CURSO BÁSICO DE FÍSICA TEÓRICA

Volumen 4: Física Teórica 3 [Mecánica Estadística]

E.F. Lavia

versión 0.1

5 de febrero de 2018

Contenidos

Capítulo 1

Básicos de termodinámica

1.1 Energía y entropía

Una de las formulaciones de la 2da ley es definir la entropía. Surge de:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \qquad \Rightarrow \frac{Q_1}{Q_2} + \frac{T_1}{T_2} = 0 \text{ reversible}$$

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0 \qquad \text{desigualdad de Clausius}$$

Proceso reversible en un sistema aislado

$$S_{A\to B} = \int_A^B dS = 0$$

pues

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{p}{V}dV + \frac{\mu}{T}dN = 0$$

pero en procesos irreversibles la variación de S es cota superior:

La existencia de S es independiente de su cálculo

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} < \int_A^B dS = S_{A\to B}.$$

Luego, para un sistema aislado, en un proceso irreversible

$$dS_I = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{dQ_I}{T} = 0$$

y entonces

$$0 < \int_A^B dS = S_{A\to B}$$

La entropía solo aumenta. Podría calcular $S_{A\to B}$ con un proceso reversible de $A \to B$ pero ahí ya tengo que intervenir sobre el sistema (no hay procesos espontáneos –en un sistema aislado– reversibles).

En reversibles

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

mientras que en irreversibles

$$dU = ddQ_I - pdV + \mu dN, \quad \text{pero} \quad dQ_I < TdS$$

y entonces

$$dU < TdS - pdV + \mu dN$$

Si S es homogénea, se tiene

$$S = S(\lambda U, \lambda X, \{\lambda N_i\}) = \lambda S(U, X, \{N_i\})$$

En un sistema PVT $Y = -p$.

y además si

$$TdS = dU - YdX - \mu_i dN_i$$

$$\frac{dS}{d\lambda} = S = \frac{\partial S}{\partial \lambda U}\frac{d\lambda U}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda X}\frac{d\lambda X}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i}\frac{d\lambda N_i}{d\lambda}$$

$$S = \frac{\partial S}{\partial \lambda U}U + \frac{\partial S}{\partial \lambda X}X + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i}N_i$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda U}\left[S(\lambda U)\right] = \frac{\partial}{\partial \lambda U}\left[\lambda S(U)\right] = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

y procediendo del mismo modo con Y, μ

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{-Y}{T}X + \frac{-\mu_i}{T}N_i$$

y arribamos a la ecuación fundamental

$$TS = U - YX - \mu_i N_i$$

o bien

$$U = TS + YX + \sum_i \mu_i N_i$$

La primera ley (en sistemas reversibles) era

$$dU = TdS + YdX + \sum_i \mu_i dN_i$$

y a S, V, N constantes

$$dU^R = 0 \qquad dU^I \leq 0$$

la mínima U es equilibrio. Si existe trabajo que no es de volumen resulta

$$dU < -dW_{\text{libre}}$$

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN = \frac{dQ}{dT} \leq dS$$

Si el sistema está aislado será

$$0 \leq dS \quad \text{condición de equilibrio}$$

alcanzando el máximo ya no puede disminuir la entropía.

1.2 Transformadas de Legendre de las funciones termodinámicas

$$f(x,y,z) \qquad \text{con pendientes} \quad \frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}$$

entonces

$$\varphi(f_x, y, z) = f(x,y,z) - x\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial x}\bigg|_{y,z}$$

es la transformada de Legendre respecto de x, mientras que

$$\varphi(f_x, f_y, z) = f(x,y,z) - x\frac{\partial f}{\partial x} - y\frac{\partial f}{\partial y}$$

es la transformada de Legendre respecto de y.

La transformada de Legendre transforma una función homogénea en otra función homogénea, mantiene el carácter de función de estado.

$$d\varphi(f_x, y, z) = df - dx\frac{\partial f}{\partial x} - xd\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)$$

Para el caso de la energía

$$U = U(S,V,N) \qquad\qquad dU = TdS - pdV + \mu dN$$

y entonces

$$A = U - S\frac{\partial U}{\partial S}\bigg|_{V,N} = U - ST \qquad \Rightarrow \qquad A = A(T,V,N)$$

$$H = U - V \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S,N} = U + pV \qquad \Rightarrow \qquad H = H(S,p,N)$$

$$G = U - S \frac{\partial U}{\partial S}\Big|_{V,N} - V \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{S,N} = U - ST + pV \qquad \Rightarrow \qquad G = G(T,p,N)$$

$$dA = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dA \leq -SdT - pdV + \mu dN$$

entonces A mínimo es equilibrio a T, V, N constantes.

La idea de las transformadasd de Legendre es pasar la dependencia de cierto juego de variables a otro que podría ser más apropiado par el sistema en cuestión.

Sistema aislado en equilibrio, entonces se tendrá S máxima y como $S(U,V,N)$ y considero fluctuación energética

$$\frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{\text{eq}} = 0 \qquad \frac{\partial 2}{\partial S} U\Big|_{\text{eq}} < 0$$

$$\delta S_{\text{orden2}} = \frac{1}{2} \frac{\partial 2}{\partial S} U\Big|_{\text{eq}} \delta U^2$$

1.3 Gas de Van der Waals

Esta subsección tiene cinco gráficos

Van der Waals incorpora la interacción molecular.

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

donde $a, b(T)$ caracterizan al gas en cuestión.

La función $p = p(V)$ tiene tres extremos para $T < T_c$,

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0$$

En $T = T_c$ es

$$\frac{\partial p}{\partial V}\Big|_{T_c} = 0 \qquad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\Big|_{T_c} = 0$$

punto de inflexión

$$v_c = 3b \qquad p_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

y eso lleva a la ley de estados correspondientes

$$\left(\bar{p}+\frac{3}{\bar{v}^2}\right)(3\bar{v}-1)=8\bar{T}$$

De Van der Waals al virial

$$p=\frac{nRT}{(V-nb)}-a\left(\frac{n}{V}\right)^2=\frac{nRT}{V(1-b/v)}-\frac{a}{v^2}$$

$$p=\frac{RT}{v}\left[1+\frac{b}{v}-\frac{a}{vRT}\right]=p=\frac{RT}{v}\left[1+\frac{1}{v}\left(b-\frac{a}{RT}\right)\right]$$

y el último paréntesis es el primer coeficiente del virial.

Un potencial intermolecular está compuesto de una zona repulsiva (carozo duro) y una atractiva (cola)

$$V_{eff}=V-b \qquad (menor volumen por el carozo)$$

$$p=\frac{RT}{V-b}-\left(\frac{a}{V}\right)^2 \qquad (menor presión por la atractividad)$$

y entonces, por mol de sustancia,

$$\left(p+\frac{a^2}{V^2}\right)(V-b)=RT$$

b corrige el volumen que es ahora menor porque las partículas ocupan espacio. a corrige la presión dado que la atracción tiende a formar pares bajando la presión sobre las paredes.

