

Capítulo 1

Conjuntos estadísticos

La cantidad

$$\rho(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}, t) d^{3N} q d^{3N} p$$

es el número de microestados en el elemento $d^{3N} q d^{3N} p$ al tiempo t centrado en q, p . Si los microestados son equiprobables $\rho \equiv cte.$. El conjunto $\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$ son $6N$ coordenadas.

$$\Omega = \int p d^{3N} q d^{3N} p$$

La integral Ω es imposible porque es difícil determinar el volumen de integración.

XXX Dibujos XXXX

el volumen en Γ es proporcional al número de microestados compatibles con E, N , el volumen Γ del macroestado es $\Omega\{n_i\}$

$n_i = f_i d^3 q d^3 p$ es el número de partículas en una celda i (con su \vec{p} en $\vec{p} + d\vec{p}$ y con su \vec{q} en $\vec{q} + d\vec{q}$)

Un microestados determina una distribución f que da un conjunto $\{n_i\}$. Pero una f determina muchos microestados porque la función de distribución no distingue entre partículas (importan los números de ocupación); entonces una f determina un volumen en Γ .

Cada microestado tiene su f .

Suponemos que todos los microestados en Γ son igualmente probables. La f que determina el mayor volumen en Γ es la más probable. Suponemos que en el equilibrio el sistema toma la f más probable. Si f_i es el valor de f en cada celda i

$$f_i = \frac{n_i}{d^3 p d^3 q} \quad \text{promediada en el ensamble} \quad \bar{f}_i = \frac{\langle n_i \rangle}{d^3 p d^3 q} \quad \text{en el equilibrio}$$

f_i es la distribución para un miembro en el ensamble.

Esta \bar{f}_i es la de equilibrio, pero la cuenta no es fácil. Asumiremos que la f de equilibrio es la más probable (la de mayor volumen en \mathbb{F}); entonces maximizaremos dicho volumen para hallarla.

Un microestado determina una f ; diferentes microestados pueden determinar otras f pero muchos coincidirán en una misma f .

La f en el equilibrio es la que tiene mayor cantidad de microestados (la más probable) pero

$$\bar{f}_i = \frac{\langle n_i \rangle}{d^3 p d^3 q}$$

es el promedio en el ensamble y no será exactamente igual a la f_i del mayor volumen, salvo que el volumen de f sea mucho mayor al ocupado por f' , f'' , etc.

Dado el volumen $\Omega\{n_i\}$ extremaremos el mismo sujeto a las condiciones

$$E = \sum_i^K n_i e_i \quad N = \sum_i^K n_i$$

y llegamos a la f de equilibrio que es f_{MB} .

El volumen Ω se escribe en función de los números de ocupación

Necesito $\Omega = \Omega\{n_i\}$ para obtener el $\{\tilde{n}_i\}$.

$$\Omega(\{n_i\}) = \frac{N!}{\prod_i^K n_i!} \prod_i^K g_i^{n_i} \quad (i = 1, 2, \dots, K \text{ identifica celdas en } \mu)$$

$$\Omega(\{n_i\}) = N! \prod_i^K \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

donde g_i son los subniveles en que podríamos dividir la celda K ; es por matemática conveniencia y para abarcar más casos (luego será $g_i = 1 \forall i$).

El conjunto $\{\tilde{n}_i\}$ que extrema $\Omega(\{n_i\})$ es el más probable y consideraremos

$$\{\tilde{n}_i\} = \langle n_i \rangle$$

Estaremos pensando que cuando $N \rightarrow \infty$ la mayor parte de los microestados van a una distribución f_{MB}

1.1 Microcanónico

1.1.1 Solución de equilibrio

La solución de equilibrio satisfacía

$$f(p_1)f(p_2) = f(p'_1)f(p'_2)$$

$$\log f(p_1) + \log f(p_2) = \log f(p'_1) + \log f(p'_2)$$

que luce como una ley de conservación y admite como solución

$$\log f(p) = Am + \mathbf{B} \cdot \mathbf{p} + C|\mathbf{p}|^2 \quad (A, \mathbf{B}, C \text{ ctes. dimensionales})$$

que lista los *invariantes colisionales*. Completando cuadrados

$$f \propto C_1 e^{-C_2(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2}$$

La expresión completa se ajusta con

$$n = \int f(\mathbf{p}, t) d^3p$$

donde el \mathbf{p} de una partícula es

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{\int f(\mathbf{p}) \mathbf{p} d^3p d^3q}{\int f(\mathbf{p}) d^3p d^3q} = \frac{1}{n} \int f(\mathbf{p}) \mathbf{p} d^3p$$

El cociente es \mathbf{P}/N .

y la energía por partícula

$$\langle e \rangle = \frac{\int f(\mathbf{p}) \mathbf{p}^2 / (2m) d^3p d^3q}{\int f(\mathbf{p}) d^3p d^3q} = \frac{1}{n} \int f(\mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m} d^3p$$

Finalmente se llega a

$$f(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\frac{(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2}{2m k T}}$$

Solución de equilibrio de la ecuación de transporte

que es la función de distribución de momentos de Maxwell-Boltzmann.

$$(\text{presión ideal}) \quad p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{3} n \epsilon = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} k T = n k T$$

1.1.2 Método de la distribución más probable

Con este método también llegamos a f_{MB} pero extremándolo el volumen $\Omega(\{n_i\})$ que ocupa en el espacio \mathbb{I} sujeto a los vínculos $E = \sum_i n_i e_i$ y $N = \sum_i n_i$.

