

Notas de estudio para Examen Privado
Licenciatura en Física

Diego Sarceño

30 de mayo de 2024

Índice general

I	Termodinámica	6
1.	Conceptos Básicos	8
1.1.	Sistemas Termodinámicos y Cantidades de Estado	9
1.2.	Equilibrio y Temperatura (Ley Cero de la Termodinámica):	9
1.3.	Presión, Ecuación de Estado	10
2.	Primera Ley de la Termodinámica	12
2.1.	Trabajo y Calor	12
2.1.1.	Naturaleza del Calor	13
2.2.	Energía Interna y Primera Ley	13
2.3.	Implicaciones de la Primera Ley	14
2.4.	Capacidad Calorífica	14
2.5.	Procesos Adiabáticos	15
2.5.1.	Trabajo Adiabático	15
3.	Procesos Cíclicos	16
3.1.	Tipos de Procesos	16
3.1.1.	Procesos Reversibles e Irreversibles	16
3.2.	Ciclo de Carnot	16
3.2.1.	Teoremas de Carnot	17
4.	Segunda Ley de la Termodinámica	18
4.1.	Kelvin-Planck	18
4.2.	Claiius	18
4.3.	La que te venden los divulgadores	18
4.4.	Reversibilidad e Irreversibilidad	18
5.	Entropía	19
5.1.	Definición de Entropía	19
5.2.	Cambios Irreversibles	19
5.3.	Regresando a la Primera Ley	20
5.4.	Expansión de Joule (Expansión Libre)	20

6. Termodinámica en Acción	23
6.1. Potenciales Termodinámicos	23
6.1.1. Energía Interna	23
6.1.2. Entalpía, H	23
6.1.3. Función de Helmholtz, F	24
6.1.4. Función de Gibbs, G	25
6.1.5. Relaciones de Maxwell	26
7. Tercera Ley de la Termodinámica	28
7.1. Enunciados de la Tercera Ley	28
7.2. Consecuencias de la Tercera Ley	28
II Mecánica Estadística	30
8. Entropía y Temperatura	32
8.1. Macroestados y Microestados	32
8.2. Ensambls	32
8.3. Conteos	33
8.3.1. Conteos Básicos	33
8.3.2. Fórmula de Stirling	35
8.4. Entropía y Función de Partición	35
8.4.1. Postulado Básico	36
8.4.2. Conteo de Microestados	36
8.4.3. Problema Básico de Mecánica Estadística	36
8.4.4. Valor Esperado de E_i	37
8.4.5. Entropía v2	38
8.4.6. Función de Helmholtz	38
8.4.7. Calor Específico	39
9. Elementos de la Teoría de los Ensambls	40
9.1. Generalidades de la Teoría de Ensambls	40
9.2. Osciladores Armónicos	42
10. Gas Ideal	43
10.1. Cálculo de Probabilidades	44
10.1.1. Función de Densidad de p	44
10.1.2. Energía Cinética	45
11. Modelo de Einstein	46
11.1. Calor Específico de un Sólido	46
12. Gas Diatómico	47
12.1. Cálculo de la Función de Partición para un Gas Diatómico	47
12.1.1. Cálculo de $\mathfrak{z}_R(\beta)$	47
12.1.2. Cálculo de $\mathfrak{z}_V(\beta)$	48

12.1.3. Cálculo para T grande	48
12.1.4. Capacidad Calorífica para Gases Nobles	49
13.Repaso de Termodinámica	50
13.1. Generalidades	50
13.2. Presión	51
13.3. Entalpía	52
13.4. Función de Gibbs	52
13.5. Potencial Químico	52
14.Distribuciones de Fermi-Dirac y Bose-Einstein	54
14.1. Degeneración de la Energía	54
14.2. Distribución Fermi-Dirac (Caso 3)	54
14.3. Distribución de Bose-Einstein (Caso 4)	55
15.Gas de Fotones	57
15.1. Radiación de Cuerpo Negro	57
15.1.1. Cálculo de la Función de Degeneración $g(E)$	57
15.1.2. Constante de Stefan-Boltzmann	58
15.1.3. Densidad de Energía	58
15.1.4. Conteo de Fotones	59
15.1.5. Función de Partición	59
III Mecánica Cuántica	60
16.Notación de Dirac (Repaso Álgebra Lineal)	62
16.1. Espacios de Hilbert y Espacio Dual	62
16.1.1. El Espacio Dual	62
16.2. Operadores Lineales	62
16.3. Los KetBras	63
16.3.1. Producto de kronecker	63
16.4. Más Sobre Operadores Lineales	63
16.4.1. La Transpuesta	63
16.4.2. Bases y Bases Duales	64
16.5. Componentes de Kets y Bras	64
16.6. Espacios de Hilbert	65
16.6.1. Producto Interno	65
16.6.2. Sucesiones de Cauchy	66
16.7. Ejemplos de Espacios de Hilbert	66
16.8. Operadores Lineales en Espacios de Hilbert	66
16.8.1. Operador Adjunto	66
16.8.2. Operador Unitario	66
16.8.3. Operadores Hermíticos	66
16.8.4. El Conmutador	67
16.9. Espacios de Hilbert y Espacio Dual	68

16.9.1. Transformación Antilineal	68
17.Postulados de Mecánica Cuántica	69
17.1. Experimento de Stern-Gerlach	69
17.2. Postulados	69
17.2.1. Enunciados	69
17.2.2. Propiedades y Operadores	71
17.3. Principio de Incertidumbre de Heisenberg	72
18.Posición y Momentum	73
18.1. Representación de los Estados	73
18.1.1. Interpretación de $\psi(x)$	74
18.2. Traslaciones	74
18.2.1. Superposición	75
18.2.2. Representación Respecto al Momentum	76
18.3. Series de Fourier	76
18.3.1. Coeficientes de Fourier	76
18.4. Representación en 1 Dimensión. Tamaño Infinito	76
18.4.1. Integral de Fourier	77
18.4.2. Transformada de Fourier	77
18.5. Posición y Momentum 3-D	77
18.5.1. Representación Respecto a $\{ \vec{x}\rangle\}$	78
18.6. Momentum Respecto a la Posición en 3-D	79
19.Energía y Hamiltoniano	81
19.1. Dinámica Cuántica	81
19.1.1. Operador Evolución $U(t, a)$	81
19.2. El Hamiltoniano	81
19.2.1. Casos del Hamiltoniano en Física	82
19.3. Estados Estacionarios	82
19.3.1. Punto de Vista de Heisenberg	82
19.3.2. Punto de Vista de Schrodinger	83
19.3.3. Ecuación de Movimiento de Heisenberg	83
20.Oscilador Armónico Cuántico	84
20.1. Oscilador Armónico	84
20.2. Ecuación de Schrodinger	84
20.2.1. Ecuación de Schrodinger Independiente del Tiempo	84
20.3. Operadores en el Oscilador Cuántico	85
20.3.1. Operador Anulador o Aniquilador	85
20.3.2. Operador Creador	85
20.3.3. Operador Número	85
21.Espín 1/2	86
22.Momentum Angular	87

IV	Electromagnetismo	88
V	Mecánica Clásica	89
VI	Reducción de Datos	90
VII	Materia Condensada	91

Parte I

Termodinámica

La termodinámica es el estudio de las restricciones a las posibles propiedades de la materia que se derivan de las propiedades de simetría de las leyes fundamentales de la física.

Capítulo 1

Conceptos Básicos

Propósito: La termodinámica busca describir sistemas de muchas partículas (10^{23} típicamente). Gases, líquidos, cristales, estrellas, universo, \dots , sistemas macroscópicos y en particular, estudiar los procesos de transferencia de energía (trabajo y calor) entre cuerpos macroscópicos¹.

- Definir cantidades físicas, "variables de estado" que caracterizan un sistema macroscópico: V, T, N, U, \dots
- Relacionar estas cantidades entre sí:
 1. Válidas para cualquier sistema en equilibrio:
 - a) Leyes axiomáticas de la termodinámica, como Ley de la Energía, Ley de la Entropía, etc.
 2. Específicas
 - a) Por ecuaciones de estado como: fenomenológicas, empíricas, experimentales en la mayoría de los casos.

Es importante mencionar que la termodinámica clásica macroscópica no puede explicar por qué una ecuación de estado describe un sistema particular.

¹Más adelante se tratará la parte microscópica con la Mecánica Estadística, poder explicativo y predictivo sobre propiedades macroscópicas de la materia, partiendo de una descripción microscópica.

1.1. Sistemas Termodinámicos y Cantidades de Estado

1. Sistema Termodinámico:

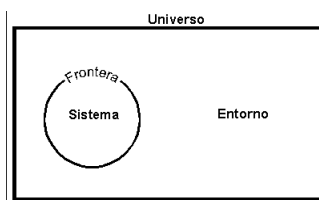


Figura 1.1: Representación gráfica de las partes de un sistema termodinámico.

2. Tipos de Sistemas: (depende de la frontera)

- Sistemas aislados: No intercambian energía con el entorno. Los sistemas rígidos no pueden intercambiar trabajo y los adiabáticos no pueden intercambiar calor.
 - Sistemas cerrados: Aquel que intercambia energía y trabajo con su entorno pero la masa permanece constante. Este intercambio de energía puede ser fluctuante aunque la caracterización de estas fluctuaciones no es de interés para la termodinámica.
 - Sistemas abiertos: Aquel que intercambia tanto energía como materia con su entorno.
3. Variables de estado: Cualquier cantidad macroscópica que pueda describir el sistema. E, V, N, T, P, S , viscosidad μ , composición química, etc. **no** $\{\vec{r}_i, \vec{p}_i\}$.
- Cantidades de estado extensivas: estas son aditivas (dependen de la cantidad de sustancia/moles o masa). Ejemplo: volumen, energía o entropía.
 - Cantidades de estado intensivas: son independientes de la cantidad de sustancia del sistema, como la densidad, índice de refracción, presión o temperatura.

1.2. Equilibrio y Temperatura (Ley Cero de la Termodinámica):

1. Estado de un sistema: Se define por un conjunto particular de valores de sus variables termodinámicas.
- Como cada variable describe el sistema como un todo, en general son constantes en el espacio.
 - Las variables pueden variar (lentamente en el tiempo).
2. Estado de equilibrio: cada variable tiene un único valor y este valor no cambia en el tiempo.
3. Procesos cuasi-estáticos y no cuasi-estáticos: un proceso \equiv un cambio de estado. (normalmente un proceso cuasi-estático se toma como un proceso reversible, aquí haremos una distinción). Un proceso no cuasi-estático puede ser una expansión muy rápida de un gas. Mientras que un proceso cuasi-estático puede ser reversible o irreversible como la expansión muy lenta de un gas con un pistón (δV es muy pequeña).

Temperatura y Ley Cero: La temperatura es una cantidad "desconocida" para la mecánica y electrodinámica, es una cantidad de estado especial para la termodinámica. Esta se define clásicamente mediante un proceso (**DS: no hay definición matemática...aún, se verá en la parte de mecánica estadística**).

La Ley Cero es una definición de la temperatura: Variable intensiva que es igual en dos sistemas en contacto, en equilibrio sin importar la forma y ubicación de este contacto.

Otra definición de la Ley Cero: Cuando el contacto térmico entre A y B produce que B se caliente y A se enfríe, sin importar donde está este contacto, entonces no hay proceso que pueda calentar A y enfriar B que no induce un trabajo".

ESTADO DE EQUILIBRIO" \neq ESTADO ESTACIONARIO", estar en equilibrio implica ser estado estacionario, pero no al contrario.

1.3. Presión, Ecuación de Estado

1. Presión: En términos mecánicos es lo que ya se conoce F/A y en términos microscópicos es la suma de las fuerzas que realizan todas las partículas del sistema sobre A .
2. Ecuación de Estado: Relación entre variables independientes y la temperatura:

$$F(X, Y, T) = 0$$

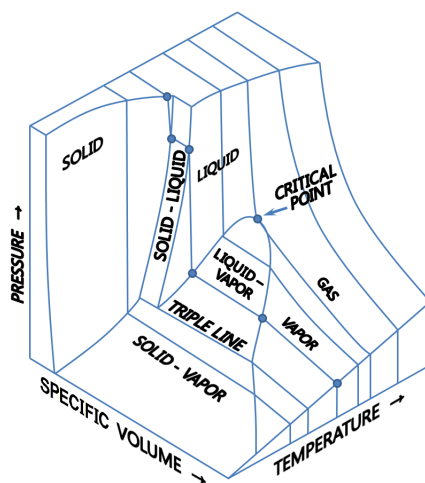


Figura 1.2: Diagrama PVT.

Por ejemplo: Ecuación del gas ideal $pV = nRT$, la ecuación de gas real (expansión del Virial) $pV = Nk_B T + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$, donde $B(T), C(T), \dots$ son los coeficientes del Virial o la de Van der Waals.

3. Diferenciales Exactos² (e Inexactos): Suponemos una ecuación de estado $z = f(x, y)$. Diferenciación $df(\vec{r}) = \vec{\nabla} f(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$. df es un diferencial total si su integral no depende del contorno y solo de los extremos. Y este es exacto si f es totalmente diferenciable, es decir, se pueden intercambiar las derivadas cruzadas (DS: Básicamente, el teorema de Clairaut). La implicación que esta tiene en termodinámica son las transformaciones reversibles (que pasan por estados de equilibrio), en estas la ecuación de estado el valor de las variables de estado es independiente del proceso que sigue para llegar a otro estado y esto es válido para cualquier variable de estado.

²Un diferencial es exacto ssi $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$.

Capítulo 2

Primera Ley de la Termodinámica

2.1. Trabajo y Calor

La energía total de un sistema puede variar si recibe (cede) trabajo o calor.

1. Trabajo: Sistema sujeto a fuerzas externas. El sistema recibe energía durante una compresión. Con esta idea se tiene la convención general (**DS: Bastante lógico**) $\delta W > 0$ si el sistema recibe trabajo y $\delta W < 0$ si el sistema realiza trabajo.

Caso particular¹ procesos cuasi-estáticos, $d\vec{l}$ es infinitesimal, es decir muy lento, entonces la aceleración del pistón es despreciable $\vec{F}_e + \vec{F}_i = 0$, donde F_i es la fuerza ejercida por el sistema (fuerza interna) entonces $\delta W = -\vec{F}_i \cdot d\vec{l}$. Como el proceso es cuasi-estático, el sistema está en equilibrio $\leftarrow \exists$ presión en el sistema $\vec{F}_i = PA\hat{z}$. Reemplazando en la definición de trabajo $\delta W = -P dV$ (P cantidad intensiva, dV cantidad extensiva). **⚠** Durante el trabajo infinitesimal la presión es aproximadamente constante en el intervalo $[V, V + dV]$, pero si ΔV es grande, entonces

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV .$$

2. Calor: Es una forma particular de energía distinta al trabajo, por ejemplo en el calentamiento por entrega de calor no hay un trabajo visible.

Experimento de Joule: Este fue crucial para demostrar la equivalencia entre trabajo mecánico y calor, sentando las bases de la primera Ley de la Termodinámica.

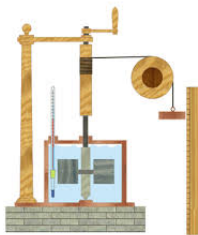


Figura 2.1: Este consiste en un contenedor de agua aislado térmicamente, un sistema de paletas y un peso y una cuerda los cuales pasan por una polea.

¹Para más ejemplos ver p9 de [Notas Boyer](#)

El procedimiento es:

- a) Elevación del peso: El peso se levanta a una cierta altura almacenando energía potencial gravitacional.
- b) Al liberar el peso, este desciende, la cuerda hace girar el eje el cual, a su vez, hace girar las paletas.
- c) Las paletas agitan el agua, creando fricción y generando calor.

Joule encontró que el aumento de la temperatura del agua estaba directamente relacionado con la cantidad de trabajo mecánico realizado. Específicamente, pudo determinar la equivalencia entre unidades de trabajo (joules) y unidades de calor (calorías). La relación que encontró es aproximadamente 4.184 joules por caloría.

Joule demostró que el calor podía generarse mediante trabajo mecánico y viceversa, consolidando el concepto moderno de energía.

Además podemos concluir que δQ y δW no son cantidades de estado, dependen del proceso, del camino (Q y W no son diferenciales exactos).

