

## Capítulo 1

---

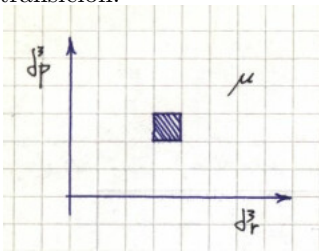
# Conjuntos estadísticos

## 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  $\sigma$ , la sección eficaz, que no es otra cosa que una probabilidad de transición.



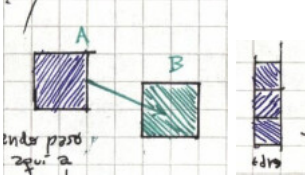
Con normalización

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

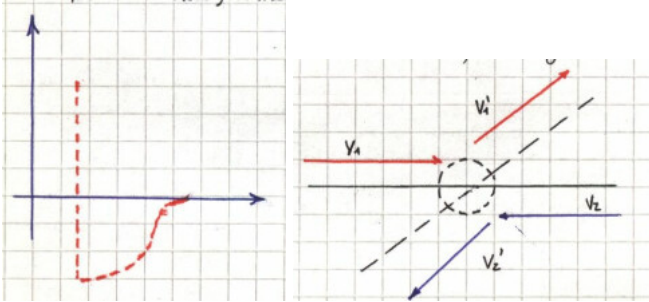
donde se integra en el espacio de fases. El gas ideal es la aproximación más baja; el  $\sigma = 0$  porque no colisiona. Consideremos un flujo libre

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

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 Teoría cinética

La ecuación de transporte de Boltzmann

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_x + \mathbf{F} \nabla_p \right) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{coll}}$$

que vale para una situación estacionaria, donde no hay fuerzas externas  $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \rightarrow f(\mathbf{p})$  (que satisface el miembro derecho nulo de la anterior) y es homogéneo ( $i?$ ). Esta es la ecuación para la función de distribución. Esto conduce a

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2/(2mkT)},$$

que es la distribución de Maxwell-Boltzmann y en función de la velocidad,

$$f_0(\mathbf{v}) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2/(2kT)},$$

Pero los ejercicios en general tienden campos externos. Los resuelvo con una perturbación

$$f = f_0 + f_1$$

donde  $f_0$  es MB y la otra es algo. Se requiere entonces la función de distribución de la perturbación, que se hará considerando que  $f_1 \ll f_0$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_x + \mathbf{F} \nabla_p \right) (f_0 + f_1) = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{coll}} \approx -\frac{f_1}{\tau}$$

donde  $\tau$  es un tiempo característico medio entre colisiones. Además se usará la hipótesis de equilibrio local la aforma de la distribución es siempre la de Boltzmann en todo punto pero cambiand de punto a punto  $n, T, \langle \mathbf{v} \rangle$  que son funciones de  $\mathbf{x}$  y, eventualmente, del tiempo.

Sin embargo, pensaremos que estas variaciones serán suaves y relacionadas en el tiempo con el  $\tau$ . Las variaciones de  $f_1$  serán muy pequeñas. A igual orden, podemos pensar que

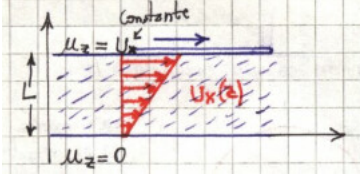
$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_x + \mathbf{F} \nabla_p \right) f_0 \approx -\frac{f_1}{\tau}$$

con

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{coll}} = 0$$

#### EJEMPLO 1.1 Problema 5

Tenemos la situación ilustrada en la figura debajo



donde se tiene

$$u_x(z) = \frac{u_x}{L} z$$

con  $\langle v_x \rangle = u_x(z)$ .

A un plano dado la parte inferior retrasa a la parte de arriba. Para mantener el perfil hay que meter energía que se va en el rozamiento. La fuerza experimental por el fluido superior en la unidad de tiempo

$$f_{\text{fricción}} = -\mu \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

donde  $\mu$  es la constante de viscosidad.

Hay intercambio de partículas es a ritmo constante por el supuesto flujo laminar



lo que no está balanceado es el flujo de momentos; eso es lo que genera el frenado. La cantidad transportada es  $m(v_x - u_x)$  donde la primera es la velocidad de las partículas, y el flujo efectivo será  $n(v_z - u_z)$

$$f_{\text{fricción}} = mn(v_x - u_x)(v_z - u_z)$$

donde  $u_x, u_z$  son velocidades medias. Entonces

$$P_{zx} = mn \langle (v_x - u_x)v_z \rangle$$

donde  $\langle u_z \rangle = 0$  pues no hay flujo neto en la dirección  $\hat{z}$ . Es el flujo en  $\hat{z}$  de vector  $\mathbf{p}$  en  $\hat{x}$ .

$$f = f_0(v_x - u_x(z), v_y, mv_z) + f_1$$

y pensando en el estacionario y sin fuerzas externas

$$\frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_x f = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{coll}}$$

$$v_z \frac{\partial f_0}{\partial z} = -\frac{f_1}{\tau} = -v_z \frac{\partial f_0}{\partial U_x} (U_x, U_y, U_z) \frac{\partial U_x}{\partial z}$$

con  $U_x = v_x - u_x(z)$  y  $u_j = v_j$  para  $j = y, z$ . De manera que ahora es

$$f = f_0 + \tau v_z \frac{\partial f_0}{\partial U_x} \frac{\partial U_x}{\partial z}$$

y debo estimar

$$P_{zx} = mn \langle U_z U_x \rangle_{f_0 + f_1}$$

pero  $\langle U_x U_z \rangle_{f_0} = 0$  por la simetría de la distribución de MB.