Luego podemos estimar qué tan probable es la distribución de MB (la más probable) considerando (ASUMIMOS)

los # de ocupación de MB $\tilde{n}_i \cong \langle n_i \rangle$ el promedio en el ensamble

pero esto sólo valdrá si las desviaciones son pequeñas; es decir si f_{MB} es muy muy probable.

Calculamos la desviación cuadrática (varianza) se tiene

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = g_i \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial g_i}$$

donde se usó que

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_i \Omega\{n_j\}}{\sum_{\{n_j\}} \Omega\{n_j\}}$$

Suponiendo que $\langle n_i \rangle \approx \tilde{n}_i$ entonces $\langle n_i \rangle \propto f_{MB}$ con lo cual se tiene también

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \cong \tilde{n}_i$$

$$\text{como } g_i \frac{\partial \tilde{n}_i}{\partial g_i} = \tilde{n}_i$$

y las fluctuaciones relativas

$$\sqrt{\langle \left(\frac{m_i}{N}\right)^2 \rangle - \left(\frac{m_i}{N}\right)^2} \cong \sqrt{\frac{\tilde{n}_i/N}{N}} \rightarrow_{N \rightarrow \infty} 0$$

En el límite termodinámico MB es totalmente dominante.

1.1.3 Hipótesis ergódica

La trayectoria individual de casi cualquier punto en el Ω pasa, con el tiempo, a través de todos los puntos permitidos del espacio Γ . Si esperamos lo suficiente, todos los microestados posibles son visitados.

1.1.4 Observaciones sobre el microcanónico

$$\Gamma(E) = \int_{E < \mathcal{H} < E + \Delta E} \rho d^{3n}p d^{3n}q \quad \Sigma(E) = \int_{\mathcal{H} < E} \rho d^{3n}p d^{3n}q$$

entonces

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta E) - \Sigma(E) \cong \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \Delta E \quad \text{si } \Delta E \ll E$$

ΔE es el *paso* entre medidas de energía

$$\Gamma(E) = \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2) \quad (1 \text{ y } 2 \text{ son subsistemas})$$

$$E = E_1 + E_2 \Rightarrow \Gamma(E) = \sum_i^{E/\Delta E} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)$$

siendo $E/\Delta E$ el número de términos tales que se cumple $E = E_1 + E_2$. Si se da $N_1 \rightarrow \infty$ y $N_2 \rightarrow \infty$ será

$$\log \Gamma_1 \propto N_1 \quad \log \Gamma_2 \propto N_2 \quad E \propto N_1 + N_2$$

luego $\log(E/\Delta E)$ es despreciable pues ΔE es constante y entonces

$$S(E, V) = S(\tilde{E}_1, V_1) + S(\tilde{E}_2, V_2) + \mathcal{O}(\log[N])$$

con lo cual la mayoría de los microestados tienen los valores \tilde{E}_1 y \tilde{E}_2 de energía.

Asimismo

$$\delta(\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)) = 0 \quad \delta(\bar{E}_1 + \bar{E}_2) = 0$$

$$\delta\Gamma_1\Gamma_2 + \Gamma_1\delta\Gamma_2 = 0 \quad \delta(\bar{E}_1) = -\delta(\bar{E}_2)$$

$$\frac{\delta\Gamma_1}{\bar{E}_1}\Gamma_2 = \Gamma_1\frac{\delta\Gamma_2}{\bar{E}_2} \Rightarrow \frac{1}{\Gamma_1}\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\bar{E}_1} = \frac{1}{\Gamma_2}\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\bar{E}_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial\bar{E}_1}(k\log\Gamma_1(\bar{E}_1)) = \frac{\partial}{\partial\bar{E}_2}(k\log\Gamma_2(\bar{E}_2))$$

$$\left.\frac{\partial}{\partial E_1}S(E_1)\right|_{\bar{E}_1} = \left.\frac{\partial}{\partial E_2}S(E_2)\right|_{\bar{E}_2} \equiv \frac{1}{T} \quad \text{en equilibrio } T_1 = T_2$$

La T es el parámetro que gobierna el equilibrio entre partes del sistema.

La idea es que dado un sistema de $E = E_1 + E_2$, sistema compuesto de dos subsistemas, hay muchos valores 1,2 tales que $E = E_1 + E_2$ pero hay una combinación que maximiza $\Gamma(E)$ y es

$$\Gamma_{Max}(E) = \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$$

Luego, con $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ se da que la mayoría de los sistemas tendrán $E_1 = \bar{E}_1$ y $E_2 = \bar{E}_2$. Esa configuración, por supuesto, maximiza la entropía $S = k\log(\Gamma)$.