2.1.1. Naturaleza del Calor

Énergá distribuída de manera desordenada entre partículas. Ès mucho más fácil convertir trabajo en calor que al revés.

Convención: Misma que para el trabajo: $\delta Q = \delta Q_{\text{entorno} \leftarrow \text{sistema}}$

- $\delta Q > 0$ para un sistema que recibe calor del entorno.
- $\delta Q < 0$ para un sistema que cede calor al entorno.

2.2. Energía Interna y Primera Ley

1. Energía interna: (definición microscópica) U esta es la energía total del sistema, en el sentido mecánico-newtoniano, con N partículas

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i=1}^N \vec{F}_e^i \cdot \vec{r}_i.$$

Donde se tiene la energía cinética, la potencial y las fuerzas externas. En general es imposible calcular esta energía y tampoco es el propósito de este curso. **DS: como siempre, a esperar a mecánica estadística**

(definición macroscópica): Es equivalente a la definición de microscópica si $N \rightarrow \infty$. Cantidad de estado que varía cuando el sistema recibe trabajo o calor y que tiene dimensión de energía.

2. Primera Ley de la Termodinámica: Conservación de la energía U (**DS: Es básicamente una conservación de la energía, como se ve en física 1, pero con esteroides**)

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

Formas estándares de la primera ley:

- Sistemas aislados: $dU = 0$
- Sistemas cerrados: $dU = \delta Q - P dV$
- Sistemas abiertos: $dU = \delta Q - P dV + \mu dN$ ².

2.3. Implicaciones de la Primera Ley

1. La energía interna es una variable de estado y un diferencial exacto:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,T} dN.$$

Y $f(V, T, N)$ se conoce como la ecuación de estado.

2. Procesos Cíclicos: Son procesos de particular interés. En estos procesos $U_f = U_o$ o, en otras palabras

$$\oint dU = 0,$$

esto implica $\Delta W + \Delta Q = 0$ $\Delta W = -\Delta Q \neq 0$, en esto se tienen dos casos importantes

- Caso $\Delta W < 0$: motor, fuente de calor en el entorno, pero necesitamos $\Delta Q > 0$.
- Caso $\Delta Q < 0$: refrigerador, trabajo sobre el sistema, pero se necesita $\Delta W > 0$.

2.4. Capacidad Calorífica

Se define como $\delta Q = c dT$, un incremento o decremento de temperatura, donde la constante c es la capacidad calorífica. Recordemos que $dU = \delta Q - P dV$ para un sistema cerrado sin fuerzas externas.

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad \text{Volumen constante,}$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P, \quad \text{presión constante,}$$

y como consecuencia de la primera ley: $V = \text{cte}$ entonces $dU = \delta Q$ por ende $C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$. C_V y C_P son cantidades extensivas, en algunos libros $C_v = \frac{1}{N} \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$ capacidad por partícula o por mol (en este caso sería una cantidad intensiva).

Gas Ideal se tienen dos casos, para un gas monoatómico y diatómico

$$\text{Monoatómico} \quad U = \frac{3}{2} N k_B T,$$

$$\text{Diatómico} \quad U = \frac{5}{2} N k_B T.$$

²En transformaciones cuasi-estáticas

Para todo material en equilibrio se tiene la siguiente relación entre C_V y C_P . Para ello se considerará $N = cte$ (sistema cerrado), como variables se tienen P, V, T ; sin embargo, $f(P, V, T) = 0$ es la ecuación de estado de equilibrio. Por ello se toman dos variables independientes $U = U(P, V) = U(P, T) = U(V, T)$. Además se tienen dos maneras de escribir el diferencial de energía interna: la primera ley y el diferencial total. Con esto:

$$\begin{aligned}\delta Q - p dV &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV\end{aligned}$$

dividiendo entre dT se tiene

$$C_P = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_V} + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P$$

$$\boxed{C_P - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P.}$$

Esta siempre es positiva. Para un gas ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, $p = \frac{Nk_B T}{V}$, $\left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_P = \frac{V}{T}$.

$$\boxed{C_P - C_V = Nk_B}$$

2.5. Procesos Adiabáticos

Es aquel proceso reversible en un sistema térmicamente aislado, por lo que no existe un intercambio de calor entre él y el entorno $\delta Q = 0$. Por lo que $dU = -p dV$, y en un gas ideal $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT$. Lo que implica que

$$\frac{dT}{T} = \frac{C_P - C_V}{C_V} \frac{dV}{V}.$$

Donde $\frac{C_P}{C_V} = \gamma$, número adimensional. Integrando **DS: Y haciendo calculito del kinder, como diría Damián** se tienen las siguientes equivalencias

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = PV^\gamma = T^\gamma P^{1-\gamma} = cte.}$$

2.5.1. Trabajo Adiabático

Teniendo $\delta W = -p dV$, las equivalencias anteriores y nuevamente calculito del kinder y se llegamos a lo siguiente

$$\boxed{\Delta W = \frac{1}{\gamma - 1} [P_1 V_1 - P_o V_o] = \frac{Nk_B}{\gamma - 1} [T_1 - T_o] = C_v [T_1 - T_o].}$$

Es claro que se puede llegar a este resultado directamente desde la primera ley.

Capítulo 3

Procesos Cíclicos

3.1. Tipos de Procesos

El primer tipo es aquel que tiene una variable de estado constante: isotérmicos, isocóricos, isobáricos y adiabáticos **DS: el nombre es bastante claro con lo que implica cada proceso.**

3.1.1. Procesos Reversibles e Irreversibles

Un proceso se dice reversible cuando estados sucesivos del mismo procesos difieren infinitesimalmente de estados de equilibrio. Dado esto, existen procesos reversibles termodinámicamente, los cuales cumplen con dos condiciones: ser cuasi-estático y un proceso no disipativo.

3.2. Ciclo de Carnot

El **ciclo de Carnot** se produce en un equipo o máquina cuando trabaja absorbiendo una cantidad de calor Q_1 de una fuente de mayor temperatura y cediendo una cantidad de calor Q_2 a la de menor temperatura produciendo un trabajo sobre el exterior.

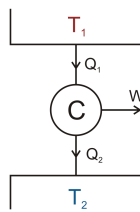


Figura 3.1: Esquema de una máquina de Carnot.

El rendimiento del ciclo está definido por

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}.$$

Y, como se verá más adelante, es el mayor producido por cualquier máquina que funcione cíclicamente entre las mismas fuentes de temperatura.

Como todos los procesos que tienen lugar en el ciclo ideal son reversibles, el ciclo puede invertirse y la máquina absorbería calor de la fuente fría y cedería calor a la fuente caliente, teniendo que suministrar trabajo a la máquina. Si el objetivo de esta máquina es extraer calor de la fuente fría (para mantenerla fría) se denomina máquina frigorífica, y si es ceder calor a la fuente caliente, bomba de calor.

El ciclo de Carnot¹ consta de cuatro etapas: dos procesos isotermos y dos adiabáticos, como se muestra en el siguiente diagrama P-V

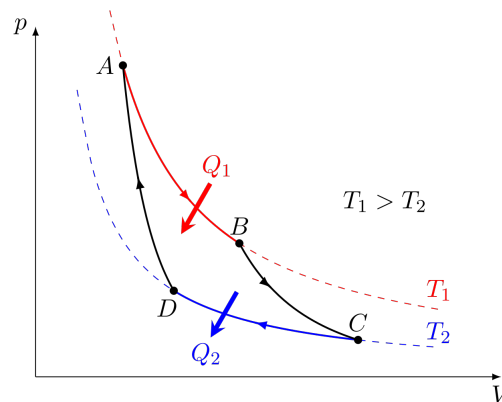


Figura 3.2: Ciclo de Carnot en el diagrama de Clapeyron.

- AB: Expansión isoterma;
- BC: Expansión adiabática;
- CD: Compresión isoterma;
- DA: Compresión adiabática.

3.2.1. Teoremas de Carnot

1. No puede existir una máquina térmica que funcionando entre dos fuentes térmicas dadas tenga mayor rendimiento que una de Carnot que funcione entre esas mismas fuentes térmicas.
2. Dos máquinas reversibles operando entre las mismas fuentes térmicas tienen el mismo rendimiento.

¹Ver [wikipееediaaa](#) para la explicación detallada de cada paso.

Capítulo 4

Segunda Ley de la Termodinámica

4.1. Kelvin-Planck

Es imposible construir un motor que opere en ciclos y extraiga calor de una fuente que convierta el calor extraído exclusivamente en trabajo.

4.2. Claiius

Es imposible construir un frigorífico que, operando en un ciclo, transfiera completamente el calor de una fuente de menor temperatura a una fuente de temperatura mayor.

DS: Raras tus formulaciones pue.

4.3. La que te venden los divulgadores

La cantidad de entropía del universo tiende a incrementarse en el tiempo. Este principio establece la irreversibilidad de los procesos físicos, especialmente durante el intercambio de calor.

4.4. Reversibilidad e Irreversibilidad

Un proceso reversible es un proceso que realiza de tal forma que el sistema y su entorno pueden regresar a sus estados iniciales sin producir ningún cambio en el resto del universo. (DS: Si, es otra forma de redactar la reversibilidad.)

Capítulo 5

Entropía

La entropía es posiblemente el más importante e insuficientemente conocido concepto en fisiología. Es una magnitud física que permite determinar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo y está ligada con el grado de desorden de un sistema.

5.1. Definición de Entropía

Ya se introdujo la integral $\oint dQ/T = 0$. Esto implica que la integral

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

es independiente del camino; por ende, se define entropía como el diferencial exacto

$$\boxed{dS = \frac{dQ}{T}},$$

tal que

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

y S es una función de estado. Para un proceso adiabático se tiene que $dQ = 0$. Por eso un proceso adiabático no presenta cambios en la entropía (los procesos adiabáticos también son llamados isoentrópicos).

5.2. Cambios Irreversibles

Ya se tiene la definición de entropía en términos de cambios reversibles. Dado que S es una función de estado

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0.$$

Entonces

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \geq \frac{dQ}{T}.$$

Consideremos un sistema térmicamente aislado $\dot{d}Q = 0$; por lo tanto $\dot{d}S \geq 0$.

La entropía solo puede mantenerse igual (cambios reversibles) o aumentar (cambios irreversibles). Tomando al universo como un sistema térmicamente aislado.

5.3. Regresando a la Primera Ley

Ahora podremos mostrar una forma más elegante y útil de la 1ra ley

$$dU = \dot{d}Q + \dot{d}W,$$

pero $\dot{d}Q = T dS$ y $\dot{d}W = -p dV$.

$$dU = T dS - p dV$$

en esto se asume un proceso reversible. Pero para uno irreversible se tiene que $\dot{d}Q \leq T dS$ y $\dot{d}W \geq -p dV$. Lo que se nivela y siempre se llega a lo visto para procesos reversibles.

S, V son extensivas y T, p son intensivas¹

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S}_{-p} dV.$$

DS: Ahora toca profanar la matemática.

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U.$$

Resumen

- $dU = \dot{d}Q + \dot{d}W$ siempre es cierto
- $\dot{d}Q = T dS$ reversibles
- $\dot{d}W = -p dV$ reversibles
- $\dot{d}W \geq -p dV$ y $\dot{d}Q \leq T dS$ irreversibles.

5.4. Expansión de Joule (Expansión Libre)

Es un proceso irreversible en el cual un gas se expande en un recipiente vacío y aislado. Los gases experimentan un cambio de temperatura durante la expansión libre.

¹Esto funciona por el teorema recíproco y por el teorema de reciprocidad: $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$.

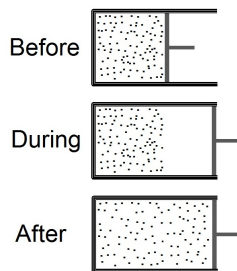
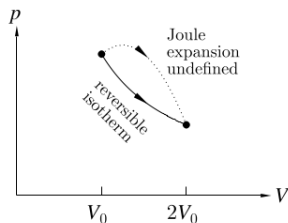


Figura 5.1: También se puede lograr moviendo el pistón hacia fuera más rápido que los átomos del gas.

Durante la expansión libre, ningún trabajo es realizado por el gas. El gas pasa a través de los estados que no están en equilibrio termodinámico antes de llegar a su estado final, lo que implica que no se pueden definir parámetros termodinámicos como valores del gas en su conjunto.

Una expansión libre se consigue típicamente mediante la apertura de una llave de paso que permite que el gas se expanda en un vacío. Aunque sería difícil de lograr en la realidad, es instructivo imaginar una expansión libre causada por un pistón en movimiento más rápido que prácticamente cualquier átomo. Ningún trabajo se hace porque no hay presión sobre el pistón. Sin energía térmica que sale o entra en el pistón. Sin embargo, hay un cambio de entropía.

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_{V_o}^{2V_o} \frac{p dV}{T} = \int_{V_o}^{2V_o} \frac{R dV}{V} = R \ln 2.$$



Luego de que suceda la expansión de Joule, solo se puede poner el gas a la izquierda comprimiéndolo. El método que involucra la menor cantidad de trabajo es una compresión isotérmica, cuyo trabajo para 1 mol de gas es

$$\Delta W = - \int_{2V_o}^{V_o} p dV = - \int_{2V_o}^{V_o} \frac{RT}{V} dV = RT \ln 2 = T \Delta S_{gas}.$$

El incremento de entropía en una expansión de Joule es $\Delta W/T$.

Paradoja?

- En la expansión de Joule, el sistema es aislado térmicamente, por lo que no hay flujo/intercambio de calor: $\Delta Q = 0$.

- No hay trabajo realizado: $\Delta W = 0$.
- Por ello $\Delta U = 0$ (para un gas ideal, $\Delta T = 0$).
- Pero si $\Delta Q = 0$, esto implica que $\Delta S = \Delta Q/T = 0$?

El razonamiento anterior es correcto hasta la última parte: la respuesta a la última pregunta es **NO!**
 La ecuación $dQ = T dS$ es cierto solamente para procesos reversibles. En general $dQ \leq T dS$, y se tiene $\Delta Q = 0$ y $\Delta S = R \ln 2$, entonces se tiene que $\Delta Q \leq T dS$.

Capítulo 6

Termodinámica en Acción

6.1. Potenciales Termodinámicos

La energía interna es muy útil, es una función de estado la cual se mantiene cambiando de la misma forma con forme el sistema pase de un estado de equilibrio a otro; sin embargo, a pesar de ser útil, no es única (**DS: que triste**). Se pueden crear otras funciones de estado dependientes de p, V, T y S en alguna combinación que de como resultado unidades de energía; obviamente, muchas de estas combinaciones no representarán ningún sistema físico, pero algunas si tales como: $H = U + pV$, $F = U - TS$ y $G = U + pV - TS$, estas son ecuaciones constitutivas asociadas a un tipo de sistema termodinámico y el calificativo de potencial se debe a que en cierto sentido describe la cantidad de energía potencial disponible en el sistema termodinámico sujeta a ciertas restricciones.

6.1.1. Energía Interna

Directamente, para procesos isocóricos

$$dU = T dS,$$

y por procesos isocóricos reversibles

$$dU = dQ_{rev} = C_V dT,$$

por ende

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT.$$

Esto solo es válido para sistemas a volumen constantes, esto se extenderá a sistemas a volumen constante pero para ello se utilizará lo que veremos a continuación.

6.1.2. Entalpía, H

La entalpía se define como: el flujo de energía térmica en los procesos químicos efectuados a presión constante cuando el único trabajo es de presión-volumen

$$H = U + PV.$$

Esta definición junto con la primera ley, implica que

$$dH = T dS + V dp .$$

Las variables naturales de H son la entropía y la presión. Por lo que podemos dar una forma para un proceso isobárico

$$dH = T dS ,$$

y para un proceso reversible

$$dH = dQ_{rev} = C_p dT ,$$

de modo que

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT .$$

Esto muestra la importancia de H para procesos isobáricos reversibles la entalpía representa el calor absorbido por el sistema. También podemos concluir que si S y p son constantes, se tiene $dH = 0$. Y de la segunda ecuación mostrada se concluye que

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p ,$$

y

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S .$$

6.1.3. Función de Helmholtz, F

También llamada **energía de Helmholtz**, **energía libre de Helmholtz** o **función trabajo**. Es una magnitud extensiva, función de estado y potencial termodinámico, de un sistema termodinámico que mide el trabajo obtenible en un sistema cerrado, en condiciones de temperatura constante. No depende del proceso sufrido, sino del estado final e inicial del sistema. Se usa para ver qué procesos son espontáneos en condiciones de temperatura y volumen constantes. Si el volumen no se mantiene constante, parte del trabajo se efectúa en el entorno.

$$F = U - TS .$$

Mismo procedimiento que la subsección anterior, se tiene que

$$dF = -S dT - p dV .$$

Las variables naturales de F son el volumen y la temperatura, por lo que para un proceso isotérmico se puede escribir

$$dF = -p dV ,$$

por ende

$$\Delta F = \int_{V_1}^{V_2} p dV .$$

F también representa la cantidad máxima de trabajo que puede llegarse a tener de un sistema a temperatura constante. Dado lo anterior, se tienen las siguientes representaciones

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V,$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

Si T y V son constantes, entonces $dF = 0$.