$$P_{zx} = nm\tau \int d^3U U_z^2 U_x \frac{\partial f_0}{\partial U_x} \frac{\partial U_x}{\partial z} = -n\tau m^2 \beta \frac{\partial U_x}{\partial z} \langle U_z^2 U_x^2 \rangle_{f_0}$$

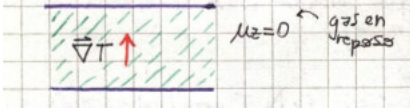
$$\langle v_z^2 \rangle_{f_0} = \frac{kT}{m} = \frac{1}{\beta m} \quad P_{zx} = -n\tau m^2 \beta \frac{\partial U_x}{\partial z} \frac{1}{\beta^2 m^2}$$

$$P_{zx} = -\frac{n\tau}{\beta} \frac{\partial U_x}{\partial z}$$

donde el factor que está pegado a la derivada es la viscosidad  $\eta$  de manera que

$$\eta = n\tau kT.$$

La otra parte pide calcular una conductividad



y quiero ver el flujo de calor (flujo de energía cinética)

$$\bar{Q} = n \frac{m}{2} \langle v v^2 \rangle$$

forzamos la existencia de un gradiente de temperatura y llegamos a la misma ecuación

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \nabla_x + \mathbf{F} \nabla_p \right) f_0 = -\frac{f_1}{\tau}$$

y con

$$f_1 = -\tau v_x \frac{\partial f_0}{\partial z}$$

es

$$f_0 = n(z) \left( \frac{m\beta(z)}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta(z)/2m(\mathbf{v}-\langle \mathbf{v} \rangle)^2}$$

donde la velocidad media es nula por estar en reposo.

Usando regla de la cadena,

$$f_1 = -\frac{\tau}{n} \frac{dn}{dz} f_0 v_z - \tau v_z \frac{\partial f_0}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial z}$$

y queremos ver si las derivadas  $\partial n / \partial z$  y  $\partial \beta / \partial z$  están relacionadas. Como estoy en equilibrio y no hay movimiento neto,

$$\langle v_z \rangle_{f_0+f_1} = 0 \quad \rightarrow \quad \langle v_z \rangle_{f_1} = 0$$

y  $\int f_1 v_z d^3v = 0$  donde se puede amasar para llegar a

$$\frac{dn}{dz} = -k\beta h \frac{dT}{dz},$$

luego

$$f_1 = \frac{\tau}{T} \frac{dT}{dz} \left[ f_0 + \frac{1}{kT} \frac{\partial f_0}{\partial \beta} \right] v_z$$

y

$$Q_z = \frac{1}{2} n m (\langle v_x^2 v_z \rangle + \langle v_y^2 v_z \rangle + \langle v_z^3 \rangle)$$

$$Q_z = \frac{\tau}{T} \frac{dT}{dz} \frac{n m}{2} \left( 1 + \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \int d^3v (v_x^2 v_z^2 + v_y^2 v_z^2 + v_z^4) f_0$$

donde la integral debería dar  $5/m^2 (kT)^2$ , entonces

$$Q_z = -\frac{5}{2} \tau n k^2 T \frac{dT}{dz} \equiv \kappa \frac{dT}{dz}$$

y podemos considerar el cociente

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{5/2\tau n T k^2}{n\tau\kappa T} = \frac{5}{2}k$$

La aproximación consiste en poner  $f = f_0 + f_1$  y

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{\text{col}} \sim -\frac{f_1}{\tau}$$

que es la aproximación de tiempo de relajación.

### EJEMPLO 1.2 Problema 6

Estimar densidad de corriente. Los electrones no sienten el campo de los iones. Planteamos la ecuación

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla_x f_0 + \frac{\mathbf{F}}{m} \nabla_p f_0 = -\frac{f_1}{\tau}$$

con  $\mathbf{E} = E \hat{z}$  y  $\mathbf{F} = -eE \hat{z}$  de manera que  $f_1 = -eE2\beta v_z f_0$  y el flujo que interesará calcular será  $J_z = -ne \langle v_z \rangle$ .

Puede ser que no haga falta ir a  $\tau$  si puedo tener algo que rompa la simetría de traslación; entonces meto  $f_0(x, p)$ .

## 1.1.2 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  $\Gamma$ . Paredes reflectantes al 100% implican conservación de la energía

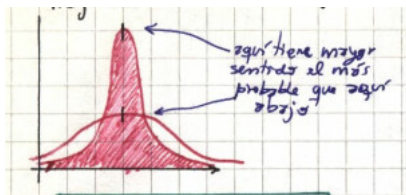
Desde  $\Gamma \rightarrow \mu$  (espacio de celdas discreto; un grano grueso)

$$\sum_i n_i = N$$

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

Considero partículas distinguibles, y así se llega a

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



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  $\sigma$  es nula.

