

Capítulo 1

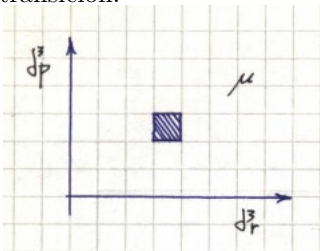
Conjuntos estadísticos

1.1 Mecánica estadística. Boltzmann y teoría cinética

Estaremos pensando en un hamiltoniano para muchas partículas (dinámica real)

$$H = \sum_i \frac{p^2}{2m} + \sum_{i < j} v_{ij}(|v_i - v_j|) + \sum_i U_i$$

Sistema diluido. Las colisiones a un tiempo fijo son entre dos partículas; no entre más. También lo garantiza esto la forma del potencial que se esfuma rápidamente a gran distancia. Los procesos colisionales se definirán en base a σ , la sección eficaz, que no es otra cosa que una probabilidad de transición.



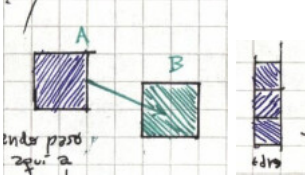
Con normalización

$$N = \int \int f(r, p, t) d^3r d^3p$$

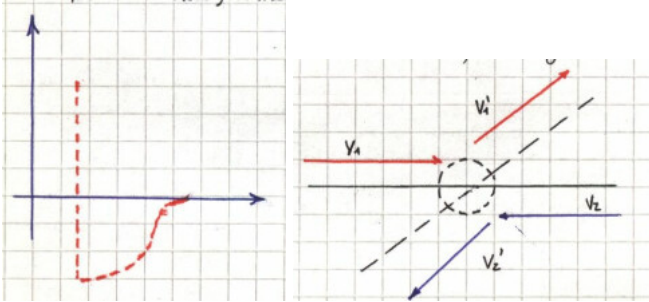
donde se integra en el espacio de fases. El gas ideal es la aproximación más baja; el $\sigma = 0$ porque no colisiona. Consideremos un flujo libre

$$(r, p) \rightarrow (r + v\delta t, p + F\delta t)$$

En ausencia de colisiones, f se conserva. Pero si hay colisiones tiene que variar



En cada celda pueden convivir diferencias de momentos muy grandes entre partículas. En el primer pic cuando paso de aquí a aquí si alguna partícula choca, se modifica el p de modo que no llega a B. Posiciones cercanas y momentos (?) diferentes darán colisiones. En el segundo pic, estas colisionan: mismo espacio de configuración pero momento desigual



Tenemos colisiones directas (asociadas a las que despueblan la celda) y colisiones inversas (asociadas a las que pueblan la celda). La pérdida o ganancia se refiere a un salto en p . Finalmente, se tiene la ecuación de Boltzmann

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{coll}} = \int \int (f' f'_1 - f f_1) V \sigma(V) d^2 v_1 d\Omega.$$

suelto

El equilibrio corresponde a

$$f_0(p_1) f_1(p_2) = f_0(p'_1) f_1(p'_2)$$

que proviene de pedir $df/dt = 0$. Considero, antes y después de la colisión, que estoy fuera del rango de interacción. La distribución de Maxwell-Boltzmann (solución de equilibrio de la ecuación de Boltzmann).

1.1.1 Ensamble gibbsiano

Dada una condición macroscópica (U, V, N) puedo construirme todos los estados compatibles con esa condición. Tendré una densidad de estos estados en Γ . Paredes reflectantes al 100% implican conservación de la energía

Desde $\Gamma \rightarrow \mu$ (espacio de celdas discreto; un grano grueso)

$$\sum_i n_i = N$$

de manera que un punto en Γ va a una f en μ , y f en μ va a un volumen en Γ (muchos puntos en Γ). De manera que la f con mayor volumen será la más probable.

Considero partículas distinguibles, y así se llega a

$$f_i \propto C e^{-\beta \varepsilon_i}$$



Lo que cuenta es el ancho de la campana (figura).