6.1.4. Función de Gibbs, G

La energía de Gibbs o **función de Gibbs** (entalpía libre) es un potencial termodinámico que se puede usar para calcular el máximo de trabajo reversible que puede realizarse mediante un sistema termodinámico a una temperatura y presión constantes (isotérmica, isobárica). La energía libre de Gibbs es la cantidad máxima de trabajo de no expansión que se puede extraer de un sistema cerrado termodinámicamente (uno que puede intercambiar calor y trabajo con su entorno, pero no materia). Este máximo solo se puede alcanzar en un proceso completamente reversible. Cuando un sistema se transforma reversiblemente de un estado inicial a un estado final, la disminución de la energía libre de Gibbs equivale al trabajo realizado por el sistema en su entorno, menos el trabajo de las fuerzas de presión.

$$G = H - TS.$$

De esto, se tiene

$$dG = -S dT + V dp,$$

Las variables naturales de G son la temperatura y la presión (las mejores variables para manipular en un laboratorio). En particular, si T y p son constantes $dG = 0$, lo que implica que G se conserva en cualquier proceso isotérmico e isobárico. Además se tienen las siguientes expresiones para la entropía y el volumen

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p,$$

y

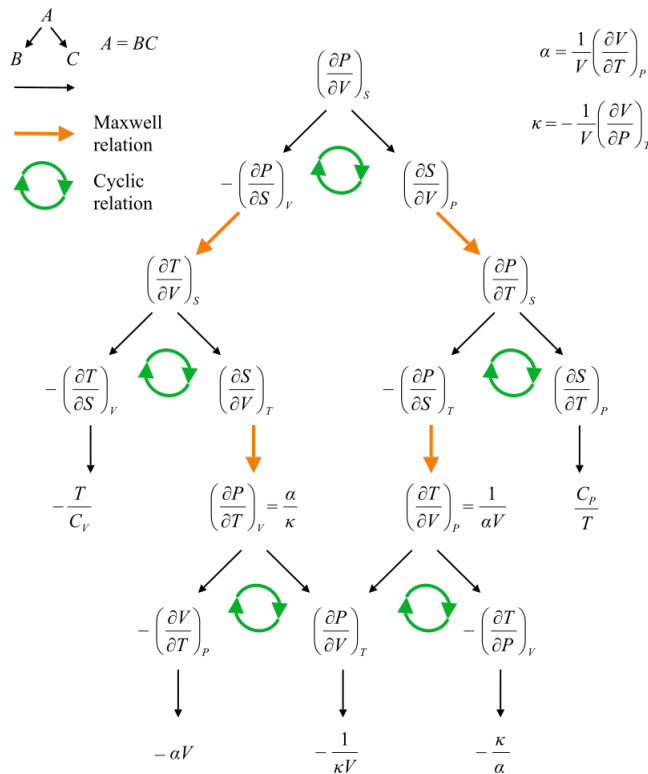
$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T.$$

Resumen:

Función de Estado		Diferencial	Variables Naturales	Primeras Derivadas	
Energía Interna	U	$dU = T dS - p dV$	$U = U(S, V)$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$	$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
Entalpía	$H = U + pV$	$dH = T dS + V dp$	$H = H(S, p)$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$	$V = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$
Función de Helmholtz	$F = U - TS$	$dF = -S dT - p dV$	$F = F(T, V)$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$	$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$
Función de Gibbs	$G = H - TS$	$dG = -S dT + V dp$	$G = G(T, p)$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$	$V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

6.1.5. Relaciones de Maxwell

Las relaciones de Maxwell¹ son un conjunto de ecuaciones termodinámicas derivadas del Teorema de Clairaut² y de las definiciones de los potenciales termodinámicos.



Con esto se tienen las relaciones de Maxwell

¹Para más ejemplos ver Blundell p.173.

²enlace a la explicacion

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \\
\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\
\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.
\end{aligned}$$

Buscando algo más general, es claro que las relaciones de Maxwell son de la forma

$$\left(\frac{\partial *}{\partial \dagger}\right)_* = \pm \left(\frac{\partial \dagger}{\partial *}\right)_{\dagger},$$

donde los simbolos similares implican **variables conjugadas**, es decir, aquellas cuyo producto da como resultado unidades de energía. Como T y S , y p y V . Además, que aquellas que tengan el signo negativo son las que tienen a T y V del mismo lado de la ecuación.

Una forma alternativa de encontrar las relaciones de Maxwell es por medio del Jacobiano. Considerando un proceso cíclico descrito en los dos planos, $T - S$ y $p - V$. La energía interna es una función de estado y por ende no cambia en un ciclo, de modo que

$$\oint T dS = \oint p dV,$$

$$\iint dp dV = \iint dT dS,$$

de modo que el trabajo hecho (área bajo el ciclo en el plano $p - V$) es igual al calor absorbido (área encerrada por el ciclo en el plano $T - S$). También podemos escribir

$$\iint dp dV \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = \iint dT dS,$$

donde el nuevo término es el Jacobiano de la transformación del plano $p - V$ al plano $T - S$, lo que implica que

$$\boxed{\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1.}$$

Esta ecuación es suficiente para generar las cuatro relaciones de Maxwell por medio de

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(x, y)},$$

donde (x, y) es tomado como $(T, p), (T, V), (p, S), (S, V)$.

Capítulo 7

Tercera Ley de la Termodinámica

La tercera ley nos da información adicional ya que provee el valor de la entropía a una temperatura en particular, llamada cero absoluto.

7.1. Enunciados de la Tercera Ley

El tercer principio fue desarrollado por el químico Walter Nernst. Postula que la entropía de un sistema en el cero absoluto es una constante definida.

- **Enunciado de Nernst:** Cerca del cero absoluto, todas las reacciones de un sistema en equilibrio interno se dan sin cambios en la entropía.
 - Al llegar al cero absoluto cualquier proceso de un sistema físico se detiene.
 - Al llegar al cero absoluto la entropía alcanza un valor mínimo y acelerado.
- **Enunciado de Plancks:** La entropía de todos los sistemas en equilibrio interno es la misma en el cero absoluto, y debería ser tomada como cero.
- **Enunciado de Simon:** La contribución a la entropía de un sistema por cada aspecto del sistema que está en equilibrio termodinámico interno tiende a cero como $T \rightarrow 0$.

Si la entropía de cada elemento en algún estado cristalino (perfecto) se tomase como cero en el cero absoluto de temperatura, cada sustancia tiene una entropía finita y positiva, pero en el cero absoluto de temperatura la entropía puede llegar a ser cero y eso lo convierte en el caso de una sustancia cristalina perfecta.

7.2. Consecuencias de la Tercera Ley

Teniendo todos los enunciados de la tercera ley, se tienen algunas de las siguientes consecuencias:

1. *Las capacidades caloríficas tienden a cero cuando $T \rightarrow 0$:* Es trivial teniendo $C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)$.

2. *La expansión térmica se detiene:* Como $S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, se tiene

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \rightarrow 0$$

cuando $T \rightarrow 0$, pero por la relación de Maxwell implica que

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0$$

por lo que la expansividad isobárica.

3. *Ningún gas se mantiene como ideal cuando $T \rightarrow 0$:* Solo hace falta ver las capacidades caloríficas cuando la temperatura tiende a cero.
4. *La Ley de Curie se rompe:* DS: No considero que valga la pena explicar esto, si les es útil revisar Blundell p.197-198.

Parte II

Mecánica Estadística

Ludwig Boltzmann, quien dedicó gran parte de su vida a estudiar Mecánica Estadística, murió en 1906, por su propia mano. Paul Ehrenfest, el cual continuó con su trabajo, murió de manera similar en 1933. Ahora nos toca a nosotros...

El plan de la Mecánica Estadística es establecer una conexión entre el nivel microscópico descrito por la mecánica y esos mismos sistemas considerados pero a nivel macroscópico.

Capítulo 8

Entropía y Temperatura

8.1. Macroestados y Microestados

Un **microestado** es la especificación detallada de una configuración microscópica de un sistema termodinámico. En otras palabras, un microestado es un punto del espacio fásico de dicho sistema. Mientras que un **macroestado** se refiere a una caracterización de un sistema termodinámico mediante los valores de un número finito de n variables de estado, de las cuales al menos una debe ser extensiva. Un macroestado viene dado por una distribución de probabilidad sobre un conjunto dado de microestados; en función del conjunto de microestados considerando, la distribución toma una u otra forma. Un sistema en equilibrio permanece en un macroestado (macroestado de equilibrio) mientras visita los diferentes microestados accesibles a lo largo de sus fluctuaciones.

8.2. Ensambls

Un ensamble estadístico (colectividad estadística) se define como un conjunto hipotético de sistemas termodinámicos de características similares que nos permiten realizar un análisis estadístico de dicho conjunto, en otras palabras, un conjunto de microestados. Existen varios tipos de ensambles:

Ensamble Microcanónico: Un ensamble de sistemas termodinámicos que no intercambian energía ni materia con el entorno.

Ensamble Canónico: Un ensamble de sistemas que intercambian energía pero no materia con el entorno.

Ensamble Macrocanónico: Un ensamble de sistemas que intercambian materia y energía con el ambiente.

La forma de función de partición para cada tipo de ensamble es:

Microcanónico: $\Omega(U, V, N) = e^{\beta TS}$, sistema cerrado y aislado (energía constante y entropía máxima).

Canónico: $Z(T, V, N) = e^{-\beta A}$, sistema cerrado con energía variable y temperatura fijada.

Macrocanónico: $\Xi(T, V, \mu) = e^{\beta p V}$ ¹, sistema abierto.

¹Donde μ es el potencial químico.

8.3. Conteos

Técnicas básicas de conteo y sus fórmulas. Estas serán importantes para la deducción de las estadísticas o distribuciones de Boltzmann, Fermi-Dirac y Bose-Einstein.

8.3.1. Conteos Básicos

Cardinalidad: Sea A un conjunto finito, la cardinalidad de A ($|A|$) es el número de elementos de A .

Conjuntos Distintos: Dos conjuntos A y B son distintos ssi $A \cap B = \emptyset$.

Regla de la Suma: Sean A y B conjuntos distintos $|A \cup B| = |A| + |B|$, esto es válido para n conjuntos distintos.

Producto Cartesiano: Sea A y B dos conjuntos cualesquiera, el producto cartesiano $A \times B$ se define de la siguiente forma

$$A \times B = \{(a, b) \mid a \in A, b \in B\}.$$

Igual que la anterior, esto es válido para n conjuntos cualesquiera.

Regla de la Multiplicación: $|A_1 \times \cdots \times A_n| = |A_1| \cdots |A_n|$.

Casos de conteo básico

Disposiciones: Sea A un conjunto con n elementos. Una disposición de rango k del conjunto A es una elección (escogencia) de k elementos de A donde:

1. Si se puede repetir
2. Si importa el orden

D_n^k = Conjunto de disposiciones de k elemento del conjunto A .

$$\boxed{|D_n^k| = n^k.}$$

Permutaciones: Sea A un conjunto con n elementos. Una permutación de rango $k \leq n$ es una elección de k elementos de A donde:

1. No se puede repetir
2. Si importa el orden

P_n^k = Conjunto de permutaciones. $P_n^k = |P_n^k|$ = Número de permutaciones.

$$\boxed{P_n^k = \frac{n!}{(n-k)!}.}$$

Ordenaciones: Una ordenación es un caso especial de permutaciones, donde se eligen los n elementos del conjunto A . Osea que una ordenación es una permutación donde $k = n$.

$$\boxed{\text{Número de Ordenaciones} = n!}.$$

Permutaciones con Repetición (Boltzmann): Sea A un conjunto con n elementos y vamos a escoger k elementos donde sí importa el orden y el elemento a_i se repite k_i veces. A este tipo de escogencia se le llama permutación con repetición.

$$\boxed{\text{Número de Permutaciones con Repetición} = \frac{k!}{k_1! \cdots k_n!}}.$$

Debido a que a_i lo escogemos k_i veces y si diferenciamos cada elección de a_i formaríamos un conjunto con k elementos y estos k elementos se pueden ordenar de $k!$ formas, pero luego no lo diferenciamos y tendríamos k_i ordenaciones iguales y por lo tanto dividimos por $k_i!$ para todo i para contar las ordenaciones diferentes.

El ensamble microcanónico es el conjunto de todos los microestados que tienen la distribución permitida de máxima entropía.

Coficiente Binomial:

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}.$$

Propiedad 1: Simetría

$$\binom{n}{k} = \binom{n}{n-k}.$$

Propiedad 2: Triángulo de Pascal

$$\binom{n}{k} + \binom{n}{k+1} = \binom{n+1}{k+1}.$$

Binomio de Newton:

$$(x+y)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x^{n-k} y^k.$$

Teorema:

$$\sum_{k=0}^n \binom{n}{k} = 2^n.$$

Combinaciones (Fermi-Dirac): Sea A un conjunto con n elementos. Una combinación de k elementos en n elementos es una elección de k elementos del conjunto A donde

1. No se puede repetir
2. No importa el orden

$\mathcal{C}_k^n = \{\text{Combinaciones de } k \text{ elementos en } n \text{ elementos.}\}$ Priemro elijamos k elementos en forma ordenada, como si fueran permutaciones y luego dividimos entre todas las ordenaciones de los k elementos.

$$\boxed{C_k^n = \binom{n}{k}}.$$

Distribución (Bose-Einstein): Sea A un conjunto de n elementos. Una distribución es una elección de k elementos de A donde:

1. Si se puede repetir
2. No importa el orden

$\mathcal{D}_k^n =$ Distribuciones de k en n .

$$\text{Número de Distribuciones} = \binom{n-1+k}{k} = \binom{n-1+k}{n-1}.$$

8.3.2. Fórmula de Stirling

La fórmula de Stirling es una aproximación de la función factorial de un número natural n , que es especialmente útil para grandes valores de n .

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n,$$

esta aproximación puede representarse también de forma logarítmica

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln 2\pi n.$$

La precisión de esta fórmula mejora a medida que n aumenta.

8.4. Entropía y Función de Partición

En nuestro problema básico de Mecánica Estadística tenemos n partículas distinguibles entre sí y tenemos k estados y en cada estado pueden haber cualquier número de partículas. Además cada estado se identifica con su nivel de energía. Diferentes estados pueden tener el mismo nivel de energía. Lo anterior lo decimos, formalmente, que la energía puede estar degenerada. En general, la energía no nos sirve de índice; la energía sirve de índice solamente cuando no hay degeneración. Siempre es requerido conocer la función de degeneración.

En este problema tenemos 2 restricciones, el número de partículas es n y la energía total es E . Lo único que se respeta son esas dos restricciones. Las partículas solamente obedecen las restricciones, todo lo demás es completamente aleatorio. Cuando una distribución respeta las restricciones decimos que es una distribución admisible o posible; cuando una distribución no respeta las restricciones decimos que es una distribución imposible o inadmisibile. En este momento una distribución es función que le asigna n_i partículas al estado E_i ; osea que la función va sobre los índices.

Osea que, una distribución se puede escribir de a siguiente forma

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

y está sujeta a las siguientes restricciones

$$\sum_{i=1}^k n_i = n \quad \sum_{i=1}^k n_i E_i = E.$$

También tenemos que, por ahora, las partículas son distinguibles por lo tanto definimos como microestado a una función que asigna a cada partícula un estado. Los microestados que dan una distribución admisible se llaman microestados admisibles o posibles. Los microestados que dan una distribución inadmisble o imposible se llaman microestados inadmisibles o imposible. *Microestados diferentes pueden dar la misma distribución.*

8.4.1. Postulado Básico

Todos los microestados admisibles tienen la misma probabilidad de salir.

