
CURSO BÁSICO DE FÍSICA TEÓRICA

Volumen 4: Física Teórica 3 [Mecánica Estadística]

E.F. Lavia

versión 0.1

5 de febrero de 2018

Contenidos

1	Básicos de termodinámica	1
1.1	Energía y entropía	1
1.2	Transformadas de Legendre de las funciones termodinámicas . .	3
1.3	Gas de Van der Waals	4
2	Conjuntos estadísticos	7
2.1	Microcanónico	8
2.1.1	Solución de equilibrio	8
2.1.2	Método de la distribución más probable	9
2.1.3	Hipótesis ergódica	10
2.1.4	Observaciones sobre el microcanónico	10
2.1.5	Gas ideal (microcanónico)	13
2.1.6	Paradoja de Gibbs	13
2.2	Canónico	14
2.2.1	Equivalencia canónico y microcanónico	16
2.2.2	Ejemplos sencillos	17
2.2.3	Una derivación más del canónico	17
2.3	El gran canónico	18
2.3.1	Fluctuaciones de densidad	19
2.3.2	Fluctuaciones de energía	20
2.3.3	Gas ideal	20
2.3.4	Equivalencia canónico-gran canónico	20
2.3.5	Otra derivación del gran canónico	20
2.4	Entropía de Gibbs	21
2.4.1	Observación promedios	21
3	Gases clásicos ideales	22
4	Gases imperfectos	23
5	Gas de Fermi	24

6	Gas de Bose	25
7	Elementos de la teoría de fenómenos críticos	26
8	Evolución temporal de sistemas macroscópicos	27
8.1	Teorema de Liouville	27
8.2	Jerarquía BBGKY	28
9	Gases diluidos en las proximidades del equilibrio	31
9.0.1	Construcción de una cuenta	33
9.0.2	otra	35
9.1	Teorema H y consecuencias	36
10	Introducción al estudio de procesos de relajación	38
10.1	Procesos de Markov	38
10.1.1	Ecuación maestra	39
10.1.2	Camino aleatorio y ecuación de difusión	40
10.2	Cadenas de Markov	41
10.3	Solución general a través de descomposición espectral	43

Básicos de termodinámica

1.1 Energía y entropía

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

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

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

Proceso reversible en un sistema aislado

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

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:

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

Luego, para un sistema aislado, en un proceso irreversible

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

La existencia de S es independiente de su cálculo

y entonces

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

La entropía solo aumenta. Podría calcular $S_{A \rightarrow B}$ con un proceso reversible de $A \rightarrow B$ 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

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

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

$$\begin{aligned} TdS &= dU - YdX - \mu_i dN_i \\ \frac{dS}{d\lambda} &= S = \frac{\partial S}{\partial \lambda U} \frac{d\lambda U}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda X} \frac{d\lambda X}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i} \frac{d\lambda N_i}{d\lambda} \\ S &= \frac{\partial S}{\partial \lambda U} U + \frac{\partial S}{\partial \lambda X} X + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i} N_i \\ \frac{\partial}{\partial \lambda U} [S(\lambda U)] &= \frac{\partial}{\partial \lambda U} [\lambda S(U)] = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

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

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

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

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

entonces

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

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.

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

Para el caso de la energía

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

y entonces

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

$$H = U - V \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = U + pV \quad \Rightarrow \quad H = H(S, p, N)$$

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

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

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

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

La idea de las transformadas 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

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{\text{eq}} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{\text{eq}} < 0$$

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

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

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T_c} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{T_c} = 0$$

punto de inflexión

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

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)

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

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

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

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \rightarrow \frac{\partial v}{\partial p} > 0 \Rightarrow \kappa_T < 0 \quad (\text{MAL})$$

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

dada la isoterma y que N es constante

$$dG = Vdp \rightarrow dg = vdP \quad (\text{molar})$$

G es cóncava en p entonces

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

y luego

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

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 iguales 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 $\kappa_T \rightarrow \infty$ 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 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}

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

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

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

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

Solución de equilibrio de la ecuación de transporte

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

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

2.1.2 Método de la distribución más probable

Con este método también llegamos a f_{MB} pero 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

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

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

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

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

$\log(E/\Delta E) \propto \log(N)$ 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

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

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

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

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

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

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

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

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 $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ 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

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

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

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

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

2.1.5 Gas ideal (microcanónico)

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

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

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.

2.1.6 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.

2.2 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

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

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

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

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 $E = A + TS$.