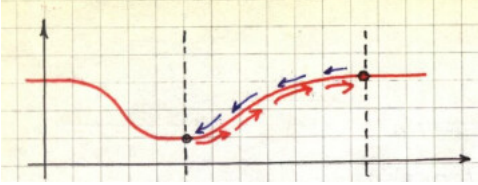
## 1.2 Teorema H

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

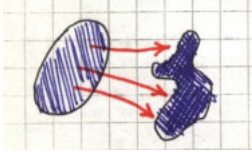
Un ensamble es un conjunto de puntos en el espacio  $\Gamma$ . Consideramos una condición de un sistema con  $U, V, N$  entonces tendrá ciertos valores de  $p, q$  (que evolucionan en el tiempo como el hamiltoniano predice). Dará una cierta  $\rho(p, t)$ . Tenemos el teorema de Liouville

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

y entonces la condición

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

nos habla de un *fluido* incompresible. Entonces, la densidad de puntos en el espacio  $\Gamma$  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  $\Gamma$  a  $\mu$  que define un número de ocupación, pero en esa transformación se pierde información microscópica; se pierde datos porque de un punto en  $\Gamma$  paso a unas celdas en  $\mu$ .

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.

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

XXX Dibujos XXXX

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

Suponemos que todos los microestados en  $\mathbb{T}$  son igualmente probables. La  $f$  que determina el mayor volumen en  $\mathbb{T}$  es la más probable. Suponemos

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

Cada microestado tiene su  $f$ .



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  $\mathbb{T}$ ); entonces maximizaremos dicho volumen para hallarla.

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

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

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

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

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

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

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

El volumen  $\Omega$  se escribe en función de los números de ocupación

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

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

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

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  $f_{MB}$

## Conceptos

La idea es que tendremos  $N$  encerradas en  $V$  con  $N \sim 10^{23}$  y será  $N \rightarrow \infty$  y  $V \rightarrow \infty$  (esto es el llamado límite termodinámico). Con estos límites extensivos (son proporcionales al tamaño) o intensivos (son independientes de  $N, V$ )

Un macroestado es del punto de vista termodinámico. Especificamos unas pocas variables ( $N, V, E, T$ ) Un microestado es una especificación de seis grados de libertad ( $3N_q, 3N_p$ ) y claramente un macroestado es compatible con muchos microestados.

Un ensamble, en la visión de Gibbs, es el conjunto de microestados compatibles con un dado macro estado.

- Microcanónico: usado para analizar sistemas aislados. Con  $E, V, N$  fijos.
- Canónico: usado para analizar sistemas en equilibrio con un baño térmico. Con  $V, N, T$  fijos.
- Gran canónico: usado para analizar sistemas que además intercambian partículas. Con  $\mu, V, T$  fijos.

En el límite termodinámico los tres ensambles son equivalentes.

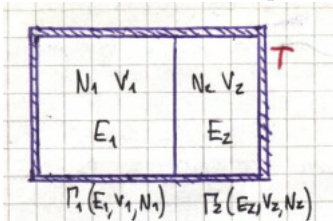
La cantidad de micro estados compatibles con el macroestado NVE fijo se denota

$$\#\mu\text{-estados con un M-estado} \equiv \Gamma(N, V, E)$$

Confiamos en un postulado de equiprobabilidad a priori: todos los microestados son igualmente probables (microscópicamente hablando)

### 1.3.1 Visión [de statistical mechanics - Pathria]

Sean dos sistemas en equilibrio. Llegan al equilibrio en algún momento



La energía total  $E_T = E_1 + E_2$  es una constante y el número de estados

$$\Gamma(E) = \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2) = \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_T - E_1).$$

En el equilibrio, ¿Cuánto valen  $E_1$  y  $E_2$ ? Para esto se asume un postulado:

El equilibrio se da cuando el sistema llega al macroestado más probable. Este macroestado será el que tenga mayor cantidad de microestados.

Entonces, el sistema llegará a  $E_1, E_2$  tales que  $\Gamma_2(E_T - E_1)$  sea máxima. Buscamos esa condición de maximización,

$$\left. \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \right|_{E_1=\bar{E}_1} \Gamma_2(E_1) = \Gamma_1(E_1) \left. \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=\bar{E}_2}$$

$$\frac{\partial \log \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} = \frac{\partial \log \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2}$$

y definiendo

$$\beta = \left. \frac{\partial \log \Gamma(E, N, V)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}}$$

se tiene que la condición de equilibrio es

$$\beta_1 = \beta_2.$$

Pero en termodinámica el equilibrio era con  $T_1 = T_2$  donde

$$\frac{1}{T} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N, V},$$

de manera que podemos plantear la siguiente equivalencia

$$S = k \log \Gamma(E, N, V), \quad (3.1)$$

que es la relación de Boltzmann.

Esto vincula la mecánica estadística con la termodinámica. Nos lleva a la tercera ley de la termodinámica. Entonces si  $S = 0$  se tiene  $\Gamma = 1$  un único estado microscópico. En caso contrario, si  $S$  es grande tenemos un sistema más desordenado,  $\Gamma$  grande, tendrá muchos estados microscópicos asociados.

En el formalismo del microcanónico nos interesará en principio la función de partición microcanónica  $Z_{\mu C} = \Gamma(E, N, V)$  dado el vínculo en (3.1) se tienen

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N, V} = \frac{1}{T} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E, V} = \frac{P}{T}$$

Lo que sería bueno es saber cómo calcular  $\Gamma$

$$\Gamma(E) = \sum_{\mu-\text{estados}} 1 \quad P_{\mu(E)} = \frac{1}{\Gamma(E)}$$

donde el “1” es la densidad unitaria por la equiprobabilidad. En el continuo, un microestado es un punto en el espacio  $6N$  dimensional  $\Gamma$ . Así pensado, debo tener en cuenta una función densidad en  $\mathbb{T}$  donde:

$$f(p, q) d^{3N} q d^{3N} p$$

es el número de puntos del ensamble contenidos en un elemento de volumen  $d\Gamma = d^{3N} q d^{3N} p$ .

