

Física Estadística

Grado de Físicas

Lección 1

- Introducción
- Descripción microscópica: funciones dinámicas
- Descripción macroscópica: observables
- Colectividad. Teorema de Liouville
- Construcción de la Física Estadística según Boltzmann
- Dos problemas y una reflexión
- Postulados de la Física Estadística

1. Introducción.

HECHOS:

1. La naturaleza tiene una estructura jerárquica en sus niveles de descripción.

Por ejemplo, en un gas llamaremos **nivel microscópico** al definido en las escalas de longitud y tiempo características de los átomos que lo componen y **nivel macroscópico** al definido en las escalas de longitud y tiempo en las que realizamos medidas en un laboratorio.

2. En cada nivel existen magnitudes que caracterizan completamente las propiedades del sistema (en ese nivel). Además existen ciertas relaciones entre ellas (leyes) que son autónomas.

Por ejemplo:

- **Un recipiente con gas de Helio:**
 - **Descripción microscópica:** Los átomos de Helio interaccionan muy débilmente y es una buena aproximación pensar que evolucionan como partículas libres clásicas. Las variables que describen al sistema en este nivel son las posiciones y momentos

lineales de todos los átomos de Helio. Su evolución temporal es muy sencilla clásicamente: los átomos se mueven en línea recta hasta que colisionan con la pared del recipiente de la que salen rebotados.

- **Descripción macroscópica:** El gas de Helio obedece la ecuación de estado de un Gas Ideal: $PV = Nk_B T$ independientemente del estado cinético de cada uno de sus átomos.

- **Un trozo de Cobre:**

- **Descripción microscópica:** El trozo de Cobre está compuesto de átomos interaccionando con un potencial efectivo. La variable que describe al sistema en este nivel es la Función de Ondas. Su evolución en el tiempo queda determinada al resolver la ecuación de Schrödinger. Para estudiar algunas de sus propiedades de conducción eléctrica utilizamos la *Teoría de Bandas*.
- **Descripción macroscópica:** El trozo de Cobre es un sólido con unas propiedades macroscópicas bien definidas. Por ejemplo, cuando está en equilibrio termodinámico tiene una ecuación de estado propia, calor específico en función de la temperatura,... Cuando conduce la electricidad está en un estado de no-equilibrio y se cumple la Ley de Ohm $V = IR$ que es *directamente* medible.

3. La jerarquización de la descripción aparece cuando el nivel microscópico tiene muchos grados de libertad y las escalas típicas de longitud y tiempo son muy distintas en ambos niveles. Por ejemplo:

- Gas, líquido o sólido como conjunto de moléculas
- Red neuronal como conjunto de muchas neuronas.
- DNA como conjunto de muchos átomos.
- LASER como conjunto de muchos fotones.
- Una galaxia como conjunto de sistemas solares.
- La economía como conjunto de muchos inversores que intercambian dinero.
- La ecología como conjunto de especies interaccionando.
- ...

4. Muchos de los detalles de las interacciones entre partículas a nivel microscópico no influyen CUALITATIVAMENTE en su comportamiento

macroscópico por lo que SE PUEDEN UTILIZAR MODELOS MICROCÓPICOS SIMPLIFICADOS DE LA REALIDAD.

5. Hay muchos estados microscópicos que dan lugar al mismo estado macroscópico.

En general la **Física Estadística relaciona el nivel microscópico con el macroscópico del sistema dado.**

Algunos de los objetivos de la Física Estadística son:

- **Rango de aplicabilidad de las descripciones macroscópicas:** Por ejemplo, las escalas de tiempo y espacio en las que funciona, el rango de validez de los valores de los parámetros macroscópicos,...
- **Caracterización y comprensión de fenómenos cooperativos:** En general, existen propiedades macroscópicas que no son el resultado de superponer comportamientos microscópicos. Ejemplos: cambios de fase en contraste con la Presión y/o irreversibilidad.
- **Deducir nuevos niveles de descripción:** hay sistemas donde no tenemos "leyes" macroscópicas pero sospechamos que existen, p.e. economía, sociología, sistemas en estados de no-equilibrio,... También existen niveles **mesoscópicos** (intermedios) que tienen sus propias regularidades.

En este curso nos vamos a limitar a estudiar la **Física Estadística de Equilibrio**. Esto es, vamos a construir la teoría que nos conecta el nivel microscópico y macroscópico de un sistema en equilibrio termodinámico. En este contexto los sistemas tienen una

- **Descripción microscópica** dada por la **Mecánica clásica o cuántica** (según convenga).
- **Descripción macroscópica** dada por la **Termodinámica** que se basa en unos pocos principios (deducidos de un conjunto de experimentos) que en su versión clásica son:
 - **Primer Principio:** Aunque la energía toma muchas formas, la cantidad total de energía se mantiene constante.
 - **Segundo Principio:** No existe ningún dispositivo cíclico que no haga otra cosa que absorber calor de una única fuente y convertirlo íntegramente en trabajo.

- **Tercer Principio:** Es imposible enfriar un sistema hasta el cero absoluto mediante una serie finita de procesos.

Hemos aprendido a utilizar la Termodinámica y algo la Mecánica de pocos cuerpos. Pero aún así no es suficiente para comprender completamente el comportamiento de un sistema. Por ejemplo, algunas preguntas que nos gustaría responder con la Física Estadística del Equilibrio son de tipo fundamental:

- ¿Por qué las leyes de la termodinámica se cumplen perfectamente independientemente del tipo de átomos y/o moléculas que componen las sustancias?
- ¿Se cumplen en cualquier sistema con cualquier interacción? ¿Cuales son los límites de aplicabilidad?
- ¿Qué papel tiene la dinámica microscópica en el comportamiento macroscópico de un sistema?
- ¿Las leyes de la Termodinámica no dependen del carácter cuántico o clásico de las ecuaciones del movimiento microscópicas?
- Si los átomos siguen las leyes de la Física Cuántica ¿Por qué las magnitudes macroscópicas son extensivas?
- ¿Por qué la masa es proporcional al volumen que ocupa?
- ¿Por qué los procesos son irreversibles si las leyes de movimiento microscópicas son reversibles temporalmente?

