

Mecánica Estadística 2017

Teoría

L. E. Boltzmann

«Era un gran profesor, sus clases eran las más hermosas y estimulantes que he oído jamás.

Él mismo estaba tan entusiasmado por lo que enseñaba que salíamos de cada clase con la sensación de que un nuevo mundo se abría ante nosotros».

Lise Meitner

Breve biografía de L. E. Boltzmann

1844 Ludwig Edward Boltzmann nace el 20 de febrero en Viena.

1859 Muere su padre.

1863 Aprueba el examen de entrada a la Universidad de Viena y su madre decide trasladarse a la capital para facilitar sus estudios de física. Muere su hermano Albert.

1867 Obtiene la plaza de profesor asistente, un año antes había obtenido el doctorado.

1869 Es nombrado catedrático de Física Matemática en la Universidad de Graz.


1872 Publica la ecuación que lleva su nombre y da una justificación matemática de la distribución de Maxwell, que pasa a llamarse de Maxwell-Boltzmann. Demuestra que la segunda ley de la termodinámica es una consecuencia de la teoría atómica y la probabilidad en lo que se conocía más tarde como teorema H .

1873 Acepta la cátedra de Matemáticas en la Universidad de Viena.

1876 Contrae matrimonio con Henriette von Aigentler y retorna a Graz, la pareja tendrá cinco hijos.

1877 Publica el artículo sobre la paradoja de la reversibilidad y un segundo texto en el que analiza la relación entre la entropía y probabilidad. Deriva la fórmula $S = k \log(W)$ que acabará inscrita en su tumba.

1878 Es nombrado decano de la Universidad de Graz y, tres años después, rector.



1884 Publica la derivación de la ley de Stefan-Boltzmann, al año siguiente fallece su madre.

1888 Boltzmann acepta primero y rechaza después la cátedra que se le ofrece en la Universidad de Berlín. Aparecen los primeros indicios de sus problemas maníacos-depresivos.

1889 Muere su hijo Ludwig Hugo y su hermana Herwing.

1890 Acepta la cátedra de Física Teórica en la Universidad de Viena.

1895 Boltzmann y Ostwald mantienen un debate público en Lübeck sobre las corrientes energética y atomista.

1897 Réplica a las objeciones publicadas un año antes por Zermelo a su tratamiento estadístico de la segunda ley de la termodinámica.

1900 Imparte Física Teórica en la Universidad de Leipzig.

1906 El 5 de septiembre se suicida mientras se halla de vacaciones en Duino, Italia.

Termodinámica

Segundo principio

Enunciado de Kelvin-Planck:

No es posible un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente y la conversión de este en trabajo.

Enunciado de Clausius:

No es posible proceso alguno cuyo único resultado sea la transferencia de calor desde un cuerpo frío a otro más caliente.

Otra formulación del segundo principio, podemos realizarla a través del concepto de entropía:

$$dS = \frac{\bar{d}Q_R}{T}$$

En un cambio finito de i a f , el cambio de entropía es $S_f - S_i$, donde:

$$S_f - S_i = \int_{R,i}^f \frac{\bar{d}Q}{T}$$

Donde el subíndice R indica que $\bar{d}Q$ debe transferirse de manera reversible.

La entropía de un sistema es una función de las coordenadas termodinámicas, cuyo cambio es igual a la integral de $\bar{d}Q/T$ entre estados extremos, calculada a lo largo de cualquier trayectoria reversible que una ambos extremos.

El concepto de entropía fue introducido por primera vez en la física teórica por R. J. Clausius a mediados del siglo XIX.

La Segunda ley afirma que la entropía de un sistema aislado nunca puede decrecer. Cuando un sistema aislado alcanza una configuración de máxima entropía, ya no puede experimentar cambios, ha alcanzado el equilibrio.

Para más información consultar por ejemplo: **Calor y termodinámica**. Zemansky M. y Dittman R. Mc Graw-Hill (2001).

La distribución Maxwell-Boltzmann

La condición de equilibrio de un gas ideal está definida a través de la distribución de velocidades conocida como distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$dP(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\beta \frac{1}{2}mv^2\right) 4\pi v^2 dv$$

Donde $P(v)$ es la probabilidad de un cierto valor de velocidad, m la masa de las partículas, k la constante de Boltzmann y T la temperatura. La distribución tiene como propiedades:

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = \overline{v_z} = 0$$

$$\overline{v^2} = \frac{3}{m} kT$$

En la figura se observa los resultados experimentales de la medición de la velocidad de un gas de bismuto a 851 °C [1].