El hecho de que $\Delta S > 0$ para un sistema aislado lo vemos considerando que tal sistema sólo puede variar V (creciendo, como en la expansión libre de un gas), luego $V_F > V_I$ y entonces

$$\Sigma(E) = \int_{\mathcal{H} < E} \rho d^{3N}p d^{3N}q \quad \xrightarrow{\text{Si aumento el volumen}} \quad \Sigma(E)' = \int_{\mathcal{H} < E} \rho d^{3N}p d^{3N}q$$

$$\Sigma(E)' > \Sigma(E) \quad \Rightarrow \quad \Delta S > 0$$

$\log(E/\Delta E) \propto \log(N)$ **pues**
 $E \propto N$ **y** ΔE **cte.**

El sistema es E, N, V y yo lo pienso compuesto de dos partes E_1, N_1, V_1 y E_2, N_2, V_2 .

Será un número mayor porque el dominio de integración en q es mayor.

Equipartición implica

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT$$

y entonces

$$\left\langle p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle = kT$$

y

$$\left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \langle q_i \dot{p}_i \rangle = kT$$

$$\left\langle \sum_i^{3N} q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \sum_i^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = \sum_i^{3N} kT = 3NkT$$

entonces llegamos al virial,

$$\sum_i^{3N} \langle q_i \dot{p}_i \rangle = 3NkT.$$

Considerando un hamiltoniano armónico,

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E \quad \text{con} \quad \mathcal{H} = \sum_i^{3N} a_i p_i^2 + b_i q_i^2$$

$$p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} = 2a_k p_k^2 \quad q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} = 2b_k q_k^2$$

de modo que

$$\mathcal{H} = \sum_i^{3N} \frac{1}{2} p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} + \frac{1}{2} q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k}$$

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \sum_i^{3N} \frac{1}{2} \left\langle p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right\rangle$$

y si f es el número de constantes a_k, b_k no nulos

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} f kT$$

Si fuesen todas no nulas entonces

$$\langle \mathcal{H} \rangle = 3NkT.$$

1.1.5 Gas ideal (microcanónico)

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m}$$

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} < E} d^3p_1 \dots d^3p_N d^3q_1 \dots d^3q_N = \left(\frac{V}{h^{3N}} \right)^N \int_{\mathcal{H} < E} d^3p_1 \dots d^3p_N$$

donde la integral en $\{q_i\}$ es inmediata porque no están los mismos en los límites y donde el límite de integración $\mathcal{H} < E$ implica la condición

$$p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2 < (\sqrt{2mE})^2$$

Es una especie de radio $2mE$.

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left[\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]^N$$

Luego,

$$S = k \log \left\{ C \left(\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right)^N \right\}$$

$$S = k \log C + Nk \log \left[\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]$$

$$k \log C \approx -3/2 Nk \log 3N/2$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = Nk \frac{3}{2} \frac{1}{E}$$

y entonces

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad \text{gas ideal}$$

Vemos que la termodinámica es bastante insensible a las aproximaciones.

1.1.6 Paradoja de Gibbs

$$S \propto Nk \log(V) + Nk \log(E^{3/2})$$

Supongamos dos gases idénticos con la misma p y T

Quitar la pared es una operación mental si los gases son idénticos (o al menos eso podemos pensar).

$$\Delta S = Nk \log V + Nk \log(E^{3/2}) - N_1 k \log V_1 - N_2 k \log(E_1^{3/2}) - N_1 k \log V_2 - N_2 k \log(E_2^{3/2})$$

$$\Delta S = N_1 k \log \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 k \log \left(\frac{V}{V_2} \right) + N_1 k \log \left(\frac{E}{E_1} \right)^{3/2} + N_2 k \log \left(\frac{E}{E_2} \right)^{3/2}$$

$$\Delta S > 0 \quad \text{pues: } \frac{V}{V_1} = 1 + \frac{V_2}{V_1} > 1, \frac{V}{V_2} > 1, \frac{E}{E_1} > 1, \frac{E}{E_2} > 1$$

Podemos hacer algo menos cuentoso tomando

$$S \propto Nk \log \left(V \left[\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right]^{3/2} \right)$$

donde la N viene de $k \log C_{3N}$ con $N \rightarrow \infty$. Vemos que E/N mantiene el cambio en S respecto de E igual, puesto que

$$\frac{E}{N} = \frac{E_1 + E_2}{N_1 + N_2} = \frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2} = \epsilon$$

pero V no balance. Luego la inclusión de $1/N!$ hará que

$$S = k \log \left(\frac{1}{N!} \Sigma(E, N, V) \right) = k \log(\Sigma) - k \log N!$$

de forma que resultará

$$S \propto Nk \log \left(\frac{V}{N} \left[\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right]^{3/2} \right)$$

y esta S sí está libre de paradoja de Gibbs.