Otras preguntas son de índole algo más práctico:

- ¿Cómo podemos obtener las ecuaciones de estado, o la función entropía, o cualquier potencial termodinámico a partir de las propiedades microscópicas del sistema?
- El agua es líquida entre $0^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$. ¿Por qué a $-10^{-12^{\circ}C}$ se convierte en sólido o a $100.00000001^{\circ}C$ se convierte en gas? Las interacciones entre moléculas de agua no cambian con la temperatura. ¿Que está sucediendo?
- ¿Cómo cambian los potenciales termodinámicos en un cambio de fase? ¿Hay singularidades matemáticas? ¿De qué tipo?
- ¿En qué condiciones aparece un cambio de fase de primer o de segundo orden?

La Física Estadística del Equilibrio es capaz de responder a todas las anteriores preguntas y a otras muchas. Con ella conseguimos entender como se relacionan en un sistema las descripciones microscópica y macroscópica y seremos capaces de obtener los valores de las magnitudes macroscópicas a partir de sus interacciones microscópicas.

2. Descripción microscópica: Funciones dinámicas

Sistemas a estudiar durante el curso: Sistemas con partículas en movimiento (clásicas o cuánticas). Existencia de mecánicas clásica y cuántica muy desarrolladas. En el desarrollo del formalismo de la Física Estadística del Equilibrio vamos a utilizar la Mecánica Clásica. El caso cuántico se deja para el momento en que se sepa profundamente el formalismo cuántico.

Definiciones:

- **Microestado:** Sea un sistema con ν grados de libertad. Entonces existen ν parejas de coordenadas y momentos conjugados generalizados que definen completamente el estado dinámico del sistema:

$$q_i, p_i \quad i = 1, \dots, \nu \quad (1)$$

Un **microestado** del sistema, $\alpha(t)$, es el estado dinámico del sistema en el instante t , esto es:

$$\begin{aligned} \alpha(t) &\equiv (q(t), p(t)) \\ &\equiv (q_1(t), q_2(t), \dots, q_\nu(t), p_1(t), \dots, p_\nu(t)) \end{aligned} \quad (2)$$

- **Espacio de las Fases Γ :** Es el espacio euclídeo de 2ν dimensiones donde un punto del mismo tiene como coordenadas (q, p) . Esto es, un **microestado** es un punto en Γ .
- **Ecuaciones de Hamilton:** Son las ecuaciones del movimiento de los grados de libertad del sistema:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3)$$

donde $H = H(p, q)$ se denomina Hamiltoniano del sistema (que supondremos no depende de t).

- **Solución formal de las ecuaciones de Hamilton:** Si en el instante t el sistema está en el estado α_t , en el instante $t' > t$ el sistema se

encontrará en el estado $\alpha_{t'}$ que será solución de las ecuaciones de Hamilton. Puesto que la solución es única dada una condición inicial, podemos inferir que existe un operador $U(t', t)$ tal que formalmente podemos escribir:

$$\alpha_{t'} = U(t', t)\alpha_t \quad (4)$$

Obviamente $U(t, t) = 1$.

Puntualizaciones:

- Dada una condición inicial, $\alpha(0) = (q(0), p(0))$, la evolución del sistema es una trayectoria continua en el espacio de las fases (si H lo es) que no se corta a si misma: **DETERMINISMO CLASICO**.
- El Hamiltoniano es una constante del movimiento y representa la energía total del sistema.

Demostración:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] = 0 \quad (5)$$

- Dada una condición inicial, $\alpha(0)$, se fija la energía del sistema, $E = H(\alpha(0))$ y, puesto que es una constante del movimiento, la trayectoria $\alpha(t)$ en el espacio de las fases se restringe a la **HIPER-SUPERFICIE** de ecuación: $H(q, p) = E$ y dimensión $2\nu - 1$.

Función dinámica:

Definición: representan magnitudes físicas que tienen un valor definido en cada microestado α , esto es, $b = b(\alpha) = b(q, p)$.

Evolución de un función dinámica:

- Puesto que (q, p) evoluciona, una función dinámica $b(q, p)$ puede evolucionar aunque no tenga una dependencia explícita en el tiempo. En efecto:

$$\begin{aligned} \frac{db}{dt} &= \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial b}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial b}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] + \frac{\partial b}{\partial t} \\ &= \sum_{i=1}^{\nu} \left[\frac{\partial b}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial b}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] + \frac{\partial b}{\partial t} \\ &\equiv \underbrace{\{b, H\}}_{\text{Corchete de Poisson}} + \frac{\partial b}{\partial t}, \end{aligned} \quad (6)$$

- Casos Particulares:

$$\begin{aligned}\frac{dq_i}{dt} &= \{q_i, H\}, & \frac{dp_i}{dt} &= \{p_i, H\} & \equiv \text{ecs. de Ham.} \\ \frac{dH}{dt} &= \{H, H\} = 0 & \iff & H(q, p) = E = \text{const.}\end{aligned}$$

Puntualizaciones:

- La física proporciona una bien definida y detallada descripción microscópica clásica basada en las Leyes de Newton.
- Sólo podemos obtener una solución FORMAL del comportamiento microscópico del sistema debido a:
 - Imposibilidad de la determinación experimental de la condición inicial de 10^{24} partículas.
 - Imposibilidad matemática y numérica de resolver 6×10^{24} ecuaciones diferenciales (salvo en casos extremadamente triviales).
- Aunque pudiésemos resolver las ecuaciones ¿Cómo es posible que, por ejemplo, la termodinámica emerge de esa complejidad?
- En general una función dinámica variará de valor en el tiempo (salvo que sea función del Hamiltoniano) lo que está en oposición aparente al comportamiento de los observables macroscópicos correspondientes a un estado en equilibrio. ¿Cual es el mecanismo que hace que esas funciones dinámicas NO EVOLUCIONEN OBSERVACIONALMENTE?