Recordemos que

$$-\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p}=\kappa_T>0$$

Las funciones respuesta tienen signo errado dentro de la zona del rulo

$$\frac{\partial p}{\partial V}>0\to\frac{\partial v}{\partial p}>0\Rightarrow\kappa_T<0 \qquad (\mathrm{MAL})$$

$$dT=-SdT+VdP+\mu dN$$

dada la isoterma y que N es constante

$$dG=Vdp\to dg=vdP \quad (\mathrm{molar})$$

G es cóncava en p entonces

$$v=\left.\frac{\partial g}{\partial p}\right|_{T,N}, \qquad \frac{\partial v}{\partial p}=\left.\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right|_{T,N}<0$$

y luego

$$\Delta g = \int_{p_c}^{p_G} vdp = 0$$

entonces

$$\int_C^D + \int_D^E + \int_E^F + \int_F^G = 0$$

y si se invierten puntos para tener un recorrido según las flechas se llega a

$$\int_C^D - \int_E^D = \int_F^E - \int_F^G$$

Áreas inguales determinan entonces los puntos C y G de forma que se corrige Van Der Waals para dar curvaturas correctas. En la región de coexistencia hemos trocado

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \quad \text{por} \quad \frac{\partial p}{\partial V} = 0$$

lo cual da $\kappa_T \to \infty$ en lugar del $\kappa_T < 0$ (que es incorrecto).

Capítulo 2

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 $\mathbb{\Gamma}$ es proporcional al número de microestados compatibles con E, N, el volumen $\mathbb{\Gamma}$ 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 $\mathbb{\Gamma}$.

Cada microestado tiene su f.

Suponemos que todos los microestados en $\mathbb{\Gamma}$ son igualmente probables. La f que determina el mayor volumen en $\mathbb{\Gamma}$ 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

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

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 $\mathbb{\Gamma}$); 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

$$\bar{f}_i = \frac{< n_i >}{d^3 p d^3 q}$$

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

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

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

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

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

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

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

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 $\Omega\left(\{n_i\}\right)$ es el más probable y consideraremos

$$\{\tilde{n}_i\} = < n_i >$$

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

2.1 Microcanónico

2.1.1 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

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

que lista los *invariantes colisionales*. Completando cuadrados

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

La expresión completa se ajusta con

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

donde el $\mathbf{p}$ de una partícula es

$$< \mathbf{p} >= \frac{\int f(\mathbf{p})\mathbf{p} \; d^3p d^3q}{\int f(\mathbf{p}) \; d^3p d^3q} = \frac{1}{n} \int f(\mathbf{p}) \; \mathbf{p} \; d^3p$$

El cociente es $\mathbf{P}/N$.

y la energía por partícula

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

Finalmente se llega a

$$f(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \; \mathrm{e}^{-\frac{(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2}{2mkT}}$$

Solución de equilibrio de la ecuación de transporte

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

$$\text{(presión ideal)} \qquad p = \frac{2}{3}\frac{U}{V} = \frac{2}{3} n\epsilon = \frac{2}{3} n \frac{3}{2} kT = nkT$$

2.1.2 Método de la distribución más probable

Con este método también llegamos a f_{MB} pero extremandolo el volumen $\Omega(\{n_i\})$ que ocupa en el espacio Γ 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 $\quad \tilde{n}_i \cong < n_i > \quad$ 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

$$< n_i^2 > - < n_i >^2 = g_i \frac{\partial < n_i >}{\partial g_i}$$

donde se usó que

$$< n_i > = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_i \Omega\{n_j\}}{\sum_{\{n_j\}} \Omega\{n_j\}}$$

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

$$< n_i^2 > - < n_i >^2 \cong \tilde{n}_i$$

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

y las fluctuaciones relativas

$$\sqrt{< \left(\frac{m_i}{N}\right)^2 > - < \left(\frac{m_i}{N}\right) >^2} \cong \sqrt{\frac{\tilde{n}_i/N}{N}} \to_{N\to\infty} 0$$

En el límite termodinámico MB es totalmente dominante.

2.1.3 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.

2.1.4 Observaciones sobre el microcanónico

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

entonces

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

ΔE es el *paso* entre medidas de energía

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

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

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

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

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

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

Asimismo

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

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

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

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

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

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

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

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.

Luego, con $N_1, N_2 \to \infty$ 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

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

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

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

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,

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

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

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

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

2.1.5 Gas ideal (microcanónico)

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

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

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

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

Es una especie de radio $2mE$.

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

Luego,

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

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

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

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

y entonces

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

Vemos que la termodinámica es bastante insensible a las aproximaciones.

2.1.6 Paradoja de Gibbs

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

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

Supongamos dos gases idénticos con la misma ρ y T

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

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

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 difrentes ΔS y entonces la entropía S no sería función de estado.

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

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 $N \to \infty$. 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

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

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.

2.2 Canónico

Consideramos un microcanónico con

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

Imagen del microcanónico...

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

$$E = E_1 + E_2$$

Consideramos un microcanónico

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

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

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

$$\mathrm{e}^{\frac{S(E)}{k}}\,\mathrm{e}^{-\frac{E_1}{kT}} \approx \Gamma_2(E-\bar{E}_1)$$

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

#de config en $\mathbb{\Gamma}$ del sistema '1+2' = #de config de '1' en '2'×#de config de '2' en$\mathbb{\Gamma}$

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

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

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

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

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

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

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

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

pero

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

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

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 $E = A + TS$.

2.2.1 Equivalencia canónico y microcanónico

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

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

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

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

$$< \mathcal{H}^2 > - < \mathcal{H} >^2 = kT^2 C_V$$

Las fluctuaciones van como el C_V, luego

$$< \mathcal{H}^2/N^2 > - < \mathcal{H}/N >^2 = kT^2 c_V/N \qquad \text{donde } c_V = C_V/N$$

$< \mathcal{H} > \propto N$ **y** $C_V \propto N$

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

Otro modo de verlo es considerando

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

donde

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

y como $S/k = \beta T S$

$$Q_N = \int_0^\infty dE \, \mathrm{e}^{-\beta E + \beta T S}$$

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

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

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

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

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

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:

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

2.2.2 Ejemplos sencillos

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

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

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

$$U = NkT \to C_V = Nk \qquad \text{Clásico}$$

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

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

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

2.2.3 Una derivación más del canónico

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

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

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

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

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

y finalmente

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

2.3 El gran canónico

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

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

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

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

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

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

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

donde las diferencias δ se toman discretas:

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

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

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

De forma que la densidad del sistema '1' es

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

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

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

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

$$1 = \sum_{N=0}^{\infty}\int d^{3N}q d^{3N}p \frac{z^N}{h^{3N}N!}\,\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}\,\mathrm{e}^{-\beta PV}$$

$$\mathrm{e}^{\beta PV} = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{z^N}{h^{3N}N!}\int d^{3N}q d^{3N}p\,\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V,T)$$

$$\beta PV = \log\left(\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V,T)\right) \tag{3.1}$$

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

$$< N >= z\frac{\partial}{\partial z}\log[\,\Xi(z,V,T)\,] \qquad < E >= -\frac{\partial}{\partial\beta}\log[\,\Xi(z,V,T)\,]$$