Queremos encontrar el extremo de $\Omega(n)$. Con $N \rightarrow \infty$ en Boltzmann la distribución MB es la dominante (independientemente del hamiltoniano). La σ es nula.

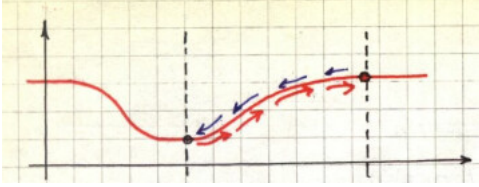
1.2 Teorema H

Si H es constante en el tiempo entonces f será constante. Se considera $H \equiv \int d^3v f \log(f)$

$$\frac{dH}{dt} \leq 0,$$

y esto define una flecha del tiempo. Entonces como H es siempre no positiva, H será acotada y entonces se llega al mínimo y se queda ahí. Pero esto es incompatible con el teorema de Poincaré, por ejemplo. Luego se vio que en realidad H fluctúa.

Las ecuaciones de la mecánica (sistemas aislados no disipativos) son invertibles temporalmente. El teorema H de Boltzmann parece ser violado si miramos en una escala de tiempo que no nos muestra la *picture* completa.



Por el camino azul parece violar el tema de minimizar H en el avance temporal.

1.3 Ensamble

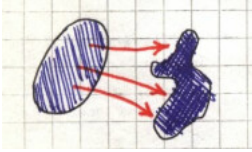
Un ensamble es un conjunto de puntos en el espacio Γ . Consideramos una condición de un sistema con U, V, N entonces tendrá ciertos valores de p, q (que evolucionan en el tiempo como el hamiltoniano predice). Dará una cierta $\rho(p, t)$. Tenemos el teorema de Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] = 0$$

y entonces la condición

$$\frac{d\rho}{dt} = 0,$$

nos habla de un *fluido* incompresible. Entonces, la densidad de puntos en el espacio Γ no varía. Los volúmenes se conservan; es una consecuencia de los volúmenes aislados. No se crean ni aniquilan puntos.



Según ilustra la picture se conserva el número de puntos en la transformación.

La jerarquía BBGKY son unas ecuaciones acopladas que dan la evolución de las funciones de distribución en función de las otras.

El ensamble microcanónico corresponde a U, V, N fijos con paredes perfectamente reflectantes. La condición sobre U es que hay un mapeo de Γ a μ que define un número de ocupación, pero en esa transformación se pierde información microscópica; se pierde datos porque de un punto en Γ paso a unas celdas en μ .

Quiero extremar el número de ocupación y, con aproximación de Stirling mediante, se llega a

$$\tilde{f} = C e^{-\beta \epsilon},$$

una distribución normal para la distribución más probable. Una distribución *chancha* no nos da mucha información mientras que una *picuda*, en cambio, sí.

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 \mathbb{F} es proporcional al número de microestados compatibles con E, N , el volumen \mathbb{F} 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 \mathbb{F} .

Cada microestado tiene su f .

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

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

f_i es la distribución para un miembro en el ensamble.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4 Microcanónico

1.4.1 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

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

que lista los *invariantes colisionales*. Completando cuadrados

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

La expresión completa se ajusta con

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

donde el \mathbf{p} de una partícula es

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

El cociente es P/N .

y la energía por partícula

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

Finalmente se llega a

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

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

Solución de equilibrio de la ecuación de transporte

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

1.4.2 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

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \cong \tilde{n}_i$$

como $g_i \frac{\partial \tilde{n}_i}{\partial g_i} = \tilde{n}_i$

y las fluctuaciones relativas

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

En el límite termodinámico MB es totalmente dominante.

1.4.3 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.