3. Descripción macroscópica: observables

La Física dispone de otra forma de describir un sistema desde un punto de vista macroscópico. El estado del sistema queda, en esta descripción, determinado conociendo unas pocas magnitudes físicas medibles. Por ejemplo:

- **Equilibrio termodinámico:** El estado macroscópico de un sistema simple monocomponente está caracterizado por la energía interna (U), el volumen (V) y el número de partículas (N).
- **Hidrodinámica:** Para describir el comportamiento de un fluido macroscópico son necesarios campos $B(\vec{r}, t)$, esto es, funciones continuas con dependencia espacial y temporal gobernadas por ecuaciones en

derivadas parciales o integrodiferenciales. Por ejemplo: $v(\vec{r}, t)$ campo de velocidades, $\rho(\vec{r}, t)$ campo de densidades,...

Definición de observable: es aquella magnitud medible experimentalmente que expresa alguna característica del estado macroscópico de un sistema. Además todo observable tiene asociado una función dinámica en Mecánica Clásica (o un operador autoadjunto en Mecánica Cuántica).

Definición de macroestado: Es el estado macroscópico definido por un conjunto de valores **determinados** de sus observables típicos.

Ejemplo:

- **Observable:** Temperatura (T)
- **Función dinámica asociada:** $K(\alpha) = cte N^{-1} \sum_{i=1}^N p_i^2 / 2m$
- **Ejemplo de Macroestado de equilibrio de un sistema simple mono-componente:** $T = 200K$, $N = 10^{23}$, $V = 1m^3$.

Puntualizaciones:

- Un macroestado queda determinado por un subconjunto pequeño de todos los observables posibles del sistema.
- Obviamente dado un macroestado (A, B, C, \dots) no podemos determinar un microestado α . De hecho dos sistemas en el mismo macroestado pueden encontrarse en distintos microestados α . Existe una **degeneración** $\Omega(A, B, C, \dots)$ que es el número de microestados compatibles con los valores del macroestado definido por (A, B, C, \dots) .
- Hay microestados que definen un macroestado (A, B, C, \dots) que evolucionará macroscópicamente en el tiempo y los hay que no lo hacen evolucionar.
- Hay microestados compatibles con (A, B, C, \dots) que tiene mayor probabilidad de ser observados.

4. Colectividad: Teorema de Liouville

Definición:

Una colectividad es, en cada instante, un conjunto de microestados,

$$\alpha^1, \alpha^2, \dots, \alpha^\eta, \quad (7)$$

que puede visualizarse como una nube de puntos en el Γ accesible.

- Cuando $\eta \rightarrow \infty$, esta nube se transforma en un *medio continuo* cuya densidad es típicamente una función continua de los puntos en Γ .
- Esta **función densidad** se define:

$$\rho(\alpha) = \lim_{\Delta\alpha \rightarrow 0} \lim_{\eta \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^{\eta} \frac{\chi(\alpha^{(i)} \in V(\alpha; \Delta\alpha))}{\eta \Delta\alpha} \quad (8)$$

donde

$$\chi(A) = 1 \quad \text{si } A \text{ es verdad} \quad (9)$$

$$= 0 \quad \text{si } A \text{ no es verdad} \quad (10)$$

y

$$\Delta\alpha = \int_{V(\alpha; \Delta\alpha) \subset \Gamma} d\alpha \quad (11)$$

- La $\rho(\alpha)$ así definida satisface:

$$\rho(\alpha) \geq 0 \quad \forall \alpha; \quad \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) = 1 \quad (12)$$

- Toda función de α con estas propiedades es la función densidad de una colectividad imaginable.

Dinámica de la función densidad respecto un hamiltoniano:

- Una colectividad puede ser considerada como un conjunto de condiciones iniciales que, cada una de ellas, evoluciona siguiendo las ecuaciones de Hamilton del sistema.
- Puesto que cada α se mueve, toda la nube tiene un *movimiento natural* en Γ generado por el hamiltoniano H , lo que implica un cambio temporal de $\rho(\alpha)$. Este cambio es bastante peculiar pues el **número de elementos de la colectividad permanece constante durante la evolución** debido a que las trayectorias en el espacio de las fases no se pueden cortar por la unicidad de las soluciones. Este hecho hace que se cumpla el llamado **Teorema de Liouville**:

$$\rho(\alpha, t) = \rho(U(t', t)\alpha, t') \quad (13)$$

Demostración del Teorema de Liouville para sistemas hamiltonianos:

– Sea

$$N(M_t) \equiv \int_{M_t} d\alpha \rho(\alpha, t) \quad (14)$$

la fracción de microestados que está en un volumen M_t dado del espacio de las fases Γ .