La ecuación de estado se obtiene reemplazando z en la expresión de (3.1) y en $< N >$

2.3.1 Fluctuaciones de densidad

$$< N^2 > - < N >^2 = z\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial}{\partial z}\log\Xi\right) = kTV\frac{\partial^2 P}{\partial\mu^2}$$

$$< N^2 > - < N >^2 = kTV\frac{\partial}{\partial\mu}\frac{1}{v} = kTV\frac{1}{v^2}\kappa_T = kT\frac{N^2}{V}\kappa_T = NkT\frac{\kappa_T}{v}$$

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

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

$$\frac{\partial a}{\partial v} = -p$$

$$U = TS - pV + \mu N \quad \Rightarrow \quad u = Ts - pv$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = -P - v\frac{\partial^2 a}{\partial v^2} + p = v\frac{\partial p}{\partial v} \qquad \frac{\partial p}{\partial \mu} \qquad = \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial \mu}{\partial v}} = \frac{1}{v}$$

pues

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

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

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

Se calculan como

$$\sqrt{\frac{< N^2 > - < N >^2}{N^2}} = \sqrt{kT\frac{\partial \kappa_T}{\partial v}\frac{1}{N}} \to 0 \text{ si } N \to \infty$$

2.3.2 Fluctuaciones de energía

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

y como

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

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

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

2.3.3 Gas ideal

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

$$\beta pV = \log(\Xi) = zVf(T) \qquad < N >= z\frac{\partial}{\partial z}\log(\Xi) = zVf(T)$$

y luego

$$\beta pV =< N > \qquad \to \quad pV =< N > kT$$

y recuperamos la ecuación de estado del gas ideal.

2.3.4 Equivalencia canónico-gran canónico

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

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

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

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

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'.

2.3.5 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.

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

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

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

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

$\partial S/\partial E = 1/T$ y $\partial S/\partial N = -\mu/T$.

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

$$\sum_{\{E_1,N_1\}} n_{E_1N_1} = \eta \qquad \sum_{\{E_1,N_1\}} n_{E_1N_1} E_1 = n\bar{E}_1 \cong \text{ Energía Total}$$

$$\sum_{\{E_1,N_1\}} n_{E_1N_1}N_1 = \eta\bar{N}_1 \cong \text{ \# Total de partículas (no físico)}$$

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

$$\Omega\{n_{E_1N_1}\} = \frac{\eta!}{\prod(n_{E_1N_1})!} \qquad \text{combinatorio}$$

La conbinación de mayor volumen será

$$\log\Omega - \alpha\sum nE_1 - \beta_L\sum nN_1 = 0$$

$$-\sum\left[n\log n - n - \alpha nE_1 - \beta_L nN_1\right] = 0$$

$$-\sum n\left[\log n - 1 - \alpha E_1 - \beta_L N_1\right] = 0 \to \log(\tilde{n}) = 1 + \alpha E_1 + \beta_L N_1$$

$$\tilde{n} \propto \mathrm{e}^{\alpha E_1 + \beta_L N_1}$$

que es el conjunto $n_{E_1N_1}$ de mayor volumen en Ω.

Esperaremos qeu con $\eta \to \infty$ sea $< n_{E_1N_1} > \cong \tilde{n}_{E_1N_1}$. Para determinar α, β usaremos

$$\tilde{N} \cong < N > = \frac{\partial}{\partial\beta_L}\left(\log\sum_{\{E_1,N_1\}}\mathrm{e}^{\alpha E_1 + \beta_L N_1}\right)$$

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

2.4 Entropía de Gibbs

Sea X extensiva mecánica,

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

Donde $\beta Y = \xi$

Refiriéndo al estado ν

$$P_\nu = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}}{\sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}}{\Theta}$$

$$< E > = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Theta \qquad < X > = -\frac{\partial}{\partial\xi}\log\Theta$$

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

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

Sea

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

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

$$\mathcal{L} = k \log \Theta + k\beta < E > + k\xi < X >$$

$$d\mathcal{L} = k\beta d < E > + k\xi d < X >$$

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

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

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

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

2.4.1 Observación promedios

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

donde el último factor en la sumatoria es $< G >_{\mathrm{CAN}} Q_N(V,T)$.

La parte crítica está en el pasaje de

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

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

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

[1]Porque podemos considerar que la $\sum$ se hace en niveles energéticos en lugar de entre osciladores y tenemos un # indeterminado de “particulas” (fonones) distribuidas en ’N’ niveles energéticos.

Capítulo 3

Gases clásicos ideales

Capítulo 4

Gases imperfectos

Capítulo 5

Gas de Fermi

Capítulo 6

Gas de Bose

Capítulo 7

Elementos de la teoría de fenómenos críticos

Capítulo 8

Evolución temporal de sistemas macroscópicos

8.1 Teorema de Liouville

Un sistema de N partículas en el espacio físico $3D$ descripto por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{p_i, q_i\}, t) \qquad 1 \leq i \leq 3N$$

evolucionará de acuerdo a

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \qquad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

Entonces se tendrá que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q}\frac{\partial q}{\partial t} \right]$$

$\rho = \rho(\{p_i, q_i\}, t)$ describe un ensamble

Pero el número de estados se conserva. Sea ω un volumen arbitrario, el número de estados en ω es

$$\Omega_\omega = \int \rho d^{3N} q d^{3N} p \equiv \int_\omega \rho d\omega$$

Los estados que se fugan van a parar a otros ω dentro del ensamble

y entonces si hay una variación es porque se fugan estados de ω y

$$-\frac{\partial}{\partial t}\left(\Omega_\omega\right) = \int_{S=\partial\omega} \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S}$$

siendo el rhs el flujo saliente de estados del volumen ω huyendo por la superficie S y siendo $\mathbf{v} \equiv (\dot{q}_1, \dot{q}_2, ..., \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dot{p}_2, ..., \dot{p}_{3N})$. Aplicando teorema de la divergencia,

$$-\frac{\partial}{\partial t}\int_\omega \rho d\omega = \int_\omega \mathrm{div}(\rho\mathbf{v}) d\omega$$

$$\int_\omega \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho\mathbf{v})\right] d\omega = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \rho\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i + \rho\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0$$

y vemos que se tiene un cero en

$$\rho\left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i}\right) = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i = 0$$

El ensamble evoluciona como un fluido incompresible, pues el volumen se conserva.

8.2 Jerarquía BBGKY

Podemos definir funciones de correlación f_s. Las ecuaciones de movimiento para calcularlas resultan acopladas de modo que relacionan f_1 con f_2, f_2 con f_3, etc.

