuración de un microestado es igualmente probable. En rigor, es el postulado fundamental de la mecánica estadística: *Todo sistema en equilibrio tiene la misma probabilidad de estar en cualquiera de sus microestados permitidos*.

De esta manera, el macroestado que tenga mayor número de microestados es, obviamente, el macroestado más probable. Y, en consecuencia, será (en probabilidad) el estado de equilibrio.

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

A la búsqueda del macroestado más probable

Supongamos que existe una distribución $\omega^* \in \Omega$

tal que

$$\left|\omega^*\right| \geq |\omega| \quad \forall \omega \in \Omega$$

Nuestro interés es calcular entonces $\left|\omega^*\right|$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

A la búsqueda del macroestado más probable

Encontrar $\left|\omega^*\right|$ **significa**

$$max\left\{\frac{N!}{n_1!\cdots n_k!}\right\}$$

sujeto a las condiciones extremas

$$\sum_{i=1}^{k} n_i = N\,,\ \sum_{i=1}^{k} n_i E_i = U$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

A la búsqueda del macroestado más probable

Maximizar la función

$$|\omega| = \frac{N!}{n_1! \cdots n_k!}$$

Es equivalente a maximizar

$$ln|\omega| = ln\, N! - ln\,(n_1! \cdots n_k!)$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

A la búsqueda del macroestado más probable

Utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange, definimos

$$T(\omega) = ln|\omega| + \alpha\left(\sum n_i - N\right) - \beta\left(\sum n_i E_i - U\right)$$

Derivando parcialmente e igualando a cero

$$\frac{\partial T(w)}{\partial n_i} = 0 \ ; \quad \frac{\partial T(w)}{\partial \alpha} = 0 \ ; \quad \frac{\partial T(w)}{\partial \beta} = 0$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

A la búsqueda del macroestado más probable

Para obtener las derivadas de

$$\frac{\partial\, ln|\omega|}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i}\Big(ln\, N! - (ln\, n_1! + \cdots + ln\, n_k!\,)\Big)$$

utilizamos la fórmula de Stirling $ln\ \ M! = M\, ln\, M - M$

y obtenemos $$\frac{\partial\, ln|w|}{\partial n_i} = -\, ln\, n_i$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

A la búsqueda del macroestado más probable

Obtenemos

$$\frac{\partial T(\omega)}{\partial n_i} = -\ln n_i + \alpha + \beta E_i = 0$$

De modo que, si identificamos por n_i^* **los máximos, tenemos**

$$n_i^* = e^{\alpha + \beta E_i} = c \cdot e^{\beta E_i}$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

A la búsqueda del macroestado más probable

La constante c se encuentra sumando los n_i^*, esto es

$$\sum n_i^* = N = c \cdot \sum e^{\beta E_i}$$

de modo que

$$c = \frac{N}{\sum e^{\beta E_i}}$$

Mecánica Estadística: Estadística de Maxwell-Boltzmann

A la búsqueda del macroestado más probable

Concluimos que la distribución más probable es

$$\omega^* = \left(n_1^*, n_2^*, \cdots, n_k^* \right)$$

donde

$$n_i^* = N \frac{e^{\beta E_i}}{\sum_{j=1}^{k} e^{\beta E_j}}$$

Continuará...