
CURSO BÁSICO DE FÍSICA TEÓRICA

Volumen 4: Física Teórica 3 [Mecánica Estadística]

E.F. Lavia

versión 0.1

31 de enero 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
3	Gases clásicos ideales	15
4	Gases imperfectos	16
5	Gas de Fermi	17
6	Gas de Bose	18
7	Elementos de la teoría de fenómenos críticos	19
8	Evolución temporal de sistemas macroscópicos	20
8.1	Teorema de Liouville	20
8.2	Jerarquía BBGKY	21
9	Gases diluidos en las proximidades del equilibrio	24
9.0.1	Construcción de una cuenta	26
9.0.2	otra	28
9.1	Teorema H y consecuencias	29

10	Introducción al estudio de procesos de relajación	31
10.1	Procesos de Markov	31
10.1.1	Ecuación maestra	32
10.1.2	Camino aleatorio y ecuación de difusión	33
10.2	Cadenas de Markov	34
10.3	Solución general a través de descomposición espectral	36

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

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

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

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

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

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

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 ρ 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.

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 .