Este sistema es la jerarquía BBGKY. Truncándola se puede llegar a Boltzmann

$$z_i \equiv (\vec{p}_i, \vec{q}_i) \quad \text{con } i = 1, 2, ..., N$$

f_s : probabilidad de hallar s partículas con ciertos $\{p_i, q_i\}$ $(i = 1, ..., s)$

$$1 = \int \rho(z_1, z_2, ..., z_N) dz_1 ... dz_N \quad \text{normalizada}$$

$$f_s = \int dz_{s+1} ... dz_N \rho(z_1, z_2, ..., z_N) \Rightarrow f_s = f_s(z_1, z_2, ..., z_s)$$

Es una matnera de pasar de Γ a μ

Dadas $(N-s)$ partículas con cualesquiera $\vec{p}, \vec{q}$ consideramos la probabilidad de tener s partículas con ciertos $\vec{p}, \vec{q}$

$$f_1 = f_1(z_1) \quad \text{es la función de distribución}$$

Se reescribe Liouville $\partial\rho/\partial t = 0$ con $\rho = \rho(\{p_i, q_i\}, t)$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i}\dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\dot{p}_i = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[\nabla_{\vec{q}_i}\rho \cdot \nabla_{\vec{p}_i}\mathcal{H} - \nabla_{\vec{p}_i}\rho \cdot \nabla_{\vec{q}_i}\mathcal{H}\right] = 0 \qquad \text{con un } \mathcal{H} \text{ generico}$$

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

y tomándole el gradiente

$$\nabla_{\vec{p}_k}\mathcal{H} = \frac{|\vec{p}_k|\hat{k}}{m} = \frac{\vec{p}_k}{m}, \qquad \nabla_{\vec{q}_k}\mathcal{H} = \nabla_{\vec{q}_k}U_k + \sum_{i<j}^{N}\nabla_{\vec{q}_k}V_{kj}$$

$$, \nabla_{\vec{q}_k}\mathcal{H} = -\vec{F}_k - \sum_{i<j}^{N}\vec{K}_{kj}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\vec{p}_i}{2m}\cdot\nabla_{\vec{q}_i}\rho + \vec{F}_i\cdot\nabla_{\vec{p}_i}\rho + \sum_{i<j}^{N}\vec{K}_{kj}\cdot\nabla_{\vec{p}_i}\rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i}^{N}\frac{\vec{p}_i}{2m}\cdot\nabla_{\vec{q}_i} + \vec{F}_i\cdot\nabla_{\vec{p}_i} + \sum_{i\neq j}^{N}\frac{1}{2}\vec{K}_{kj}\cdot\left(\nabla_{\vec{p}_i} - \nabla_{\vec{p}_j}\right)\right]\rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \underbrace{\sum_{i}^{N} S_i + \frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N} i \neq j P_{ij}}_{\equiv h_N(1,2,\ldots,N)}\right]\rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + h_N(1,2,\ldots,N)\right]\rho = 0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\sum_{i}^{S} S_i+\sum_{i=S+1}^{N} S_i+\frac{1}{2}\sum_{i}^{S}\sum_{j}^{S} i\neq jP_{ij}+\frac{1}{2}\sum_{i=S+1}^{N}\sum_{j=S+1}^{N} i\neq jP_{ij}\right]\rho=0$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+h_S(1,2,...,S)+h_{N-S}(S+1,...,N)+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{S}\sum_{j=S+1}^{N} i\neq jP_{ij}\right]\rho=0$$

Ahora

$$f_s(1,2,...,S)=\frac{N!}{(N-S)!}\int dz_{S+1}...dz_N\rho(1,2,...,S,S+1,...,N)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}f_s+h_sf_s=-\frac{N!}{(N-S)!}\int dz_{S+1}...dz_N\left[h_{N-S}+\sum_{i=1}^{S}\sum_{j=S+1}^{N}P_{ij}(i\neq j)\right]\rho(1,...,N)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+h_s\right)f_s=-\sum_{i=1}^{S}\frac{N!}{(N-S)!}\int dz_{S+1}...dz_N\left[\sum_{j=S+1}^{N}P_{ij}\rho(1,...,N)\right]$$

donde

$$\int dz_{S+1}...dz_Nh_{N-S}\rho=0$$

y donde

$$\sum_{j=S+1}^{N}P_{ij}\rho(1,...,N)=P_{i,S+1}\rho+P_{i,S+2}\rho+...+P_{i,N}\rho=(N-S)P_{i,S+1}$$

entonces

$$=-\sum_{i=1}^{S}\frac{N!}{(N-S)!}\int dz_{S+1}P_{i,S+1}\int dz_{S+2}...dz_N\rho(1,...,N)$$

$$=-\sum_{i=1}^{S}\int dz_{S+1}P_{i,S+1}\underbrace{\frac{N!}{(N-S)!}\int dz_{S+2}...dz_N\rho(1,...,N)}_{\equiv f_{S+1}(1,...,S+1)}$$

y

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+h_s\right)f_s=-\sum_{i=1}^{S}\int dz_{S+1}\vec{K}_{i,S+1}\cdot\nabla_{\vec{P}_i}f_{S+1}(1,...,S+1)$$

con ustedes la jerarquía BBGKY donde el término con $\nabla_{\vec{P}_{S+1}}$ no aporta.

Capítulo 9

Gases diluidos en las proximidades del equilibrio

Sistema clásico diluido, procesos colisionales en términos de σ, sistema grande con paredes reflejantes

$$f(\mathbf{x},\mathbf{p},t)d^3xd^3p \equiv \#\text{de partículas en el cubo } d^3p,\, d^3x$$

siendo f la función de distribución de un cuerpo.

La teoría cinética busca hallar $f(\mathbf{x},\mathbf{p},t)$ para una dada interacción molecular. Sabemos que la interacción es a través de colisiones.

Clásico implica $\lambda_{\mathbf{deB}} \ll (V/N)^{1/3}$**,** $h/p \ll v^{1/3}$ **o bien** $\frac{h}{\sqrt{2mkT}} \ll v^{1/3}$

Sin colisiones las moléculas evolucionan de acuerdo a

$$t \to t+\delta t \qquad \mathbf{x} \to \mathbf{x}+\mathbf{v}\delta t \qquad \mathbf{p} \to \mathbf{p}+\mathbf{F}\delta t$$

$$f(\mathbf{x},\mathbf{p},t)d^3xd^3p = f(\mathbf{x}+\mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} \to \mathbf{p}+\mathbf{F}\delta t, \mathbf{p}, t+\delta t)d^3x'd^3p'$$

El volumencillo con sus partículas evoluciona en el espacio de fases μ. El volumen evoluciona de acuerdo al jacobiano.

$$d^3r'd^3p' = |J|d^3rd^3p$$

pero

$$J = \frac{\partial(x',y',z',p'_x,p'_y,p'_z)}{\partial(x,y,z,p_x,p_y,p_z)}$$

da

$$1+\mathcal{O}(\delta t^3)$$

con lo cual si $\delta t \ll 1$ será $d^3r'd^3p' = d^3rd^3p$ y entonces

$$f(\mathbf{x}+\mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} \to \mathbf{p}+\mathbf{F}\delta t, \mathbf{p}, t+\delta t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t)$$

pero si hay colisiones

$$f(\mathbf{x}+\mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} \to \mathbf{p}+\mathbf{F}\delta t, \mathbf{p}, t+\delta t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) + \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{col}} \delta t$$

$$\frac{\partial f}{\partial t}\delta t d^3rd^3p = (\bar{R}-R)\delta t d^3rd^3p$$

donde $\bar{R}\delta t d^3r'd^3p'$ es el número de colisiones durante δt en las que una partícula se halla al final en $d^3r'd^3p'$ y $R\delta t d^3rd^3p$ es correspondientemente el número de colisiones durante δt en las que una partícula se halla al comienzo en d^3rd^3p.