1.2 Canónico

Consideramos un microcanónico con

$$E = E_1 + E_2, \quad N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2$$

donde N_i, V_i están fijos y E_i varían de acuerdo a

$$E = E_1 + E_2$$

Consideramos un microcanónico

$$\Gamma(E) = \Sigma_{E_1} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1) \leq CT_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(E - \bar{E}_1) \approx CT_2(\bar{E}_1)$$

$$S(E - \bar{E}_1) \approx k \log \Gamma_2(E - \bar{E}_1)$$

$$S(E) + \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_E (-\bar{E}_1) \approx k \log \Gamma_2(E - \bar{E}_1)$$

Si los gases son distintos está correcto $\Delta S > 0$ pero si son idénticos no porque un estado como F podría provenir de infinitas compartimentacionales las cuales darían todas diferentes ΔS y entonces la entropía S no sería función de estado.

Imagen del microcanónico...

$$e^{\frac{S(E)}{k}} e^{-\frac{E}{kT}} \approx \Gamma_2(E - \bar{E}_1)$$

Claramente como '1' siempre está metido dentro de '2' entre mayor sea el Γ_2 mayor también el tamaño de '1' en \mathbb{F} , luego:

#de config en \mathbb{F} del sistema '1+2' = #de config de '1' en '2' \times #de config de '2' en \mathbb{F}

$$\# \text{ config '1'} = \frac{\# \text{ config '1+2'}}{\# \text{ config '2'}} \approx e^{-\frac{E_1}{kT}} = C \int e^{-\mathcal{H}/kT} d^3p d^3q$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\mathcal{H}/kT} d^3p d^3q$$

$1/N!$ es el factor de buen conteo.

La función de partición es el volumen ocupado en \mathbb{F} . El vínculo con la termodinámica viene de

$$Q_N(V, T) = e^{-\beta A}$$

$$A = -kT \log[Q_N(V, T)]$$

donde $A = A(T, V, N)$ es la energía libre de Helmholtz. Podemos ver que se deduce esto de

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log[Q_N(V, T)] = A + TS = A - T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{N, V}$$

pero

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}, \quad \text{pues } \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = -\frac{A}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial A}{\partial T}$$

de modo que

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = A - T \frac{\partial A}{\partial T}$$

$$S = -\partial A / \partial T|_{N, V}$$

y entonces

$$E = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Q_N = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right)$$

de lo que se desprende

$$\log Q_N = -\frac{A}{kT}$$

Podemos usar $E = A + TS$ y llegar a $Q_N = \exp(-\beta A)$ o bien $Q_N = \exp(-\beta A)$ y llegar a $E = A + TS$.

1.2.1 Equivalencia canónico y microcanónico

Vemos cómo son las fluctuaciones de energía en el canónico. Desde

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \frac{\int e^{-\beta \mathcal{H}} \mathcal{H} d^3 p d^3 q}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d^3 p d^3 q}$$

$$\int e^{-\beta \mathcal{H}} U d^3 p d^3 q = \int e^{-\beta \mathcal{H}} \mathcal{H} d^3 p d^3 q$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\int e^{-\beta \mathcal{H}} (U - \mathcal{H}) d^3 p d^3 q \right] = \frac{\partial}{\partial \beta} [0] = 0$$

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 C_V$$

Las fluctuaciones van como el C_V , luego

$$\langle \mathcal{H}^2 / N^2 \rangle - \langle \mathcal{H} / N \rangle^2 = kT^2 c_V / N \quad \text{donde } c_V = C_V / N \quad \langle \mathcal{H} \rangle \propto N \text{ y } C_V \propto N$$

de modo que las fluctuaciones relativas van a 0 con $N \rightarrow \infty$.

Otro modo de verlo es considerando

$$\frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d^3 p d^3 q = \int_0^\infty dE \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} e^{-\beta E} = \int_0^\infty dE e^{-\beta E + \log(\partial \Sigma(E) / \partial E)}$$

donde

$$\frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} dE = \frac{d^3 p d^3 q}{h^{3N} N!}$$

y como $S/k = \beta TS$

$$Q_N = \int_0^\infty dE e^{-\beta E + \beta TS}$$

Si suponemos que es S máxima en $E = \bar{E}$ entonces $S_{MAX} = S(\bar{E})$ y será

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\bar{E}} = 0$$

con lo cual

$$E + TS \cong \bar{E} + TS(\bar{E}) + \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 T \left. \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right|_{\bar{E}}$$

$$E + TS \cong \bar{E} + TS(\bar{E}) - (E - \bar{E})^2 \frac{1}{2kTC_V}$$

de modo que

$$Q_N = \int_0^\infty dE e^{-\beta [\bar{E} + TS(\bar{E})] - \beta \frac{(E - \bar{E})^2}{2kTC_V}}$$

$$Q_N = e^{-\beta[\bar{E} + TS(\bar{E})]} \int_0^\infty dE e^{-\beta \frac{(E - \bar{E})^2}{2kTC_V}}$$

y vemos que la integral se va a una delta con $N \rightarrow \infty$ (pues $C_V \propto N$) en cuyo caso

$$Q_N = e^{-\beta[\bar{E} + TS(\bar{E})]}$$

y la mayor parte de los estados tienen energía \bar{E} , que es la de un sistema aislado a temperatura T .