– Si los microestados evolucionan siguiendo las ecuaciones de Hamilton, en el tiempo t' ocurrirá:

$$M_t \rightarrow M_{t'} \quad \rho(\alpha, t) \rightarrow \rho(\alpha, t') \quad N(M_t) = N(M_{t'}) \quad (15)$$

esto es

$$N(M_t) \equiv \int_{M_t} d\alpha \rho(\alpha, t) = \int_{M_{t'}} d\gamma \rho(\gamma, t') = N(M_{t'}) \quad (16)$$

Si hacemos el cambio de variables $\gamma = U(t', t)\alpha$ donde $U(t', t)$ es el operador de evolución, entonces $M_{t'} = U(t', t)M_t$ y

$$\int_{M_t} d\alpha \rho(\alpha, t) = \int_{M_{t'}} d\alpha J(t', t) \rho(U(t', t)\alpha, t') \quad (17)$$

donde $J(t', t)$ es el Jacobiano asociado al cambio de variables $\alpha \rightarrow \gamma$. Puesto que esta expresión es válida para toda región M_t , se ha de cumplir:

$$\rho(\alpha, t) = J(t', t) \rho(U(t', t)\alpha, t') \quad (18)$$

Nos falta demostrar que $J(t', t) = 1$. Para ello seguimos varios pasos:

1.

$$J(t', t) = J(t', t'') J(t'', t) \quad \forall t'' \in [t, t'] \quad (19)$$

Prueba: Supongamos que hacemos evolucionar un pequeño volumen $d\alpha$ de un sistema de t a t' . El volumen final será $d\alpha'$. Si realizamos el cambio de variables $\alpha' = U(t', t)\alpha$ tenemos que $d\alpha' = J(t', t)d\alpha$. Elegimos ahora un tiempo intermedio $t'' \in [t, t']$ y evolucionamos al volumen $d\alpha$ en dos pasos, de t a t'' , $d\alpha'' = J(t'', t)d\alpha$, y de t'' a t' , $d\alpha' = J(t', t'')d\alpha''$. Sustituyendo el primer $d\alpha''$ en la segunda expresión y comparando con el primer proceso obtenemos el resultado deseado. De aquí podemos concluir:

$$J(t, t) = 1 \quad , \quad \frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} = \frac{\partial J(t', t'')}{\partial t'} \Big|_{t''=t} J(t', t) \quad (20)$$

2.

$$\frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} \Big|_{t'=t} = 0 \quad (21)$$

Prueba: Como nuestro sistema es Hamiltoniano se cumplen las ecuaciones:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad (22)$$

Hasta orden dt sus soluciones son:

$$p'_k = p_k - \frac{\partial H}{\partial q_k} dt \quad q'_k = q_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} dt \quad (23)$$

El Jacobiano de este cambio de variables es $J(t, t+dt) = 1 + O(dt^2)$. Si suponemos que $J(t', t)$ es diferenciable en sus argumentos:

$$J(t+dt, t) = J(t, t) + \frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} \Big|_{t'=t} dt + O(dt^2) = 1 + O(dt^2) \quad (24)$$

como $J(t, t) = 1$ obtenemos el resultado deseado.

3. Se concluye que

$$\frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} = \frac{\partial J(t', t)}{\partial t'} \Big|_{t=t'} J(t', t) = 0 \quad J(t, t) = 1 \quad \forall t' \quad (25)$$

por lo que $J(t, t') = 1$.

Por lo tanto demostramos que se cumple:

$$\rho(\alpha, t) = \rho(U(t', t)\alpha, t') \quad (26)$$

• El Teorema de Liouville se puede expresar de forma diferencial:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (27)$$

o, equivalentemente,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} \quad (28)$$

que es la llamada **ecuación de Liouville**.

Prueba: Supongamos que $t' = t + \epsilon$. Sustituimos en la expresión del teorema de Liouville y la desarrollamos hasta orden ϵ sabiendo que $U(t + \epsilon, t) = 1 + L\epsilon$. Así:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{2\nu} \frac{\partial \rho}{\partial \alpha_\nu} (L\alpha)_\nu \quad (29)$$

En el caso de sistemas hamiltonianos sabemos que $\alpha_i = q_i$ y $\alpha_{\nu+i} = p_i$ para $i = 1, \dots, \nu$. Del desarrollo de las ecuaciones de Hamilton para tiempos pequeños obtenemos:

$$\begin{aligned}(L\alpha)_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad i = 1, \dots, \nu \\ &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad i = \nu + 1, \dots, \nu\end{aligned}$$

Sustituyendo obtenemos el resultado esperado.

● **Puntualizaciones:**

- $\rho(\alpha)$ es definida en Γ con la estructura de las *funciones dinámicas*. Con la peculiaridad de que, a pesar de parecer una función dinámica, no lo es en el sentido estricto que aquí se dió a este término ya que no se corresponde con ninguna magnitud física observable alguna. En cualquier caso satisface la ecuación de evolución de las funciones dinámicas:

$$\frac{d\rho}{dt} = \{\rho, H\} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (30)$$

con la peculiaridad de que $d\rho/dt = 0$.

- Resaltemos otra vez que el Teorema de Liouville es una propiedad característica de las funciones densidad ρ de un sistema con dinámica hamiltoniana.

Colectividad estacionaria:

Es la que cumple:

$$\frac{\partial \rho_{st}(\alpha, t)}{\partial t} = 0. \quad (31)$$

En forma integral:

$$\rho_{st}(\alpha, t) = \rho_{st}(\alpha, 0) \equiv \rho_{st}(\alpha) \quad \forall \alpha, t, \quad (32)$$

que, combinado con el teorema de Liouville:

$$\rho_{st}(U(t, 0)\alpha, t) = \rho_{st}(\alpha, 0) \quad (33)$$

implica,

$$\rho_{st}(U(t, 0)\alpha) = \rho_{st}(\alpha) \quad \forall \alpha, t. \quad (34)$$

Puesto que α y $U(t, 0)\alpha$ son dos puntos de la misma trayectoria, la ρ de una colectividad estacionaria es **constante a lo largo de cualquier trayectoria**

que pueda recorrer el sistema en su movimiento natural. En este caso se dice que la colectividad está en **equilibrio estadístico**.