$R\delta t d^3rd^3p$ será finalmente el número de partículas en el cubo d^3rd^3p.

Queremos ver cómo varía f en μ.

De t a $t+\delta t$ algunas moléculas de A pasan a B y otras van hacia otros lados. Hacia B llegan moléculas de A y desde fuera.

Dada la dilución consideramos colisiones binarias.

R es el número de colisiones en las cuales la partícula se halla en A y consecuentemente no llega a B (pérdida) (en el cubo d^3V_2) y $\bar{R}$ es el número de colisiones en las cuales la partícula se halla fuera de A y consecuentemente por colisión llega a B (ganancia) (en el cubo d^3V_2).

$$\underbrace{f(\mathbf{v}_2,t)d^3V_2}_{\text{d. blancos}} \underbrace{|\mathbf{V}_2-\mathbf{V}_1|}_{\text{condición de colisión}} \underbrace{f(\mathbf{v}_1,t)d^3V_1}_{\text{d. incidentes}} \underbrace{\sigma}_{V_1V_2\to V_1'V_2'} d^3V_1'd^3V_2'$$

Si quiero conocer R debo integrar: si la partícula con $\mathbf{V}_2$ se halla en A integrao en todas las $\mathbf{V}_1$ y en todos los destinos $\mathbf{V}_1'$ y $\mathbf{V}_2'$.

$$\underbrace{f(\mathbf{v}_2',t)d^3V_2'}_{\text{d. blancos}} \underbrace{|\mathbf{V}_2'-\mathbf{V}_1'|}_{\text{condición de colisión}} \underbrace{f(\mathbf{v}_1',t)d^3V_1'}_{\text{d. incidentes}} \underbrace{\sigma}_{V_1V_2\to V_1'V_2'} d^3V_1d^3V_2$$

Si quiero conocer $\bar{R}$ debo integrar: si la partícula con $\mathbf{V}_2$ se halla en B integrao en todas las $\mathbf{V}_1'$ $\mathbf{V}_2'$ (orígenes) y en todos los destinos $\mathbf{V}_1'$.

$$d^3V_2R = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} f(\mathbf{V}_2,t)d^3V_2|\mathbf{V}_2-\mathbf{V}_1|f(\mathbf{V}_1,t)d^3V_1 \underbrace{\sigma}_{12\to 1'2'} d^3V_1'd^3V_2'$$

$$d^3V_2\bar{R} = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} f(\mathbf{V}_2',t)d^3V_2'|\mathbf{V}_2'-\mathbf{V}_1'|f(\mathbf{V}_1',t)d^3V_1' \underbrace{\sigma}_{1'2'\to 12} d^3V_1d^3V_2$$

$$d^3V_2R = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} f_2f_1|\mathbf{V}_2-\mathbf{V}_1| \underbrace{\sigma}_{12\to 1'2'} d^3V_1'd^3V_2'd^3V_2d^3V_1$$

$$d^3V_2\bar{R} = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} f_2'f_1'|\mathbf{V}_2' - \mathbf{V}_1'| \underbrace{\sigma}_{1'2'\to 12} d^3V_1d^3V_2d^3V_2'd^3V_1'$$

y si usamos que $|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| = |\mathbf{V}_2' - \mathbf{V}_1'|$ y $\underbrace{\sigma}_{12\to 1'2'} = \underbrace{\sigma}_{1'2'\to 12}$ entonces

$$\left.\frac{\partial f_2}{\partial t}\right|_{\text{col}} = (\bar{R}-R)d^3V_2 = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} (f_1'f_2' - f_1f_2)|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \underbrace{\sigma}_{12\to 1'2'} d^3V_1'd^3V_2'd^3V_2d^3V_1$$

Bajo estas líneas pueden verse los esquemas de integración,

9.0.1 Construcción de una cuenta

$$\frac{\overbrace{|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1|\delta t\delta A}^{\text{Volumen dentro del cual una partícula con } \mathbf{V}_1 \text{ chocaría a una de } \mathbf{V}_2.}}{\delta t\delta A} \qquad \underbrace{f(\mathbf{V}_1,t)d^3V_1}_{\text{densidad de incidentes}}$$

es el # de partículas incidentes con $\mathbf{V}_1$ que podría colisionar con una de $\mathbf{V}_2$ en la unidad de tiempo y por unidad de área.

$$\sigma(\mathbf{V}_1\mathbf{V}_2 \to \mathbf{V}_1'\mathbf{V}_2')d^3V_1'd^3V_2'$$

es la sección eficaz de dispersión del proceso $V_1V_2 \to V_1'V_2'$ teniendo como destinos $\mathbf{V}_1'$ y $\mathbf{V}_2'$.

$$[|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1|f(\mathbf{V}_1,t)d^3V_1]\,\sigma_{12\to 1'2'}d^3V_1'd^3V_2'$$

es el # de partículas incidentes con $\mathbf{V}_1$ dispersadas en $\mathbf{V}_1'$ y con el blanco yendo a $\mathbf{V}_2'$ por unidad de tiempo y volumen.

$$[f(\mathbf{V}_2,t)d^3V_2]|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1|f(\mathbf{V}_1,t)d^3V_1\sigma d^3V_1'd^3V_2'$$

es el # de partículas dispersadas hacia $\mathbf{V}_1'$ y $\mathbf{V}_2'$ proviniendo de $\mathbf{V}_1$ y $\mathbf{V}_2$ por unidad de tiempo y de volumen.

Quisiera conocer $Rdtd^3rd^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula incial –blanco– se halla en d^3r con d^3v_2)

pérdida; si golpeo un blanco en $\mathbf{V}_2$ lo saco del volumen

$$Rdtd^3rd^3v = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} dtd^3rf(\mathbf{V}_2,t)d^3V_2|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1|f(\mathbf{V}_1,t)d^3V_1\sigma d^3V_1'd^3V_2'$$

Se integra en las incidentes V_1 y en los destinos V_1', V_2'.

y también $\bar{R}dtd^3rd^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula final se halla en d^3r con d^3v_2)

ganancia si golpeo

$$\bar{R}dtd^3rd^3v = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} dtd^3rf(\mathbf{V}_2',t)d^3V_2'|\mathbf{V}_2' - \mathbf{V}_1'|f(\mathbf{V}_1',t)d^3V_1'\sigma d^3V_1d^3V_2$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{col} \delta t = (\bar{R} - R)\delta t$$

Usando

$$|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| = |\mathbf{V}_2' - \mathbf{V}_1'| \quad \sigma(12 \to 1'2') = \sigma(1'2' \to' 2)$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{col}} = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \sigma(f(\mathbf{V}_1', t)f(\mathbf{V}_2', t) - f(\mathbf{V}_1, t)f(\mathbf{V}_2, t))$$

Por otro lado

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t, t + \delta t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}\delta t, t + \delta t) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}\mathbf{v}\delta t + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}}\frac{\mathbf{F}}{m}\delta t + \frac{\partial f}{\partial t}\delta t = \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial f}{\partial t}\delta t$$

y entonces con $\delta t \to 0$ es

$$\left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} + \frac{\partial}{\partial t}\right) f = \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{col}}$$

y somos conducidos a

$$\boxed{(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t})f_2 = \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_1'f_2' - f_1f_2)}$$

la ecuación de transporte de Boltmann.