Microestados inadmisibles tienen probabilidad cero de salir, son imposibles.

Como consecuencia de los postulados, la distribución más probable es la distribución que tenga más microestados admisibles. Por lo tanto, tenemos que contar microestados de cada distribución admisible y luego escoger la que tenga más microestados admisibles.

8.4.2. Conteo de Microestados

El número de microestados admisibles de la distribución admisible (n_1, \dots, n_k) con $n = n_1 + \dots + n_k$ es:

$$\Omega(n_1, \dots, n_k) = \text{Número de microestados de la distribución.}$$

$$\Omega(n_1, \dots, n_k) = \frac{n!}{n_1! \dots n_k!}.$$

QUEREMOS MAXIMIZAR Ω !

8.4.3. Problema Básico de Mecánica Estadística

Maximizar

$$\Omega(n_1, \dots, n_k) = \frac{n!}{n_1! \dots n_k!}$$

sueto a

$$\sum_{i=1}^k n_i = n \quad \sum_{i=1}^k n_i E_i = E.$$

Para facilitar la solución se utiliza la fórmula de Stirling. Con esto llegamos a que $p_i = \frac{n_i}{n}$ cuya interpretación es probabilidad. De lo anterior tenemos que

$$\sum_{i=0}^k p_i = 1.$$

Teoría de probabilidades, es el estudio de las variables aleatorias y sus propiedades. **Estadística**; es el estudio y desarrollo de teorías y técnicas para medir, establecer, calcular o estimar, variables aleatorias. Continuando con el procedimiento de maximizar, se tiene que

$$S = -k_B \sum_{i=0}^k p_i \log p_i.$$

Ahora tenemos la siguiente equivalencia de dos problemas

Maximizar

$$\Omega(n_1, \dots, n_k) = \frac{n!}{n_1! \dots n_k!}$$

suje to a

$$\sum_{i=1}^k n_i = n \quad \sum_{i=1}^k n_i E_i = E.$$

\Leftrightarrow

Maximizar

$$S = -k_B \sum_{i=0}^k p_i \log p_i$$

suje to a

$$\sum_{i=1}^k p_i = 1 \quad \sum_{i=1}^k p_i E_i = E.$$

Maximizando la segunda equivalencia se llega a que

$$\ddagger = e^{1+\alpha} \quad \alpha + 1 = \log \ddagger$$

entonces

$$\ddagger(\beta) = \sum_{i=1}^k e^{-\beta E_i}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}.$$

8.4.4. Valor Esperado de E_i

Ahora calculamos el valor esperado de la variable aleatoria E_i .

$$\langle E_i \rangle = \sum_{i=0}^k p_i E_i.$$

La forma de calcular o estimar una variable aleatoria es muestreandola.

Para la distribución de Boltzmann, podemos calcular el valor esperado de la siguiente forma, usando la función de partición.

$$\mathfrak{z} = \sum_{i=0}^k e^{-\beta E_i},$$

derivando respecto a β se tiene que

$$\frac{1}{\mathfrak{z}} \frac{d\mathfrak{z}}{d\beta} = -\varepsilon.$$

A continuación vamos a ver que $\log \mathfrak{z}$ juega un papel importante en Mecánica Estadística. Derivando $\log \mathfrak{z}$ tenemos lo siguiente usando la regla de la cadena.

$$\frac{d \log \mathfrak{z}}{d\beta} = -\varepsilon.$$

8.4.5. Entropía v2

La entropía como se mostró anteriormente es como una densidad de entropía. Ahora, operando llegamos a que

$$S = k_B(\beta\varepsilon + \log \mathfrak{z}).$$

y ojo que S no depende de β (esto se puede probar diferenciando la expresión anterior llegamos a que $\frac{\partial S}{\partial \beta} = 0$). De esto tenemos que

$dS = \frac{d\varepsilon}{T} \quad \frac{dS}{d\varepsilon} = k_B\beta.$

8.4.6. Función de Helmholtz

$$F = -\frac{\log \mathfrak{z}}{\beta}$$

Tomando la definición de entropía y reemplazando $\frac{1}{T} = k_B\beta$. Entonces, se tiene

$$F = \varepsilon - TS.$$

Y queda claro también que ε no depende solamente de T sino que también de la entropía. Notamos lo siguiente $dF = d\varepsilon - T dS - S dT$ por ende

$$dF = -S dT$$

Lo que implica que la función de Helmholtz depende solamente de la temperatura y no de la energía² ni entropía.

² ε : Energía Media

8.4.7. Calor Específico

Varianza

Es conocida la definición de $VAR = \langle E_i^2 \rangle - \varepsilon^2$. Esto se relaciona con la función de partición de la siguiente forma

$$\frac{1}{\mathfrak{z}} \frac{d^2 \mathfrak{z}}{d\beta^2} = \langle E_i^2 \rangle,$$

Por ende

$$\boxed{\frac{d^2 \log \mathfrak{z}}{d\beta^2} = VAR(E_i).}$$

Utilizando la regla de la cadena y la definición de energía media

$$c_v = \frac{d\varepsilon}{dT},$$

Calor específico a volumen constante. Por la misma regla de la cadena, se tiene que

$$VAR(E_i) = c_v k_B T^2.$$

Capítulo 9

Elementos de la Teoría de los Ensambls

9.1. Generalidades de la Teoría de Ensambls

- Un microestado de un sistema clásico, en un tiempo t , está definido por las posiciones y momenta de todas las partículas que constituyen al sistema.
- Las coordenadas (q_i, p_i) representan un punto en un espacio de $6N$ dimensiones conocido como espacio de fases.
- Función de densidad $\rho(q, p; t)$: para describir mejor los ensambles de microestados en los que puede encontrar un sistema. Esta función es tal que el número de puntos representativos dentro del elemento de volumen $d^{3N}q d^{3N}p$ alrededor del punto (q, p) del espacio de fases está dado por el producto $\rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p$.
- El promedio del ensamble $\langle f \rangle$ de una cantidad física $f(q, p)$ está dado por

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}.$$

- **Teorema de Liouville:** Consideremos una región de volumen arbitrario ω , cuya superficie la vamos a denotar por σ . Entonces, la tasa a la que el número de puntos representativos en este elemento de volumen aumenta con el tiempo es

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega.$$

Por otro lado, el flujo hacia afuera de ω está dado por

$$\int_{\sigma} \rho \mathbf{v} \cdot \hat{\mathbf{n}} d\sigma.$$

Por el teorema de la divergencia¹

$$\int_{\omega} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} d\omega.$$

¹ $\iint_{\partial U} \mathbf{F} \cdot d\mathbf{S} = \iiint_U \nabla \cdot \mathbf{F} dV$, donde $S = \partial U$.

En vista que no hay fuentes ni sumideros

$$\frac{d}{dt} \int_{\omega} \rho d\omega = - \int_{\omega} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} d\omega,$$

por lo que

$$\int_{\omega} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} \right) d\omega = 0.$$

Por lo cual se tiene que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = 0,$$

y esta ecuación es conocida como la ecuación de la continuidad. Trabajando más esta ecuación

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=0}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \rho \sum_{i=0}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0.$$

Recordando las ecuaciones de Hamilton:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i &= - \frac{\partial H(q_i, p_i)}{\partial q_i}. \end{aligned}$$

Usando las ecuaciones de Hamilton notamos que el tercer término de la ecuación de continuidad se hace cero, por consiguiente llegamos al resultado conocido como el **teorema de Liouville**:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0,$$

donde $\{\rho, H\}$ es el bracket de Poisson. La consecuencia física de este teorema es que las trayectorias en el espacio de fases se mueven de la misma manera que un fluido incompresible.

- **Ensamble Canónico:** $E = \text{cte.}$
- **Ensamble microcanónico:** El macroestado del ensamble microcanónico de un sistema está definido por el número de moléculas N , el volumen V y la energía E . El ensamble microcanónico es una colección de sistemas para los cuales la función de densidad ρ está dada por

$$\rho(q, p) = \text{cte.} \quad \text{si} \quad \left(E - \frac{1}{2}\Delta \right) \leq H(q, p) \leq \left(E + \frac{1}{2}\Delta \right).$$

- El resultado fundamental es llegar a la energía libre de Helmholtz.
- El formalismo del ensamble microcanónico y canónico son equivalentes.
- **Teorema de Equipartición:** Cada término armónico en el Hamiltoniano transformando de un sistema contribuye $\frac{1}{2}kT$ a la energía interna del sistema. Dicho de otro modo, cada grado de libertad aporta la misma cantidad al valor esperado de la energía del sistema total. No obstante, el teorema de equipartición es válido para valores de temperatura muy altos, osea cuando los grados de libertad relevantes del sistema pueden ser excitados libremente.

■

$$-\left\langle \sum_i q_i \dot{p}_i \right\rangle = 3NkT,$$

donde

$$\mathcal{V} = -3NkT,$$

es llamado el virial del sistema. Cuando se considera a un gas ideal esto se reduce a la relación clásica:

$$\mathcal{V} = -2K,$$

con K la energía cinética del sistema.

9.2. Osciladores Armónicos

Asumiendo osciladores armónicos en una dimensión el hamiltoniano H del sistema es

$$H(q_i, p_i) = \sum_i \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 + \frac{1}{2m} p_i^2.$$

Al calcular la función de partición \mathfrak{z} de un oscilador armónico

$$\mathfrak{z} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \left(\frac{1}{2} m \omega^2 q^2 + \frac{1}{2m} p^2 \right) \right\} \frac{dq dp}{h},$$

$$\frac{1}{h} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} = \frac{1}{\beta \hbar \omega} = \frac{kT}{\hbar \omega}.$$

De manera que entonces la función de partición del sistema completo es

$$\mathfrak{z} \left(\frac{kT}{\hbar \omega} \right)^N.$$

La energía libre de Helmholtz está dada por

$$A = -kT \ln \mathfrak{z} = -NkT \ln \mathfrak{z}.$$

De manera que las otras variables termodinámicas son

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

$$= Nk \left[\ln \frac{kT}{\hbar \omega} + 1 \right]$$

y

$$U = \frac{\partial \ln \mathfrak{z}}{\partial \beta} = NkT.$$

Capítulo 10

Gas Ideal

El gas ideal es el primer ejemplo para ilustrar la teoría que hemos desarrollado. En este ejemplo consideramos N moles de átomos de un gas ideal, como el helio, en un volumen cúbico V que tiene de lato L , osea que $V = L^3$. El cubo está aislado y esta a una presión y temperatura fija.

En primera instancia vamos a conceptualizar en forma clásica. Las partículas son iguales, tienen masa m pero son distinguibles. ¿Qué usamos de índice para indicar los estados?

$$i = (x, y, z, p_x, p_y, p_z) = (\vec{r}, \vec{p})$$

¿Cuánto vale E_i ? Vamos a ignorar la energía potencial gravitacional y otras energías potenciales; entonces E_i es energía cinética

$$E(x, y, z, p_x, p_y, p_z) = \frac{p^2}{2m}.$$

Ahora calculamos la función de partición (la cual es adimensional)

$$\mathfrak{z}(\beta) = \frac{1}{h^3} \int_0^L \int_0^L \int_0^L \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Realizamos la integral y se tiene que

$$\mathfrak{z}(\beta) = \frac{L^3}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta p_x^2}{2m}} dp_x \right)^3.$$

Utilizando las propiedades de la función Gamma¹

$$\mathfrak{z}(\beta) = \frac{L^3}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2}.$$

aplicando el logaritmo y derivando respecto a β se tiene

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T.$$

Para el caso cuántico cambia la h por \hbar .

¹ $\int_0^{\infty} t^n e^{-at^k} dt = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{k}\right)}{ka^{\frac{n+1}{k}}}.$

Concentración Cuántica

n_Q = Concentración cuántica

$$n_Q = \frac{\mathfrak{z}(\beta)}{V}.$$

Dado que la función de partición es adimensional; por lo tanto, las dimensionales de n_Q son $[1/m^3]$. Y para el gas ideal nos queda de la siguiente forma

$$n_Q = \frac{1}{\hbar^3} \left(\frac{mk_B T}{2\pi} \right)^3$$

Longitud de Onda Térmica

λ_Q = Longitud de onda térmica.

$$\lambda_Q = n_Q^{-1/3}$$

Para el gas ideal nos queda

$$\lambda_Q = \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{mk_B T}}.$$

10.1. Cálculo de Probabilidades

Recordemos que las probadilidades vienen dadas por

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\mathfrak{z}}$$

en este caso $i = (p_x, p_y, p_z) = \vec{p}$ que nos sirve para identificar los estados. Cambiaremos i por \vec{p} y de p_i a $f(\vec{p})$. $f(\vec{p})$ es la función densidad de probabilidad sustituyendo $\mathfrak{z}(\beta)$

$$f(\vec{p}) = \frac{\hbar^3}{V} \left(\frac{2\pi\beta}{m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}.$$

10.1.1. Función de Densidad de p

Utilizando la función densidad de probabilidad e integrando para las tres coordenadas de p (en esféricas). Con lo que llegamos a

$$g(p) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{2\pi\beta}{m} \right)^{3/2} p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}.$$

$g(p)$ = función de densidad de probabilidad de variable $p = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$.

Moda: $p = \sqrt{\frac{2m}{\beta}}$.

Valor Esperado: $\langle p \rangle = \frac{2m^2}{\beta^2} = 2k_B^2 m^2 T^2$.

10.1.2. Energía Cinética

En este caso, del gas ideal, la energía cinética de la partícula es toda su energía o Hamiltoniano. Ya sabemos que $K = p^2/2m$

$$g(p) \, dp = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{\beta}{m} \right)^{3/2} p^2 e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \, dp,$$

reemplazando todo por la energía cinética, se tiene $h(K)$ = densidad de probabilidad de Energía Cinética

$$h(K) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta^{3/2} \sqrt{K} e^{-\beta K}.$$

Moda: $K = \frac{\beta}{2}$.

Valor Esperado: $\langle K \rangle = \langle E \rangle = \varepsilon = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2} k_B T = -\frac{d \log \mathfrak{z}}{d\beta}$.

Capítulo 11

Modelo de Einstein

En un sólido, la energía puede estar almacenada en vibraciones de los átomos (ordenados en forma de **lattice**). De igual forma que los fotones son ondas electromagnéticas cuantizadas **DS: revisar esta palabra que ando bien pendejo y no recuerdo como se dice xd**, los **fonones** son ondas reticulares cuantifiadas (quantized lattice waves) que describen las excitaciones elementales de vibraciones de la lattice. En lugar de concentrarnos en la vibración de cada átomo, nos concentraremos en los modos normales del sistema. Cada uno de los modos normales es un oscilador armónico simple y contiene un número entero de cuantos de energía. Estos cuantos de energía pueden ser considerados partículas discretas, llamadas **fonones**. Para estas descripciones se tiene dos modelos: el de Einstein y el de Debye.

11.1. Calor Específico de un Sólido

En un sólido, las oscilaciones de un átomo son pequeñas y siguen las reglas de la Mecánica Cuántica $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$. (**DS: Hasta después se verá bien la mecánica cuántica.**)

Calculando el calor específico, utilizando la función de partición

$$\mathfrak{z}(\beta) = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} e^{-\beta(E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z})}$$

debido a que n_x, n_y, n_z son índices mudos tenemos que

$$\mathfrak{z}(\beta) = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+1/2)} \right)^3$$

operando igual que el ejemplo tenemos que

$$\mathfrak{z}(\beta) = \left(\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^3.$$

Calculando el logaritmo, su derivada, desarrollando un poco y tomando temperaturas altas se concluye que $c_v = 3k_B$.

Capítulo 12

Gas Diatómico

Luego de trabajar con gases ideales monoatómicos y sólidos, se trabajará con el gas diatómico, encontrando el calor específico y la capacidad calorífica. Recordando que para el gas ideal la función de partición

$$\mathfrak{z}(\beta) = \frac{V}{h^3} \left(\frac{m}{2\beta\pi} \right)^{3/2},$$

$$\log \mathfrak{z} = \log V - 3 \log h + \frac{3}{2} \log \frac{m}{2\pi} - \frac{3}{2} \log \beta.$$

con esto, para un gas ideal el calor específico es $c_v = \frac{3}{2}k_B$ y la capacidad calorífica molar es $C_v = N_A c_v$.