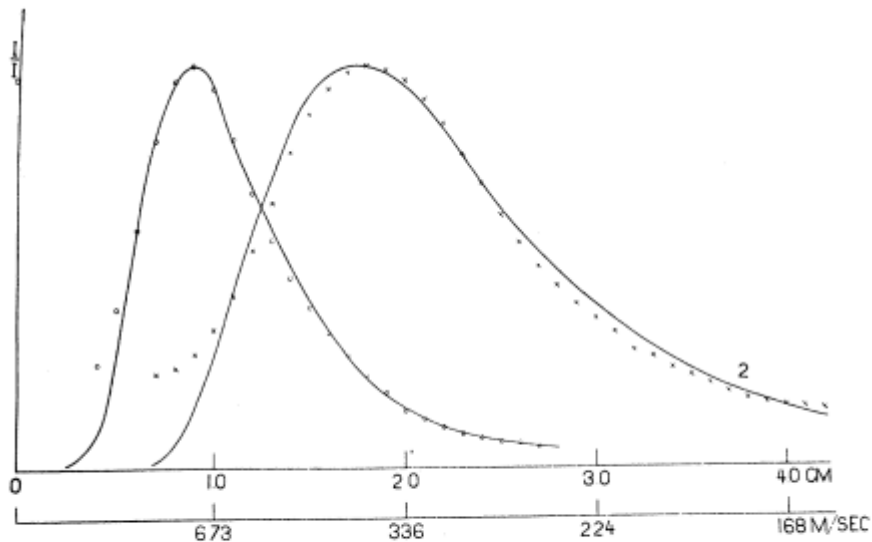


Fig. 4. Theoretical and experimental intensity distributions assuming a vapor composition of 40 percent Bi and 60 percent Bi₂. T equals 851°C. Curve 1, $n = 120.7$ r.p.s., curve 2, $n = 241.4$ r.p.s. Bottom line gives the molecular velocity corresponding to several displacements at a cylinder speed of 241.4 r.p.s.

[1] A Direct Measurement of Molecular Velocities. I. F. Zartman. Phys. Rev. **37**, 383 –1931

Teorema H

En su artículo de 1872, Boltzmann explora la evolución de un sistema hacia el equilibrio. Es conveniente definir una función distribución $f(\vec{x}, \vec{p}, t)$ que representa el número de moléculas que se encuentran en un elemento de volumen $d\vec{x}$ centrado en el valor \vec{x} y tiene un momento entre \vec{p} y $\vec{p} + d\vec{p}$. La ecuación que determina la evolución temporal de dicha función, es la llamada ecuación de Boltzmann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col}$$

donde \vec{F} representa una fuerza externa aplicada al sistema. La ecuación anterior puede reescribirse como:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{col} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{dif}$$

con:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{dif} = -\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} - \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}}$$

es decir, la evolución de un sistema dependerá de la interacción de las partículas, colisiones, y del término de difusión.

Para un gas ideal cuya interacción se realiza a través de colisiones elásticas, la función f se corresponde con la distribución de Maxwell-Boltzmann, en el equilibrio.

En todos los casos, la función $H = \int dv f \ln(f)$, es una función estrictamente decreciente del tiempo:

$$\frac{\partial H}{\partial t} \leq 0$$

Este resultado se conoce como teorema H.

Para más información consultar por ejemplo: **An introduction to statistical thermodynamics.** Hill Terrell. Dover books (2005).

¿Qué es la entropía?

(Boltzmann y el carácter estadístico de la entropía)

El primer artículo de Boltzmann (1866) se considera una obra menor, pero tiene cierta importancia, por una parte, establecía el tema que el físico atacó una y otra vez durante la década de 1870 y sobre el que versaron sus publicaciones de mayor calado, las que brindaban una interpretación mecánica del segundo principio. Y por otra parte, utilizaba la teoría cinética de los gases como marco teórico, algo que fue determinante en todo su desarrollo posterior. Para situarnos en el contexto histórico recordemos que en esa época el concepto de átomo era un concepto que dividía a la comunidad científica entre los atomistas y los energéticos. Por otro lado la segunda ley de la termodinámica había llegado a su formulación definitiva gracias al trabajo de Clausius, «la entropía del universo tiende a un máximo». Sin embargo, el concepto de entropía no se entendía bien y fue necesario esperar hasta el genial artículo de Boltzmann de 1877 para entender el origen de la entropía.