Considerando un H independiente del tiempo. Coinciden los promedios:

- Seguir cada trayectoria, resolviendo las ecuaciones de movimiento hasta tiempo infinito.
- Calcular valor medio en el espacio Γ

1.4.4 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

$$\begin{aligned}\delta(\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)) &= 0 & \delta(\bar{E}_1 + \bar{E}_2) &= 0 \\ \delta\Gamma_1\Gamma_2 + \Gamma_1\delta\Gamma_2 &= 0 & \delta(\bar{E}_1) &= -\delta(\bar{E}_2) \\ \frac{\delta\Gamma_1}{\bar{E}_1}\Gamma_2 &= \Gamma_1\frac{\delta\Gamma_2}{\bar{E}_2} \Rightarrow \frac{1}{\Gamma_1}\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\bar{E}_1} = \frac{1}{\Gamma_2}\frac{\partial\Gamma_2}{\partial\bar{E}_2} \\ \frac{\partial}{\partial\bar{E}_1}(k\log\Gamma_1(\bar{E}_1)) &= \frac{\partial}{\partial\bar{E}_2}(k\log\Gamma_1(\bar{E}_2)) \\ \left.\frac{\partial}{\partial E_1}S(E_1)\right|_{\bar{E}_1} &= \left.\frac{\partial}{\partial E_2}S(E_2)\right|_{\bar{E}_2} \equiv \frac{1}{T} \quad \text{en equilibrio } T_1 = T_2\end{aligned}$$

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

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

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

Equipartición implica

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

y entonces

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

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.

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

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

Suelto para reprocesar

Ensambls calcula valores medios sumando sobre todos los

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty \quad \frac{V}{N} = v$$

Para un sistema aislado, equiprobabilidad a priori, $\rho = \text{cte}$ es solución si ajusta a P, V, T

$$S(U, V) = k \log T(U)$$

donde supondremos que U es aditiva. Como $E = E_1 + E_2$ el volumen en el espacio de fases

$$\Gamma(U) = \sum_{ij} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1)$$

de dos sistemas separados y luego reunidos. En el equilibrio $T_1 = T_2$

Además el crecimiento de la entropía en el sistema aislado. Expansión libre: q crece entonces Γ crece.

Pero por Liouville V_Γ no varía de modo que la evolución en el espacio de fases hará que ciertos estados sean inalcanzables (*mixing*).

Tenemos la paradoja de Gibbs porque hemos estado considerando partículas indistinguibles; entonces al considerar la indistinguibilidad debemos sumar menos (es decir que hay que dividir por un factor). Sin embargo, la indistinguibilidad es un concepto no clásico. Es $\Delta S > 0$ con distinguibles y $\Delta S = 0$ si son distinguibles. Esta corrección por distinguibilidad no tiene fundamento clásico.

Boltzmaniones: partículas en las cuales uso todas las herramientas clásicas y al final solo corregimos con un factor $1/N!$ por indistinguibilidad.

1.4.5 Fenómenos de transporte

Un gas clásico verifica

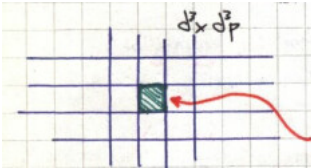
$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} \sim 0.0004 \ll 1$$

donde el primer factor es la longitud de onda de DeBroglie de modo que es un ratio del tipo λ/ℓ porque el segundo término es la inversa del volumen por partícula elevado a la un tercio.

Entonces

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3x d^3p$$

es el número de partículas que se hallan entre $\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x}$ y con $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ en un tiempo t .



Hay un número grande de partículas en cada celda. Es un diferencial no matemático (un *cachito*) puesto que no tenderá a cero.

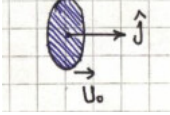
EJEMPLO 4.1 Problema 3

Se consider un gas clásico de N partículas

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

y asociamos a una partícula una $\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ donde $\langle \alpha \rangle$ serán cantidades extensivas.

El flujo de α se ilustra así



de modo que

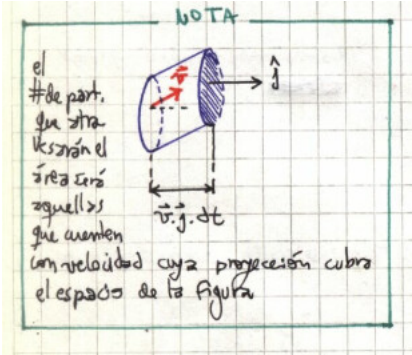
$$\langle \alpha \rangle(\mathbf{x}, t) = \frac{\int \alpha(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3p}{\int f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3p} = \frac{1}{n} \int \alpha(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3p$$

Y entonces,

$$\hat{j} \cdot \int d^v \alpha(\mathbf{v} - \mathbf{u}_0) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \hat{j} \cdot \langle \mathbf{v} - \mathbf{u}_0 \cdot \alpha \rangle n(\mathbf{x}, t),$$

de manera que el flujo de α es todo lo que multiplica a la dirección \hat{j} .