12.1. Cálculo de la Función de Partición para un Gas Diatómico

La molécula diatómica tiene tres tipos de energía

1. Energía cinética de traslación
2. Energía cinética de rotación
3. Energía cinética de vibración

El índice elegido será: $i = (n_x, n_y, n_z, l, m, n)$; por lo que la función de partición queda de la siguiente forma

$$\mathfrak{z}(\beta) = \mathfrak{z}_T \mathfrak{z}_R \mathfrak{z}_V,$$

la que incluye las funciones por traslación, rotación y vibración. La única conocida es la función de partición para la traslación **DS: Misma que el gas ideal.**

12.1.1. Cálculo de $\mathfrak{z}_R(\beta)$

El índice es (l, m)

$$\mathfrak{z}_R(\beta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-\beta E_{l,m}},$$

pero $L^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1)$ (**DS: Esto es de cuántica, se entenderá bien en la siguiente parte.**) La energía cinética de rotación $\frac{1}{2}I\omega$ pero $L = I\omega$ por lo tanto $E_R = \frac{L^2}{2I}$

$$E_{l,m} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

o sea que

$$\mathfrak{z}_R(\beta) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \exp\left\{-\frac{\beta\hbar^2}{2I} l(l+1)\right\}.$$

tenemos $2l+1$ m 's, entonces

$$\mathfrak{z}_R = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left\{-\frac{\beta\hbar^2}{2I} l(l+1)\right\},$$

integrando (se tiene el diferencial completo) se tiene

$$\mathfrak{z}_R = \frac{2Ik_B T}{\hbar^2},$$

$$\frac{d^2 \log \mathfrak{z}_R}{d\beta^2} = \frac{1}{\beta^2} = k_B^2 T^2.$$

12.1.2. Cálculo de $\mathfrak{z}_V(\beta)$

En este caso no hay degeneración

$$\mathfrak{z}_V(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n},$$

pero $E_n = \hbar\omega(n+1/2)$. Reemplazando y simplificando

$$\mathfrak{z}_V(\beta) = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{\sinh \frac{\beta\hbar\omega}{2}},$$

simplificando para $T \rightarrow \infty$

$$\mathfrak{z}_V(\beta) \approx \frac{1}{\hbar\omega\beta},$$

$$\frac{d \log \mathfrak{z}_V}{d\beta} = -\frac{1}{\beta}.$$

12.1.3. Cálculo para T grande

Se tiene

$$\frac{d \log \mathfrak{z}}{d\beta} = -\frac{3}{2\beta} - \frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta} = -\frac{7}{2\beta},$$

$$\frac{d^2 \log \mathfrak{z}}{d\beta^2} = \frac{7}{2\beta^2} = \frac{7k_B^2 T^2}{2}.$$

Por ende $c_v = \frac{7k_B}{2}$. La capacidad calorífica molar es $C_V = N_A c_v$.

12.1.4. Capacidad Calorífica para Gases Nobles

Para gases nobles como el helio, solamente se toman en cuenta la traslación y rotación.

$$\mathfrak{z}(\beta) = \mathfrak{z}_T \mathfrak{z}_R$$

entonces $c_v = \frac{5}{2}k_B$.

Capítulo 13

Repaso de Termodinámica

13.1. Generalidades

Se repasarán conceptos termodinámicos a partir de la función de partición. La función de partición utilizada hasta ahora ha sido \mathfrak{z} la cual depende de β y ahora también consideraremos que depende del volumen. Ahora el volumen también será variable. Si por medio de un baño térmico logramos mantener la temperatura constante y a flujo de energía cambia el volumen o la presión.

Recordemos que para definir la entropía S la dividimos por el número de partículas n . Para tener entropía total, tenemos la siguiente variable

$$S_B = nS \quad \text{y} \quad E = n\varepsilon.$$

Recordemos que

$$S = k_B(\beta\varepsilon + \log \mathfrak{z}) \quad \Rightarrow \quad S_B = k_B(\beta E + \log \mathfrak{z}^n),$$

y definimos otra variable, que es la función de partición $\mathcal{Z} = \mathfrak{z}^n$, por ende

$$\boxed{S_B = (\beta E + \log \mathcal{Z})}$$

Factorizando

$$S_B = k_B\beta\left(E + \frac{\log \mathcal{Z}}{\beta}\right),$$

y definimos la Energía Libre de Helmholtz de la siguiente forma

$$\boxed{A = -\frac{\log \mathcal{Z}}{\beta}}.$$

y observemos que $A = -n\frac{\log \mathfrak{z}}{\beta}$ pero $F = -\frac{\log \mathfrak{z}}{\beta}$ donde F es la función de Helmholtz que es un promedio de energía libre. Por lo tanto

$$\boxed{A = nF}$$

Reemplazando en la entropía

$$\boxed{E = TS_B + A.}$$

Observemos lo siguiente

$$S_B = k_B(\beta E + \log \mathcal{Z})$$

ahora consideramos que $\mathcal{Z}(\beta, V)$, encontrando el diferencial

$$dS_B = k_B \left(\beta dE + \left(\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial V} \right) dV \right)$$

La entropía S_B no depende de β , por otro lado

$$dS_B = \left(\frac{\partial S_B}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V} \right)_E dV$$

por lo tanto

$$\boxed{T dS_B dE - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_V dV.}$$

13.2. Presión

Por definición clásica de presión $F dx = P(\text{area}) dx = dW = -dE$. Para definir la presión, tenemos que la entropía es constante.

$$P = - \left(\frac{dE}{dV} \right)_{S_B} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S_B}$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S_B}.$$

Utilizando la energía libre de Helmholtz tenemos que

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T,$$

entonces

$$dE = T dS_B - P dV.$$

De la expresión anterior tenemos que la energía total E depende de la entropía total E y del volumen V . E es independiente de la temperatura T . También podemos decir que la entropía total S_B depende de la energía total E y del volumen V pero no depende de la temperatura T .

Ahora trabajamos con la energía libre de Helmholtz y simplificando su diferencial, se tiene

$$dA = -p dV - S_b dT,$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT.$$

por lo tanto

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S_B.$$

13.3. Entalpía

Introducimos el concepto de entalpía

$$H = E + PV$$

Encontrando su diferencial, esta depende de la entropía y la presión

$$dH = T dS_B + V dP,$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S_B} \right)_P dS_B + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S_B} dP.$$

entonces

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S_B} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S_B} = V.$$

13.4. Función de Gibbs

La función de Gibbs tiene las siguientes formas equivalentes de escribirse

$$G = E + PV + TS_B,$$

$$G = H - TS_B,$$

$$G = A + PV.$$

Encontrando su diferencial

$$dG = V dP - S_B dT,$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT.$$

entonces

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S_B.$$

13.5. Potencial Químico

Si se agrega una partícula a un sistema, entonces su energía interna cambiará una cantidad que definimos como el **potencial químico** μ . Así que cuando este es el caso la primera y segunda ley de la termodinámica se deben modificar, agregando un término extra: **DS: aguas, me valió el cambio de notación xdddd**

$$dU = T dS_B - P dV + \mu dN,$$

donde N es el número de partículas del sistema. Esto inmediatamente implica que podemos escribir

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

Recordemos que la energía libre de Helmholtz se define como $A = U + TS_B$ y la energía libre de Gibbs como $G = U - PV - TS_B$, por consiguiente

$$dF = -P dV - S_B dT + \mu dN$$

$$dG = V dP - S_B dT + \mu dN,$$

con lo cual se tiene

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T},$$

de manera que esta última expresión para μ en términos de la energía libre de Gibbs se volverá particularmente útil dado que mantener las variables P y T constantes es algo viable en el experimento.

Podemos considerar que la función de entropía es $S_B = S_B(U, V, N)$, de tal forma que

$$dS_B = \left(\frac{\partial S_B}{\partial U} \right)_{N,V} dU + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V} \right)_{N,U} dV + \left(\frac{\partial S_B}{\partial N} \right)_{U,V} dN.$$

Si dividimos la ecuación de la primera ley dentro de T y despejamos para dS_B se tiene

$$dS_B = \frac{dU}{T} + \frac{P dV}{T} - \frac{\mu dN}{T},$$

y al compararlo con la ecuación anterior podemos concluir que

$$\left(\frac{\partial S_B}{\partial U} \right)_{N,V} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S_B}{\partial V} \right)_{N,U} = \frac{P}{T} \quad \left(\frac{\partial S_B}{\partial N} \right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}.$$

Capítulo 14

Distribuciones de Fermi-Dirac y Bose-Einstein

Hasta ahora hemos trabajado con partículas iguales pero distinguibles. Ahora vamos a considerar partículas iguales (idénticas) que son indistinguibles, por ejemplo; los electrones, los neutrinos, los fotones, etc. Tenemos dos tipos de partículas para el caso de partículas indistinguibles, estos dos tipos son los Fermiones y Bosones.

Fermiones: Los fermiones son partículas indistinguibles que en un estado dado no puede haber más de dos partículas; es decir, en un estado dado o está desocupado o solamente hay una partícula.

Bosones: Los bosones son partículas que en un estado dado puede haber cualquier número de partículas.

En esto se tendrá como índice a la energía.

14.1. Degeneración de la Energía

g_i = Número de Estados con energía E_i .

14.2. Distribución Fermi-Dirac (Caso 3)

n_i = Número de partículas en el estado i . En este caso vamos a considerar Fermiones. Debido a esto tenemos $0 \leq n_i \leq g_i$. ¿De cuantas formas se pueden colocar n_i partículas en el nivel de energía E_i que tiene g_i estados?

Tenemos que elegir n_i estados de g_i estados disponibles; donde no se puede y no importa el orden (caso 3). Por lo tanto el resultado es

$${}_{{g_i}}C_{{n_i}} = \binom{g_i}{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}.$$

Ω = Número de microestados.

$$\Omega = \prod_{i=1}^k \binom{g_i}{n_i} = \prod_{i=1}^k \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}.$$

Queremos maximizar Ω sujeta a dos restricciones $\sum n_i = n$ y $\sum n_i E_i = E_T$. Además, si maximizamos $\log \Omega$, también maximizamos Ω . Vamos a calcular $\frac{n_i}{g_i}$ en lugar de n_i . Para resolver el problema anterior utilizaremos la fórmula de Stirling, reemplazándola y aplicando el logaritmo e ignorando $\frac{1}{2} \log 2\pi$ y los $1/2$, por lo tanto, hay que maximizar

$$\log \Omega = \sum_{i=1}^n [g_i \log g_i - n_i \log n_i - (g_i - n_i) \log (g_i - n_i)]$$

aplicamos multiplicadores de Lagrange

$$F(n_1, n_2, \dots, n_k, \alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n [g_i \log g_i - n_i \log n_i - (g_i - n_i) \log (g_i - n_i)] - \alpha \left(\sum_{i=1}^k n_i - n \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^k n_i E_i - E_T \right).$$

Ahora $\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0$

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = -\log n_i + \log (g_i - n_i) - \alpha - \beta E_i.$$

$$\log \left(\frac{g_i - n_i}{n_i} \right) = \alpha + \beta E_i$$

introducimos la variable $\mu = -\alpha/\beta$

$$\frac{g_i}{n_i} - 1 = e^{\alpha + \beta E_i}$$

seguimos operando

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1} \quad \text{Fermi-Dirac}$$

entonces

$$\sum_{i=1}^k \frac{g_i E_i}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1} = E_T.$$

14.3. Distribución de Bose-Einstein (Caso 4)

n_i es el número de partículas en el nivel de energía E_i . En este caso $n_i \geq 0$, porque son bosones y en un mismo estado puede haber cualquier número de partículas. Osea n_i puede ser mayor que g_i .

Tenemos que elegir n_i veces g_i estados donde no importa el orden y sí se puede repetir (distribuciones). Tenemos al siguiente número de posibilidades

$$\binom{n_i + g_i - 1}{n_i} = \binom{n_i + g_i - 1}{g_i - 1}$$

por lo que

$$\binom{n_i + g_i - 1}{n_i} = \frac{(n_i + g_i - 1)}{n_i!(g_i - 1)!}.$$

Para calcular el número de microestados hacemos uso de la regla del producto y tenemos que

$$\Omega = \prod_{i=1}^k \frac{(n_i + g_i - 1)}{n_i!(g_i - 1)!}$$

y las mismas condiciones que el caso anterior. Ahora maximizamos $\log \Omega$ bajo el mismo procedimiento: fórmula de stirling, selección de términos irrelevantes y multiplicadores de Lagrange.

$$\log \left(\frac{g_i + n_i - 1}{n_i} \right) = \alpha + \beta E_i$$

vamos a ignorar el -1 y $\mu = \alpha/\beta$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1} \quad \text{Bose-Einstein}$$

entonces

$$\sum_{i=1}^k \frac{g_i E_i}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1} = E_T.$$

Capítulo 15

Gas de Fotones

15.1. Radiación de Cuerpo Negro

Ahora se estudiará la distribución de energía en una cavidad de volumen V en ondas electromagnéticas. En la cavidad de volumen V la energía está en las ondas electromagnéticas. Una onda electromagnética es el resultado de las oscilaciones del campo eléctrico y el campo magnético. Las oscilaciones del campo eléctrico y el magnético obedecen las leyes de la electrodinámica y de la mecánica cuántica. En particular las ondas electromagnéticas se comportan según la Teoría Cuántica de Campos; al oscilar los campos obtenemos partículas llamadas **fotones** que siguen la estadística de Bose-Einstein; los fotones son bosones. Las ondas electromagnéticas, por ende los fotones, viaja a la velocidad de la luz

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

También sabemos que las ondas electromagnéticas son ondas transversales; el campo eléctrico y magnético oscilan perpendicularmente a la dirección de propagación, permitiendo que tanto el campo eléctrico como el magnético tengan dos direcciones linealmente independientes para oscilar; por lo tanto, tenemos dos polarizaciones.

Las ondas que se forman en la cavidad de volumen V son ondas estacionarias. Las ondas estacionarias se forman con la superposición de dos ondas simples que viajan en sentidos opuestos. La energía está directamente relacionada con la frecuencia.

15.1.1. Cálculo de la Función de Degeneración $g(E)$

Las ondas estacionarias son la combinación lineal de los modos normales, en general se tiene que $k_n = \frac{3\pi}{L}$; además, sabemos que $\lambda\nu = \frac{\omega}{k} = c$. Si consideramos la propagación en 3-D $k_n = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$. El índice discreto n está altamente degenerado y vamos a cambiarlo por $n \rightarrow \omega_n \rightarrow \omega$ para calcular la energía E_n usamos Mecánica Cuántica **DS: No se hará el desarrollo, ver Clase 15 Notas de Clase 2022**. Con esto se llega a que la función de degeneración es

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3},$$

con $g(\omega) d\omega = \text{número de estados entre } \omega \text{ y } \omega + d\omega$. Reemplazando $E(\omega) = \hbar\omega$, entonces

$$f(E) = \frac{V E^2}{\pi^2 c^2 \hbar^3},$$

con $f(E) dE$ es el número de estados entre E y $E + dE$.

Debido a que los fotones son bosones, se distribuyen según la estadística de Bose-Einstein, dicho de otra forma, tienen la distribución de Bose-Einstein

$$E_T = \sum_{i=1}^k \frac{g_i E_i}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1}$$

ahora $\alpha = 0$ y si $i \rightarrow \omega$ se tiene que $g_i \rightarrow g(\omega)$ y $E_i = E(\omega) = \hbar\omega$ entonces

$$E_T = \int_0^\infty \frac{g(\omega) E(\omega)}{e^{\beta E(\omega)} - 1} d\omega$$

$$E_T = \int_0^\infty \frac{V \omega^2 \hbar \omega d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\beta \hbar \omega} - 1)}.$$

Integrando se tiene que

$$E_T = \left(\frac{V \pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} \right) T^4.$$

15.1.2. Constante de Stefan-Boltzmann

$\sigma = \text{constante de Stefan-Boltzmann}$

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2}.$$

por lo que la energía total se reescribe como $E_T = \frac{4\sigma V}{c} T^4$.