La densidad de estados va entonces de acuerdo al producto de dos efectos contrarios:

$$g(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} e^{-\beta E}$$

1.2.2 Ejemplos sencillos

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_i^2 q_i^2 \quad \text{oscilador clásico 1D}$$

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{oscilador Schrödinger 1D}$$

$$\mathcal{H} = \sum_i^N n_i \hbar \omega \quad \text{oscilador Planck 1D}$$

$$U = NkT \rightarrow C_V = Nk \quad \text{Clásico}$$

$$U \approx \frac{N\hbar\omega}{2} \quad U \approx 0 (T \ll 1) \quad \rightarrow C_V = 0 \quad \text{Schrödinger-Planck}$$

$$U \approx NkT \quad (T \gg 1) \quad \rightarrow C_V = Nk \quad \text{Schrödinger-Planck}$$

Los casos Schrödinger y Planck aproximan al C_V clásico con T altas.

1.2.3 Una derivación más del canónico

El tamaño del sistema '1' en \mathbb{F} (su volumen $\Gamma_1(E_1)$) será proporcional al tamaño del sistema '2' en \mathbb{F} (su volumen $\Gamma_2(E - E_1)$) de manera que

$$\Gamma_1(E_1) \propto \Gamma_2(E - E_1)$$

$$k \log \Gamma_1(E_1) \approx S(E) + \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_E (-E_1) = S(E) - \frac{E_1}{T} \quad (\text{del sistema '2'})$$

$$\Gamma_1(E_1) \approx e^{S(E)/k} e^{-E_1/kT}$$

$$\# \text{ conf '1' } = \# \text{ conf '2' } \times \text{ densidad del '1' en el '2' }$$

y finalmente

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\mathcal{H}(\{p_i, q_i\})/kT}$$

1.3 El gran canónico

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N_1} p_1 d^{3N_2} p_2 \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \int d^{3N_1} q_1 d^{3N_2} q_2 e^{-\beta[\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2]}$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N_1} h^{3N_2}} \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{N_1! N_2!} \int d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} p_1 e^{-\beta \mathcal{H}_1} \int d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} q_2 e^{-\beta \mathcal{H}_2}$$

$$Q_N(V, T) = \sum_{N_1=0}^N \int \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} d^{3N_1} p_1 d^{3N_1} p_1 e^{-\beta \mathcal{H}_1} \int \frac{1}{h^{3N_2} N_2!} d^{3N_2} q_2 d^{3N_2} q_2 e^{-\beta \mathcal{H}_2}$$

$$1 = \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} \int d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1 e^{-\beta \mathcal{H}_1} \frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)}$$

$$1 = \sum_{N_1=0}^N \int d^{3N_1} q_1 d^{3N_1} p_1 \frac{e^{-\beta \mathcal{H}_1}}{h^{3N_1} N_1!} \frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)}$$

siendo el último factor un $\rho(\{p_1, q_1\}, N_1)$

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta A(V-V_1, N-N_1, T)} e^{-\beta A(V, N, T)} = e^{-\beta[\frac{\delta A}{\delta V} \delta V + \frac{\delta A}{\delta N} \delta N]}$$

donde las diferencias δ se toman discretas:

$$\frac{\delta A}{\delta V} \delta V + \frac{\delta A}{\delta N} \delta N = (-p)(-V_1) + \mu(-N)_1 = pV_1 - \mu N_1$$

$$A = U - TS \quad dA = dU - TdS - SdT = -pdV + \mu dN - SdT$$

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta PV_1 + \beta \mu N_1},$$

De forma que la densidad del sistema '1' es

$$\frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{-\beta \mathcal{H}_1} e^{-\beta PV_1} e^{\beta \mu N_1},$$

y definiendo $z \equiv e^{\beta\mu}$

$$\rho(\{p, q\}, N) = \frac{z^N}{h^{3N} N!} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{-\beta PV}$$

Nótese que μ, P, V, T son los valores fijos del sistema mayor y hemos sacado subíndices.