Parece lógico suponer que si tenemos un observable macroscópico  $v$ laga que

$$\langle \text{obs} \rangle = \frac{\int f(p, q) \text{ obs } d^{3N} p d^{3N} q}{\int f(p, q) d^{3N} p d^{3N} q}$$

el observable visto en la macroscopía es un valor medio.

Para un microcanónico

$$f(p, q) = \begin{cases} \text{constante} & \text{El } H \text{ verifica } E + \Delta > H > E \\ 0 & \text{En otro caso} \end{cases}$$

donde  $\Delta \lll E$ . Luego, se tiene

$$\Gamma(E) = \frac{\text{Volumen del ensamble en } \mathbb{T}}{\text{Volumen que ocupa el microestado}}$$

y

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E < H < E + \Delta} 1 d^{3N} p d^{3N} q \quad \Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H < E} 1 d^{3N} p d^{3N} q$$

donde  $h^{3N}$  es la constante de Planck de adimensionalización y representando un volumen mínimo dada la incertidumbre. Las dos cantidades mostradas difieren en un término que va como  $\log(N)$  y que muere en el límite termodinámico

$$\frac{\log(N)}{N} \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad N \rightarrow \infty$$

Es más cómodo calcular  $\Sigma(E)$  que  $\Gamma(E)$ .

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$$

## 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

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

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  $P/N$ .

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

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

y las fluctuaciones relativas

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

En el límite termodinámico MB es totalmente dominante.

### 1.4.3 Hipótesis ergódica

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

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  $\Gamma$

### 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

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

$\Delta E$  es el *paso* entre medidas de energía

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

$$E = E_1 + E_2 \Rightarrow \Gamma(E) = \sum_i^{E/\Delta E} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i)$$

siendo  $E/\Delta E$  el número de términos tales que se cumple  $E = E_1 + E_2$ .

Si se da  $N_1 \rightarrow \infty$  y  $N_2 \rightarrow \infty$  será

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

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

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

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

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

Asimismo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Equipartición implica

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

y entonces

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

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

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



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

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

Si fuesen todas no nulas entonces

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

### Suelto para reprocesar

Ensamblar 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  $\Gamma$  crece.

Pero por Liouville  $V_\Gamma$  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

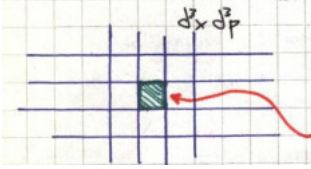
$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \left( \frac{N}{V} \right)^{1/3} \sim 0.0004 \ll 1$$

donde el primer factor es la longitud de onda de DeBroglie de modo que es un ratio del tipo  $\lambda/\ell$  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.

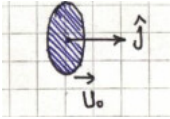
### EJEMPLO 4.1 Problema 3

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  $(\alpha)$  serán cantidades extensivas.

El flujo de  $\alpha$  se ilustra así



de modo que

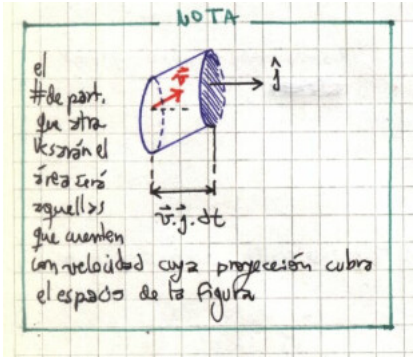
$$\langle \alpha \rangle(\mathbf{x}, t) = \frac{\int \alpha(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3p}{\int f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3p} = \frac{1}{n} \int \alpha(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3p$$

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 manea que el flujo de  $\alpha$  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)

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

donde  $\alpha = 1/2 m v^2$  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  $\delta V$  y hay otras que chocan y por ello vienen a parar a este  $\delta V$ ; 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

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

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

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  $\delta x$ . 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

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

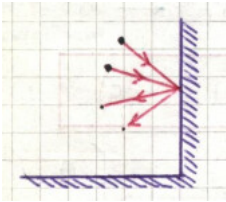
Supongamos que no hay fuerzas externas,  $\mathbf{F} = 0$  de modo que  $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) \rightarrow f(\mathbf{p})$  en el equilibrio. Luego, en el equilibrio

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

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 constntnes 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.

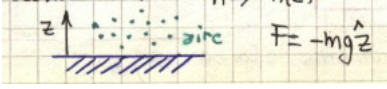
Así llegamos a la función de Maxwell-Boltzmann

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

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

**EJEMPLO 4.2 Problema 4 y comentario problema 6**

Ilustramos con



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

en el campo gravitatorio terrestre, donde  $\mathbf{F} = -mg\mathbf{z}$  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

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

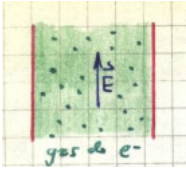
entonces, reemplazando, resulta en

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

y

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

En el problema 6 se tiene una situación parecida



pero aquí es  $\mathbf{F} = -eE_0 \hat{z}$  con la misma ecuación. No obstante cualitativamente la cosa cambia: la simetría marca un piso en el problema anterior pero es indiferente (no hay ceros) en la situación del campo eléctrico  $\mathbf{E}$  puesto que hay simetría de traslación  $\nabla_x = 0$  (lejos de los bordes). En el caso del campo gravitatorio no se desprecia  $\nabla_x$

$$\left( v_z \frac{\partial}{\partial v_z} - mg \frac{\partial}{\partial v_z} \right) f = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{col}}$$

y a orden cero,

$$\left( v_z \frac{\partial}{\partial v_z} - mg \frac{\partial}{\partial v_z} \right) f = 0,$$

pero

$$-\frac{eE_0}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{col}}$$

a orden cero da  $\partial f / \partial v_z = 0$  de manera que como el orden cero no tiene sentido hay que ir al orden uno

$$-\frac{eE_0}{m} \frac{\partial f}{\partial v_z} = -\frac{f_1}{\tau}.$$

### 1.4.6 Gas ideal (microcanónico)

Esto es parte del problema 1 de la serie 4. Mixeo con este contenido. El hamiltoniano que se considera es:

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m}$$

y como  $2mE = \sum_i^N p_i^2$  se puede pensar en una hiperesfera de radio  $\sqrt{2mE}$ .