En 1868 Boltzmann publica un segundo trabajo «Estudios sobre el balance de energía entre puntos materiales móviles». En el partía de la distribución de Maxwell y la generalizaba a sistemas en los que las moléculas estuvieran sujetas a una fuerza arbitraria. El artículo de 1868 supuso un gran avance en la interpretación de la termodinámica basada en la teoría cinética. Por un lado, dio una justificación mucho más potente del uso de la distribución gaussiana para describir un gas y mostró que esta debía darse para un conjunto extremadamente general de casos, por otro, amplió el trabajo de Maxwell para incluir gases sujetos a diferentes tipos de fuerzas.

La segunda parte del artículo contiene una idea clave, la utilización del espacio de fase para definir el estado global del sistema. De esta manera logró aquello que Maxwell no había podido realizar, demostrar que cualquier gas aislado alcanza tarde o temprano la distribución gaussiana de Maxwell, y que una vez alcanzado el equilibrio, no se producen más cambios.

Para ello mostró que, si la energía de un sistema se mantenía constante, la distribución de probabilidades también lo haría y para un sistema con un gran número de partículas, esta distribución resultaría ser la distribución de Maxwell.

Un nuevo artículo se publicó en 1872, y contiene dos grandes innovaciones, por un lado la hoy llamada «ecuación de Boltzmann», que rige el comportamiento de un gas en una gran variedad de situaciones, por otro, su primera demostración de la segunda ley es una consecuencia de la teoría atómica y la probabilidad, lo cual se conoce en la actualidad como **teorema H**.

Boltzmann partía de su recién propuesta ecuación y se fijaba en una cantidad relacionada con el valor medio de la función de distribución. En realidad, tomaba el valor medio de su logaritmo. Bautizó a este valor como «H», en realidad en el artículo original lo llamó «E», y demostró que si su ecuación era válida, H tenía que permanecer igual o disminuir para cualquier proceso físico. Recordemos que la entropía se comporta de manera contraria, tiende a permanecer igual o aumentar. Es decir Boltzmann solo tenía que invertir el signo de su función para encontrar una interpretación mecánica de la entropía. En palabras de Boltzmann:

«Como E está íntimamente relacionada con la entropía termodinámica en el estado final de equilibrio, nuestro resultado es equivalente a una demostración de que la entropía tiene que crecer siempre o permanecer constante, y por lo tanto proporciona una interpretación microscópica de la segunda ley de la termodinámica».

Además debemos notar que: la definición de entropía de Clausius solo es válida para sistemas en equilibrio mientras que la formulación obtenida por Boltzmann es válida para cualquier situación. Es decir Boltzmann no solo consiguió deducir la fórmula de la entropía de principios básicos, sino que la expandió fuera de su reino de aplicabilidad. Hoy en día la comunidad física dispone de definiciones de entropía que son válidas en sistemas cuánticos y relativistas gracias a la versatilidad de su formulación.

La gran diferencia entre el artículo de 1872 y los de la década de 1860 fue el uso explícito de la probabilidad. Ya en su inicio, Boltzmann afirmaba que:

«los problemas de la teoría mecánica del calor son en realidad problemas de cálculo de probabilidades».

Para justificar esta afirmación, señalaba que, dado el ingente número de partículas en un gas, los únicos datos a los que es posible tener acceso de forma experimental son los valores medios. Así, si uno desea comprender el comportamiento macroscópico de un gas, se debe centrar en el tratamiento estadístico de las moléculas que lo forman.

El teorema H era un resultado de gran importancia y, como tal, fue mirado con lupa por el resto de la comunidad científica. Esto reportó a Boltzmann una gran reputación, pero también un gran número de críticas a su tratamiento probabilístico de la segunda ley. Una de las críticas más fuertes fue formulada por su amigo Loschmidt, exponiendo la paradoja de la reversibilidad, que le obligó a reflexionar sobre su demostración y sobre la naturaleza del tiempo. Fruto de esa reflexión nació su último y gran artículo de 1877, que contendría la fórmula que define la entropía en términos probabilísticos.

