

---

# CURSO BÁSICO DE FÍSICA TEÓRICA

Volumen 4: Física Teórica 3 [Mecánica Estadística]

---

E.F. Lavia

versión 0.1

6 de febrero 2018

# Contenidos

<b>1</b>	<b>Básicos de termodinámica</b>	<b>1</b>
1.1	Energía y entropía . . . . .	1
1.2	Transformadas de Legendre de las funciones termodinámicas . .	3
1.3	Gas de Van der Waals . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Conjuntos estadísticos</b>	<b>7</b>
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 . . . . .	21
2.3.5	Otra derivación del gran canónico . . . . .	21
2.4	Entropía de Gibbs . . . . .	22
2.4.1	Observación promedios . . . . .	23
2.5	SUELTO: reubicar . . . . .	24
2.5.1	Integral configuracional y $Q_N(V, T)$ . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Gases clásicos ideales</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Gases imperfectos</b>	<b>28</b>

<b>5</b>	<b>Gas de Fermi</b>	<b>29</b>
<b>6</b>	<b>Gas de Bose</b>	<b>30</b>
<b>7</b>	<b>Elementos de la teoría de fenómenos críticos</b>	<b>31</b>
<b>8</b>	<b>Evolución temporal de sistemas macroscópicos</b>	<b>32</b>
8.1	Teorema de Liouville . . . . .	32
8.2	Jerarquía BBGKY . . . . .	33
<b>9</b>	<b>Gases diluidos en las proximidades del equilibrio</b>	<b>36</b>
9.0.1	Construcción de una cuenta . . . . .	38
9.0.2	otra . . . . .	40
9.1	Teorema H y consecuencias . . . . .	41
<b>10</b>	<b>Introducción al estudio de procesos de relajación</b>	<b>43</b>
10.1	Procesos de Markov . . . . .	43
10.1.1	Ecuación maestra . . . . .	44
10.1.2	Camino aleatorio y ecuación de difusión . . . . .	45
10.2	Cadenas de Markov . . . . .	46
10.3	Solución general a través de descomposición espectral . . . . .	48

# 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

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

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

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

y procediendo del mismo modo con  $Y, \mu$

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

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

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

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

## 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  $\Omega$  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  $f_{MB}$

## 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

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

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

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

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

### 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  $\mathbb{T}$  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

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \cong \tilde{n}_i \quad \text{como } g_i \frac{\partial \tilde{n}_i}{\partial g_i} = \tilde{n}_i$$

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  $\Omega$  pasa, con el tiempo, a través de todos los puntos permitidos del espacio  $\Gamma$ . Si esperamos lo suficiente, todos los microestados posibles son visitados.

### 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

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

$\Delta E$  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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Equipartición implica

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

y entonces

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

y

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

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

entonces llegamos al virial,

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

Considerando un hamiltoniano armónico,

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

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

de modo que

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

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

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

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

Si fuesen todas no nulas entonces

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

### 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

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

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

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

Si los gases son distintos está correcto  $\Delta S > 0$  pero si son idénticos no porque un estado como F podría provenir de infinitas compartimentacionales las cuales darían todas diferentes  $\Delta S$  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  $\Gamma_2$  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  $N \rightarrow \infty$  (pues  $C_V \propto N$ ) en cuyo caso

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

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

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

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

### 2.2.2 Ejemplos sencillos

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

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

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

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

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

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

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

### 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  $\delta$  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  $\mu, P, V, T$  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

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

pues

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

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

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

Se calculan como

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

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

### 2.3.3 Gas ideal

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

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

y luego

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

y recuperamos la ecuación de estado del gas ideal.

### 2.3.4 Equivalencia canónico-gran canónico

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

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

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

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

La idea es ver que

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

Esto se comprueba. Además, si:

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

XXX dibujos XXXX

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

### 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  $E_1, N_1$ .

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

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

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

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

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

donde  $T$  y  $\mu$  son las asociadas al baño.

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

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



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

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

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

La combinación de mayor volumen será

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

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

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

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

## 2.4 Entropía de Gibbs

Sea  $X$  extensiva mecánica,

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

Donde  $\beta Y = \xi$

Refiriendo al estado  $\nu$

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

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

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

Sea

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

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

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

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

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

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

entonces  $\mathcal{L}$  es la entropía  $S$ .

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

y  $\nu$  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

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

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 <sup>1</sup> 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

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

## 2.5 SUELTO: reubicar

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

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

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

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

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

y la

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

donde

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

<sup>1</sup>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.

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

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

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

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

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

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

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

donde hemos utilizado los resultados

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

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

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

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

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

que es la cluster-expansion.

### 2.5.1 Integral configuracional y $Q_N(V, T)$

Para un hamiltoniano usual

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

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

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

donde  $Z_N$  es la integral configuracional

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

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

y el virial es

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

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

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

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

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

e igualando coeficientes de  $z$  tendremos

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

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

## 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  $\omega$  un volumen arbitrario, el número de estados en  $\omega$  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  $\omega$  y

Los estados que se fugan van a parar a otros  $\omega$  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  $\omega$  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

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

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

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

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

Es una manera de pasar de  $\mathbb{T}$  a  $\mu$

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  $\sigma$ , sistema grande con paredes reflejantes

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

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.

Sin colisiones las moléculas evolucionan de acuerdo a

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

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

El volumencillo con sus partículas evoluciona en el espacio de fases  $\mu$ . 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  $\delta t$  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  $\delta t$  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  $\mu$ .



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

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  $\mathbf{V}_2$ .

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

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  $\mathbf{V}_2$  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  $\mathbf{V}'_1, \mathbf{V}'_2$ .**

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

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

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

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

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  $\ell$ ,  $T$  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

$$\overrightarrow{P(1)} = \overrightarrow{P(0)} \hat{Q}$$

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

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

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

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

Si  $n > s$

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

**$T$  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

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

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

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

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

$$\vec{\chi} = \vec{chi}Q \quad \text{El punto fijo de } Q$$

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  $\ell$  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  $Q$ .