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} < E} d^3p_1 \dots d^3p_N d^3q_1 \dots d^3q_N = \left( \frac{V}{h^{3N}} \right)^N \int_{\mathcal{H} < E} d^3p_1 \dots d^3p_N$$

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

$$p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2 < (\sqrt{2mE})^2.$$

Se ve que  $\Sigma(E)$  será el volumen de la hiperesfera mientras que  $\Gamma(E)$  sería su superficie.

Se puede ver que

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left( \frac{V}{h^3} \right)^N \Omega_{3N}(R = \sqrt{2mE})$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la esfera  $3N$ -dimensional con radio  $\sqrt{2mE}$ . Usamos para ello la fórmula del apéndice ALGO.

Volviendo al problema, tenemos

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left[ \frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]^N$$

donde  $C_{3N} = \pi^{3/2}/(3N/2)!$ .

Luego, tomando logaritmo resulta

$$\log \Sigma(E) = \log C_{3N} + N \log \frac{V}{h^3} + \frac{3N}{2} \log(2mE)$$

y si se usa la aproximación de Stirling en el primer término (que contiene un logaritmo) se debería llegar, amasando un poco, a

$$\log(N!) = N \log N - N$$

$$S(E, V) = Nk \log \left[ V \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk$$

**Stirling:**

$$E(S, V) = \left( \frac{3h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} e^{2/3(S/(Nk)-1)}$$

Consigno aquí abajo lo que tenía previamente (hay que consolidar)

$$S = k \log \left\{ C \left( \frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right)^N \right\}$$

$$S = k \log C + Nk \log \left[ \frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]$$

$$k \log C \approx -3/2 Nk \log 3N/2$$

Calculando la temperatura desde aquí resulta en

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{V,N} = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = Nk \frac{3}{2} \frac{1}{E}$$

y entonces

$$E = \frac{3}{2} NkT,$$

que es la energía del gas ideal. Entonces desde la mecánica estadística hemos llegado a la termodinámica. Recordemos que se tiene también

**Vemos que la termodinámica es bastante insensible a las aproximaciones.**

$$P = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_{N,S} = \frac{2E}{3V} \quad PV = NkT$$

que conduce a lo mismo (lo cual sabemos de la infancia termodinámica).

El asunto es que la entropía  $S$  a la cual hemos llegado no es aditiva. Esto, creo, sería la paradoja de Gibbs.

### 1.4.7 Paradoja de Gibbs

Tengo el sistemita de dos contenedores cada uno con  $N_i, V_i$  ( $i = 1, 2$ ) donde  $N = N_1 + N_2$  y  $V = V_1 + V_2$ . Si retiro el tabique se tiene  $S_T > S_1 + S_2$  porque inicialmente estaban en equilibrio. Quitar la pared es una operación mental si los gases son idénticos (o al menos eso podemos pensar).

Gibbs dice que hemos contado mal la  $\Gamma(E)$  y plantea que considerando a manopla una

$$\Sigma'(E) = \frac{\Sigma(E)}{N!}$$

porque las partículas son indistinguibles, reduciendo el número de micro-estados, se resuelve el tema y se tiene una función  $S$  aditiva. El tema

es que uno utiliza razonamientos clásicos con distinguibilidad entonces llegamos a un resultado clásico.

$$S \propto Nk \log(V) + Nk \log(E^{3/2})$$

Supongamos dos gases idénticos con la misma  $\rho$  y  $T$

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

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

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

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.

### EJEMPLO 4.3 Problema 3

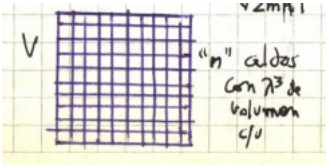
Considero  $v = \lambda^3$  con

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}$$

se toma distinguibilidad pero se puede hacer considerando indistinguibilidad.

Si los gases son distintos está correcto  $\Delta S > 0$  pero si son idénticos no porque un estado como F podría provenir de infinitas compartimentacionales las cuales darían todas diferentes  $\Delta S$  y entonces la entropía  $S$  no sería función de estado.





La cantidad de celdas es  $n = N/\lambda^3$  y es un gas diluido  $N \ll n$  de manera en que  $\Gamma$  es el número de estados posibles del sistema, o bien el número de maneras de ubicar  $N$  partículas en  $n$  celdas.

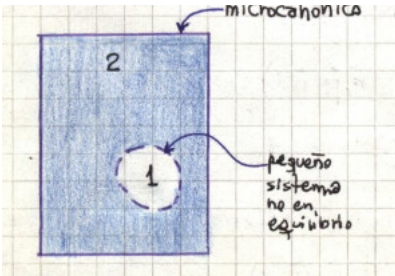
## 1.5 Ensamble canónico

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

$$E = E_1 + E_2$$



La idea es que el sistema 2 es tan grande como se quiera y el sistema 1 es pequeño pero macroscópico; entonces el primero actúa como un baño térmico, un reservorio de calor que le fijará la temperatura  $T$ . O sea que será un problema isotérmico.