2.2.1 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 $N \rightarrow \infty$ (pués $C_V \propto N$) 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:

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

2.2.2 Ejemplos sencillos

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

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

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

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

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

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

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

2.2.3 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

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

2.3 El gran canónico

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

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

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

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

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

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 $\langle N \rangle$

2.3.1 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

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

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

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

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

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

2.3.2 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 $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$

2.3.3 Gas ideal

2.3.4 Equivalencia canónico-gran canónico

2.3.5 Otra derivación del gran canónico

Podemos derivar el gran canónico desde

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

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

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

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

donde T y μ son las asociadas al baño.

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

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

2.4 Entropía de Gibbs

2.4.1 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 Porque 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.

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

Evolución temporal de sistemas macroscópicos

8.1 Teorema de Liouville

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

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

evolucionará de acuerdo a

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

Entonces se tendrá que

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \rho d\omega &= \int_{\omega} \text{div}(\rho \mathbf{v}) d\omega \\ \int_{\omega} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) \right] d\omega &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \rho \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \rho \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} &= 0 \end{aligned}$$

y vemos que se tiene un cero en

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \right) &= 0 \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i^{3N} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i &= 0 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

Es una manera de pasar de \mathbb{T} 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 $\rho = \rho(\{p_i, q_i\}, t)$

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

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

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

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

y tomándole el gradiente

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

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

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

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

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

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

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

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

Ahora

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

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

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

donde

$$\int dz_{S+1} \dots dz_N h_{N-S} \rho = 0$$

y donde

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

entonces

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

y

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

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

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

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.

Sin colisiones las moléculas evolucionan de acuerdo a

$$t \rightarrow t + \delta t \quad \mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \mathbf{v}\delta t \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{F}\delta t$$

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

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

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

pero

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

da

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

Clásico implica

$$\lambda_{\text{deB}} \ll (V/N)^{1/3}, h/p \ll v^{1/3}$$

$$\text{o bien } \frac{h}{\sqrt{2mkT}} \ll v^{1/3}$$

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

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

pero si hay colisiones

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

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

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 $R \delta t d^3r d^3p$ es correspondientemente el número de colisiones durante δt en las que una partícula se halla al comienzo en $d^3r d^3p$.

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).

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

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

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

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

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

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

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

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

Queremos ver cómo varía f en μ .

$$d^3V_2 \bar{R} = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} f'_2 f'_1 |\mathbf{V}'_2 - \mathbf{V}'_1| \underset{1'2' \rightarrow 12}{\sigma} d^3V_1 d^3V_2 d^3V'_2 d^3V'_1$$

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

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

Bajo estas líneas pueden verse los esquemas de integración,

9.0.1 Construcción de una cuenta

Volumen dentro del cual una partícula con \mathbf{V}_1 chocaría a una de \mathbf{V}_2 .

$$\frac{\overbrace{|\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| \delta t \delta A}}{\delta t \delta A} \quad \underbrace{f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1}_{\text{densidad de incidentes}}$$

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.

$$\sigma(\mathbf{V}_1 \mathbf{V}_2 \rightarrow \mathbf{V}'_1 \mathbf{V}'_2) d^3V'_1 d^3V'_2$$

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

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

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 $R dt d^3r d^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula inicial -blanco- se halla en d^3r con d^3v_2) **pérdida; si golpeo un blanco en V_2 lo saco del volumen**

$$R dt d^3r d^3v = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} dt d^3r f(\mathbf{V}_2, t) d^3V_2 |\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1| f(\mathbf{V}_1, t) d^3V_1 \sigma d^3V'_1 d^3V'_2$$

Se integra en las incidentes V_1

y también $\bar{R} dt d^3r d^3v$ (# de colisiones durante dt en las cuales una partícula final se halla en d^3r con d^3v_2) **ganancia si golpeo V'_1, V'_2 .**

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

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

Usando

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

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

Por otro lado

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

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

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

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

y somos conducidos a

$$\left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f_2 = \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)$$

la ecuación de transporte de Boltmann.

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

$$f'_1 f'_2 - f_1 f_2 = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{col} = 0$$

y veremos que es también necesaria.