Por otra parte, se dice que un sistema aislado está en **equilibrio macroscópico** cuando toda magnitud (macroscópica) necesaria para caracterizar su macroestado no varía con t . Puesto que las magnitudes macroscópicas en el estado estacionario son

$$\langle b \rangle_t = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha, t) b(\alpha) \quad (35)$$

se sigue (para funciones dinámicas b sin dependencia explícita en t) que la condición de **equilibrio macroscópico** es:

$$\langle b \rangle_t = \langle b \rangle_0 \implies \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha, t) b(\alpha) = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha, 0) b(\alpha) \quad (36)$$

que implica

$$\rho(\alpha, t) = \rho_{st}(\alpha), \quad (37)$$

esto es, **la colectividad representativa del equilibrio macroscópico es aquella que esté en equilibrio estadístico**.

De forma natural se concluye que los sistemas en equilibrio han de modelarse mediante funciones densidad estacionarias invariantes respecto de la dinámica. Para ello es suficiente que se cumpla

$$\{\rho_{st}, H\} = 0, \quad (38)$$

Esto es, ρ_{st} ha de ser función de las constantes del movimiento del sistema. En particular, para un **sistema conservativo**, ρ_{st} puede ser una función cualquiera del hamiltoniano:

$$\rho_{st}(\alpha) = f[H(\alpha)] \quad (39)$$

5. Construcción de la Física Estadística según Boltzmann

El problema de las condiciones iniciales:

¿Es importante fijar con precisión las condiciones iniciales de todas las partículas para obtener una descripción correcta de su comportamiento macroscópico?

- **Si es importante** e imprescindible desde el punto de vista microscópico para poder resolver (aunque sea formalmente) las ecuaciones del movimiento.

- **No es importante** desde el punto de vista macroscópico: Si hiciésemos varias fotografías de las moléculas de aire contenido en un recipiente cerrado y en equilibrio termodinámico en distintos instantes, observaríamos que las configuraciones microscópicas son muy distintas aun cuando el macroestado es el mismo e invariante en el tiempo.
- **¿No es importante?** Hay muchas configuraciones COMPATIBLES con el macroestado dado que no se realizan o que tienen una probabilidad muy pequeña de ser observadas. Por ejemplo: todas las partículas de un gas ordenadas en un retículo.

CONCLUSIÓN: No es necesario precisar la condición inicial del sistema microscópico pero si es necesario conocer la estructura estadística de las mismas para caracterizar correctamente un nivel macroscópico

De hecho, veremos que para un sistema en equilibrio termodinámico el conjunto de microestados (COLECTIVIDAD-Gibbs) que realizan el mismo macroestado tienen distinta probabilidad de ocurrir (o de ser observadas). Estos **estados típicos** y su distribución de probabilidad se pueden obtener realizando un mismo experimento infinitas veces y en iguales condiciones macroscópicas pero con distintas condiciones iniciales.

Construcción de la Física Estadística para sistemas en equilibrio termodinámico (Boltzmann, 1884):

0. Sea un sistema en un estado de equilibrio termodinámico.
1. Supongamos que existe una densidad de probabilidad sobre Γ , $\rho(\alpha, t)d\alpha$, que indica la probabilidad de observar un microestado típico \equiv un microestado REALIZADO por el sistema.
2. Sea b una función dinámica. La magnitud macroscópica observada en todo tiempo es, $\langle b \rangle_t$, será un promedio sobre los elementos de la colectividad, esto es:

$$\langle b \rangle_t = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha, t) b(\alpha) \quad (40)$$

3. Tomamos en $t = 0$ un conjunto infinito de esos microestados típicos (obtenidos de la distribución $\rho(\alpha, 0)$) como condiciones iniciales. Los microestados evolucionarán y después de un tiempo t sus valores serán solución de las ecuaciones de Hamilton: $\alpha(t) = U(t, 0)\alpha$.

4. Como estamos en equilibrio termodinámico, el valor esperado del observable evolucionado no ha de cambiar. Esto implica (como ya hemos visto usando las ecuaciones de Hamilton, el teorema de Liouville y la definición de colectividad estacionaria) que la distribución de microestados típicos de un sistema en equilibrio termodinámico con una dinámica microscópica debe de ser de la forma:

$$\rho(\alpha, t) = \rho_{st}(\alpha) \quad \forall t. \quad (41)$$

Esto es, $\rho_{st}(\alpha)$ debe de ser una función de constantes del movimiento de la dinámica microscópica por ejemplo del Hamiltoniano:

$$\rho_{st}(\alpha) = f[H(\alpha)] \quad (42)$$

5. Se buscan $\rho_{st}(\alpha)$ tales que los observables macroscópicos definidos a partir de sus funciones dinámicas cumplan las leyes de la termodinámica conocidas, por ejemplo Boltzmann se concentró en la relación:

$$(dU + pdV)/T = \text{diferencial exacta} \quad (43)$$

En resumen, si las funciones dinámicas de la temperatura, energía interna y presión son, respectivamente:

$$\begin{aligned} T(\alpha) &= \frac{2}{3\kappa N} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \\ U(\alpha) &= H(\alpha) \\ P(\alpha) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \sum_{s=\pm 1} \frac{2sp_{i,j}^2}{mL^2} \theta(p_{i,j}) \delta\left(q_{i,j} - \frac{sL}{2}\right) \end{aligned} \quad (44)$$