Consideramos un microcanónico

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

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

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

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

Claramente como '1' siempre está metido dentro de '2' entre mayor sea el  $\Gamma_2$  mayor también el tamaño de '1' en  $\mathbb{F}$ , luego:

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

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

y se integra para toda energía

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

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

### comentarios sobre ensambles

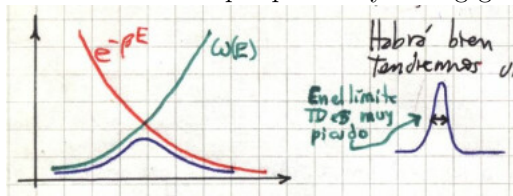
O sea que ahora densidad de estados tiene forma  $e^{-\frac{E_1}{kT}}$  y la función de partición  $Z(V, T, N)$  que está arriba, que sería el volumen ocupado en el espacio de fases con la corrección del factor de buen conteo.

$\lambda^3$  es igual a  $h^3$ ?

En el microcanónico  $E$  es constante, pero en el canónico no. Los valores medios deberían ser parecidos porque el pequeño es una parte del todo. Las dos cosas convergen al mismo valor. Veamos un argumento de plausibilidad.

$$Z_C = \int_0^\infty dE \omega(E) e^{-\beta E}$$

donde  $\omega(E)$  es la densidad de estados de energía entre  $(E, E + dE)$ . Ésta será función creciente porque a mayor energía más degeneración.



Existirá un valor bien definido  $\langle E \rangle$  para el canónico tendremos una distribución.

En el canónico todos los puntos participan, aunque los que realmente aportan son los que están en torno al valor medio.

$$Z_C = \int dE e^{-\beta E + \log \omega(E)} = \int dE e^{-\beta(E - TS(E))}$$

y buscaré máximo del argumento de la exponencial ( $E$  mínima y  $S$  máxima). Con  $T$  chica minimizo  $E$  y con  $T$  grande maximizo  $S$ . Las funciones

$S, E$  van como  $N$  y la única parte que contribuye es la que tiene el argumento máximo.

La energía en el canónico no es constante pero aproximadamente  $\langle E \rangle = \langle E \rangle (T)$ . En el microcanónico hago una cuenta  $(E, V, N)$  y para el canónico puedo tomar una  $T$  que haga que  $\langle E \rangle (T) \sim E$ .

### fin del interludio

Los microestados no son equiprobables, hay una distribución de probabilidad, que normalizada es

$$P_{\mu\text{-estado}} = \frac{e^{-\beta E_{\mu e}}}{\sum_{\mu e} e^{-\beta E_{\mu e}}}$$

La función de partición es el volumen ocupado en  $\mathbb{T}$ . En el caso discreto es

$$Z_c(N) = Q_N(V, T) = \sum_{\mu e} \frac{1}{N!} e^{-\beta E_{\mu e}}$$

mientras que en el continuo es la expresión de arriba.

El vínculo con la termodinámica viene de

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

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

$$P = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_T \quad S = - \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_V$$

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

$$\begin{aligned} U = \langle \mathcal{H} \rangle &= \frac{\int e^{-\beta \mathcal{H}} \mathcal{H} d^3 p d^3 q}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d^3 p d^3 q} \\ \int e^{-\beta \mathcal{H}} U d^3 p d^3 q &= \int e^{-\beta \mathcal{H}} \mathcal{H} d^3 p d^3 q \\ \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \int e^{-\beta \mathcal{H}} (U - \mathcal{H}) d^3 p d^3 q \right] &= \frac{\partial}{\partial \beta} [0] = 0 \\ \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 &= kT^2 C_V \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

#### EJEMPLO 5.1 Problema 1 (serie 5)

(a) Tenemos un oscilador armónico en un baño a temperatura  $T$

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

donde

$$\frac{kT}{\hbar\omega} \ll 1$$

que implica que la energía que le da el baño es pequeña, y donde el ratio es entre la energía media que cede o entrega la fuente y el cuanto de energía del oscilador armónico.

La función de partición será

$$Z_C = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega}$$

que se puede trabajar como

$$Z_C = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_n e^{-\beta n\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

donde hemos usado la suma geométrica. Luego aproximando

$$Z_C = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} \approx e^{-\beta\hbar\omega/2}$$

Entonces, el cociente

$$\frac{P(n=1)}{P(n=0)} = e^{-\beta\hbar\omega} = e^{-\beta\Delta E}$$

de manera que a  $T$  mayor crece la probabilidad. La probabilidad de la relación entre  $\beta$  y  $\hbar\omega$ .

(b) El valor medio de la energía será

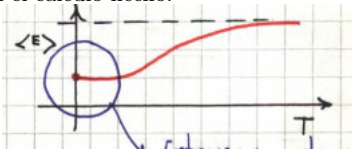
$$\langle E \rangle = P(n=0) \frac{\hbar\omega}{2} + P(n=1) \frac{3\hbar\omega}{2} + \dots$$

que aproximadamente es

$$\frac{\hbar\omega}{2Z_C} e^{-\beta\hbar\omega/2} (1 + 3e^{-\beta\hbar\omega/2})$$

$$\langle E \rangle = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{\sum_n e^{-\beta\hbar\omega n/2}} \frac{1 + 3e^{-\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega/2} - e^{-\beta\hbar\omega/2}} = \frac{\hbar\omega}{2} \left[ \frac{1 + 3e^{-\beta\hbar\omega}}{1 + e^{-\beta\hbar\omega}} \right]$$

En esta cuenta me quedo al mismo orden en  $Z_C$ . En realidad no se plancha, sino que por haber aproximado a dos niveles tengo el límite. Entonces en esta zona voldrá bien el cálculo hecho.