Recordemos la consideración usual microscópica para el flujo ilustrada a continuación:

**Densidad de corriente**

Será la carga por unidad de tiempo en una superficie

$$\phi_e = n(\mathbf{x}, t) \cdot \langle \hat{j} \cdot \mathbf{v}_q \rangle$$

o bien

$$\vec{\phi}_e = n(\mathbf{x}, t) \langle \mathbf{v}_q \rangle$$

luego será $\phi_e = nq \langle \hat{j} \cdot \mathbf{v} \rangle$

Flujo térmico (calor)

$$Q = n(\mathbf{x}, t) \langle 1/2mv^2 \mathbf{v} \rangle$$

donde $\alpha = 1/2mv^2$ es la densidad de energía cinética (asociada a temperatura)

 P_{ij} flujo de momento

$$\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = m(\langle v \rangle_i - \langle v_i \rangle)$$

$$P_{ij} = m \langle (\langle v \rangle_i - \langle v_i \rangle) v_j \rangle n$$

y se ve que el flujo de momento es claramente un tensor.

Sea la distribución $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ y entonces quiero llegar al equilibrio y ver que ya no depende del tiempo. La ecuación que define la evolución temporal de f es la ecuación de Boltzmann.

Si no hay colisiones debe valer

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

pero el número de partículas se mantiene constante

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3x d^3p = f(\mathbf{x}', \mathbf{p}', t') d^3x' d^3p'$$

y con sistema hamiltoniano es $d^3x d^3p = d^3x' d^3p'$. Lo que estamos diciendo es que por colisiones hay partículas que chocan y va a parar a otro δV y hay otras que chocan y por ello vienen a parar a este δV ; hay ganancia y pérdida. Entonces,

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

Si $\delta t = 0$ se tiene $df/dt = 0$ de lo cual deducimos

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_x + \mathbf{F} \nabla_p \right) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \begin{cases} 0 & \text{No hay colisiones} \\ \frac{\partial f}{\partial t} & \text{Hay colisiones} \end{cases}$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} dt = (G - P) dt$$

donde $P \delta t d^3x d^3p$ es el número de colisiones en $(t, t + \delta t)$ en las cuales una de las partículas inicialmente estaba en las cercanías de (\mathbf{x}, \mathbf{p}) y luego se va a otro lado. Asimismo, $G \delta t d^3x d^3p$ es el número de colisiones en $(t, t + \delta t)$ en las cuales una de las partículas termina en (\mathbf{x}, \mathbf{p}) habiéndose hallado en otro lugar antes. Consideramos un gas diluido; colisiones binarias (se desprecian eventos de tres partículas).

$$P \delta t d^3x d^3p_1 = \delta t d^3x d^3p_1 \int d^3p_2 dP_{12 \rightarrow 1'2'} F(\mathbf{x}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$$

(que es una probabilidad conjunta) como las partículas chocan, entran en el mismo δx . El término dP es la matriz de transición de momentos $1, 2 \rightarrow 1', 2'$

$$G \delta t d^3x d^3p_1 = \delta t d^3x d^3p_1 \int d^3p_2 dP_{1'2' \rightarrow 12} F(\mathbf{x}, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, t)$$

y entonces

$$P = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(p_i - p_f) |T_{fi}|^2 F(\mathbf{x}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)$$

donde hay deltas para la conservación de la energía y el momento.