(donde hemos supuesto que las partículas se encuentran en un contenedor de forma cúbica y lado L), busquemos $\rho_{st}(\alpha)$ que cumplan la ecuación:

$$\frac{d \left[\int_{\Gamma} d\alpha \rho_{st}(\alpha) H(\alpha) \right] + \left[\int_{\Gamma} d\alpha \rho_{st}(\alpha) H(\alpha) \right] dV}{\int_{\Gamma} d\alpha \rho_{st}(\alpha) T(\alpha)} = \text{diferencial exacta} \quad (45)$$

6. **No hay una ρ única.** De hecho Boltzmann encuentra, entre otras,
– **Colectividad Canónica:**

$$\rho_{st}(\alpha) = Z^{-1} \exp[-\beta H(\alpha)] \quad (46)$$

donde $Z = \int_{\Gamma} d\alpha \exp[-\beta H(\alpha)]$ es la normalización.

Con esta distribución se obtiene:

$$\begin{aligned} T &= \langle T(\alpha) \rangle_{st} = \frac{1}{\kappa\beta} \\ U &= \langle H(\alpha) \rangle_{st} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \\ P &= \langle P(\alpha) \rangle_{st} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \end{aligned} \quad (47)$$

de donde se deduce que la diferencial exácta es la entropía que viene dada por:

$$S = \frac{U - F}{T} \quad \text{donde} \quad F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad (48)$$

– **Colectividad Microcanónica:**

$$\rho(\alpha) = \Omega^{-1} \delta(H(\alpha) - E) \quad (49)$$

donde $\Omega = \int_{\Gamma} d\alpha \delta(H(\alpha) - E)$.

EJERCICIO: Obtener los valores T , U y P con esta colectividad. Si $S = \kappa \ln \Omega$, obtener las condiciones en las que $dS = (U + PdV)/T$

Puntualizaciones:

- Nosotros no vamos a seguir la estrategia de Boltzmann para obtener las diferentes ρ_{st} . Hay una estrategia más didáctica: a partir de la colectividad microcanónica se pueden obtener las demás colectividades sin tener que ir explorando las estructuras posibles de ρ_{st} que cumplen la ecuación termodinámica del calor.
- Es importante observar la NECESIDAD de tener una teoría macroscópica bien definida (la Termodinámica en este caso) para obtener expresiones concretas de ρ_{st} . Veremos que los postulados (educativos) de la Física Estadística de equilibrio no hacen referencia a esa necesidad y ello puede llevar al error de aplicar esos postulados u otros similares en casos de sistemas en estados de no-equilibrio.

6. Dos problemas y una reflexión.

A. El problema de la medida. Teoría Ergódica.

- El método de la Física Estadística sugiere calcular (en el caso clásico):

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha) \quad (50)$$

con $\rho(\alpha)$ la función (*densidad*) que determina cómo se distribuyen los miembros de la colectividad entre los microestados posibles.

- Sin embargo cuando realizamos una medición en un sistema real hacemos un promedio temporal de los valores que toma una función dinámica durante su evolución microscópica:

$$\bar{b} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt b(\alpha_t) \quad (51)$$

- En consecuencia, la validez de los postulados de la Física Estadística parece que requiere

$$\langle b \rangle = \bar{b} \quad (52)$$

en determinadas condiciones (ej, salvo para un conjunto de estados iniciales de medida nula). Cuando un sistema cumple esa igualdad se dice que es un **Sistema ergódico**. En la mayoría de los casos no se sabe demostrar esa igualdad pero se asume que el sistema la cumple, lo que se conoce como **Hipótesis Ergódica**; el estudio de si los sistemas de interés tienen esta propiedad o no ha dado lugar a la **Teoría Ergódica**.

- **Algunos resultados rigurosos:**

– **Teorema de Birkhoff-von Neumann:** Sea un sistema dinámico clásico y sea una función dinámica b , entonces:

(1) Existe el límite

$$\overline{b(\alpha)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt b(U(t)\alpha) \quad (53)$$

(2) $\overline{b(\alpha)} = \overline{b(U(t)\alpha)} \quad \forall \alpha.$

(3)

$$\int d\alpha \rho(\alpha) \overline{b(\alpha)} = \int d\alpha \rho(\alpha) b(\alpha) \quad (54)$$

Esto es: (1) nos dice que el promedio temporal existe siempre, (2) que dada una trayectoria en el espacio de las fases su valor no

depende del microestado inicial (aunque si puede depender de la trayectoria) y (3) que se cumple una propiedad ERGODICA en promedio.

- La propiedad de ergodicidad no es algo trivial. Por ejemplo: Sea un sistema de dos partículas cuyo movimiento esta definido por el Hamiltoniano

$$H(q_1, p_1, q_2, p_2) = \frac{1}{2} [p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2] \quad (55)$$

Podemos demostrar que este sistema no cumple la hipótesis ergódica. Para ello basta con medir un observable de las dos formas (promedio temporal y promedio en la colectividad) y ver que no dan lo mismo. Elegimos el observable:

$$h_1(q_1, p_1) = \frac{1}{2} [p_1^2 + q_1^2] \quad (56)$$

Así podemos comprobar que:

1. **Promedio temporal:** Sabemos que

$$h_1(q_1(t), p_1(t)) = h_1(q_1(0), p_1(0)) \quad (57)$$

por lo que

$$\overline{h_1} = h_1(q_1(0), p_1(0)) \quad (58)$$

2. **Promedio en la colectividad microcanónica:**

$$\begin{aligned} \langle h_1 \rangle &= \\ &= \int_R dq_1 dq_2 dp_1 dp_2 \frac{1}{2} [p_1^2 + q_1^2] \delta \left(\frac{1}{2} (p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2) - E \right) \\ &= \frac{2\pi}{5} (2E)^{5/2} \end{aligned} \quad (59)$$

por lo que $\overline{h_1} \neq \langle h_1 \rangle$ y el sistema no es ergódico.