## EJEMPLO 5.2 Problema 2

## EJEMPLO 5.3 Problema 3

### 1.5.3 Una derivación más del canónico

El tamaño del sistema '1' en  $\mathbb{T}$  (su volumen  $\Gamma_1(E_1)$ ) será proporcional al tamaño del sistema '2' en  $\mathbb{T}$  (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 Líquidos

En un gas real se tiene

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{ij}$$

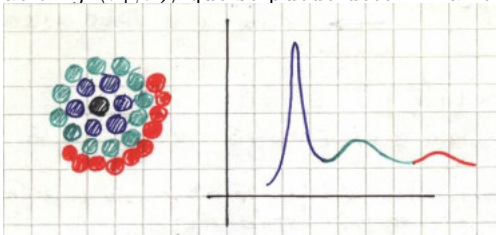
$$Z_N = \int d^{3N} q e^{-\beta \sum_{i < j} V_{ij}},$$

que es la integral configuracional; acá está la parte jodida porque están acopladas las coordenadas.

La expresión del virial no sirve en la región de la transición de fase. A orden uno se obtiene la densidad,

$$\frac{1}{V} \int dq = \frac{N}{V} = \rho$$

Esto es la probabilidad de hallar una partícula en  $r_1$ . Si hay dos partículas ya no es  $\rho^2$  porque están interactuando. Hay una función de correlación  $g^2(r_1, r_2)$  que se puede determinar experimentalmente.



**En el límite de un cristal se tiene una sucesión de deltas picudas**

Podemos hallar  $g(r)$  y su relación con la termodinámica. Asumimos que tenemos  $g(r)$ ,  $g(r)^2$  es la función de correlación de cuerpos.

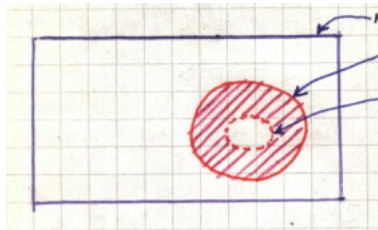
$\xi$  prende o apaga la partícula 1.

Con  $N$  muy grande (variando de a uno): calcular  $\mu$  es *encender* o *apagar* una partícula.

### 1.6.1 Comentarios problemas ensambles

## 1.7 El gran canónico

La desventaja del microcanónico es la de tener que calcular todos los estados accesibles. El canónico es un subconjunto del microcanónico.



La caja es un microcanónico, el rojo es un canónico donde está fija la temperatura  $T$  y el conjuntillo más interno es una pared porosa que lo limita.

El  $1/N!$  corrige la indistinguibilidad de las partículas -es el factor de buen conteo de Boltzmann-. Se define la fugacidad  $z \equiv e^{\beta\mu}$ .

Para un sistema con un número de partículas determinadas puedo utilizar el GC que será más sencillo que el MC o el C. La densidad o el número medio de partículas es algo que fijo desde fuera; el número de partículas fluctuará y queremos calcular dicha fluctuación (que se hace en la próxima subsección).

Todos los ensambles son equivalentes si  $N \rightarrow \infty$ . De lo contrario, con  $N$  no infinito tendríamos tres termodinámicas diferentes dadas por el microcanónico, el canónico y el gran canónico. Cuando calculamos la fluctuación de energía surge una parte asociada a la variación del número de partículas.  $\partial p / \partial v = 0$  ocurre en particular en la región de coexistencia.

Se asume que el sistema satisface

- Potencial tipo carozo duro + cola finita. Dado un volumen  $V$  existe  $N$  máximo.

•

$$A(N, V) = -\frac{V}{\beta} f(\nu)$$

escalea con el volumen.



- Como  $f(\nu)$  satisface  $\partial p/\partial \nu \leq 0$  entonces ...

Se obtiene una función de potencial GC  $\Xi$  que debe ser un polinomio en  $N$  de grado  $N_0(V) = aV$  para  $V$  grande.

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

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

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

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

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

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

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

donde las diferencias  $\delta$  se toman discretas:

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

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

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

De forma que la densidad del sistema '1' es

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

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

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

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

$$\begin{aligned}
 1 &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d^{3N}q d^{3N}p \frac{z^N}{h^{3N}N!} e^{-\beta\mathcal{H}} e^{-\beta PV} \\
 e^{\beta PV} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{h^{3N}N!} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \\
 \beta PV &= \log \left( \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) \right) \quad (7.1)
 \end{aligned}$$

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

### 1.7.1 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

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

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

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

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

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

### 1.7.2 Fluctuaciones de energía

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

y como

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

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

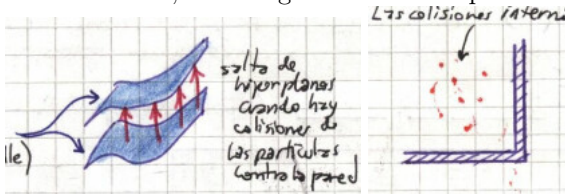
siendo  $kT^2 C_V$  fluctuación del canónico y  $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$

Si se considera la densidad

$$\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = kT^2 \frac{kT^2 C_V}{N},$$

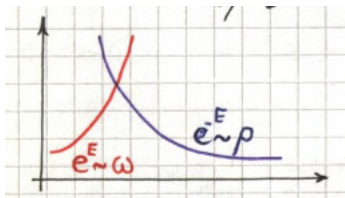
y con  $N \rightarrow \infty$  estas fluctuaciones de energía se van a cero.

