

Colectivo Microanónico: probabilidades y concepto de temperatura

En el colectivo canónico, el estado macroscópico queda fijado al conocer N , V y E . Por lo tanto, en nuestro colectivo sólo deberemos considerar aquellas soluciones del hamiltoniano $\hat{H}(N,V)$ cuya energía sea precisamente E . Para calcular la probabilidad de cada una de estas soluciones o microestados podemos hacer uso de uno de los principios fundamentales de la Mecánica Estadística, el *principio de igualdad a priori*, según el cual, las soluciones de un mismo hamiltoniano con una misma energía deben de tener la misma probabilidad. Este principio nos lleva al siguiente conjunto de probabilidades para las soluciones del hamiltoniano:

$$\left. \begin{array}{l} p_i = C \quad \forall \quad E_i = E \\ p_i = 0 \quad \forall \quad E_i \neq E \end{array} \right\}$$

La constante C puede obtenerse de la condición de normalización de las probabilidades. Si suponemos que existen g microestados en el nivel energético E , entonces:

$$\sum_i p_i = 1 \Rightarrow g \cdot C = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{g}$$

Quedando por lo tanto que las probabilidades de los microestados en el colectivo microcanónico son:

$$\left. \begin{array}{l} p_i = \frac{1}{g} \quad \forall \quad E_i = E \\ p_i = 0 \quad \forall \quad E_i \neq E \end{array} \right\}$$

Con estas probabilidades podemos ya calcular propiedades termodinámicas. En concreto podemos obtener la energía interna y la entropía pues el resto de propiedades pueden obtenerse a partir de éstas. Para la energía interna tendremos:

$$U = \sum_i p_i E_i = g \cdot \left[\frac{1}{g} E \right] = E$$

Lógicamente este es el resultado esperado. Si su energía está fijada, el valor medio macroscópico coincidirá con este valor. Para la entropía podremos escribir:

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i = -k \sum_i \frac{1}{g} \ln \frac{1}{g} = -kg \left[\frac{1}{g} \ln \frac{1}{g} \right] = -k \ln \frac{1}{g} = k \ln g$$

La entropía en un colectivo microcanónico aumenta conforme aumentan el número de microestados disponibles. Lógicamente, cuanto mayor sea el número de microestados, mayor será el número de formas en las que podremos encontrar a nuestro sistema y mayor por tanto el desorden.

A partir de U y S podemos obtener otras propiedades. De particular interés resulta analizar la temperatura. Normalmente, como así ocurrirá en el colectivo canónico, la temperatura es una variable que podemos controlar fácilmente desde el punto de vista experimental y por tanto será una de las variables elegidas para describir nuestro sistema. La temperatura vendrá impuesta a la descripción microscópica del sistema. Sin embargo, eso no ocurre en el colectivo microcanónico, por lo que este ofrece una oportunidad única para analizar esta magnitud a partir de la aproximación microscópica. En termodinámica, la temperatura absoluta de un sistema se puede definir a partir de la energía interna y la entropía como:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}$$

Sustituyendo los resultados encontrados para el colectivo microcanónico:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial k \ln g}{\partial E} \right)_{N,V} = k \left(\frac{\partial \ln g}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{k}{g} \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{N,V}$$

Por lo que:

$$T = \frac{g}{k} \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{N,V}^{-1}$$

La temperatura está por tanto relacionada con la *accesibilidad de microestados*, tanto a la energía a la que se encuentra el sistema (g) como a energías ligeramente mayores o menores ($(\partial g / \partial E)_{N,V}$). Una temperatura alta implica que son accesibles un gran número de microestados (g grande) y/o que este número no cambia significativamente aumentando o disminuyendo la energía ($(\partial g / \partial E)_{N,V}$ pequeña). Una temperatura baja indica que hay disponibles pocos microestados y/o que aumentando la energía del sistema podríamos acceder a un número mucho mayor.

La relación que acabamos de obtener nos informa también sobre cómo cambia el número de microestados que hay en un determinado nivel en los sistemas macroscópicos (aquellos para los que se puede definir una temperatura). Efectivamente, si tenemos en cuenta que la temperatura absoluta es un número positivo, esto implica necesariamente que:

$$T > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{N,V} > 0$$

Es decir, que la degeneración o número de microestados con una misma energía crece con la misma: a mayor energía más microestados degenerados. Este número de microestados es astronómicamente grande en los sistemas macroscópicos. Podemos hacer una estimación utilizando la relación entre entropía y número de microestados. Efectivamente, la entropía de un sistema formado por un mol de moléculas en estado gaseoso es del orden de R ($S \approx n \cdot R = 8.3 \text{ cal/K}$). Así pues:

$$R = k \ln g \Rightarrow \ln g = \frac{R}{k}$$

Aunque aún no hemos proporcionado un valor para la constante de Boltzmann podemos adelantar que el cociente R/k es justamente el número de Avogadro, con lo que nos queda para g :

$$\ln g = N_A \Rightarrow g = e^{N_A} \Rightarrow g \approx 10^{10^{23}}$$

Es decir, que la estimación que podemos hacer para g es que es un número muchísimos órdenes de magnitud mayor que el número total de átomos que hay en el Universo!