

Termodinámica y Mecánica Estadística II

Notas de Clase 2009

Sergio A. Cannas
FaMAF-UNC

1. Fundamentos de la Mecánica Estadística

1.1. Introducción: Relación entre la descripción microscópica y la descripción macroscópica de los fenómenos físicos.

La termodinámica constituye un formalismo poderoso de gran generalidad, construido sobre la base de unas pocas y simples hipótesis. El concepto fundamental introducido en dichas hipótesis es la *entropía*, la cual entra en la formulación de manera abstracta, a través de un principio variacional que determina los estados de equilibrio. En el formalismo resultante, no obstante, la entropía es uno más entre un conjunto de parámetros extensivos, junto con la energía, los números molares, el volumen, la magnetización, etc.. Mientras que las últimas cantidades poseen una interpretación física clara y fundamental, la entropía, desde la termodinámica, adolesce de la misma.

Por otra parte, la termodinámica nos brinda una descripción macroscópica (esto es, en términos de unos pocos parámetros globales que adoptan valores a escalas humanas) del comportamiento sistemas compuestos por un número gigantesco N de partículas interactuantes¹ (del orden de un número de Avogadro $\sim 10^{23}$). Dichas partículas (átomos, moléculas, etc.) obedecen las leyes de la mecánica (leyes de Newton, en una descripción clásica o la ecuación de Schrödinger, en una descripción cuántica). Una descripción microscópica, por lo tanto, debe basarse en la dinámica de un sistema de muchos cuerpos, los cuales pueden ser idealizados como partículas puntuales o como pequeños cuerpos con unos pocos grados internos de libertad.

La Mecánica Estadística establece la conexión entre estos dos niveles de descripción. La cantidad fundamental para establecer dicha conexión es nuevamente la entropía. Veremos como, a partir de unos pocos postulados fundamentales sencillos, esta vez a nivel microscópico, es posible derivar el principio variacional sobre el cual se fundamenta la termodinámica. Esto nos permitirá una encontrar una interpretación física clara para la entropía, a la vez de una receta para calcularla y con ello derivar relaciones fundamentales a partir de primeros principios.

Al tratar un un número muy grande de partículas, lo primero a destacar es la necesidad de una descripción probabilística del estado de los sistemas.

Pensemos en un sistema aislado. Por simplicidad, podemos considerar un fluido encerrado en un recipiente adiabático con paredes perfectamente rígidas y reflectantes. Los vínculos del sistema son entonces el volumen V , la energía U (dado que el sistema esta aislado, podemos identificar la energía interna con la energía mecánica del sistema) y el número de partículas N . El estado microscópico del sistema deberá ser compatible con estos vínculos. Evidentemente, existen muchísimos estados mecánicos microscópicos compatibles con los valores especificados de U , V y N . El conjunto de los estados microscópicos compatible con dichos valores constituye un estado *macroscópico* ó *macroestado*. Para un dado macroestado el sistema puede estar en cualquiera de dichos estados microscópicos permitidos.

¹Durante el curso de termodinámica llamamos N al número de moles; de aquí en más N designará el número de partículas.

Resulta evidente que es imposible determinar con precisión el estado microscópico para cualquier instante de tiempo. Para ello deberíamos ser capaces de resolver las ecuaciones de movimiento para las N partículas. Aún en el caso en que fuéramos capaces (hecho evidentemente falso) para ello necesitamos conocer con exactitud las condiciones iniciales del sistema, ya sea de las posiciones y velocidades iniciales de todas las partículas, en una descripción clásica, o la función de onda de las N partículas a un tiempo dado, en una descripción cuántica.