- Se ha establecido rigurosamente la propiedad de ergodicidad en el caso de los billares (Sinai, 1966).
- ¿Es necesario demostrar previamente que la hipótesis ergódica se cumple para poder aplicar la teoría de las colectividades?

En general no necesitamos que TODAS las funciones dinámicas cumplan la hipótesis ergódica sino solo aquellas que son físicamente interesantes:

- Aquellas en las que su valor varía muy poco en los microestados de equilibrio, esto es, $\langle (b - \langle b \rangle)^2 \rangle \simeq 0$.
- Aquellas en las que sus correlaciones temporales, $\langle b_t b_0 \rangle - \langle b_0 \rangle^2 \rightarrow 0$, decrecen suficientemente rápidas para que se pueda aplicar la ley de los grandes números.

En esos casos **SOSPECHAMOS** que la hipótesis ergódica se cumple aunque **NO** lo sepamos demostrar rigurosamente.

B. El problema de la Irreversibilidad temporal.

1. Origen de la irreversibilidad

Sea un sistema de partículas aisladas dentro de una caja obedeciendo las ecuaciones de Hamilton con un potencial de interacción dado. Las ecuaciones de Hamilton son **REVERSIBLES TEMPORALMENTE**. Esto es, debiera ser posible realizar el siguiente experimento:

- Colocamos todas las partículas en una de las esquinas de la caja.
- Dejamos evolucionar al sistema un tiempo t .
- Invertimos las velocidades de todas las partículas.
- Dejamos evolucionar al sistema un tiempo t .

El resultado macroscópico del experimento es que veríamos como el gas se expandiría desde un rincón de la caja hasta repartirse uniformemente por ella y luego volvería a concentrarse en la misma esquina de la que partió. Este experimento ideal es **COMPATIBLE CON LAS LEYES DE LA MECANICA (paradoja de Loschmidt)** pero es **IRREALIZABLE** experimentalmente. **¿Porqué?**

Las leyes de la Mecánica clásica newtoniana **NO** dicen que una evolución y su reversible (soluciones ambas de las ecuaciones del movimiento) sean equivalentes desde un punto de vista físico y/o observacional pues cual de las dos ocurrirá dependerá de si somos capaces experimentalmente de crear las **CONDICIONES INICIALES** adecuadas.

Es fácil preparar experimentalmente un microestado de no-equilibrio (partículas en una esquina) que evolucionará al equilibrio (partículas distribuidas uniformemente). Sin embargo el número de microestados de equilibrio cuya evolución es un estado de no-equilibrio es **extremadamente pequeño** en comparación con el número de microestados de equilibrio que **se quedan** en el equilibrio. Por lo que si

experimentalmente solo podemos seleccionar esas configuraciones de forma aleatoria, la probabilidad de acertar con la correcta es, en la práctica, nula.

2. Teorema de Recurrencia de Poincaré (1899).

Definición: Sea un sistema dinámico moviéndose en $M \subset \Gamma$ por medio de una evolución discreta (mapa): $Tx_n = x_{n+1}$. T es un automorfismo. Sea $B \subset M$. El punto $x \in B$ se dice que es recurrente con respecto a B si existe un $k \geq 1$ para el que $T^k x \in B$.

Teorema: Para cada $B \subset M$, casi cualquier punto de B es recurrente con respecto a B .

Demostración:

Sea F el conjunto de todos los puntos de B que no son recurrentes con respecto a B . Primero observamos que si $x \in F$ entonces $T^n x \notin F \quad n \geq 1$.

(Si $x \in F$ entonces $x \in B$ y si $Tx \in B$ implicaría que x es recurrente en contra de la premisa inicial. Así $Tx \notin B$ y por lo tanto $Tx \notin F$)

Así pues

$$F \cap T^n F = \emptyset \quad n \geq 1 \quad (60)$$

y como consecuencia:

$$T^k F \cap T^{n+k} F = \emptyset \quad n \geq 1 \quad k \geq 0 \quad (61)$$

puesto que si $x \in T^k F \cap T^{n+k} F$ entonces $T^{-k} x \in F \cap T^n F = \emptyset$ por lo que x no existe al ser T un automorfismo.

Así tenemos que F, TF, T^2F, \dots son conjuntos disjuntos entre si, puesto que se cumple el Teorema de Liouville, $\rho(F) = \rho(TF) = \dots$ y además $\rho(M) < \infty$ todo esto implica que $\rho(F) = 0$. Luego la probabilidad de que dentro de un conjunto elijamos un punto que NO sea recurrente es cero. De esta forma con probabilidad uno todos los puntos de un conjunto vuelven al mismo conjunto en un tiempo finito. QED

El **Teorema de recurrencia de Poincaré** tiene implicaciones interesantes. Si esperamos tiempo suficiente veremos como las partículas que inicialmente estaban concentradas en una esquina, se distribuirán de forma uniforme en la caja y luego volverán a concentrarse en la misma esquina. **LO CUAL VA EN CONTRA DE LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINAMICA:** partiendo del desorden podríamos obtener orden de forma espontánea (Zermelo a Boltzmann). Zermelo

concluye que la segunda ley de la termodinámica es irrevocable por lo que no tiene sentido explicar la irreversibilidad a partir de ecuaciones mecánicas microscópicas que son reversibles.