Repasemos algunos de los conceptos utilizados en el trabajo para entender donde se centraron las críticas a las afirmaciones de Boltzmann.

Partiendo desde un modelo clásico de la teoría cinética, se realizaban tres hipótesis simplificadoras:

El gas es espacialmente uniforme.

Las velocidades en cada dirección son igualmente probables.

Solo se consideran colisiones entre dos átomos, esta hipótesis conocida posteriormente como «caos molecular», resultaría el eje central de las críticas realizadas sobre las ideas de reversibilidad.

Miremos con más detalle las ideas propuestas, partiendo desde la concepción de un sistema puramente mecánico, es decir todas las moléculas que conforman el gas estudiado obedecen las leyes de Newton, las cuales es importante remarcar son reversibles en el tiempo, llegamos a un proceso irreversible marcado por la flecha del tiempo en una dada dirección.

Fue su amigo Loschmidt quién planteó dichas ideas, lo que hoy se conoce como la paradoja de reversibilidad. Es decir afirmaba que es imposible deducir consecuencias irreversibles, como el segundo principio, a través de leyes reversibles como las de Newton.

El razonamiento de Loschmidt era el siguiente, Supongamos que un cierto gas se encuentra en una configuración de baja entropía. Boltzmann asegura que esta tiene que aumentar necesariamente, es decir, las moléculas del gas se moverán de forma que, un segundo más tarde, la entropía total será mayor. Esto tiene que suceder para cualquier gas, en cualquier instante. Sin embargo, hay un claro contra ejemplo. Tómese el gas inicial en la configuración de baja entropía done su entropía a aumentado e inviértase la velocidad de cada una de las moléculas. Esto llevará al gas al estado anterior en el que, como se ha dicho, la entropía era menor. Para cada evolución en la que aumente la entropía existirá su inversa, obtenida de invertir la velocidad de cada molécula, por lo tanto, la entropía no siempre aumentará sino que a veces disminuirá.

Se nos cayó un ídolo. Las ideas desarrolladas por Boltzmann eran tan sutiles que en algún momento se filtró una condición que marcaba una dirección definida del tiempo que era la responsable del crecimiento de la entropía. El error cometido por Boltzmann se encuentra en la hipótesis conocida como «caos molecular». La hipótesis decía que solo se consideraban colisiones entre dos partículas. Pero encerraba algo más. Antes de chocar las velocidades de las moléculas no estaban relacionadas, es decir eran completamente aleatorias. Eso no pasaba después del choque, ya que la dirección con que se moviera una molécula dependería de aquella con la que hubiera chocado. De esta manera se generaba una asimetría temporal, es decir se podía distinguir perfectamente un pasado, partículas no correlacionadas y un futuro, partículas correlacionadas. Este hecho era el responsable del comportamiento antisimétrico de la segunda ley. La crítica de Loschmidt hizo reflexionar a Boltzmann sobre el artículo publicado en 1872, gracias a ello, nació la física estadística en 1877.

Para más información consultar : **Boltzmann-La termodinámica y la entropía**. Arroyo Pérez E. RBA coleccionables (2012).

$S = k \log(W)$

o algo parecido

«Sobre la relación entre el segundo teorema principal de la teoría mecánica del calor y el cálculo de la probabilidad con respecto a los resultados del equilibrio térmico» lleva por título su artículo de 1877, un verdadero tratado de probabilidad. La estrategia que siguió en este caso fue muy diferente a las anteriores y mostró una nueva manera de tratar los problemas estadísticos. Boltzmann no se fijó en la distribución de velocidades de un gas dado, sino que reflexionó sobre la probabilidad de que este se encontrase en un cierto estado, si uno conocía todos los estados posibles. Eso requería hacer un inventario de todas las configuraciones del sistema a estudiar, con la intención de obtener sus probabilidades. El estado de mayor probabilidad se correspondería con el estado macroscópico observado.

Un obstáculo considerable a la hora de contar estados era el hecho de que la energía pudiese tomar cualquier valor en un cierto rango. Eso convertiría el número de configuraciones en infinito, lo que imposibilitaba cálculo alguno. Para superar esta dificultad, Boltzmann supuso la discretización de la energía o «fuerza viva» como se encuentra en el artículo.