La solución de equilibrio será aquella independiente del tiempo. Es decir $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, $\int\int\int dV \ldots V\sigma(f_1'f_2' - f_1f_2) = 0$

Se ha supuesto CAOS MOLECULAR, de modo que la correlación de dos cuerpos (función de distribución de dos cuerpos en el mismo punto espacial)

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)$$

y esto nos lleva a que las velocidades de dos partículas en el elemento d^3r no están correlacionadas. La probabilidad de encontrarlas simultáneamente es el producto de hallarlas a cada una por separado.

Una condición suficiente es

$$f_1'f_2' - f_1f_2 = 0 \Rightarrow \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\mathrm{col}} = 0$$

y veremos que es también necesaria.

9.0.2 otra

Supusimos un sistema diluido, con colisiones binarias y llegamos a

$$\left(\mathbf{v}\cdot\nabla_{\vec{r}}+\frac{1}{m}\mathbf{F}\cdot\nabla_{\vec{v}}+\frac{\partial}{\partial t}\right)f_2=\frac{\partial f_2}{\partial t}=\int\int\int d^3v_1d^3v_1'd^3v_2'V\sigma(f_{1'}f_{2'}-f_1f_2) \tag{1}$$

Pensamos que en el equilibrio será $\partial f_2/\partial t=0$ y sabemos que

$$\text{si } f_{1'}f_{2'}-f_1f_2=0\Rightarrow\frac{\partial f}{\partial t}=0$$

La función del equilibrio es MB, $f_0(\mathbf{v})\rightarrow\frac{\partial f_0}{\partial t}=0$

Definiendo $H(t)=\int d^3V f(\mathbf{v},t)\log(f(\mathbf{v},t))$ vemos que

$$\text{si }\frac{\partial f(\mathbf{v},t)}{\partial t}=0\Rightarrow\frac{dH}{dt}=0$$

Ahora, considerando que f satisface (1) probamos que

$$\text{si } f \text{ verifica (1)}\Rightarrow\frac{dH}{dt}\leq 0$$

pero como el integrando en dH/dt no cambia de signo nunca debe anularse para obtener el cero con lo cual

$$\frac{dH}{dt}=0\Rightarrow f_{1'}f_{2'}-f_1f_2=0\Rightarrow\frac{\partial f}{\partial t}=0$$

y en definitiva

$$\boxed{\frac{dH}{dt}=0\Leftrightarrow\frac{\partial f}{\partial t}=0}$$

y prueba que con

$$f(\mathbf{v},t)_{t\to\infty}\rightarrow f_0(\mathbf{v})\quad\text{con}\quad\frac{\partial f_0}{\partial t}=0$$

La ecuación (1) asume la hipótesis de CAOS MOLECULAR para su validez.

$f(\mathbf{p},t)$ en principiao sólo satisface la ecuación de transporte de Boltzmann cuando vale CAOS MOLECULAR. Una tal f es tal que

$$\frac{dH}{dt}\leq 0\qquad H\text{ es decreciente siempre (un instante luego del CAOS MOLECULAR)}$$

$$\frac{dH}{dt}=0\qquad\text{si } f(\mathbf{p},t)=f_{MB}\text{ con }\frac{\partial f}{\partial t}=0$$

CAOS MOLECULAR entonces significa que H es máximo local, luego decrece rápidamente y además se sale de f_{MB}

9.1 Teorema H y consecuencias

$$H(t) = \int d^3p f(\mathbf{p},t)\log(f(\mathbf{p},t)) =< \log f(\mathbf{p},t) >_{\text{no normalizado}}$$

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} = \int d^3p \left(\frac{\partial f}{\partial t}\log f + f\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial t}\right)$$

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} = \int d^3p \frac{\partial f}{\partial t}\left(1+\log f\right)$$

$$\text{Si } \frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{\partial H}{\partial t} = 0$$

Entonces la anulación de la derivada de H es condición necesaria pero no suficiente para que la derivada de f se anule.

Por otro lado, también vale que si f satisface la ecuación de Boltzmann, entonces

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} < \log f(\mathbf{p},t) >_{\text{no normalizado}} \leq 0$$

$$\frac{\partial H(t)}{\partial t} = \int d^3p \frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{p},t)\left(1+\log f\right)$$

y si consideramos función de $\mathbf{v}_2$,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_1'f_2' - f_1f_2)[1+\log f_2]$$

pero el intercambio de V_1 con V_2 no afecta la integral y podemos sumar dos medios,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\Bigg[\int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2'f_1' - f_2f_1)[1+\log f_1] +$$
$$\int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_1'f_2' - f_1f_2)[1+\log f_2]\Bigg]$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2}\left[\int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2'f_1' - f_2f_1)[2+\log(f_1f_2)]\right]$$

pero intercambio de V_1', V_2' con V_1, V_2 tampoco afecta, entonces

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\left[\int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2f_1 - f_2'f_1')[2 + \log(f_1'f_2')] + \right.$$
$$\left. intd^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2'f_1' - f_2f_1)[2 + \log(f_1f_2)]\right]$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4}\int d^3V_2 \int_{V_1}\int_{V_1'}\int_{V_2'} d^3v_1 d^3v_1' d^3v_2' V\sigma(f_2f_1 - f_2'f_1')[\log\left(\frac{f_1'f_2'}{f_1f_2}\right)]$$

y como siempre es

$$(X - Y)\log\left(\frac{Y}{X}\right) \leq 0$$

luego

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

y si

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{dH}{dt} = 0$$

pero de la prueba que acabamos de finalizar vemos que si

$$\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_1f_2 - f_1'f_2' = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

luego

$$\frac{dH}{dt} = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{v}, t) = 0$$

con f de Boltzmann.

Entonces $dH/dt = 0$ si y sólo si $f_1f_2 = f_1'f_2'$ para todas las colisiones. Esta condición se conoce como *balance detallado* y es la condición de equilibrio para el gas.

$$E = \int d^3V f(\mathbf{v}, t)|\mathbf{v}|^2 < \infty$$

$$H = \int d^3V f(\mathbf{v}, t)\log f(\mathbf{v}, t)$$

H es el promedio en la distribución de $\log f(\mathbf{p}, t)$ no normalizado.

Capítulo 10

Introducción al estudio de procesos de relajación

10.1 Procesos de Markov

Las P son densidades de probabilidad, cuando el espacio muestral sea continuo.