Boltzmann resuelve esta paradoja: Un jugador de dados dice que el dado que usa está trucado puesto que no ha visto nunca que le salgan 1000 unos seguidos ya que la probabilidad de que ocurra ese suceso no es cero y por lo tanto esa secuencia DEBE de ser vista. Obviamente nadie va a observar nunca esa frecuencia puesto que aunque sea POSIBLE NO ES OBSERVABLE: $p = 6^{-1000} \simeq 10^{-778}$. Si una secuencia de 1000 lanzamientos tardamos 1000 segundos y necesitamos 10^{778} secuencias para observar una con 1000 unos seguidos, necesitaremos un tiempo total de 10^{781} segundos, osea 10^{773} años. De la misma forma los tiempos para observar la recurrencia de Poincaré en sistemas físicos reales con muchos grados de libertad son tan grandes que, en la práctica, nunca se observan. Por ejemplo, 1cc de Hidrógeno a 0C y 1 atm de presión tiene un tiempo de recurrencia del orden de $10^{10^{19}}$ segundos, cuando la edad del Universo es de 10^{17} segundos aproximadamente.

C. La Mecánica Estadística del no-equilibrio.

- ¿Qué ocurre si el sistema mecánico no es Hamiltoniano?
- Un ejemplo concreto:

$$\begin{aligned} \frac{dq_i^{(j)}}{dt} &= p_i^{(j)} \quad i = 1, \dots, d \\ \frac{dp_i^{(j)}}{dt} &= E\delta_{i,1} - \alpha p_i^{(j)} \quad j = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (62)$$

donde $\alpha = E \sum_{j=1}^N p_1^{(j)} / N$.

- El sistema anterior está aislado del exterior, conserva la energía cinética total del sistema, es reversible temporalmente y NO es Hamiltoniano.
1. **No se cumple el Teorema de Liouville:** $\rho(x) \neq \rho(U(t)x)$. Por lo que no sabemos nada de la estructura de ρ (no tiene por que depender de las constantes del movimiento).
 2. **El espacio de las fases accesible, M , (inicialmente de dimensión $6N - 1$ se contrae y el sistema se mueve en una variedad de dimensión menor que rellena densamente M pero que tiene estructura FRACTAL.**

3. Si existe ρ solo puede estar definido sobre la topología del fractal que no sabemos como es.
 - Necesitamos comprender más profundamente como caracterizar el atractor a partir de la dinámica microscópica.

7. Postulados de la Física Estadística.

Buscamos un conjunto de postulados sencillos y compactos de la Física Estadística de Equilibrio de los que podamos deducir todas las propiedades de los sistemas en equilibrio termodinámico.

POSTULADOS:

- **Postulado 0:** Los sistemas físicos están constituidos por *partículas* (en un sentido amplio) que satisfacen las leyes de la Física.
- **Postulado 1: Naturaleza de los observables**
 - **1.1** A todo observable físico del sistema, $B(\underline{x}, t)$, se le puede asociar una función de las coordenadas que integran Γ (o un operador hermítico en el espacio de Hilbert, \mathcal{H} , en el caso de la Mecánica Cuántica), que denotamos $b(\alpha; \underline{x}, t)$.
 - **1.2** Los valores de los observables físicos son promedios de esas funciones o valores esperados de esos operadores:

$$B(\underline{x}, t) = \langle b(\alpha; \underline{x}, t) \rangle \equiv \langle b \rangle \quad (63)$$

La naturaleza del promedio queda determinada al adoptar la propuesta de Gibbs:

- * Un macroestado es compatible con muchos microestados. Por ejemplo, en el caso clásico, *caben* infinitos puntos en el Γ accesible al sistema.
- * Se puede suponer que los miembros de la colectividad están repartidos de alguna forma, de modo que ese promedio es

$$\langle b \rangle = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\eta} \sum_{i=1}^{\eta} b^{(i)}, \quad (64)$$

con $\eta =$ número de miembros de la colectividad y $b^{(i)} =$ resultado de medir b en el miembro i ; por ejemplo,

- $b^{(i)} = b(\alpha_i)$, con α_i el microestado del miembro i , en mecánica clásica.
- $b^{(i)} = \langle \alpha_i | \hat{b} | \alpha_i \rangle$, en el caso cuántico.

* Falta por determinar cómo se reparten los miembros entre los microestados accesibles; esto puede precisarse introduciendo, la función densidad (de la mecánica clásica), $\rho(\alpha)$ definida en Γ , que determina el peso de α en la colectividad, sujeta a la condición:

$$\int_{\Gamma} d\alpha \rho(\alpha) = 1. \quad (65)$$

* Se sigue que, en el caso clásico, es

$$\langle b \rangle = \int_{\Gamma} d\alpha b(\alpha; \vec{x}, t) \rho(\alpha) \quad (66)$$

y, en el cuántico:

$$\langle b \rangle = \text{Tr}(\hat{b}\hat{\rho}) \quad (67)$$

con $\hat{\rho}$ el operador densidad, análogo cuántico de la función densidad, $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$.

- **Postulado 2: probabilidad a priori de un sistema aislado en equilibrio**
 Todos los microestados que realizan un macroestado de equilibrio de un sistema aislado e infinito tienen *a priori* la misma probabilidad de ser realizados (que es la que llamamos **colectividad microcanónica**).
 En cuántica el postulado 2 se debe de leer: Todos los estados cuánticos no degenerados compatibles con el macroestado tienen *a priori* igual probabilidad y *fases distribuidas al azar*.