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \frac{z^N}{h^{3N} N!} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{-\beta PV} \\ e^{\beta PV} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \\ \beta PV &= \log \left(\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \right) \end{aligned} \quad (3.1)$$

y tenemos

$$\Xi(z, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)$$

que es la gran función de partición. La termodinámica puede extraerse desde

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \log[\Xi(z, V, T)] \quad \langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log[\Xi(z, V, T)]$$

La ecuación de estado se obtiene reemplazando z en la expresión de (3.1) y en $\langle N \rangle$

1.3.1 Fluctuaciones de densidad

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= z \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \log \Xi \right) = kTV \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \\ \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= kTV \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{v} = kTV \frac{1}{v^2} \kappa_T = kT \frac{N^2}{V} \kappa_T = NkT \frac{\kappa_T}{v} \end{aligned}$$

Viene de

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{v} = - \frac{1}{v^2} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial \mu} = \frac{1}{v^2} \kappa_T$$

Si $A = Na$ entonces $a = u - Ts$ y entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial a}{\partial v} &= -p \\ U &= TS - pV + \mu N \quad \Rightarrow \quad u = Ts - pv \\ \frac{\partial \mu}{\partial v} &= -P - v \frac{\partial^2 a}{\partial v^2} + p = v \frac{\partial p}{\partial v} \quad \frac{\partial p}{\partial \mu} = \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial \mu}{\partial v}} = \frac{1}{v} \end{aligned}$$

pues

$$u - Ts = a = -pV + \mu \quad \mu = a + pv$$

Las fluctuaciones relativas tiende a cero cuando $N \rightarrow \infty$ provistos de que $\kappa_T < \infty$. Esto no vale en la transición de fase de primer orden pues

$$\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_{\text{punto crítico}} = 0 \quad \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \rightarrow \infty$$

Se calculan como

$$\sqrt{\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{N^2}} = \sqrt{kT \frac{\partial \kappa_T}{\partial v} \frac{1}{N}} \rightarrow 0 \text{ si } N \rightarrow \infty$$

1.3.2 Fluctuaciones de energía

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z, V}$$

y como

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z, V} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{N, V} + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T, V} \frac{\partial N}{\partial T} \Big|_{z, V}$$

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 C_V + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T, V} \right]^2 \langle (\Delta N)^2 \rangle$$

siendo $kT^2 C_V$ fluctuación del canónico y $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$

1.3.3 Gas ideal

$$Q_N = \frac{(Vf(T))^N}{N!} \Rightarrow \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(zVf(t))^N}{N!} = e^{zVf(T)}$$

$$\beta pV = \log(\Xi) = zVf(T) \quad \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \log(\Xi) = zVf(T)$$

y luego

$$\beta pV = \langle N \rangle \rightarrow pV = \langle N \rangle kT$$

y recuperamos la ecuación de estado del gas ideal.

1.3.4 Equivalencia canónico-gran canónico

Para ver que con $N \rightarrow \infty$ son equivalentes consideramos

$$\kappa_T = \frac{1}{v} \left(-\frac{\partial v}{\partial p} \right) < \infty \quad \frac{\partial p}{\partial v} < 0$$

Pero en la coexistencia de una transición de fase de 1er orden se da

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0 \rightarrow \kappa_T \rightarrow \infty \text{ (sistema homogéneo)}$$

La idea es ver que

- Dado z existe N tal que $\Xi = \sum_N z^N Q_N(V, T)$
- Dado N existe z tal que $\Xi = \sum_N z^N Q_N(V, T)$

Esto se comprueba. Además, si:

$$W(N) = z^N Q_N(V, T) \propto \text{Prob. de que el sistema tenga } N \text{ partículas}$$

XXX dibujos XXXX

En la transición de fase, donde $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ todos los N son igual de probables porque fluctúa la densidad. La p se mantiene constante pero se varían los N_i de cada fase 'i'.

1.3.5 Otra derivación del gran canónico

Podemos derivar el gran canónico desde

Es la probabilidad de hallar al sistema '1' en un estado con E_1, N_1 .

$$\text{Prob} \propto \Gamma_2(E - E_1, N - N_1)$$

$$\log \Gamma_2(E - E_1, N - N_1) \cong \log \Gamma_2(E, N) + \frac{1}{k} \left. \frac{\partial S(E, N)}{\partial E} \right|_E (-E_1) + \frac{1}{k} \left. \frac{\partial S(E, N)}{\partial N} \right|_N (-N_1)$$

$$\cong \log \Gamma_2(E, N) - \frac{E_1}{kT} + \frac{N_1 \mu}{kT}$$

$$\text{Prob} \propto e^{-\beta E} e^{\beta \mu N} = e^{-\beta E} z^N$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = 1/T \text{ y } \frac{\partial S}{\partial N} = -\mu/T.$$

donde T y μ son las asociadas al baño.

Pensamos en η copias del sistema; $n_{E_1 N_1} = \#$ de sistemas con energía E_1 y N_1 partículas, luego

$$\sum_{\{E_1, N_1\}} n_{E_1 N_1} = \eta \quad \sum_{\{E_1, N_1\}} n_{E_1 N_1} E_1 = n \bar{E}_1 \cong \text{Energía Total}$$

$$\sum_{\{E_1, N_1\}} n_{E_1 N_1} N_1 = \eta \bar{N}_1 \cong \# \text{ Total de partículas (no físico)}$$

donde \bar{N}_1 es el número de medio.

$$\Omega\{n_{E_1 N_1}\} = \frac{\eta!}{\prod (n_{E_1 N_1})!} \quad \text{combinatorio}$$

La combinación de mayor volumen será

$$\begin{aligned} \log \Omega - \alpha \sum n_{E_1} - \beta_L \sum n_{N_1} &= 0 \\ - \sum [n \log n - n - \alpha n_{E_1} - \beta_L n_{N_1}] &= 0 \\ - \sum n [\log n - 1 - \alpha E_1 - \beta_L N_1] &= 0 \rightarrow \log(\tilde{n}) = 1 + \alpha E_1 + \beta_L N_1 \\ \tilde{n} &\propto e^{\alpha E_1 + \beta_L N_1} \end{aligned}$$

que es el conjunto $n_{E_1 N_1}$ de mayor volumen en Ω .