Hay una hipótesis de caos molecular; no hay correlación entre posiciones y momento

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = f(\mathbf{x}, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}_2, t)$$

de suerte que

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_x + \mathbf{F} \nabla_p \right) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(p_i - p_f) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_1 f_2)$$

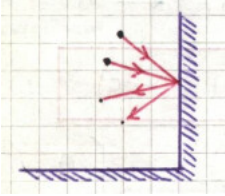
Supongamos que no hay fuerzas externas, $\mathbf{F} = 0$ de modo que $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \rightarrow f(\mathbf{p})$ en el equilibrio. Luego, en el equilibrio

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

aunque se puede demostrar que vale también la vuelta (es decir que es un “sí y sólo sí”). Cualquier distribución de equilibrio satisfará la condición anterior. Hay una forma general de función de equilibrio que tiene la forma

$$f_{\text{eq}}(\mathbf{p}) = C e^{-A(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2}$$

Para calcular las constantes se evalúan la presión que se ejerce sobre una pared del sistema termodinámico usando el flujo de momento lineal



Será

$$P = \int d^p 2p_x v_x f_{\text{eq}}(\mathbf{p})$$

dado que la presión se relaciona con el flujo de momento.

Así llegamos a la función de Maxwell-Boltzmann

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

que es la solución estacionaria de la ecuación de transporte de Boltzmann.

EJEMPLO 4.2 Problema 4

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{u}} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{col}} = 0,$$

en el campo gravitatorio terrestre, donde $\mathbf{F} = -mgz$ y entonces

$$\hat{z} v_x \frac{\partial f}{\partial z} - g \hat{z} v_x \frac{\partial f}{\partial v_z} = 0$$

de modo que planteo

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

entonces, reemplazando, resulta en

$$\frac{dn(z)}{dz} = -g \frac{m}{kT} n(z)$$

y

$$n(z) = n_0 e^{-\beta m z g}.$$

1.4.6 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.

1.4.7 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).

$$\Delta S = Nk \log V + Nk \log(E^{3/2}) - N_1 k \log V_1 - N_2 k \log(E_1^{3/2}) - N_1 k \log V_2 - N_2 k \log(E_2^{3/2})$$

$$\Delta S = N_1 k \log \left(\frac{V}{V_1} \right) + N_2 k \log \left(\frac{V}{V_2} \right) + N_1 k \log \left(\frac{E}{E_1} \right)^{3/2} + N_2 k \log \left(\frac{E}{E_2} \right)^{3/2}$$

$$\Delta S > 0 \quad \text{pues:} \quad \frac{V}{V_1} = 1 + \frac{V_2}{V_1} > 1, \frac{V}{V_2} > 1, \frac{E}{E_1} > 1, \frac{E}{E_2} > 1$$

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 difrentes ΔS y entonces la entropía S no sería función de estado.

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.

1.5 Canónico

Consideramos un microcanónico con

$$E = E_1 + E_2, \quad N = N_1 + N_2, \quad V = V_1 + V_2$$

donde N_i, V_i están fijos y E_i varían de acuerdo a

$$E = E_1 + E_2$$

Consideramos un microcanónico

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

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

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

$$e^{\frac{S(E)}{k}} e^{-\frac{E_1}{kT}} \approx \Gamma_2(E - \bar{E}_1)$$

**Imagen del
microcanónico...**

Claramente como '1' siempre está metido dentro de '2' entre mayor sea el Γ_2 mayor también el tamaño de '1' en \mathbb{F} , luego:

#de config en \mathbb{F} del sistema '1+2' = #de config de '1' en '2' \times #de config de '2' en \mathbb{F}

$$\# \text{ config '1'} = \frac{\# \text{ config '1+2'}}{\# \text{ config '2'}} \approx e^{-\frac{E_1}{kT}} = C \int e^{-\mathcal{H}/kT} d^3p d^3q$$

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

$1/N!$ es el factor de buen conteo.

