

# Capítulo 1

---

## Conjuntos estadísticos

La cantidad

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

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

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

La integral  $\Omega$  es imposible porque es difícil determinar el volumen de integración.

XXX Dibujos XXXX

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

Cada microestado tiene su  $f$ .

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

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

$f_i$  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  $\Omega$  se escribe en función de los números de ocupación

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

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

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

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

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

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

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

## 1.1 Microcanónico

## 1.2 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

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

que lista los *invariantes colisionales*. Completando cuadrados

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

La expresión completa se ajusta con

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

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

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

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

y la energía por partícula

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

Finalmente se llega a

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

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

**Solución de equilibrio de la ecuación de transporte**

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

## 1.3 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  $\mathbb{F}$  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.

### 1.3.1 Hipótesis ergódica

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

### 1.3.2 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

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

$\Delta E$  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

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

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

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

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

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

Asimismo

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

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

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

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

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

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

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

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

**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