Desde un punto de vista macroscópico, sabemos que la especificación de una pocas variables globales es suficiente para determinar todas las propiedades de un sistema en equilibrio. En otras palabras, fijar las condiciones iniciales macroscópicas permite especificar completamente el problema. Sin embargo, si pensamos los sistemas como una colección de partículas, es evidente que la especificación de las condiciones iniciales macroscópicas no determina de manera unívoca las condiciones mecánicas iniciales. Existe un número enorme de microestados compatibles con casi cualquier condición macroscópica que podamos fijar. Si repetimos un mismo experimento muchas veces, la probabilidad de preparar el sistema en las mismas condiciones iniciales microscópicas es infinitesimal. No obstante, la experiencia demuestra que los fenómenos observados a escala macroscópica son insensibles a esas diferencias. Todas las condiciones iniciales compatibles con los vínculos macroscópicos son, en cierto sentido, equivalentes y deben ser tratadas en pie de igualdad. Una manera de expresar esto matemáticamente es asignar un *peso* o *probabilidad* a todos los posibles estados del sistema al tiempo cero. Por ejemplo, podemos asignar peso cero a todos los estados incompatibles con los vínculos macroscópicos y un peso diferente de cero, pero igual para todos ellos, a los estados que son compatibles. Podemos entonces definir las magnitudes macroscópicas (por ejemplo, la temperatura) como un promedio pesado sobre todos dichos estados de alguna cantidad dependiente de las variables microscópicas (en el ejemplo de la temperatura, sería el promedio de la energía cinética por partícula). Mediante este procedimiento es claro que, para cualquier condición inicial, el resultado para cualquier magnitud macroscópica será siempre el mismo: tenemos una explicación para la reproducibilidad de experimentos macroscópicos.

Podemos cuestionarnos acerca del poder predictivo de una teoría de este tipo. Esta teoría nos da una predicción acerca del resultado promedio de un número grande de experimentos realizados bajo condiciones idénticas, pero no nos brinda una predicción precisa del resultado del mismo. Es claro que habrá fluctuaciones. No obstante, la teoría puede predecir las propiedades estadísticas de dichas fluctuaciones, tal como por ejemplo el desvío medio cuadrático del promedio.

Llegamos así a la idea de la descripción estadística de un sistema de muchos cuerpos. El objeto representativo del sistema no es mas un punto en el espacio de las fases (o un vector de onda en un espacio de Hilbert), sino una colección de puntos en el espacio de las fases, cada uno con un peso estadístico o probabilidad. En otras palabras, el estado microscópico del sistema está descrito por una variable aleatoria (vectorial). Los diferentes puntos en el espacio de las fases en los cuales el sistema puede encontrarse constituyen los valores posibles de dicha variable aleatoria.

El programa de la Mecánica Estadística se basa en determinar cual es la distribución de probabilidad correcta de esta variable. Dicha distribución de probabilidad debe depender de las propiedades mecánicas microscópicas y tiene que ser independiente del tiempo para un sistema en equilibrio.

1.2. La densidad de probabilidad clásica y el concepto de ensemble.

Comenzaremos considerando un sistema clásico, esto es, un sistema de N partículas encerradas en una caja de volumen V , cuya dinámica esta gobernada por las ecuaciones de Hamilton. Un estado microscópico del sistema en este caso esta determinado por las posiciones y los momentos de todas las partículas en un instante dado, las cuales determinan de manera unívoca el estado del sistema en cualquier otro instante. Así, para un sistema tridimensional, tendremos $6N$ variables reales independientes (3 coordenadas y 3 componentes del momento lineal por cada partícula). Vamos a denotar genéricamente dicho estado por (p, q) , donde p y q son dos vectores de $3N$ dimensiones,

cuyas componentes son las de los momentos y las coordenadas respectivamente. Dado que estamos considerando $N \sim 10^{23}$ partículas y $V \sim 10^{23}$ volúmenes moleculares, resultará conveniente considerar el sistema en el límite

$$N \rightarrow \infty \quad V \rightarrow \infty \quad \text{con} \quad V/N = v = \text{cte}$$

Esto se conoce como el **límite termodinámico**.

Sea $H = H(p, q)$ el Hamiltoniano del sistema. La evolución de las variables (p, q) esta dada por las ecuaciones de Hamilton

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i} \end{aligned} \quad (1)$$

Si el sistema esta aislado, H no depende explícitamente del tiempo y el sistema es conservativo, esto es, H es una constante de movimiento

$$H(p, q) = E \quad (2)$$

donde E es la energía total del sistema. En este contexto, las paredes del recipiente deben ser idealizadas como paredes reflectantes perfectas.

La Ec.(2) nos define una hipersuperficie en el espacio de las fases, la cual llamaremos genéricamente la *superficie energía*. Todos los puntos de esta superficie constituyen los microestados accesibles del sistema compatibles con el macroestado definido por la energía E (la superficie también depende del volumen V y obviamente de N). A medida que el sistema evoluciona, el punto (p, q) describirá una trayectoria sobre la superficie energía. Dado que las trayectorias en mecánica clásica están determinadas unívocamente por las condiciones iniciales, se sigue que las trayectorias en el espacio de las fases, o bien son cerradas (cíclicas) o nunca se cruzan.