Sea Y una variable estocástica que puede tomar valores $y_1, y_2, \ldots$

$$P_1(y_1, t) \equiv \text{Prob. de tomar } y_1 \text{ en } t \text{ (1 paso)}$$

$$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) \equiv \text{Prob. conjunto de tomar } y_1 \text{ en } t_1 \text{ y } y_2 \text{ en } t_2$$

$$P_{1/1}(y_1, t_1 | y_2, t_2) \equiv \text{Prob. condicional de tomar } y_2 \text{ en } t_2 \text{ habiendo tomado } y_1 \text{ en } t_1 \text{ (certeza de } y_1\text{)}$$

Abreviaremos obviando el tiempo. Además se tiene

$$P(y_1; y_2) \leq P(y_1 | y_2)$$

donde el lhs evalúa los caminos que comunican y_1, y_2 del total y el rhs evalúa los cminos que comunican y_1, y_2 del subconjunto de los que parten de y_1.

Además

$$P_2(y_1; y_2) = P_1(y_1) P_{1/1}(y_1 | y_2)$$

cumpliéndose lo siguiente

- $\int P_1(y_1) dy_1 = 1$ normalización
- $\int P_{1/1}(y_1 | y_2) dy_2 = 1$ normalización
- $\int P_2(y_1; y_2) dy_1 = \int P_1(y_1) P_{1/1}(y_1 | y_2) dy_1 = P_1(y_2)$ reducción

Ejemplito numérico

$$P(y_1; y_2) = P(y_1)P(y_1|y_2) = \frac{4}{4}\frac{1}{2} = \frac{2}{7}$$
$$P(y_2; y_1) = P(y_2)P(y_2|y_1) = \frac{3}{7}\frac{2}{3} = \frac{2}{7}$$

Notemos que $P(A|B) \neq P(B|A)$ aunque $P(A;B) = P(B;A)$

Las densidades de muchos pasos: $P(y_1; y_2; y_3)$ son relevantes cuando el sistema tiene "memoria".

Un proceso es de Markov cuando el estado del sistema depende del paso inmediato anterior únicamente. Se define por

$$P_1(y_1), \quad P_{1/1}(y_1|y_2) \equiv \text{Probabilidad de transición}$$

$$P_{3/1}(y_1, y_2, y_3|y_4) \underbrace{\rightrightarrows}_{\text{Markov}} P_{1/1}(y_3|y_4)$$

Se puede demostrar una ecuación de Chapman-Kolmogorov

$$P_{1/1}(y_1|y_3) = \int P_{1/1}(y_1|y_2)P_{1/1}(y_2|y_3)dy_2$$

10.1.1 Ecuación maestra

Queremos ver la evolución de la $P_1(y_1, t)$

$$\frac{dP_1(y,t)}{dt} = \lim_{\tau \to 0} \frac{P_1(y, t+\tau) - P_1(y,t)}{\tau}$$

Usando que

$$P_1(y_2, t+\tau) = \int dy_1 P_1(y_1, t) P_{1/1}(y_1, t|y_2, t+\tau)$$

$$P_1(y_2, t) = \int dy_1 P_1(y_1, t) P_{1/1}(y_1, t|y_2, t)$$

$$\frac{dP_1(y,t)}{dt} = \int dy_1 P_1(y_1, t) \left[\lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} (P_{1/1}(y_1, t|y_2, t+\tau) - P_{1/1}(y_1, t|y_2, t)) \right]$$

que se puede escribir de modo que

$$\frac{1}{\tau} \left\{ [1 - \tau \int dy W(y_1, y)] \delta(y_1 - y_2) + \tau W(y_1, y_2) - \delta(y_1 - y_2) \right\}$$

y entonces

$$\frac{dP_1(y,t)}{dt} = \int dy_1 P_1(y_1,t)\left[-\int dy W(y_1,y)\delta(y_1-y_2) + W(y_1,y_2)\right]$$

$$\frac{dP_1(y,t)}{dt} = \int dy_1 P_1(y_1,t)W(y_1,y_2) - \int dy_1 P_1(y_1,t)\int dy W(y_1,y)\delta(y_1-y_2)$$

$$\frac{dP_1(y,t)}{dt} = \int dy_1 P_1(y_1,t)W(y_1,y_2) - \int dy P_1(y_2,t)W(y_2,y)$$

$$\frac{dP_1(y,t)}{dt} = \int dy_1 P_1(y_1,t)W(y_1,y_2) - P_1(y_2,t)\int dy W(y_2,y)$$

donde el primer término en el rhs se interpreta como ganancia (lo que entra) y el segundo pérdida (pues la integral es lo que sale).

$$W(y_1,y_2) \equiv \text{Transiciones } y_1 \to y_2 \text{ por la unidad de tiempo}$$

10.1.2 Camino aleatorio y ecuación de difusión

Si ℓ, T son escalas y n_2, s un número entero de pasos

$$P_1(n_2\ell, s\mathrm{T}) = \sum_{n_1} P_1(n_1\ell,[s-1]\mathrm{T})P_{1/1}(n_1\ell,[s-1]\mathrm{T}|n_2\ell,s\mathrm{T})$$

Quiero saber cuáles son las chances de estar en $n_2\ell$ al tiempo $s\mathrm{T}$ sumando todas las transiciones desde diferentes lugares $n_1\ell$.

Si la probabilidad es uniforme

$$P_{1/1}(n_1\ell,[s-1]\mathrm{T}|n_2\ell,s\mathrm{T}) = \frac{1}{2}\delta(n_2-[n_1+1]) + \frac{1}{2}\delta(n_2-[n_1-1]) = \frac{1}{2}\begin{cases}\text{si } n_2 = n_1+1\\ \text{si } n_2 = n_1-1\end{cases}$$

$$P_1(n_2\ell,s\mathrm{T}) = \sum_{n_1} P_1(n_1\ell,[s-1]\mathrm{T})\left\{\frac{1}{2}\delta(n_2-[n_1+1]) + \frac{1}{2}\delta(n_2-[n_1-1])\right\}$$

y sumando y restando convenientemente,

$$P_1(n_2\ell,s\mathrm{T}) = -\frac{1}{2}P_1([n_2-1]\ell,[s-1]\mathrm{T}) + \frac{1}{2}P_1([n_2+1]\ell,[s-1]\mathrm{T}) + P_1(n_2\ell,[s-1]\mathrm{T}) - P_1(n_2\ell,[s-1]\mathrm{T})$$

$$\frac{P_1(n_2\ell,s\mathrm{T}) - P_1(n_2\ell,s\mathrm{T})}{\mathrm{T}} =$$
$$\frac{\ell^2}{2\mathrm{T}}\left[\frac{P_1([n_2-1]\ell,[s-1]\mathrm{T}) - 2P_1(n_2\ell,[s-1]\mathrm{T}) + P_1([n_2+1]\ell,[s-1]\mathrm{T})}{\ell^2}\right] \tag{1.1}$$

Pero esto no es otra cosa que expresiones de las derivadas, de manera que

$$\frac{\delta P(n_2\ell, s\mathrm{T})}{\delta \mathrm{T}} = \frac{\ell^2}{2\mathrm{T}} \frac{\delta^2 P(n_2\ell, [s-1]\mathrm{T})}{\delta \ell^2}$$

Esta es la ecuación de Fokker-Planck

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = C \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}$$

una ecuación de onda para la probabilidad (?)