Estamos en 1877 y estamos hablando de discretización de la energía, ¿les suena esta idea desarrollada en 1900 por Planck y qué resultaría el nacimiento de la mecánica cuántica?

Boltzmann utilizaba nuevamente la función distribución $f(v)$, pero en este caso considerando los diferentes valores de energía del sistema, de esta forma:

«Si sabemos cuántas de esas moléculas poseen la fuerza viva igual a cero, cuántas igual a uno, etc, entonces decimos que la distribución de la fuerza viva nos viene dada».

En otras palabras, primero había que averiguar cuántas posibles configuraciones existían para una energía total dada, y posteriormente era necesario descubrir cuales darían lugar a las mismas propiedades macroscópicas. Boltzmann bautizó cada estado individual con el nombre de «compleción», lo que hoy se conoce como microestado.

La probabilidad de cada estado se podía calcular entonces dividiendo el número de compleciones compatibles con el total de compleciones. Al logaritmo de dicha división la definió como «grado de permutabilidad», y notó que el grado de permutabilidad era igual a la cantidad H de su artículo anterior, con signo invertido, es decir la entropía. En realidad la entropía es una magnitud que tiene unidades, por lo tanto debemos multiplicar a la expresión de H por una constante, con lo que resulta:

$$H = \int dv f(v) \ln(f(v))$$

$$S = -kH$$

$$S = -k \int dv f(v) \ln(f(v))$$

Aunque la expresión anterior no se parece a la fórmula que aparece en su tumba ¿por qué?

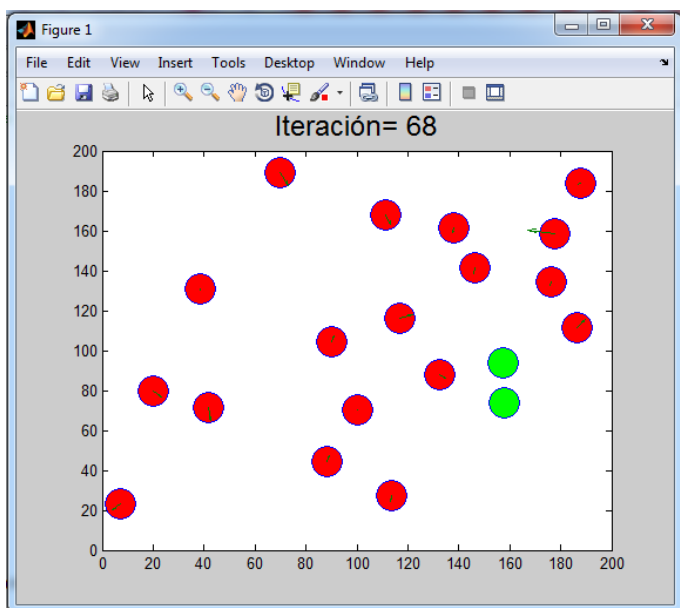
Boltzmann usa Matlab

Las ideas sobre estadística involucran conjuntos numerosos de partículas. Gracias a la potencia de cálculo de las computadoras actuales, es posible visualizar mediante simulación numérica el comportamiento de grandes conjuntos de partículas. En particular, simularemos la evolución temporal de un gas de discos rígidos (no de computadoras, se entiende). Los detalles de implementación se detallan en el apéndice. Partiendo desde una condición aleatoria de velocidad, el sistema evolucionará hacia el equilibrio mediante la interacción entre partículas, es decir, mediante choques elásticos.

Resulta interesante calcular la función H de Boltzmann, recuerden que se comporta como la inversa de la entropía, por lo tanto, el estado de equilibrio de un sistema es aquel que maximiza la entropía o minimiza la función H . En la figura (1) se ilustra la evolución temporal de H . En la figura (2) se ilustra la distribución de velocidades a tiempos largos, es decir cuando el sistema alcanzó el equilibrio. La distribución de velocidades se corresponde con la distribución de Maxwell-Boltzmann. Este punto es importante porque la distribución de velocidades que maximiza la entropía no es una condición aleatoria. En general, se asocia la noción de entropía al desorden.