Esperaremos que con $\eta \rightarrow \infty$ sea $< n_{E_1 N_1} > \cong \tilde{n}_{E_1 N_1}$. Para determinar α, β usaremos

$$\begin{aligned} \tilde{N} \cong < N > &= \frac{\partial}{\partial \beta_L} \left(\log \sum_{\{E_1, N_1\}} e^{\alpha E_1 + \beta_L N_1} \right) \\ \tilde{E} \cong < \mathcal{H} > &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\log \sum_{\{E_1, N_1\}} e^{\alpha E_1 + \beta_L N_1} \right) \end{aligned}$$

1.4 Entropía de Gibbs

Sea X extensiva mecánica,

$$S = k \log \Gamma(E, X) \quad dU = TdS + YdX, \quad \frac{dS}{k} = \beta dU + \xi dX$$

Donde $\beta Y = \xi$

Refiriendo al estado ν

$$\begin{aligned} P_\nu &= \frac{e^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}} = \frac{e^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}}{\Theta} \\ < E > &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Theta \quad < X > = -\frac{\partial}{\partial \xi} \log \Theta \end{aligned}$$

Caso $X = N$ $z \frac{\partial}{\partial z} \cong \frac{\partial}{\partial \beta \mu}$

$$d(\log \Theta) = - < E > d\beta - < X > d\xi$$

Sea

$$\mathcal{L} \equiv -k \sum_{\nu} P_{\nu} \log P_{\nu} = -k \sum_{\nu} P_{\nu} \log [e^{-\beta E_{\nu} - \xi X_{\nu}} \Theta^{-1}]$$

$$\mathcal{L} = \sum_{\nu} P_{\nu} k \log \Theta + k P_{\nu} \beta E_{\nu} + k P_{\nu} \xi X_{\nu}$$

$$\mathcal{L} = k \log \Theta + k \beta \langle E \rangle + k \xi \langle X \rangle$$

$$d\mathcal{L} = k \beta d\langle E \rangle + k \xi d\langle X \rangle$$

Es una transformada de Legendre que toma $\log \Theta$ y la lleva a una función de $\langle E \rangle, \langle X \rangle$

$$d\mathcal{L} = k \beta dE + k \beta Y dX = dS = \frac{1}{T} dE + \frac{Y}{T} dX$$

entonces \mathcal{L} es la entropía S .

$$\mathcal{L} = -k \sum_{\nu} P_{\nu} \log P_{\nu}$$

y ν son equiprobables

$$\mathcal{L} = -k \sum_{\nu} \frac{1}{\Gamma} \log \left(\frac{1}{\Gamma} \right) = \sum_{\nu} \frac{k}{\Gamma} \log(\Gamma)$$

y entonces

$$\mathcal{L} = k \log(\Gamma) \equiv S.$$

1.4.1 Observación promedios

$$\langle G \rangle = \frac{\sum_N z^N G Q_N(V, T)}{\Xi} = \frac{\sum_N z^N \sum_{\nu} G(E_{\nu}, N, T) Q_N(V, T)}{\Xi}$$

donde el último factor en la sumatoria es $\langle G \rangle_{\text{CAN}} Q_N(V, T)$.

La parte crítica está en el pasaje de

$$\sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}}$$

a algún índice útil que permite realizar la sumatoria. En el caso de cuasipartículas, como osciladores, tenemos

$$\hat{H} = \sum_i^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

donde n_i es el número de fotones del oscilador i -ésimo. Los fonones cumplen el rol de partículas ¹ Un oscilador ddado puede tener en principio cualquier valor de energía (cualquier valor de n_i) y esto independientemente de los otros $N-1$ osciladores. El número total de fonones del sistema

$$\sum_i^N n_i$$

no es una constante del mismo con lo cual no hay vínculo. Entonces

$$\sum_{\nu} \rightarrow \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\nu}=0}^{\infty}$$

1.5 SUELTO: reubicar

$$Z_N = \int d^{3N}q \prod_{i < j}^N (1 + f_{ij}) \quad \text{integral configuracional}$$