Para un problema de estas características puedo elegir canónico o microcanónico; los ensambles son indistinguibles de modo que son equivalentes. En cambio, si  $N$  es grande no son equivalentes.

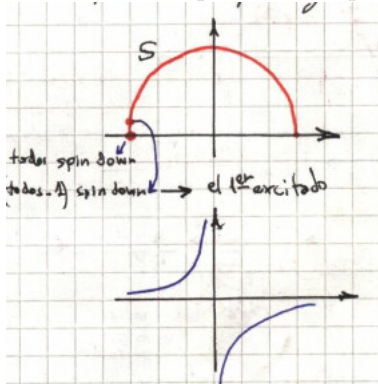


Los de la izquierda son hiperplanos en  $\Gamma$  (satisface Liouville); las colisiones internas (derecha) generan movimiento en cada hiperplano que

representa un volumen en  $\Gamma$ . La densidad de estados  $\rho$  decae exponencialmente. Tenemos dos fenómenos contrarios: el decaimiento de  $\rho$  y el crecimiento del número de estados a una energía



Consideremos dipolos en campo magnético



La simetría de los dipolos up y down nos da la forma simétrica de la entropía  $S$

Para las temperaturas tengo  $T < 0$  lo cual no puede medirse. No puedo medir con un termómetro; que tiene un espectro continuo acotado.

### 1.7.3 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.

### 1.7.4 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'.

### 1.7.5 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  $\mu$  son las asociadas al baño.

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

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

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

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

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

La combinación de mayor volumen será

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

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

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

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

## 1.8 Entropía de Gibbs

Sea  $X$  extensiva mecánica,

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

Donde  $\beta Y = \xi$

Consideramos un sistema en equilibrio donde fluctúan  $E$  y  $X$  (sistema en contacto con reservorios)

Refiriéndonos al estado  $\nu$

$$P_\nu = \frac{e^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}}{\sum_\nu e^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}} = \frac{e^{-\beta E_\nu - \xi X_\nu}}{\Theta}$$

$$\langle E \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Theta \quad \langle X \rangle = - \frac{\partial}{\partial \xi} \log \Theta$$

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

$$d(\log \Theta) = - \langle E \rangle d\beta - \langle X \rangle d\xi$$

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  $S$  (parecida al  $H$  de Boltzmann[?]).

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

y  $\nu$  son equiprobables

$$\mathcal{L} = -k \sum_{\nu} \frac{1}{\Gamma} \log \left( \frac{1}{\Gamma} \right) = \sum_{\nu} \frac{k}{\Gamma} \log(\Gamma)$$

y entonces

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

La entropía de Gibbs se reduce a la entropía de Boltzmann cuando los estados son equiprobables.

- Microcanónico: requiere que “cuente” todos los estados.
- Canónico: me quito de encima la condición sobre la  $E$ .
- Gran canónico: me saca de encima la condición sobre el número de partículas.

Pero las fluctuaciones de  $E$  y  $N$  van a cero con  $N \rightarrow \infty$  y son equivalentes.

### 1.8.1 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 <sup>1</sup> Un oscilador ddado puede tener en principio cualquier valor de energía (cualquier valor de  $n_i$ ) y esto independientemente de los otros  $N - 1$  osciladores. El número total de fonones del sistema

$$\sum_i^N n_i$$

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

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

## 1.9 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

---

<sup>1</sup>Porque podemos considerar que la  $\sum$  se hace en niveles energéticos en lugar de entre osciladores y tenemos un  $\#$  indeterminado de “partículas” (fonones) distribuidas en ‘N’ niveles energéticos.



cumple

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

de forma que cada N-grafo determina 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

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

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

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

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

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

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

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

que es la cluster-expansion.

### 1.9.1 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

$$\begin{aligned} \sum_{l=1} a_l(T) \left( \frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1} &= \frac{\sum_l z^l b_l}{\sum_l l z^l b_l} \\ \sum_{l=1} a_l(T) \left( \sum_l l z^l b_l \right)^{l-1} \sum_l l z^l b_l &= \sum_l z^l b_l \\ \sum_{k=1} a_k [z b_1 + 2 z^2 b_2]^{k-1} (z b_1 + 2 z^2 b_2) &\cong z b_1 + z^2 b_2 \\ a_1 (z b_1 + 2 z^2 b_2) + a_2 (z b_1 + 2 z^2 b_2) (z b_1 + 2 z^2 b_2) &\cong z b_1 + z^2 b_2 \\ z a_1 b_1 + 2 z^2 a_1 b_2 + a_2 z^2 b_1^2 + 4 a_2 z^3 b_1 b_2 + 4 a_2 z^4 b_2^2 &\cong z b_1 + z^2 b_2 \end{aligned}$$

e igualando coeficientes de  $z$  tendremos

$$\begin{aligned} a_1 b_1 &= b_1 \quad \rightarrow \quad a_1 = 1 \\ 2 a_1 b_2 + a_2 b_1^2 &= b_2 \quad \rightarrow \quad a_2 = -\frac{b_2}{b_1^2} = -b_2 \end{aligned}$$