Un sistema maximiza su entropía cuanto más aleatorio o desordenado resulta. Sin embargo eso no siempre es así, en este caso la distribución de velocidades de equilibrio sigue una ley bien definida. ¿Por qué entonces asociamos el concepto de entropía al desorden?

Volviendo al sistema considerado, podemos observar en la evolución temporal de H fluctuaciones, dichas fluctuaciones están asociadas al carácter estadístico de las magnitudes termodinámicas.



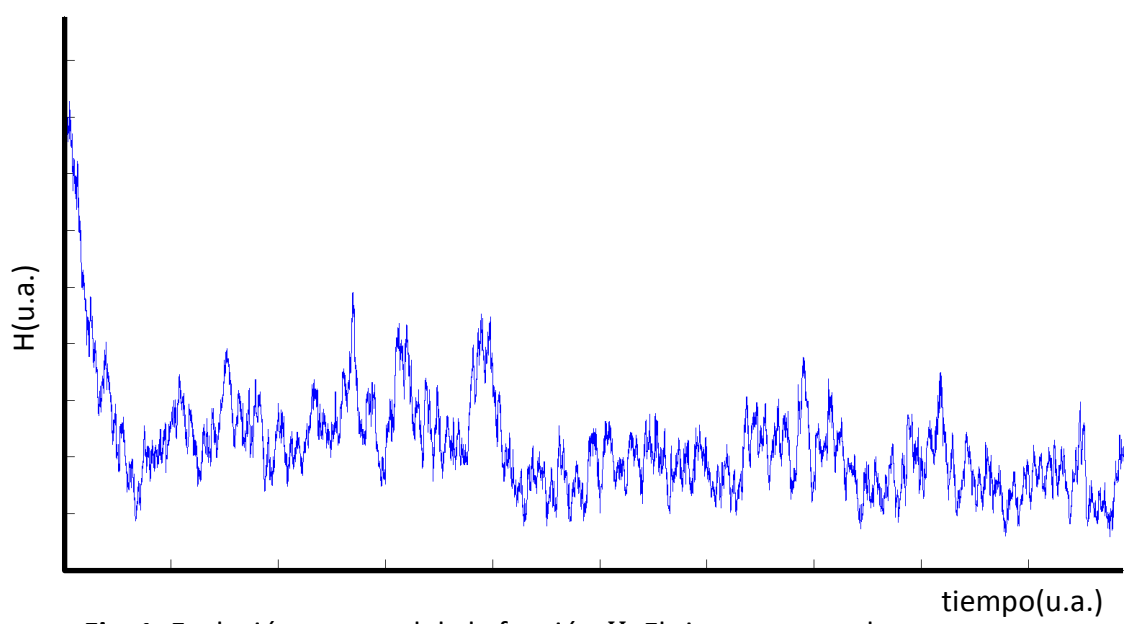


Fig. 1: Evolución temporal de la función H . El sistema parte de una condición de no equilibrio y evoluciona hacia el equilibrio.

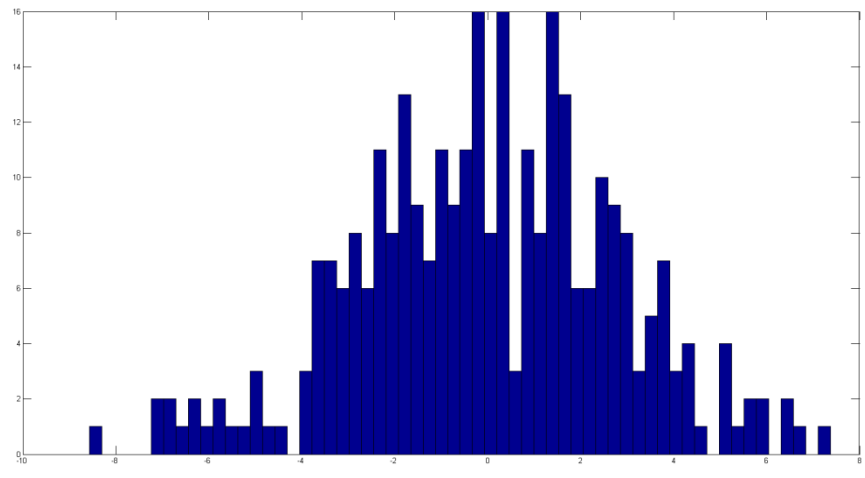


Fig. 2: Representación de la componente V_x de las velocidades del conjunto de discos simulados.