15.1.3. Densidad de Energía

$e = \frac{E_T}{V} = \text{densidad de energía}$. Regresando a la integral

$$e = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} = \int_0^\infty \mu(\omega) d\omega.$$

con esto definimos $\mu(\omega)$

$$\mu(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3 (e^{\beta \hbar \omega} - 1)}$$

donde μ es la energía por unidad de volumen. Y en términos de la frecuencia

$$\mu(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)}.$$

15.1.4. Conteo de Fotones

De lo que se estudió en la distribución de Bose-Einstein el número de fotones es

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)}.$$

15.1.5. Función de Partición

Teniendo

$$\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -E_T = -\frac{V \pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \frac{1}{\beta^4}$$

Entonces, la función de partición es

$$\boxed{\mathcal{Z}(\beta) = e^{\frac{V \pi^2}{45 \hbar^3 c^3 \beta^3}}.}$$

Parte III

Mecánica Cuántica

"Cualquiera que no se sorprenda por la teoría cuántica, no la ha entendido" - Niels Bohr.

Capítulo 16

Notación de Dirac (Repaso Álgebra Lineal)

Se hará un repaso de ciertas definiciones y propiedades, para tenerlas frescas, no se ahondará demasiado en cada una, ni se demostrarán.

16.1. Espacios de Hilbert y Espacio Dual

Los estados en mecánica Cuántica son descritos por medio de vectores. Sea \mathcal{H} un espacio vectorial sobre un campo escalar \mathbb{F} , pero en Mecánica Cuántica el campo de escalares es el campo de los números complejos \mathbb{C} . Los elementos de \mathcal{H} son vectores. Si $\phi \in \mathcal{H}$, en la notación de Dirac lo escribimos de la siguiente forma

$$\phi = |\phi\rangle \quad \text{Kets.}$$

Los elementos de \mathcal{H} los llamamos, vectores o kets. De esta forma decimos que el ket $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$. Si λ es un escalar, o sea que $\lambda \in \mathbb{C}$ la multiplicación por escalar queda así $\lambda\phi = |\lambda\phi\rangle = \lambda|\phi\rangle \in \mathcal{H}$.

16.1.1. El Espacio Dual

Sea \mathcal{H}^* el espacio dual algebraico de \mathcal{H} . La definición de \mathcal{H}^* es la siguiente: $\mathcal{H}^* = \{\psi : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C} \text{ tal que } \psi \text{ es lineal}\}$. A ψ se le conoce como funcional o Bra. Los cuales son descritos de la siguiente forma $\psi \in \mathcal{H}^*$ entonces $\psi = \langle\psi|$. Una propiedad importante de esto que mencionamos es que a todo Ket le corresponde un Bra. En la notación de Dirac el funcional $\psi \in \mathcal{H}^*$ operando sobre el ket $\phi \in \mathcal{H}$ se escribe de la siguiente manera

$$\psi(\phi) = \langle\psi|\phi\rangle \in \mathbb{C} \quad \text{Braket.}$$

16.2. Operadores Lineales

Sea \mathcal{H} un espacio vectorial sobre \mathbb{F} . Una función $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ es un operador lineal si y solo si para todos 2 vectores cualesquiera del espacio y un escalar de campo $A(\phi_1 + \phi_2) = A\phi_1 + A\phi_2$ y $A(\lambda\phi_1) = \lambda A\phi_1$. Los cuales son representados por matrices. Dado que los Bra son lineales, cumplen

con estas características, es decir que los brackets son lineales en la segunda coordenada **DS: la parte del ket**. En Mecánica Cuántica usaremos operadores hermíticos, unitarios y escalares. Cuando un operador actúa sobre un bracket se escribe de la siguiente forma $\langle\psi|A|\phi\rangle$.

16.3. Los KetBras

Sea \mathcal{H} un espacio vectorial sobre los números complejos y \mathcal{H}^* es su espacio dual. Para todo $|\phi\rangle \in \mathcal{H}$ y todo bra $\langle\psi| \in \mathcal{H}^*$, definimos el ketbra $|\phi\rangle\langle\psi|$ de la siguiente forma

$$|\phi\rangle\langle\psi| : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$$

$$|\alpha\rangle \mapsto |\beta\rangle = \langle\psi|\beta\rangle |\phi\rangle$$

Esto es bastante confuso viendo solo así, el resto de operaciones son bastante intuitivas o ya conocidas, pero esta es un producto tensorial conocido como **producto exterior** calculado de la siguiente forma **DS: no se ha mencionado pero es bastante obvio, los kets son vectores columna y los bra vectores fila**.

$$|\phi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix} (\psi_1 \quad \psi_2 \quad \cdots \quad \psi_N) = \begin{pmatrix} \phi_1\psi_1 & \phi_1\psi_2 & \cdots & \phi_1\psi_N \\ \phi_2\psi_1 & \phi_2\psi_2 & \cdots & \phi_2\psi_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N\psi_1 & \phi_N\psi_2 & \cdots & \phi_N\psi_N \end{pmatrix}$$

Esto no se vio en clase pero es imprescindible saberlo. Además, uno de los usos de esto es la construcción de un operador de proyección, dado un ket de norma 1, la proyección ortonormal en el subespacio generado por $|\phi\rangle$ es $|\phi\rangle\langle\phi|$. Este es un operador idempotente¹

16.3.1. Producto de kronecker

El producto tensorial de Kronecker es el que utilizaremos en mecánica cuántica (el producto de Kronecker es una generalización a matrices del producto exterior)

$$\mathbf{A} \otimes \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \phi_{11}\mathbf{B} & \phi_{12}\mathbf{B} & \phi_{13}\mathbf{B} \\ \phi_{21}\mathbf{B} & \phi_{22}\mathbf{B} & \phi_{23}\mathbf{B} \\ \phi_{31}\mathbf{B} & \phi_{32}\mathbf{B} & \phi_{33}\mathbf{B} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \phi_{11}\psi_{11} & \phi_{11}\psi_{12} & \phi_{12}\psi_{11} & \phi_{12}\psi_{12} & \phi_{13}\psi_{11} & \phi_{13}\psi_{12} \\ \phi_{11}\psi_{21} & \phi_{11}\psi_{22} & \phi_{12}\psi_{21} & \phi_{12}\psi_{22} & \phi_{13}\psi_{21} & \phi_{13}\psi_{22} \\ \phi_{21}\psi_{11} & \phi_{21}\psi_{12} & \phi_{22}\psi_{11} & \phi_{22}\psi_{12} & \phi_{23}\psi_{11} & \phi_{23}\psi_{12} \\ \phi_{21}\psi_{21} & \phi_{21}\psi_{22} & \phi_{22}\psi_{21} & \phi_{22}\psi_{22} & \phi_{23}\psi_{21} & \phi_{23}\psi_{22} \\ \phi_{31}\psi_{11} & \phi_{31}\psi_{12} & \phi_{32}\psi_{11} & \phi_{32}\psi_{12} & \phi_{33}\psi_{11} & \phi_{33}\psi_{12} \\ \phi_{31}\psi_{21} & \phi_{31}\psi_{22} & \phi_{32}\psi_{21} & \phi_{32}\psi_{22} & \phi_{33}\psi_{21} & \phi_{33}\psi_{22} \end{bmatrix}$$

16.4. Más Sobre Operadores Lineales

16.4.1. La Transpuesta

Sea $A : \mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$ un operador lineal **DS: que no un operador es una transformación de un espacio sobre sí mismo??** donde \mathcal{H}_1 y \mathcal{H}_2 son espacios vectoriales sobre \mathbb{C} . Definimos la transpuesta

¹Un operador idempotente es uno que aplicado sobre sí mismo da como resultado él mismo, $A^2 = A$.

de A , denotada por A^T , como

$$A^T : \mathcal{H}_2^* \rightarrow \mathcal{H}_1^*$$

$$\langle \beta | \mapsto \langle \alpha | = A^T(\langle \beta |)$$

o sea que $A^T \langle \beta | = \langle \beta | A$.

16.4.2. Bases y Bases Duales

Sea \mathcal{H} un espacio vectorial sobre los complejos, y $\alpha = \{|\alpha_1\rangle, \dots, |\alpha_k\rangle\}$ base de \mathcal{H} . La base dual de la siguiente forma $\beta = \{\langle\beta_1|, \dots, \langle\beta_k|\}$ donde

$$\langle\beta_i|\alpha_j\rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

16.5. Componentes de Kets y Bras

Por definición de base todo elemento del espacio puede ser escrito como combinación lineal de la base. Con esto se tienen las siguientes propiedades

Fourier en Abstracto: $a_i = \langle\beta_i|\phi\rangle$. O de manera continua

$$|\phi\rangle = \int_{x \in \mathbb{R}} dx \phi(x) |\alpha_x\rangle$$

con $\phi(x)$ función de onda.

Covarianza y contravarianza: Los kets son vectores contravariantes y los bras son vectores covariantes.

Fourier en Abstracto: $b_i = \langle\psi|\alpha_i\rangle$. O de manera continua

$$|\phi\rangle = \int dx \phi(x) |x\rangle,$$

$$\langle\psi| = \int dx \langle x| \psi(x).$$

Representación matricial de operadores lineales: $a_{ij} = \langle\beta_i|T|\alpha_j\rangle$, A es la representación matricial de T respecto a la base α .

$$T|\alpha_j\rangle = \sum_{k=1}^n a_{kj} |\alpha_k\rangle.$$

Teorema 16.5.1. Sea $T : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ un operador lineal y $\alpha = \{|\alpha_i\rangle\}$ una base de \mathcal{H} . Si $a_{ij} = \langle\beta_i|T|\alpha_j\rangle$ entonces

$$T = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} |\alpha_i\rangle\langle\beta_j|.$$

La Identidad: La identidad $I : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ es un operador lineal que deja todo igual.

$$I = \sum_{i=1}^n |\alpha_i\rangle\langle\beta_i|.$$

16.6. Espacios de Hilbert

Un espacio de Hilbert, como lo explicaremos más adelante, es un Espacio vectorial con producto interno completo².

16.6.1. Producto Interno

Sea \mathcal{H} un espacio vectorial sobre el campo de los números complejos \mathbb{C} . Un producto interno en \mathcal{H} es una función de la siguiente forma

$$\langle \cdot, \cdot \rangle : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$$

que tiene las siguientes propiedades

1. Asimetría.
2. Linealidad segunda componente.
3. Definida positiva.
4. No degenerado.

La pareja $(\mathcal{H}, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ es llamada espacio con producto interno.

Primera Propiedad: $\langle k\psi, \phi \rangle = k^* \langle \psi, \phi \rangle$.

Segunda Propiedad: $\langle \psi_1 + \psi_2, \phi \rangle = \langle \psi_1, \phi \rangle + \langle \psi_2, \phi \rangle$.

Norma

Sea $(\mathcal{H}, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ un espacio con producto interno, para todo vector $\phi \in \mathcal{H}$ se define la norma de ϕ de la siguiente forma

$$\|\phi\| = \sqrt{\langle \phi, \phi \rangle}.$$

Tercera Propiedad: $|\langle \psi, \phi \rangle| \leq \|\psi\| \|\phi\|$.

Cuarta Propiedad: $\|\psi + \phi\| \leq \|\psi\| + \|\phi\|$.

Ortogonalidad: Sea $(\mathcal{H}, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ un espacio de hilbert $\psi, \phi \in \mathcal{H}$ son ortogonales si y solo si $\langle \psi, \phi \rangle = 0$.

Vectores Unitarios: Todo vector que tenga norma 1.

Bases Ortonormales: Bases cuyos elementos cumplen con lo siguiente $\langle \phi_1, \phi_2 \rangle = \delta_{ij}$. **DS: Todo conjunto de vectores ortonormales es linealmente independiente.**

Teorema 16.6.1. Sea \mathcal{H} un espacio de Hilbert. Si $\psi \in \mathcal{H}$ se puede expresar de la siguiente forma

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \phi_i$$

entonces

$$c_i = \langle \phi_i, \psi \rangle.$$

Donde $\{\phi_1, \phi_2, \dots\}$.

²Es decir, que toda secuencia de Cauchy converge dentro del espacio.

Distancia

$$\rho(\phi, \psi) = \|\psi - \phi\|.$$

16.6.2. Sucesiones de Cauchy

Sea $(\mathcal{H}, \langle, \rangle)$ un espacio con producto interno y $\{\phi_i\} = \{\phi_0, \dots\}$ $\phi_i \in \mathcal{H}$ una sucesión en \mathcal{H} . Esta sucesión es de Cauchy si y solo si para todo $\varepsilon > 0$ existe $N \in \mathbb{Z}^+$ tal que si $k, l \geq N$ tenemos que $\|\phi_k - \phi_l\| < \varepsilon$.

16.7. Ejemplos de Espacios de Hilbert

Espacio Unitario: $(\mathbb{C}^n, \langle, \rangle)$.

Funciones Cuadrado Integrables: $(L^2(D), \langle, \rangle)$ con producto interno definido por

$$\langle \psi, \phi \rangle = \int_D d\vec{x} \psi^*(x) \phi(x).$$

Existe una versión generalizada con una función de peso dentro de la integral $w(\vec{x})$.

16.8. Operadores Lineales en Espacios de Hilbert

En esta sección vamos a estudiar los operadores lineales que aparecen en Mecánica Cuántica, como lo son los operadores unitarios y los operadores Hermíticos.

16.8.1. Operador Adjunto

Sea $A : \mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$ un operador lineal, $A^+ : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ es la adjunta de A si y solo si para todo $\phi \in \mathcal{H}_1$ y $\psi \in \mathcal{H}_2$ tenemos que

$$\langle A^+(\psi), \phi \rangle = \langle \psi, A(\phi) \rangle.$$

16.8.2. Operador Unitario

Los operadores unitarios preservan el producto interno, preservan la estructura del espacio de Hilbert, preservan la magnitud y los ángulos; y lo definimos de la siguiente forma:

$$\langle U(\psi), U(\phi) \rangle = \langle \psi, \phi \rangle.$$

16.8.3. Operadores Hermíticos

Sea $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ en un operador lineal del espacio de Hilbert en sí mismo A es hermítico si y solo si para todo $\psi, \phi \in \mathcal{H}$ tenemos que

$$\langle \psi, A\phi \rangle = \langle A\psi, \phi \rangle.$$

Propiedades

Propiedad 1: A es hermítico si y solo si $A^+ = A$.

Propiedad 2: U es unitario si y solo si $U^+ = U^{-1}$.

Propiedad 3: Los valores propios de un operador Hermítico son reales puros.

Propiedad 4: Los vectores propios, correspondientes a valores propios distintos de un operador Hermítico, son ortogonales entre sí.

Propiedad 5: $\langle A(\psi), \phi \rangle = \langle \psi, A^+ \phi \rangle$.

Propiedad 6: $(A^+)^+ = A$.

Propiedad 7: $(A + B)^+ = A^+ + B^+$.

Propiedad 8: $(AB)^+ = B^+ A^+$.

Propiedad 9: $(cA)^+ = c^* A^+$.

Propiedad 10: $(A^n)^+ = (A^+)^n$.

16.8.4. El Conmutador

Sea \mathcal{H} un espacio vectorial cualquiera y A, B operadores lineales. Se define a $[A, B]$ como el conmutador de A y B

$$[A, B] = AB - BA.$$

Propiedad 11: $[A, B] - [B, A]$.

Propiedad 12: $[A, B]^+ = [B^+, A^+]$.

Propiedad 13: Si A y B son operadores hermíticos entonces $D = i[A, B]$ es hermítico también.

Propiedad 14: Si A y B son hermíticos entonces $D = A + B$ es también hermítico.

Propiedad 15: Si U y W son operadores unitarios entonces UW también es unitario.

Los operadores unitarios son cerrados respecto al producto. Con los operadores unitarios formamos Grupos de Lie. Por otro lado los operadores hermíticos son cerrados respecto a la suma, con los operadores Hermíticos se forman Algebras de Lie. Existe una relación muy estrecha entre los grupos de Lie y algebras de Lie. En Mecánica Cuántica existe una relación estrecha entre los operadores unitarios y los operadores hermíticos, por medio de la función exponencial.

$$U = e^{iH},$$

con U unitario y H hermítico.

16.9. Espacios de Hilbert y Espacio Dual

El espacio dual es un espacio vectorial es un concepto puramente algebraico; pero, desde el punto de vista puramente algebraico, no hay una transformación canónica entre un espacio vectorial y su dual. Sin embargo, si tenemos la misma estructura de espacio de Hilbert entonces podemos dar una asignación o correspondencia canónica de kets a bras.