Tenemos entonces un número infinito de posibles microestados, los cuales vamos a pensar como los posibles resultados de una variable aleatoria (p, q) . Sea entonces $\rho(p, q, t)$ la densidad de probabilidad de dicha variable aleatoria, esto es, $\rho(p, q, t) dp dq$ nos da la probabilidad de encontrar el sistema en un elemento de volumen $dp dq$ centrado en (p, q) al tiempo t . Podemos entonces pensar en un conjunto denso de puntos sobre la superficie energía, cuya distribución esta dada por $\rho(p, q, t) dp dq$ (fracción de puntos en un volumen elemental centrado en (p, q)). Cada uno de dichos puntos representa una copia del mismo sistema en un microestado diferente. A esta imagen mental de un conjunto de copias del mismo sistema en todos los posibles diferentes estados se la denomina **ensemble estadístico**. Este concepto fue introducido por W. Gibbs.

La densidad de probabilidad debe cumplir con ciertas restricciones. En primer lugar, la misma tiene que estar normalizada para todo tiempo

$$\int \rho(p, q, t) dp dq = 1 \quad (3)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio de las fases. La probabilidad $P(R, t)$ de encontrar el sistema en un volumen finito R del espacio de las fases al tiempo t está entonces dada por

$$P(R, t) = \int_R \rho(p, q, t) dp dq \quad (4)$$

Consideremos un volumen arbitrario V_0 centrado en un punto fijo sobre la superficie energía. A medida que transcurre el tiempo, la probabilidad de encontrar el sistema en dicho volumen puede cambiar. Pero dado que la probabilidad total es constante, el cambio en dicha probabilidad por

unidad de tiempo debe ser igual al flujo de probabilidad a través de la superficie S que encierra V_0 . En términos de ensemble, podemos pensar que el mismo se comporta como un fluido en el espacio de las fases. A medida que el sistema evoluciona, cada punto se mueve a lo largo de una trayectoria. Dado que esas trayectorias no se cruzan, podemos pensarlas como líneas de flujo. Y dado que el número total de puntos representativos en el ensemble es constante, el número de trayectorias también lo es.

Sea $\vec{v} \equiv (\dot{p}, \dot{q})$ la velocidad de un punto en el espacio de las fases y sea $\vec{J} \equiv \vec{v} \rho$ una corriente de probabilidad. El flujo a través de un elemento de superficie viene entonces dado por $\vec{n} \cdot \vec{J} dS$, donde \vec{n} es un vector normal a la superficie y dS es el elemento de área. Tenemos entonces la ley de conservación:

$$\frac{dP(V_0)}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_0} \rho(p, q, t) dp dq = - \oint_S \vec{n} \cdot \vec{J} dS \quad (5)$$

Usando el Teorema de Gauss, podemos cambiar la integral de superficie a una integral de volumen obteniendo

$$\int_{V_0} \frac{\partial}{\partial t} \rho(p, q, t) dp dq = - \int_{V_0} \nabla \cdot (\vec{v} \rho(p, q, t)) dp dq \quad (6)$$

Dado que V_0 es arbitrario, los integrandos de ambos lados de la ecuación anterior deben ser iguales y así obtenemos la ecuación de balance para la probabilidad:

$$\frac{\partial \rho(p, q, t)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v} \rho(p, q, t)) = 0 \quad (7)$$

Ahora bien, de las ecuaciones de movimiento (1) tenemos que

$$\nabla \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) = 0$$

Reemplazando en la Ec.(7) tenemos

$$\frac{\partial \rho(p, q, t)}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \nabla \rho(p, q, t) \quad (8)$$

Esta ecuación se conoce como **Teorema de Liouville**. En particular, nos dice que la *derivada total ó convectiva* de $d\rho/dt = 0$ para cualquier punto en cualquier instante. La interpretación geométrica es la siguiente. Si seguimos el movimiento de un punto cualquiera, veremos que la densidad en su entorno permanece constante en el tiempo. En otras palabras, los puntos del ensemble se mueven como un *fluido incompresible*. Por otra parte, usando nuevamente las ecuaciones de movimiento, la Ec.(8) puede ser re-escrita como

$$\frac{\partial \rho(p, q, t)}{\partial t} = -\{\rho, H\} \quad (9)$$

donde

$$\{\rho, H\} = \frac{\partial \rho}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial \rho}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q}$$

es el paréntesis de Poisson de ρ con H . En el caso de una distribución estacionaria, esto es, una distribución donde la densidad no depende explícitamente del tiempo, tenemos entonces la condición

$$\{\rho, H\} = 0 \quad (10)$$

La densidad de probabilidad que estamos buscando para describir los estados termodinámicos tiene que satisfacer esta propiedad. Una forma bastante general de que esta condición se satisfaga es que

ρ dependa de p y q a través de una dependencia explícita en H , esto es, $\rho(p, q) = \rho[H(p, q)]$. La dependencia mas sencilla de este tipo (luego veremos otras) es $\rho = cte$ en la superficie energía y cero fuera de ella.