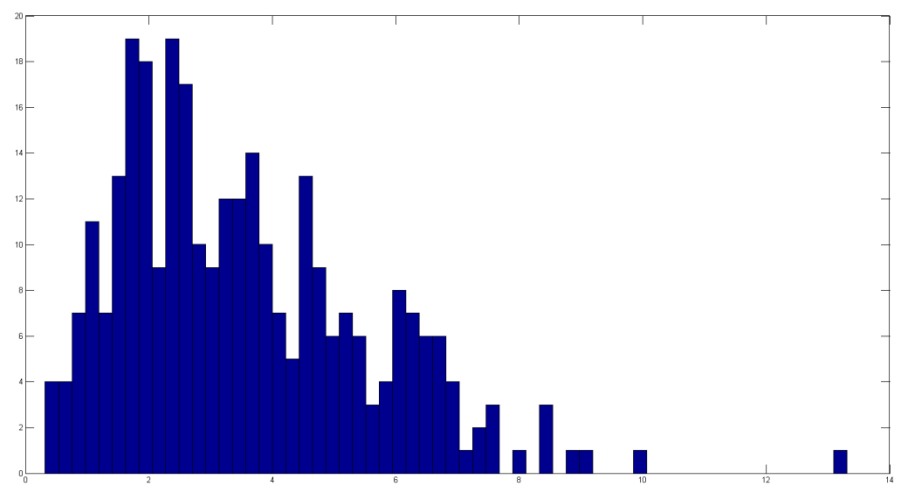


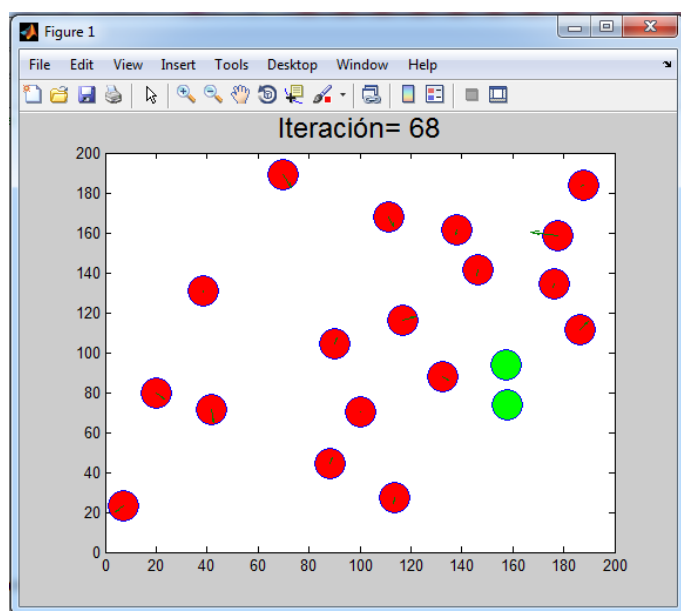
Fig. 3: Representación del módulo de las velocidades del conjunto de discos simulados.

Apéndice

La evolución temporal de un gas de discos rígidos, se puede simular calculando la evolución temporal de cada disco considerando que se mueven a velocidad constante y que colisionan de manera elástica con los demás discos o con las paredes. De esta manera se puede simular la evolución al equilibrio del sistema y calcular la distribución de velocidades.

De manera genérica el algoritmo implementado realiza los siguientes pasos:

- 1- definir la posición de los discos.
- 2- definir de manera aleatoria las velocidades iniciales.
- 3- La evolución temporal se realizará a intervalos de tiempo en los cuales se produzca una colisión, es decir se calcula el tiempo de colisión de todas las partículas entre si, y las partículas y las paredes, de esos tiempos se elige el menor.
- 4- se actualiza la posición de las partículas que no sufrieron una colisión.
- 5- a las partículas que sufrieron una colisión se les calcula las nuevas velocidades.
- 6- en caso de ser una colisión con una pared se actualiza la velocidad de la partícula involucrada.
- 7- se repiten de manera sucesiva los pasos 3-6



Para más información consultar: **Statistical Mechanics: Algorithms and Computations**. Werner Krauth. Oxford Press (2006)