

Capítulo 1

Conjuntos estadísticos

La cantidad

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

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

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

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

XXX Dibujos XXXX

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

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

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

Cada microestado tiene su f .

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

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

f_i es la distribución para un miembro en el ensamble.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1 Microcanónico

1.2 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

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

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

Solución de equilibrio de la ecuación de transporte

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

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{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.

1.3.1 Hipótesis ergódica

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

1.3.2 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

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

ΔE es el *paso* entre medidas de energía

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