Estamos ahora en condiciones de enunciar el postulado fundamental de la Mecánica Estadística, pero antes debemos hacer una consideración. La energía no puede ser estrictamente constante, ya que en rigor un sistema totalmente aislado es una idealización (existen siempre campos externos aleatorios débiles de largo alcance, tales como gravitacional, electromagnético, etc, que se acoplan con el sistema). Vamos a permitir entonces cierta incerteza en la energía, esto es, considerar que los estados del ensemble tienen una energía entre E y $E + \Delta$ (pensemos en una cáscara), donde $\Delta \ll E$. Esto es mas bien una conveniencia conceptual que simplifica los cálculos y, como veremos en el próximo capítulo, no afecta el resultado final (es independiente de Δ).

Postulado de igual probabilidad a priori: *En un sistema aislado en equilibrio todos los microestados accesibles son igualmente probables.* Esto es

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(E)} & \text{para } E \leq H(p, q) \leq E + \Delta \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (11)$$

donde

$$\Gamma(E) = \int_{E \leq H(p, q) \leq E + \Delta} dp dq \quad (12)$$

es el volumen ocupado por el ensemble en el espacio de las fases. Notemos que ρ satisface la normalización (3). El ensemble definido por la densidad (11) se conoce como **ensemble microcanónico** y lo estudiaremos en detalle en el siguiente capítulo.

1.3. La Hipótesis Ergódica

El postulado de igual probabilidad a priori puede justificarse a través de lo que se conoce como **hipótesis ergódica**, la cual se refiere a las propiedades dinámicas de los sistemas bajo consideración. Sin embargo, es importante notar que el postulado deber ser considerado como un axioma de la teoría y como tal su validez última se basa en la contrastación de las predicciones que del mismo se derivan con los resultados experimentales. En última instancia, al asumir la hipótesis ergódica estamos reemplazando un axioma por otro de nivel mas fundamental.

Un sistema Hamiltoniano define un flujo en el espacio de las fases $(p(t), q(t))$. Sea una función arbitraria $f(p, q)$. Se define el promedio *temporal* de la función f como

$$\langle f \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(p(t), q(t)) dt \quad (13)$$

esto es, el promedio a lo largo de una trayectoria. Por otra parte, el promedio en ensemble de la función f viene dado por

$$\langle f \rangle = \int f(p, q) \rho(p, q) dp dq = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E \leq H(p, q) \leq E + \Delta} f(p, q) dp dq \quad (14)$$

Un sistema es **ergódico** si para casi toda trayectoria $(p(t), q(t))$ (excepto un conjunto de medida nula) se cumple que

$$\langle f \rangle = \langle f \rangle_T \quad (15)$$

La **hipótesis ergódica**, introducida por Ludwig Boltzmann, consiste en asumir que para $N \gg 1$ los sistemas son ergódicos. La interpretación es la siguiente. Debido a la inercia de los aparatos de medición, lo que realmente se mide en el laboratorio son promedios temporales de magnitudes físicas,

tomados sobre períodos de tiempo grandes comparados con los tiempos característicos de evolución de los sistemas. Si el sistema es ergódico, la inmensa mayoría de las trayectorias compatibles con los vínculos macroscópicos barren de manera casi uniforme toda la superficie energía. Esto último puede verse de la siguiente manera. Tomemos un volumen arbitrario pequeño R sobre la superficie energía y sea τ_R el tiempo que el sistema pasa en dicho volumen. Podemos estimar τ_R introduciendo la función

$$\phi_R(p, q) = \begin{cases} 1 & \text{si } (p, q) \in R \\ 0 & \text{caso contrario} \end{cases}.$$