En realidad esta integral serán $N(N-1)/2$ integrales (N-grafos). Podemos factorizar los $N(N-1)/2$ grafos en l-racimos teniendo en cuenta que se cumple

$$N = \sum_{l=1}^N l n_l,$$

de forma que cada N-grafo dtermina un conjunto $\{m_l\} = (m_1, m_2, \dots, m_N)$ de ' m_1 ' 1-racimos, ' m_2 ' 2-racimos y ' m_N ' N-racimos. Por supuesto, un mismo conjunto $\{m_l\}$ determina muchos (en principio) N-grafos en función de la permutación de etiquetas.

$$\frac{N(N-1)}{2} \text{ N-grafos} \rightarrow M \text{ conjuntos } \{m_l\}$$

y la

$$Z_N = \sum_1^{N(N-1)/2} \text{ N-grafos} \equiv \sum_{\{m_l\}}' S(\{m_l\})$$

donde

$$S(\{m_l\}) = \prod_{l=1}^N \left(\sum \text{l-racimos de l partículas} \right)^{m_l} \frac{N!}{1!^{m_1} 2!^{m_2} \dots N!^{m_N} m_1! m_2! \dots m_N!}$$

¹Porque podemos considerar que la \sum se hace en niveles energéticos en lugar de entre osciladores y tenemos un # indeterminado de "partículas" (fonones) distribuidas en 'N' niveles energéticos.

siendo la productoria entre todos los l-racimos posibles de l partículas y donde el combinatorio tiene en cuenta que habría que permutar entre las etiquetas de las N partículas (pués la sumatoria contempla l-racimos de l partículas).

$$S(\{m_l\}) = \frac{N!}{1!^{m_1} 2!^{m_2} \dots N!^{m_N} m_1! m_2! \dots m_N!} \prod_{l=1}^N (l! \lambda^{3(l-1)} V b_l)^{m_l}$$

$$S(\{m_l\}) = N! \lambda^{3N} \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!}$$

$$Z_N = \sum'_{\{m_l\}} S(\{m_l\})$$

$$Q_N = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_N = \sum'_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!}$$

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum'_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!}$$

$$\Xi = \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} z^N \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!}$$

donde hemos utilizado los resultados

$$z^N = z^{\sum_1^N l m_l} = \prod_1^N (z^l)^{m_l} \quad \prod_{l=1}^N \frac{(l!)^{m_l}}{1!^{m_1} \dots N!^{m_l}} = 1$$

$$\prod_{l=1}^N \lambda^{3l m_l} = \lambda^{3 \sum_1^N l m_l} = \lambda^{3N}$$

$$\Xi = \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} z^N \prod_{l=1}^N \left(\frac{V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} \frac{1}{m_l!} = \prod_{l=1}^N \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{z^l V b_l}{\lambda^3} \right)^{m_l} = \prod_{l=1}^N e^{\frac{z^l V b_l}{\lambda^3}}$$

$$\beta p V = \log \Xi = \sum_l \frac{z^l V b_l}{\lambda^3} = \frac{V}{\lambda^3} \sum_l z^l b_l$$

$$\begin{cases} \beta p = \frac{1}{\lambda^3} \sum_z z^l b_l \\ \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_l z^l b_l \end{cases}$$

que es la cluster-expansion.

1.5.1 Integral configuracional y $Q_N(V, T)$

Para un hamiltoniano usual

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{ij}(q_i) = K(\{p_i\}) + V(\{q_i\})$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p \int d^{3N} q e^{-\beta \mathcal{H}(\{p_i, q_i\})} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p e^{-\beta K(\{p_i\})} \int d^{3N} q e^{-\beta V(\{q_i\})}$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N} q e^{-\beta V(\{q_i\})} = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} Z_N(V, T)$$

donde Z_N es la integral configuracional

$$\beta p = \frac{1}{\lambda^3} \sum_l z^l b_l \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_l l z^l b_l$$

$$\beta p v = \frac{\sum_l z^l b_l}{\sum_l l z^l b_l}$$

y el virial es

$$\sum_{l=1} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} = \frac{\sum_l z^l b_l}{\sum_l l z^l b_l}$$

$$\sum_{l=1} a_l(T) \left(\sum_l l z^l b_l \right)^{l-1} \sum_l l z^l b_l = \sum_l z^l b_l$$

$$\sum_{k=1} a_k [z b_1 + 2z^2 b_2]^{k-1} (z b_1 + 2z^2 b_2) \cong z b_1 + z^2 b_2$$

$$a_1 (z b_1 + 2z^2 b_2) + a_2 (z b_1 + 2z^2 b_2)(z b_1 + 2z^2 b_2) \cong z b_1 + z^2 b_2$$

$$z a_1 b_1 + 2z^2 a_1 b_2 + a_2 z^2 b_1^2 + 4a_2 z^3 b_1 b_2 + 4a_2 z^4 b_2^2 \cong z b_1 + z^2 b_2$$

e igualando coeficientes de z tendremos

$$a_1 b_1 = b_1 \quad \rightarrow \quad a_1 = 1$$

$$2a_1 b_2 + a_2 b_1^2 = b_2 \quad \rightarrow \quad a_2 = -\frac{b_2}{b_1^2} = -b_2$$