16.9.1. Transformación Antilineal

Sean \mathcal{H}_1 y \mathcal{H}_2 dos espacios vectoriales sobre el campo de los números complejos. $T : \mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$ es antilineal si y solo si $T(\phi + \psi) = T\phi + T\psi$ y $T(\lambda\phi) = \lambda^* T\phi$. A todo ket le corresponde un bra, por medio de una transformación antilineal.

Teorema 16.9.1. *Si $(\mathcal{H}, \langle \cdot, \cdot \rangle)$ es un espacio de Hilbert entonces $\mathcal{I} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^*$ definida por $(\mathcal{I}(\phi))(\psi) = \langle \phi, \psi \rangle$ es una transformación antilineal inyectiva de \mathcal{H} a su espacio dual \mathcal{H}^* . Una de las propiedades de \mathcal{I} es que es inyectiva.*

A todo ket le corresponde un bra por medio de una transformación antilineal inyectiva.

Teorema 16.9.2. *Si existe una transformación antilineal inyectiva $\mathcal{I} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^*$ donde para todo $\phi \in \mathcal{H}$ $(\mathcal{I}(\phi))(\phi) \geq 0$ y para todo $\psi \in \mathcal{H}$ $(\mathcal{I}(\psi))(\phi) = (\mathcal{I}(\phi))(\psi)^*$ entonces $\langle \cdot, \cdot \rangle : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ definida de la siguiente forma $\langle \psi, \phi \rangle = (\mathcal{I}(\psi))(\phi)$; es un producto interno.*

Teorema 16.9.3.

$$\mathcal{I}_1 \circ A^+ = A^T \circ \mathcal{I}_2.$$

Propiedades Extra de la Notación de Dirac

Propiedad 1: $\langle A\phi | = \langle \phi | A^+$.

Propiedad 2: $\langle \psi | A | \phi \rangle^* = \langle \phi | A^+ | \psi \rangle$.

Propiedad 3: $(|\psi\rangle\langle\phi|)^+ = |\phi\rangle\langle\psi|$.

Propiedad 4: $I = \sum_{i=1}^{\infty} |\alpha_i\rangle\langle\alpha_i|$.

Capítulo 17

Postulados de Mecánica Cuántica

El formalismo de la mecánica cuántica está basado en una cierta cantidad de postulados. Estos están basados en una gran cantidad de experimentos y observaciones. Estos representan el conjunto mínimo de supuestos necesarios para desarrollar la teoría de mecánica cuántica.

17.1. Experimento de Stern-Gerlach

El experimento de Stern-Gerlach consistía en enviar un haz de átomos de plata a través de un campo magnético inhomogéneo. El campo magnético crecía en intensidad en la dirección perpendicular a la que se envía el haz. El espín de los diferentes átomos fuerza a las partículas de espín positivo $+1/2$ a ser desviadas hacia arriba y a las partículas de espín opuesto $-1/2$ a ser desviadas en el sentido contrario, y por lo tanto puede medir el momento magnético de las partículas.

En el caso clásico no cuántico, una partícula cualquiera con un momento magnético entrará en el campo magnético con su momento magnético orientado al azar. El efecto del campo magnético sobre tales partículas clásicas ocasionaría que fueran desviadas también en sentidos opuestos pero dependiendo el grado de deflexión del ángulo inicial entre el momento magnético y el campo magnético al que se somete el haz. Por lo tanto algunas partículas serían desviadas fuertemente, otras de manera más débil y progresivamente se irían encontrando partículas desviadas en ambas direcciones cubriendo todo el espectro de intensidades posibles.

Sin embargo, el experimento de Stern-Gerlach pone de manifiesto que esto no es así, y se observa que todas las partículas se desvían o bien hacia arriba o bien hacia abajo, pero ambos grupos con la misma intensidad. Las partículas tienen o bien espín $+\frac{\hbar}{2}$ o $-\frac{\hbar}{2}$, sin valores intermedios.

El momento magnético m del átomo puede medirse mediante esta experiencia, y es igual en módulo al magnetón de Bohr m_B .

17.2. Postulados

17.2.1. Enunciados

- 1. Estado de un Sistema:** El estado de cualquier sistema físico está definido, en cierto tiempo t , por un vector de estado $|\psi(t)\rangle$ en un espacio de hilbert \mathcal{H} ; $|\psi(t)\rangle$ contiene (y sirve como

base para extraer) toda la información necesaria de un sistema. Cualquier superposición de vectores de estado es un vector de estado.

2. Observables y Operadores: A cualquier cantidad física medible A , conocida como observable o variable dinámica, le corresponde un Operador Hermítico A (también denotado como \hat{A} , pero no se usará esta notación para ser prácticos) cuyos eigenvectores son forman una base completa.

3. Mediciones y Eigenvalores de Operadores: La medición de un observable A puede ser representada formalmente por la acción de A sobre un vector de estado $|\psi(t)\rangle$. El único posible resultado de una medición es uno de los eigenvalores a_n (que son reales) del operador A . Si el resultado de una medición de A sobre un estado $|\psi(t)\rangle$ es a_n , el estado del sistema inmediatamente después de la medida cambia a $|\psi_n\rangle$:

$$A|\psi(t)\rangle = a_n|\psi_n\rangle,$$

donde $a_n = \langle\psi_n|\psi(t)\rangle$. Notese que a_n es la componente de $|\psi(t)\rangle$ cuando está proyectada sobre el eigenvector $|\psi_n\rangle$.

4. Resultado Probabilístico de las Mediciones: Se tienen dos espectros:

Espectro Discreto: Al realizar una medición de un observable A de un sistema en un estado $|\psi\rangle$, la probabilidad de obtener uno de los eigenvalores no degenerados a_n del operador correspondiente está dada por

$$P_n(a_n) = \frac{|\langle\psi_n|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{|a_n|^2}{\langle\psi|\psi\rangle},$$

donde $|\psi_n\rangle$ es el eigenvector de A con eigenvalor a_n . Si el eigenvalor a_n es m -degenerado, P_n se convierte en

$$P_n(a_n) = \frac{\sum_{j=1}^m |\langle\psi_n^j|\psi\rangle|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_{j=1}^m |a_n^{(j)}|^2}{\langle\psi|\psi\rangle}.$$

La acción de medir cambia el estado de $|\psi\rangle$ a $|\psi_n\rangle$. Si el sistema ya se encuentra en el estado $|\psi_n\rangle$ de A , la medición de A produce con certeza el siguiente eigenvalor a_n : $A|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle$.

Espectro Continuo: La relación mostrada en el espectro anterior, es válida para un espectro discreto, puede ser extendida para determinar la densidad de probabilidad que un determinado observable A produce un valor entre a y $a + da$ en un sistema cuyo estado inicial es $|\psi\rangle$:

$$dP(a) = \frac{|\psi(a)|^2}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{|\psi(a)|^2}{\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(a')|^2 da'};$$

por ejemplo, la densidad de probabilidad de encontrar una partícula entre x y $x + dx$ está dada por $\frac{dP(x)}{dx} = |\psi(x)|^2 / \langle\psi|\psi\rangle$.

5. Evolución del Sistema: La evolución en el tiempo de un vector de estado $|\psi(t)\rangle$ de un sistema esta regida por la *Ecuación de Schrödinger* dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{\mathbf{H}} |\psi(t)\rangle,$$

donde $\hat{\mathbf{H}}$ es el operador Hamiltoniano correspondiente a la energía total del sistema.

17.2.2. Propiedades y Operadores

Operador Proyección: Sea \mathcal{H} el espacio Cuántico y $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ un ket cualquiera de \mathcal{H} . El operador proyección P_ψ se define de la siguiente forma

$$P_\psi |\psi\rangle = \frac{\langle\psi|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} |\psi\rangle.$$

Valor Esperado de un Observable: Sea A un observable de cierto sistema cuántico cuyo espacio de estado \mathcal{H} : $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ donde A es hermitico. Además $\{|\alpha_i\rangle\}$ es una base ortonormal de \mathcal{H} , compuesta de kets propios de A . Donde

$$A |\alpha_i\rangle = a_i |\alpha_i\rangle$$

$a_i \in \mathbb{R}$ es valor propio de A correspondiente al ket propio de A . Si el sistema cuántico está en el estado $|\psi\rangle$ el valor esperado de A se define de la siguiente forma:

$$\langle A \rangle_\psi = \text{Valor esperado de } A \text{ cuando el sistema está en el estado } |\psi\rangle.$$

$$\langle A \rangle_\psi = \sum_i a_i P(a_i) \quad \langle A \rangle_\psi = \int_x dx a_x f(x)$$

$P(a_i)$ probabilidad de medir el estado $|\alpha_i\rangle$ cuando el sistema está en el estado $|\psi\rangle$. Cuando no hay problema de ambigüedad: $\langle A \rangle = \langle A \rangle_{|\psi\rangle}$.

Propiedad del Valor Esperado: $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$.

Observables Compatibles: Los observables A y B son compatibles si y solo si $[A, B] = 0$. Dicho de otra forma A y B son compatibles si y solo si A y B conmutan. Ejemplos:

- Las coordenadas de las posiciones.
- Las componentes del momentum lineal.
- El momentum angular total con el momentum angular del eje z .

Observables Incompatibles: A y B son incompatibles si y solo si $[A, B] \neq 0$.

Operador Dispersión: Dado un observable A , definimos su operador de dispersión de la siguiente forma:

$$\Delta A = A - \langle A \rangle I.$$

Propiedad 1: El operador de dispersión es hermitico.

Propiedad 2: $\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$.

Propiedad 3: $[\Delta A, \Delta B] = [A, B]$.

Propiedad 4: $|\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle| \leq |\langle \psi | \Delta A \Delta B | \psi \rangle|$.

Propiedad 5: Principio de Incertidumbre $\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |[A, B]|^2$.

17.3. Principio de Incertidumbre de Heisenberg

Como veremos más adelante el observable de la posición X y del momentum P , son incompatibles.

$$[X, P] = i\hbar I.$$

por lo tanto, se tiene que

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Capítulo 18

Posición y Momentum

Ahora vamos a estudiar una partícula en una dimensión. El tiempo es independiente de la posición. La posición es un observable que medimos por medio de su coordenadas $x \in \mathbb{R}$. Tenemos lo siguiente: X = observable de la posición. Al medir X , en el tiempo t , obtenemos la coordenada x que es un número real puro. La coordenada x que medimos es un valor propio de X , por lo tanto, al valor propio x le corresponde su espacio propio que consta de todos los kets propios asociados al valor propio x .

En este caso, posición y momentum en una dimensión no vamos a tener degeneración. Entonces el espacio propio del valor propio $x \in \mathbb{R}$ está generado por un solo ket propio que lo representamos por $|x\rangle$. Recordemos que a todo ket $|x\rangle$ le corresponde un bra $\langle x|$. Entonces tenemos lo siguiente: $X|x\rangle = x|x\rangle$.

Los kets propios son ortogonales entre sí y genera el espacio de estado de la partícula. En este caso vamos a llamar \mathcal{H}_o al espacio de estado de la partícula: $\{|x\rangle\}$ es base ortonormal de \mathcal{H}_o . La base ortonormal de \mathcal{H}_o está formada de ket propios de observable de la posición X .

18.1. Representación de los Estados

Dado el postulado 1 de la mecánica cuántica y sabiendo que todo ket representa un estado real ("físico"). Recordando álgebra lineal $|\psi\rangle$ se escribe como combinación lineal de los elementos de la base ortonormal. Por lo tanto, para toda $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_o$

$$|\psi\rangle = \sum_x c_x |x\rangle,$$

para índice continuo

$$|\psi\rangle = \int dx \psi(x) |x\rangle$$

$$|\psi\rangle = \int dx \langle x| \psi^*(x)$$

18.1.1. Interpretación de $\psi(x)$

En las integrales, al igual que las sumatorias usan variables mudas

$$|\psi\rangle = \int dy \psi(y) |y\rangle$$

pero si $x \neq y \Rightarrow \langle x|y\rangle$ por que $|x\rangle$ y $|y\rangle$ son ortogonales. En caso de ser iguales tenemos la *Delta de Dirac*

$$\langle x|y\rangle = \delta(x - y).$$

por lo tanto

$$\langle x|\psi\rangle = \int_{y \in \mathbb{R}} \psi(y) \langle x|y\rangle$$

$$\langle x|\psi\rangle = \int_{y \in \mathbb{R}} \psi(y) \delta(y - x) = \psi(x).$$

$$\boxed{\psi(x) = \langle x|\psi\rangle.}$$

$\psi(x)$ = Densidad de amplitud de probabilidad de medir x cuando la partícula está en el estado $|\psi\rangle$.

$|\psi(x)|^2$ = Densidad de probabilidad de medir x cuando la partícula está en el estado $|\psi\rangle$.

Dado que $\psi(x) \in L^2(\mathbb{R})$ entonces

$$\mathcal{H}_o \leftrightarrow L^2(\mathbb{R}).$$

18.2. Traslaciones

A continuación vamos a estudiar las traslaciones en \mathbb{R} y su prerepresentación unitaria sobre \mathcal{H}_o .

Definición 18.2.1. Para todo $a \in \mathbb{R}$ tenemos la siguiente función: $\tau_a = x + a$.

El conjunto de todas las traslaciones con la composición forman un grupo abeliano. Lo anterior traslación define el siguiente operador unitario. $T_a |x\rangle = |x + a\rangle$. Algunas observaciones importantes son las siguientes:

1. La traslación τ_a no es una transformación lineal, porque en caso $a \neq 0$ el origen $x = 0$ queda trasladado a $x = a \neq 0$. Las traslaciones en los espacios \mathbb{R}^n no son lineales.
2. El operador $T_a : \mathcal{H}_o \rightarrow \mathcal{H}_o$ sí es una transformación lineal que representa a la función $\tau_x : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$. Como veremos más adelante T_a es un operador unitario.
3. Las traslaciones $\tau_a : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R} \ a \in \mathbb{R}$ forman un grupo abeliano al igual que los operadores unitarios $T_a : \mathcal{H}_o \rightarrow \mathcal{H}_o$.
4. Grupo es una estructura algebraica que aparece repetidas veces en Física. Debido a que no conocemos esta estructura algebraica; incluimos rápidamente y brevemente su definición.
Un grupo (G, \circ) es un conjunto con una operación binaria la cual

a) Es cerrada.

- b) Es asociativa.
- c) Tiene elemento neutro (I).
- d) Todo elemento tiene inverso.
- e) Es conmutativa (Grupo Abelian).

18.2.1. Superposición

Superposición es un término ampliamente usado en mecánica cuántica; en lugar de combinación lineal.

Definición 18.2.2. Operador P

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} i\hbar \frac{T_a - I}{a}$$

$$P = i\hbar \left. \frac{dT_a}{da} \right|_{a=0}.$$

Donde a es el parámetro de traslación.

Propiedad 1 (operador T_a): El operador $T_a : \mathcal{H}_o \rightarrow \mathcal{H}_o$ es unitario.

Propiedad 2: Si $\psi(x) = \langle x|\psi \rangle$ entonces $\langle x|T_a|\psi \rangle = \psi(x - a)$.

Propiedad 3 (operador P): $\langle x|P|\psi \rangle = i\hbar \frac{\partial \psi(x)}{\partial x}$.

Propiedad 4: $\langle x|P^n|\psi \rangle = (-i\hbar)^n \frac{\partial^n \psi}{\partial x^n}$.

Propiedad 5: $\langle x|\left(\frac{aP}{i\hbar}\right)^n|\psi \rangle = (-a)^n \frac{\partial^n \psi}{\partial x^n}$.

Propiedad 6: $T_a = \exp\left\{-\frac{ia}{\hbar}P\right\}$.

Propiedad 7: P es hermítico.

Propiedad 8 (para ambos operadores): $[X, P] = i\hbar I$.

Propiedad 9: $\langle x|p \rangle = N e^{\frac{ipx}{\hbar}}$, donde $|x\rangle$ es ket propio de X y $|p\rangle$ es ket propio de P . (N es la constante de normalización)

Propiedad 10: Si p y p_o son valores propios distintos del observable P , entonces tenemos que

$$p - p_o = \frac{2\pi n\hbar}{T}$$

los valores propios de P están discretizados.

Propiedad 11: $N = \frac{1}{\sqrt{T}}$.

Propiedades 12:

$$\int_{-T/2}^{T/2} e^{\frac{ix(p_m - p_n)}{\hbar}} dx = \frac{2\pi\hbar}{\Delta p} \delta_{mn}$$

donde $\Delta = p_{n+1} - p_n = \frac{2\pi\hbar}{T}$ y δ_{mn} es la delta de Kronecker.