La función de partición es el volumen ocupado en \mathbb{F} . El vínculo con la termodinámica viene de

$$Q_N(V, T) = e^{-\beta A}$$

$$A = -kT \log[Q_N(V, T)]$$

donde $A = A(T, V, N)$ es la energía libre de Helmholtz. Podemos ver que se deduce esto de

$$\langle \mathcal{H} \rangle = E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log[Q_N(V, T)] = A + TS = A - T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{N, V}$$

pero

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}, \quad \text{pues } \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = -\frac{A}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial A}{\partial T}$$

de modo que

$$-T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) = A - T \frac{\partial A}{\partial T}$$

$$S = -\partial A / \partial T|_{N, V}$$

y entonces

$$E = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \log Q_N = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right)$$

de lo que se desprende

$$\log Q_N = -\frac{A}{kT}$$

Podemos usar $E = A + TS$ y llegar a $Q_n = \exp(-\beta A)$ o bien $Q_N = \exp(-\beta A)$ y llegar a $E = A + TS$.

1.5.1 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:

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

1.5.2 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.

1.5.3 Una derivación más del canónico

El tamaño del sistema '1' en Γ (su volumen $\Gamma_1(E_1)$) será proporcional al tamaño del sistema '2' en Γ (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

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

1.6 El gran canónico

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

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

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

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

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

siendo el último factor un $\rho(\{p_1, q_1\}, N_1)$

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta A(V-V_1, N-N_1, T)} e^{-\beta A(V, N, T)} = e^{-\beta[\frac{\delta A}{\delta V} \delta V + \frac{\delta A}{\delta N} \delta N]}$$

donde las diferencias δ se toman discretas:

$$\frac{\delta A}{\delta V} \delta V + \frac{\delta A}{\delta N} \delta N = (-p)(-V_1) + \mu(-N)_1 = pV_1 - \mu N_1$$

$$A = U - TS \quad dA = dU - TdS - SdT = -pdV + \mu dN - SdT$$

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta pV_1 + \beta \mu N_1},$$

De forma que la densidad del sistema '1' es

$$\frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{-\beta \mathcal{H}_1} e^{-\beta pV_1} e^{\beta \mu N_1},$$

y definiendo $z \equiv e^{\beta\mu}$

$$\rho(\{p, q\}, N) = \frac{z^N}{h^{3N} N!} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{-\beta PV}$$

Nótese que μ, P, V, T son los valores fijos del sistema mayor y hemos sacado subíndices.

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N} q d^{3N} p \frac{z^N}{h^{3N} N!} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{-\beta PV} \\ e^{\beta PV} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \\ \beta PV &= \log \left(\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \right) \end{aligned} \quad (6.1)$$

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 (6.1) y en $\langle N \rangle$

1.6.1 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

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{v} = - \frac{1}{v^2} \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial P} = \frac{1}{v^2} \kappa_T$$

Si $A = Na$ entonces $a = u - Ts$ y entonces

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

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

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

pues

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

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

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

Se calculan como

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

1.6.2 Fluctuaciones de energía

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V}$$

y como

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{N,V} + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T,V} \frac{\partial N}{\partial T} \Big|_{z,V}$$

$$\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = kT^2 C_V + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{T,V} \right]^2 \langle (\Delta N)^2 \rangle$$

siendo $kT^2 C_V$ fluctuación del canónico y $(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$

1.6.3 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.

1.6.4 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'.

1.6.5 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 .

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

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

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

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

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

donde T y μ son las asociadas al baño.

Pensamos en η 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 Ω .

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

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

1.7 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 ν

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

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

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

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 ν 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

$$\mathcal{L} = k \log(\Gamma) \equiv S.$$

1.7.1 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 cuasi-partículas, como osciladores, tenemos

$$\hat{H} = \sum_i^N \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

donde n_i es el número de fotones del oscilador i -ésimo. Los fonones cumplen el rol de partículas ¹ Un oscilador ddado puede tener en principio cualquier valor de energía (cualquier valor de n_i) y esto independientemente de los otros $N - 1$ osciladores. El número total de fonones del sistema

$$\sum_i^N n_i$$

no es una constante del mismo con lo cual no hay vínculo. Entonces

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

1.8 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

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

¹Porque 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 (pues 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

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

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

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

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

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

que es la cluster-expansion.

1.8.1 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

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

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

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

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

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

e igualando coeficientes de z tendremos

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

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