La solución de equilibrio será aquella independiente del tiempo. Es decir $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, $\int \int \int dV \dots V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) = 0$

9.0.2 otra

Supusimos un sistema diluido, con colisiones binarias y llegamos a

$$\left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial t} \right) f_2 = \frac{\partial f_2}{\partial t} = \int \int \int d^3 v_1 d^3 v'_1 d^3 v'_2 V \sigma(f_1, f_2 - f_1 f_2) \quad (1)$$

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

$$\text{si } f_1, f_2 - f_1 f_2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

La función del equilibrio es

$$\text{MB, } f_0(\mathbf{v}) \rightarrow \frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$$

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

$$\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_1, f_2 - f_1 f_2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

y en definitiva

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

y prueba que con

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Entonces la anulaci3n de la derivada de H es condici3n necesaria pero no suficiente para que la derivada de f se anule.

Por otro lado, tambi3n vale que si f satisface la ecuaci3n de Boltzmann, entonces

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

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

y si consideramos funci3n de \mathbf{v}_2 ,

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [1 + \log f_2]$$

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

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \left[\int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [1 + \log f_1] + \right. \\ \left. \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_1 f'_2 - f_1 f_2) [1 + \log f_2] \right] \end{aligned}$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \left[\int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma(f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \right]$$

pero intercambio de V'_1, V'_2 con V_1, V_2 tampoco afecta, entonces

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{4} \left[\int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma (f_2 f_1 - f'_2 f'_1) [2 + \log(f'_1 f'_2)] + \right. \\ &\quad \left. \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \log(f_1 f_2)] \right] \\ \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{4} \int d^3V_2 \int_{V_1} \int_{V'_1} \int_{V'_2} d^3v_1 d^3v'_1 d^3v'_2 V \sigma (f_2 f_1 - f'_2 f'_1) \left[\log \left(\frac{f'_1 f'_2}{f_1 f_2} \right) \right] \end{aligned}$$

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

$$\frac{dH}{dt} = 0 \Rightarrow f_1 f_2 - f'_1 f'_2 = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

luego

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

con f de Boltzmann.

Entonces $dH/dt = 0$ si y sólo si $f_1 f_2 = f'_1 f'_2$ 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.

Introducción al estudio de procesos de relajación

10.1 Procesos de Markov

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

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

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

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

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 caminos que comunican y_1, y_2 del subconjunto de los que parten de y_1 .

Además

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

cumpléndose 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

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

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

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

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

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 $P_1(y_1, t)$

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

Usando que

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

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

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

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

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

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).

$W(y_1, y_2) \equiv$ Transiciones $y_1 \rightarrow y_2$ 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

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

Quiero saber cuáles son las chances de estar en $n_2\ell$ al tiempo sT sumando todas las transiciones desde diferentes lugares $n_1\ell$.

Si la probabilidad es uniforme

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

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

y sumando y restando convenientemente,

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

$$\begin{aligned}\frac{P_1(n_2\ell, sT) - P_1(n_2\ell, [s-1]T)}{T} &= \\ \frac{\ell^2}{2T} \left[\frac{P_1([n_2 - 1]\ell, [s-1]T) - 2P_1(n_2\ell, [s-1]T) + P_1([n_2 + 1]\ell, [s-1]T)}{\ell^2} \right] & \\ (1.1) &\end{aligned}$$

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

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

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

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

y entonces las filas son vectores de probabilidad

$$\overbrace{P(1)}^{1 \times L} = \overbrace{P(0)}^{1 \times L} \underbrace{L \times L}_{\tilde{Q}}$$

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

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

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

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

Si $n > s$

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

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

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

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

$$\lambda_\beta \psi_{i1}^\beta = Q_{ij} \psi_{j1}^\beta \quad \vec{\chi} = \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \end{pmatrix}$$

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

$$\begin{aligned}P(m, s) &= \sum_n P(n, 0) Q_{nm}^s \quad \rightarrow \text{con } s = 1 \\ P(m, 1) &= \sum_n P(n, 0) Q_{nm}\end{aligned}$$

y esto es

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

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

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

y $\lambda_\beta = 1$ autovalor de

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

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 $s \rightarrow \infty$ entonces $\lambda_1 = 1$ y $\psi^1 = (1, 1, \dots, 1)^t$ de modo que

$$\lim_{s \rightarrow \infty} Q_{\ell i}^s = \widehat{\psi_\ell^1} \widehat{\chi_i^1} = \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \dots \\ 1 \end{pmatrix} (\chi_1^1 \chi_2^1 \dots \chi_L^1) \right]_{\ell i} = \chi_i^1$$

Todas las filas son iguales.

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

entonces

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

Luego T tiene como filas al autovector que cumple

$$\vec{\chi} = \vec{c} \tilde{h} i Q \quad \text{El punto fijo de } Q$$

Por otro lado

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

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 .