10.2 Cadenas de Markov

Espacio muestral discreto (dimensión L) ; medimos el tiempo en pasos

$$P_1(y_j, 1) = \sum_i^L P_1(y_i, 0) P_{1/1}(y_i, 0|y_j, 1)$$

donde la información sobre las transiciones se introduce en

$$Q : Q_{ij} \equiv P_{1/1}(y_i, 0|y_j, 1)$$

que es la matriz estocástica. Se verifica

$$\sum_i^L Q_{ij} = 1 \; \forall i$$

y entonces las filas son vectores de probabilidad

$$\overbrace{\vec{P(1)}}^{1\times L} = \overbrace{\vec{P(0)}}^{1\times L} \overbrace{Q}^{L\times L}$$

$$P_j(1) = P_i(0) Q_{ij} \quad \text{Asumimos convención de Einstein}$$

$$\vec{P(s)} = P(\vec{s-1})Q = P(\vec{s-2})QQ = ... = \vec{P(0)}Q^s$$

y decimos que Q es estocástica regular si existe $k : [Q^k]_{ij} > 0 \forall i, j$.

Si Q es estocástica regular entonces existe $s : Q^{s+1} = Q^s \equiv T$ y por lo tanto

$$QT = Q^{s+1} = T$$

T es la solución de equilibrio, pues $T = QT$

Si $n > s$

$$\vec{P(n)} = \vec{P(0)}Q^n = \vec{P(0)}Q^{n-s}Q^s = \vec{P(0)}T$$

$$
\begin{aligned}
\lambda_\alpha \overbrace{\vec{P}^\alpha}^{1\times L} &= \overbrace{\vec{P}^\alpha}^{1\times L} \overbrace{Q}^{L\times L} \qquad \rightarrow \qquad 0 = \vec{P}^\alpha (Q - \lambda_\alpha \mathbb{1}) \\
\lambda_\beta \overbrace{\vec{P}^\beta}^{1\times L} &= \overbrace{\vec{P}^\beta}^{1\times L} \overbrace{Q}^{L\times L} \qquad \rightarrow \qquad 0 = (Q - \lambda_\beta \mathbb{1}) \vec{P}^\beta \\
\lambda_\alpha \chi_j^\alpha &= \chi_{1i}^\alpha Q_{ij} \qquad \vec{\chi} = (,,,)
\end{aligned}
$$

donde los índices $j, 1i$ refieren a columnas y

$$
\lambda_\beta \psi_{i1}^\beta = Q_{ij} \psi_{j1}^\beta \qquad \vec{\chi} = \left(\right)
$$

donde los índices $i1, j1$ refieren a filas.

Y entonces deducimos que

- Autovectores a izquierda $\vec{\chi}$ y a derecha $\vec{\psi}$ son ortogonales.
- Los autovalores son $|\lambda_\gamma| \leq 1$.
- $\lambda = 1$ es siempre autovalor.

Sabemos que

$$
P(m, s) = \sum_n P(n, 0) Q_{nm}^s \qquad \rightarrow \text{con } s = 1
$$

$$
P(m, 1) = \sum_n P(n, 0) Q_{nm}
$$

y esto es

$$
\chi_m = \sum_n \chi_n Q_{nm} \qquad (\lambda = 1 \text{autovalor de } \vec{\chi} \text{ estacionario})
$$

Siempre hay solución estacionaria $P = PQ$.

Para el autovector a derecha

$$
\lambda_\beta \psi_{\ell 1}^\beta = \sum_i Q_{\ell i} \psi_{i1}^\beta
$$

Si $\vec{\psi}^\beta = (1, 1, ..., 1)^t \rightarrow$

$$
\lambda_\beta \psi_\ell^\beta = \lambda_\beta = \sum_i Q_{\ell i} \psi_i^\beta = \sum_i Q_{\ell i} = 1
$$

y $\lambda_\beta = 1$ autovalor de

$$
\vec{\psi}^\beta = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ ... \\ 1 \end{pmatrix}
$$

10.3 Solución general a través de descomposición espectral

$$\lambda_\alpha \chi_i^\alpha = \sum_j \chi_j^\alpha Q_{ij}$$

$$\lambda_\alpha \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha = \sum_j \psi_\ell^\alpha \chi_j^\alpha Q_{ij}$$

$$\sum_\alpha \lambda_\alpha \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha = \sum_j \sum_\alpha \psi_\ell^\alpha \chi_j^\alpha Q_{ij} = \sum_j \delta_{\ell j} Q_{ji} = Q_{\ell i}$$

y entonces

$$Q_{\ell i} = \sum_\alpha \lambda_\alpha \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha$$

es una descomposición espectral. De esta forma

$$Q_{\ell i}^s = \sum_\alpha \lambda_\alpha^s \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha$$

por ortogonalidad de $(\vec{\chi}, \vec{\psi})$.

$$Q_{\ell i}^s = \lambda_1^s \psi_\ell^1 \chi_i^1 + \sum_{\alpha=2} \lambda_\alpha^s \psi_\ell^\alpha \chi_i^\alpha$$

Y si $s \to \infty$ entonces $\lambda_1 = 1$ y $\psi^1 = (1, 1, ..., 1)^t$ de modo que

$$\lim_{s\to\infty} Q_{\ell i}^s = \overbrace{\psi_\ell^1}^{L\times 1} \; \overbrace{\chi_\ell^1}^{L\times 1} = \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ ... \\ 1 \end{pmatrix} (\chi_1^1 \chi_2^1 ... \chi_L^1) \right]_{\ell i} = \chi_i^1$$

Todas las filas son iguales.

$$\lim_{s\to\infty} Q_{\ell i}^s = T_{\ell i} = \chi_i^1 \forall \ell$$

entonces

$$T = \begin{pmatrix} [\ \chi^1\ ;] \\ [\ \chi^1\ ;] \\ ... \\ [\ \chi^1\ ;] \end{pmatrix}$$

Luego T tiene como filas al autovector que cumple

$$\vec{\chi} = c\vec{hi}Q \qquad \text{El punto fijo de } Q$$

Por otro lado

$$\lim_{s\to\infty} Q^s_{\ell i} = \lim_{s\to\infty} P_{1/1}(\ell, 0|i, s) = P_1(i, 0)$$

La probabilidad de un estado i final, una vez dentro del régimen estacionario, no depende del estado ℓ desde el cual partimos.

La solución de equilibrio claramente es

$$\vec{P} = \vec{P}Q$$

pues si $\vec{P}(s+1) = \vec{P}(s)Q$ y obtenemos

$$\vec{P}(s+1) = \vec{P}(s) = \vec{P}(s)Q$$

entonces resulta que

$$\vec{P}(s) = \vec{P}(s)Q$$

es lo que hay que buscar. La moraleja es que $\vec{P}$ de equilibrio es el punto fijo de Q.