De esta manera

$$\tau_R = \int_{t_0}^{t_0+T} \phi(p(t), q(t)) dt$$

y si el sistema es ergódico

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\tau_R}{T} = \langle \phi \rangle_T = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E \leq H(p, q) \leq E+\Delta} \phi(p, q) dp dq = \frac{\Gamma(R)}{\Gamma(E)}$$

donde $\Gamma(R)$ es el volumen ocupado por R en la superficie energía. Esto es, si el sistema es ergódico, la fracción de tiempo que el sistema pasa en una región cualquiera depende solo de su volumen y no de su posición en la superficie energía. Así, el sistema recorre de manera uniforme toda la superficie y tomar un promedio temporal es equivalente a tomar un promedio en el ensemble microcanónico. Establecer si un sistema es ergódico o no es un problema altamente complejo (la teoría ergódica es una rama de la matemática que excede el presente curso). Hasta el presente, la hipótesis ergódica solo ha podido ser verificada de manera rigurosa para unos pocos sistemas simples. Sin embargo, las computadoras actuales permiten resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento para un número bastante grande de partículas con potenciales de interacción arbitrarios. Las mismas en general verifican la hipótesis ergódica.

1.4. El Operador Densidad en Mecánica Cuántica.

Vamos a extender ahora las ideas desarrolladas en la sección anterior al tratamiento de sistemas cuánticos. A diferencia del caso clásico, la Mecánica Cuántica tiene un carácter estadístico intrínseco debido al principio de incertidumbre: aún cuando poseemos la información máxima posible del sistema, solo podemos hacer predicciones de carácter estadístico.

En Mecánica Cuántica un microestado de un sistema es caracterizado por una función de onda $\Psi(q)$ (donde q denota al igual que antes las posiciones de las N partículas), la cual es solución de la ecuación de Schrödinger para el sistema de N cuerpos. Esta función de onda puede ser desarrollada en términos de un conjunto ortonormal completo $\phi_n(q)$ de autofunciones de algún operador (por ejemplo, la energía):

$$\Psi(q) = \sum_n c_n \phi_n(q) \quad (16)$$

donde $|c_n|^2$ nos da la probabilidad de encontrar el sistema en el autoestado ϕ_n . De la normalización de la función de onda tenemos que $\sum_n |c_n|^2 = 1$. El valor promedio (o valor esperado) cuántico de un operador cualquiera \mathcal{O} (observable) en el microestado $\Psi(q)$ viene dado por

$$\langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle = \int \Psi^*(q) \mathcal{O} \Psi(q) dq = \sum_{m,n} c_m^* c_n \mathcal{O}_{mn} \quad (17)$$

donde $\mathcal{O}_{mn} = \langle \phi_m | \mathcal{O} | \phi_n \rangle$ son los elementos de matriz del operador \mathcal{O} en la base considerada.

Todos los resultados anteriores son válidos si conocemos exactamente el microestado $\Psi(q)$, esto es, si tenemos un estado puro. No obstante, las mismas consideraciones del caso clásico se aplican aquí. Dado un conjunto de vínculos macroscópicos, tendremos una cantidad enorme de microestados $\Psi^{(i)}(q)$ compatibles con los mismos y resulta imposible predecir con exactitud en cual de ellos se encuentra el sistema. Lo máximo que podemos aspirar es a asignarle al sistema una probabilidad p_i de estar en el estado $\Psi^{(i)}(q)$. Esta es la generalización del concepto de ensemble al caso cuántico.

El paso siguiente es establecer como se calcula el promedio de un observable cuando el sistema es especificado en esta forma estadística. Para ello desarrollamos cada uno de los estados accesibles en la base ortonormal $\phi_n(q)$:

$$\Psi^{(i)}(q) = \sum_n c_n^{(i)} \phi_n(q). \quad (18)$$

El promedio *cuántico* del operador \mathcal{O} en uno de los estados $\Psi^{(i)}(q)$ está dado por

$$\langle \Psi^{(i)} | \mathcal{O} | \Psi^{(i)} \rangle = \sum_{m,n} c_m^{(i)*} c_n^{(i)} \mathcal{O}_{mn} \quad (19)$$

Esta cantidad tiene una probabilidad p_i de ocurrencia. Para obtener el **promedio en ensemble** debemos promediar a su vez sobre los microestados del mismo:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_i p_i \langle \Psi^{(i)} | \mathcal{O} | \Psi^{(i)} \rangle = \sum_i p_i \sum_{m,n} c_m^{(i)*} c_n^{(i)} \mathcal{O}_{mn} \quad (20)$$

donde se asume que $p_i \geq 0$ y $\sum_i p_i = 1$. Introduciendo ahora una matriz ρ cuyos elementos de matriz son

$$\rho_{nm} = \sum_i p_i c_n^{(i)} c_m^{(i)*} \quad (21)$$

podemos expresar

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_{m,n} \rho_{nm} \mathcal{O}_{mn} \quad (22)$$