18.2.2. Representación Respecto al Momentum

Ahora tenemos dos bases para \mathcal{H}_o con $-T/2 \leq x \leq T/2$ o sea que $\mathcal{H}_o = L^2[-T/2, T/2]$

- Base $\alpha = \{|x\rangle\}$ $x \in [-T/2, T/2]$.
- Base $\beta = \{|p_n\rangle\}$ $n \in \mathbb{Z}$.

entonces para todo $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_o$, podemos expresar a $|\psi\rangle$ como combinación lineal de la base α y también como superposición de los elementos de la base β . Por lo tanto

$$|\psi\rangle = \int_{-T/2}^{T/2} dx a_x |x\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n |p_n\rangle$$

y recordemos que

$$a_c = \langle x|\psi\rangle \quad c_n = \langle p_n|\psi\rangle.$$

18.3. Series de Fourier

$$\psi(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{c_n}{\sqrt{T}} e^{\frac{ipx}{\hbar}}.$$

18.3.1. Coeficientes de Fourier

$$c_n = \frac{1}{\sqrt{T}} \int_{-T/2}^{T/2} e^{-\frac{ip_n x}{\hbar}} \psi(x) dx.$$

de lo anterior tenemos lo siguiente

$$\psi(x) = \frac{1}{T} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(\int_{-T/2}^{T/2} e^{-\frac{ip_n x}{\hbar}} \psi(x) dx \right) e^{\frac{ipx}{\hbar}}.$$

18.4. Representación en 1 Dimensión. Tamaño Infinito

Ahora pasaremos del intervalo $[-T/2, T/2]$ a toda la recta real $(-\infty, \infty)$. Este paso de finito a infinito lo haremos tomando el límite cuando $T \rightarrow \infty$. Con esto se tiene lo siguiente

Propiedad 13: Si $x \in (-\infty, \infty)$ entonces

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{ipx}{\hbar}} \quad \langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{ipx}{\hbar}}.$$

Ahora repetimos lo que hicimos en forma discreta a forma continua. Observemos que tanto, el espectro del observable posición X y el del momentum P son continuas y pueden tomar cualquier valor real.

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) |x\rangle ,$$

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{\psi}(p) |p\rangle .$$

18.4.1. Integral de Fourier

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{ipx}{\hbar}} \tilde{\psi}(p).$$

18.4.2. Transformada de Fourier

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{ipx}{\hbar}} \psi(x).$$

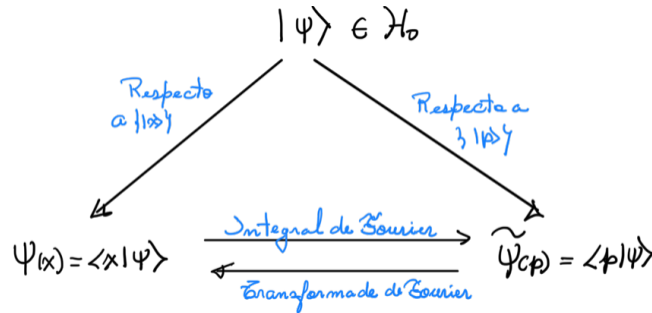


Figura 18.1: Relación entre la base y la transformación usada para cambiar la función de estado de esta.

Propiedad 14: $\langle p|X|\psi\rangle = i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial p}.$

18.5. Posición y Momentum 3-D

Ahora estudiaremos los Observables de posición y momentum en 3 dimensiones. Ya sabemos que la posición de las partículas está dada por $\vec{r} = (x, y, z)$ y $\vec{X} = (X, Y, Z)$.

$$\begin{aligned}
X |\vec{r}\rangle &= X |\vec{x}\rangle = X |x, y, z\rangle = x |x, y, z\rangle \\
Y |\vec{r}\rangle &= Y |\vec{y}\rangle = Y |x, y, z\rangle = y |x, y, z\rangle \\
Z |\vec{r}\rangle &= Z |\vec{z}\rangle = Z |x, y, z\rangle = z |x, y, z\rangle.
\end{aligned}$$

También

$$\begin{aligned}
|\vec{r}\rangle &= |x, y, z\rangle = |x\rangle \otimes |y\rangle \otimes |z\rangle \\
\mathcal{H}_1 &= \mathcal{H}_o \otimes \mathcal{H}_o \otimes \mathcal{H}_o.
\end{aligned}$$

El conjunto de kets propios $\{|x, y, z\rangle\}$ forma una base ortonormal \mathcal{H}_1 . Debido a que $|\vec{x}\rangle$ es una base ortonormal de \mathcal{H}_1 tenemos que

$$\langle \vec{x} | \vec{x}' \rangle = \delta'(\vec{x} - \vec{x}').$$

18.5.1. Representación Respecto a $\{|\vec{x}\rangle\}$

Supongamos que la partícula está en el estado $|\psi\rangle \in \mathcal{H}_1$. El ket $|\psi\rangle$ se puede escribir como una superposición de los estados base.

$$|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{x} \psi(\vec{x} | \vec{x}\rangle).$$

Debido a que $\{|\vec{x}\rangle\}$ es una base ortonormal

$$\psi(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \psi \rangle.$$

Propiedad 15: $[X_i, X_j] = 0$ para $i, j = 1, 2, 3$.

Propiedad 16: Siguiendo con la idea del operador traslación, tomando $a = \vec{a}$: $T_{\vec{a}}$ es unitario.

Definición 18.5.1. Operador P_j :

$$P_j = i\hbar \left. \frac{dT_{\vec{a}}}{da_j} \right|_{a_j=0}.$$

De esta definición se tiene

$$\begin{aligned}
\langle \vec{x} | P_x | \psi \rangle &= -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial x} & j = 1 \\
\langle \vec{x} | P_y | \psi \rangle &= -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial y} & j = 2 \\
\langle \vec{x} | P_z | \psi \rangle &= -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial z} & j = 3.
\end{aligned}$$

Propiedad 17: $[P_j, P_k] = 0$.

Propiedad 18: $T_{\vec{a}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{a} \cdot \vec{P}}$.

Propiedad 19: Si $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$ entonces

$$\langle \vec{x} | \vec{P} | \psi \rangle = -i\hbar \nabla \psi(\vec{x}),$$

donde $\psi(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \psi \rangle$.

Propiedad 20: Dado el momentum lineal total $P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$. Entonces $\langle \vec{x} | P^2 | \psi \rangle = -\hbar^2 \nabla^2 \psi$.

Propiedad 21: $[X_j, P_k] = i\hbar \delta_{jk} I$.

Propiedad 22: $[X_j, P_j^n] = i\hbar n P_j^{n-1}$.

Propiedad 23: Sean A, B, C operadores y b, c números complejos.

$$[A, bB + cC] = b[A, B] + c[A, C].$$

Propiedad 24: Sea $F(P_j) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n P_j^n$ entocnes

$$[X_j, F(P_j)] = i\hbar F'(P_j).$$

18.6. Momentum Respecto a la Posición en 3-D

El observable \vec{P} es una terna ordenada (como era de esperarse luego de todo lo visto anteriormente) y son compatibles. Estos observables nos proporcionan una base ortonormal de nuestro espacio de estado.

$$\begin{aligned} P_x | \vec{p} \rangle &= P_x | p_x, p_y, p_z \rangle = p_x | p_x, p_y, p_z \rangle \\ P_y | \vec{p} \rangle &= P_y | p_x, p_y, p_z \rangle = p_y | p_x, p_y, p_z \rangle \\ P_z | \vec{p} \rangle &= P_z | p_x, p_y, p_z \rangle = p_z | p_x, p_y, p_z \rangle. \end{aligned}$$

También

$$\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_o \otimes \mathcal{H}_o \otimes \mathcal{H}_o.$$

Sabemos

$$\psi(\vec{x}) = \langle \vec{x} | \psi \rangle,$$

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \psi \rangle.$$

Propiedad 25: $\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = N e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}}$ Donde N es una constante de normalización y $\vec{p} \cdot \vec{x} = xp_x + yp_y + zp_z$.

Propiedad 26: $\langle \vec{x} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}}$.

Propiedad 27: (Transformada inversa de Fourier)

$$\psi(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \tilde{\psi}(\vec{p}).$$

Propiedad 28: (Transformada de Fourier)

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\vec{p} e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \psi(\vec{x}).$$

Definición 18.6.1. Valor Propio Degenerado:

Sea $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ un operador lineal $a \in \mathbb{C}$ es un valor propio degenerado si y solo si existen vectores $|\psi\rangle$ y $|\phi\rangle$ linealmente independientes tal que

$$A|\psi\rangle = a|\psi\rangle$$

$$A|\phi\rangle = a|\phi\rangle.$$

Recordemos del álgebra lineal que el conjunto de todos los vectores propios de A con valor propio a , forma un subespacio vectorial. De lo anterior tenemos que a es un valor propio degenerado si y solamente si el espacio propio tiene dimensión mayor o igual a 2.

Propiedad 29: Si A y B son observables que tienen la misma base ortonormal de kets propios, entonces A y B son compatibles.

Propiedad 30: Si A y B son observables compatibles, donde todos sus valores propios son no degenerados, entonces A y B comparten base ortonormal de kets propios.

Teorema 18.6.1. Si A y B son observables compatibles entonces A y B comparten base de kets propios.

Capítulo 19

Energía y Hamiltoniano

19.1. Dinámica Cuántica

Ahora se estudiará la evolución en el tiempo de un sistema cuántica. Dicho de otra forma, vamos a estudiar la evolución de un estado $|\psi\rangle$ que representa un sistema interactuando con el medio.

19.1.1. Operador Evolución $U(t, a)$

El operador evolución describe el estado de un sistema después de haber transcurrido un tiempo $\Delta t = a$; de la siguiente forma

$$U(t, a) |\psi_t\rangle = |\psi_{t+a}\rangle.$$

El problema recae en calcular U .

Propiedad 1: U_a es unitario.

19.2. El Hamiltoniano

Ahora a definimos el Hamiltoniano en el tiempo t de la siguiente forma

$$H(t) = i\hbar \left. \frac{\partial U(t, a)}{\partial a} \right|_{a=0}.$$

Tal y como se verá más adelante H es un operador Hermítico.

Propiedad 2 (Ecuación de Schrodinger): $H(t) |\psi_t\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_t\rangle$. Donde $H(t)$ es la energía total del sistema cuántico.

Propiedad 3: $H^\dagger(t) |\psi_t\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_t\rangle$.

Propiedad 4: **DS: Ahora es bastante obvio.** H es hermítico.

19.2.1. Casos del Hamiltoniano en Física

En Física tenemos tres casos del Hamiltoniano

1. El Hamiltoniano es independiente del tiempo

$$H(t) = H = \text{cte.}$$

2. El Hamiltoniano depende del tiempo pero el Hamiltonianos a tiempos diferentes conmutan.
3. El Hamiltoniano depende del tiempo y Hamiltonianos a tiempos diferentes no conmutan.

Propiedad 5: Si $H(t) = H$ es independiente del tiempo entonces.

$$U(t, a) = e^{-\frac{ia}{\hbar} H}.$$

Propiedad 6: Si los Hamiltonianos conmutan a tiempos diferentes

$$U(t, a) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+a} H(t') dt'}.$$

19.3. Estados Estacionarios

Recordemos que un estado se representa por un ket y cualquier múltiplo $c|\psi\rangle$ representa el mismo estado. Un estado es estacionario si y solo si los kets $|\psi_t\rangle$ que representan al estado del sistema en el tiempo t son múltiplos de $|\psi_o\rangle = |\psi_0\rangle$ para cualquier t , $|\psi_t\rangle = c(t)|\psi_o\rangle$.

Los estados estacionarios no cambian respecto al tiempo, aunque los kets que los representan pueden cambiar. Siempre requerimos que la magnitud de los kets sea 1 por lo tanto $c(t) = 1$.

$$|\psi_t\rangle = e^{i\theta(t)} |\psi_o\rangle.$$

Sea A un observable cualquiera; el valor esperado del observable A cuando el sistema está en el estado $|\psi_t\rangle$ viene dado por:

19.3.1. Punto de Vista de Heisenberg

$$\langle A \rangle = \langle \psi(0) | (U^\dagger(t) A U(t)) | \psi(0) \rangle.$$

Para Heisenberg, el estado no evoluciona si no que evoluciona el observable.

$$A(t) = U^\dagger(t) A U(t).$$

19.3.2. Punto de Vista de Schrodinger

$$\langle A(t) \rangle = (\langle \psi(0) | U^\dagger(t)) A(U(t) | \psi_t \rangle).$$

Para Schrodinger, el observable no evoluciona sino que es el estado lo que evoluciona. Donde dicho estado obedece la ecuación de Schrodinger.

La ecuación de Schrodinger independiente del tiempo calcula los valores propios y kets propios del Hamiltoniano H .

Propiedad Previa a la Ecuación de Heisenberg:

$$\frac{\partial U(t)}{\partial t} = \frac{dU}{dt} = \frac{1}{i\hbar} H U(t).$$

19.3.3. Ecuación de Movimiento de Heisenberg

Sea A un observable y H el Hamiltoniano.

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A(t), H(t)].$$

Capítulo 20

Oscilador Armónico Cuántico

El oscilador armónico cuántico es el análogo mecánico cuántico del oscilador armónico clásico. Es uno de los sistemas modelo más importante en mecánica cuántica, ya que cualquier potencial se puede aproximar por un potencial armónico en las proximidades del punto de equilibrio estable (mínimo). Además, es uno de los sistemas mecánico cuánticos que admite una solución analítica sencilla.

20.1. Oscilador Armónico

Dado el sistema físico de oscilador más simple se tiene que su hamiltoniano es

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}kX^2.$$

Dado que H, P, X son observables incompatibles. Recordemos que $[X, P] = i\hbar I$. Y con esto tenemos el operador evolución

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}tH}.$$

20.2. Ecuación de Schrodinger

$$H|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle$$

Si presentamos la ecuación de Schrodinger respecto a la posición, tenemos lo siguiente

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

20.2.1. Ecuación de Schrodinger Independiente del Tiempo

La ecuación de Schrodinger independiente del tiempo es la ecuación que calcula los valores propios y los kets propios del Hamiltoniano mostrado al inicio del capítulo.

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle,$$

E es el valor propio de H , por lo tanto E es un valor real puro, $E \in \mathbb{R}$. Con esto aplicamos el bra $\langle\psi|$ se llega a la ecuación de Schrodinger Independiente del Tiempo para el oscilador armónico, respecto a la posición

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d\psi}{dx} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi(x) = E\psi(x).$$

20.3. Operadores en el Oscilador Cuántico

En lugar de resolver la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo directamente, para calcular los valores propios y kets propios del Hamiltoniano; vamos a usar el operador creador, el operador anulador y el operador número. Como veremos a continuación el método de operadores es un método muy eficiente para calcular valores propios y ket propios.

20.3.1. Operador Anulador o Aniquilador

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(X + i \frac{P}{m\omega} \right).$$

20.3.2. Operador Creador

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(X - i \frac{P}{m\omega} \right).$$

20.3.3. Operador Número

$$N = a^\dagger a.$$

Los operadores anulador y creador son operadores tipo escalera; no son ni hermíticos ni unitarios.

Propiedad 1: $[a, a^\dagger] = I$.

Propiedad 2: $N = \frac{1}{\hbar\omega} H - \frac{1}{2} I$.

Propiedad 3: H es hermítico.

Propiedad 4: H y N conmutan.

Propiedad 5: Si $|n\rangle$ es ket propio de N con valor propio n entonces

$$H |n\rangle = (n + 1/2)\hbar\omega |n\rangle.$$

Propiedad 6: $[N, a] = -a$.

Propiedad 7: $[N, a^\dagger] = a^\dagger$.

Propiedad 8: $a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$.

Propiedad 9: $a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$.

Propiedad 10: Si n es valor propio del operador número N entonces $n \geq 0$.

Propiedad 11: Si n es valor propio del operador número N entonces n es un número entero no negativo.

Capítulo 21

Espín $1/2$

Capítulo 22

Momentum Angular

Parte IV

Electromagnetismo

Parte V

Mecánica Clásica

Parte VI

Reducción de Datos

Parte VII

Materia Condensada