Denotemos ahora $\hat{\rho}$ el operador cuyos elementos de matriz en la base $\phi_n(q)$ son ρ_{mn} :

$$\rho_{mn} = \int dq \phi_m(q)^* \hat{\rho} \phi_n(q) \equiv \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_n \rangle; \quad (23)$$

$\hat{\rho}$ se conoce como el **operador densidad de probabilidad**. Es facil probar que el mismo es hermitiano. De la Ec.(22) tenemos que

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_n (\hat{\rho} \mathcal{O})_{nn} = \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho} \mathcal{O} | \phi_n \rangle \quad (24)$$

Así, el promedio en ensemble de un observable resulta igual a la suma de los elementos diagonales ó *traza* del operador $\hat{\rho} \mathcal{O}$. Pero la traza de una matriz u operador es una propiedad independiente de la base escogida, de manera que podemos expresar

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \text{Tr } \hat{\rho} \mathcal{O} = \text{Tr } \mathcal{O} \hat{\rho} \quad (25)$$

donde hemos usado la propiedad de invariancia de la traza de un producto de matrices (operadores) ante permutaciones cíclicas de los factores. Notemos que

$$\text{Tr } \hat{\rho} = \sum_i p_i \sum_n |c_n|^2 = \sum_i p_i = 1$$

De la Ec.(21) podemos escribir el operador $\hat{\rho}$ como un producto matricial

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i \Psi^{(i)} \Psi^{(i)\dagger} \quad (26)$$

donde

$$\Psi^{(i)} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_l \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \Psi^{(i)\dagger} = (c_1^*, \dots, c_l^*, \dots)$$

Los microestados $\Psi^{(i)}$ son soluciones de la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^{(i)}}{\partial t} = \hat{H} \Psi^{(i)} \quad (27)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano. Trasponiendo la ecuación anterior y tomando el complejo conjugado

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi^{(i)\dagger}}{\partial t} = \Psi^{(i)\dagger} \hat{H} \quad (28)$$

donde hemos usado que el Hamiltoniano es hermitiano $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$. Derivando la Ec.(26) obtenemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} &= i\hbar \sum_i p_i \left(\Psi^{(i)} \frac{\partial \Psi^{(i)\dagger}}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^{(i)}}{\partial t} \Psi^{(i)\dagger} \right) \\ &= - \sum_i p_i \left(\Psi^{(i)} \Psi^{(i)\dagger} \hat{H} - \hat{H} \Psi^{(i)} \Psi^{(i)\dagger} \right) \\ &= -(\hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho}) \end{aligned}$$

esto es

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -[\hat{\rho}, \hat{H}] \quad (29)$$

donde $[\cdot, \cdot]$ denota el conmutador. Esta ecuación es el equivalente del Teorema de Liouville en Mecánica Cuántica. Si el sistema se encuentra en equilibrio tenemos que

$$[\hat{\rho}, \hat{H}] = 0$$

lo cual implica que siempre podemos encontrar una base de autoestados de \hat{H} en la cual $\hat{\rho}$ es también diagonal. Sea entonces ϕ_n una base de autoestados del operador Hamiltoniano \hat{H} :

$$\hat{H} \phi_n = E_n \phi_n \quad (30)$$

donde E_n es el autovalor del Hamiltoniano correspondiente al autoestado ϕ_n . Si $\hat{\rho}$ es diagonal en esta base, de la Ec.(22) tenemos

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \sum_n \rho_{nn} \mathcal{O}_{nn} \quad (31)$$

donde $\rho_{nn} = \sum_i p_i |c_n^{(i)}|^2 \geq 0$ y $\sum_n \rho_{nn} = 1$. ρ_{nn} puede interpretarse como la probabilidad de encontrar el sistema en el autoestado ϕ_n .

Podemos enunciar ahora el postulado de igual probabilidad a priori en su versión cuántica. Consideremos un sistema aislado con energía E (o energía entre E y $E + \Delta$, según convenga). Sea ϕ_l con $l = 1, 2, \dots, M(E)$ el subconjunto de autoestados correspondientes al autovalor E . Entonces

$$\rho_{ll} = \frac{1}{M(E)} \text{ para } l = 1, 2, \dots, M(E) \quad (32)$$