

## Termodinámica (cont.)

### ¿Cómo se obtiene la Transformada de Legendre?

$$\text{Tenemos } \begin{cases} Y = Y(x_0, x_1, \dots, x_k) \\ p_k = \frac{\partial Y}{\partial x_k} \end{cases}$$

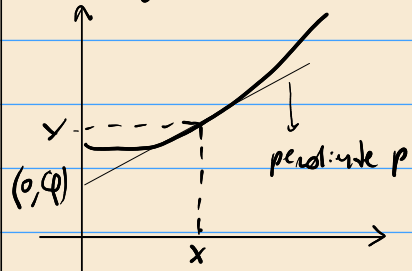
Queremos cambiar como variables  $x_k \leftrightarrow p_k \Rightarrow$   
definimos  $\Psi = Y - p_k x_k$

$$d\Psi = dY - p_k dx_k - x_k dp_k$$

$$d\Psi = \sum_{i=0}^{k-1} p_i dx_i + \cancel{p_k dx_k} - \cancel{p_k dx_k} - x_k dp_k$$

$$\Rightarrow \boxed{-x_k = \frac{\partial \Psi}{\partial p_k}}$$

1D: Pasamos  $Y = Y(x)$   
con  $p = \frac{\partial Y}{\partial x}$  a  $\varphi = \varphi(p)$



$$\text{pendiente} \equiv p = \frac{Y - \varphi}{x - 0}$$

$$\Rightarrow \boxed{\varphi = Y - p x}$$

$$Y(x) \rightarrow \varphi(p)$$

### Ejemplo: Energía libre de Helmholtz

Para obtener una transformación  $F$  de Legendre tal que

si  $U = U(S, V, N)$ , sea  $F = F(T, V, N)$

Es decir la variable conjugada a  $S$  en  $U$  pasa a ser independiente en  $F$  ( $S \leftrightarrow T$ )

Entonces hacemos la transformación  $F = U - \underline{TS}$

$$dF = dU - T ds - S dT$$

$$dF = \cancel{T ds} - p dV + \mu dN - \cancel{T ds} - S dT$$

$$\boxed{dF = -p dV + \mu dN - S dT}$$

$$\boxed{\frac{\partial F}{\partial T} = -S}$$

$(N, V, T)$

$\downarrow$   
 $F$

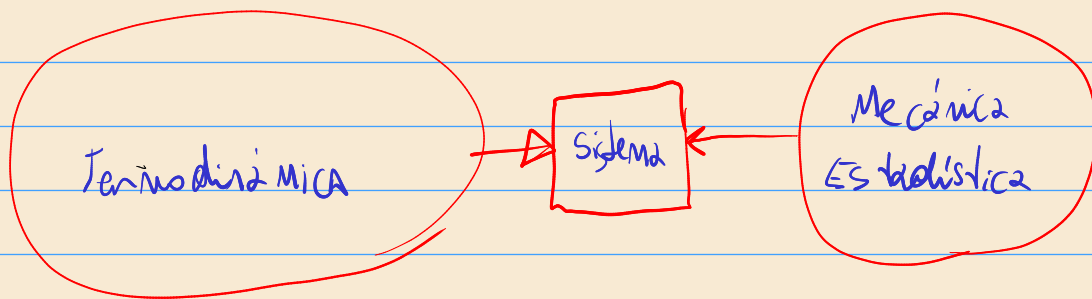
$\downarrow$   
ensemble  
canónico

\* Las transformadas de Legendre permiten definir potenciales termodinámicos reemplazando variables extensivas por intensivas

Termino:

\* Se minimiza el potencial termodinámico respecto de las variables independientes.

### Fin Repaso termodinámica

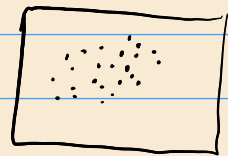
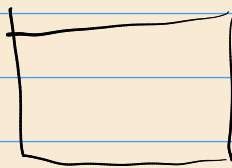


Descripción: Macroscópica

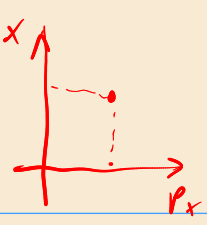
Microscópica

Comportamiento de variables termodinámicas

Estados microscópicos  
del sistema  
mecánica



1 part 3D  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$   $\rightarrow$  1 partícula, 1D  $x$   
 6 coordenadas



## Mecánica Estadística: breve introducción

### Espacio de fases de un sistema clásico

{ Microestado de un sistema clásico a tiempo  $t$  } El conjunto de posiciones y momentos de cada partícula  $\{q_i, p_i\}$

Sistema de  $N$  partículas  $\Rightarrow$  el microestado se define con  
 (en 3D)  $3N q_i$  y  $3N p_i$

Espacio de fases  $\Gamma$   $\rightarrow$  geométricamente definimos un espacio de  $6N$  coordenadas  $(q_i, p_i)$   
 tal que un microestado es un punto en este espacio  $\Gamma$



\* Un número muy grande de ejes coordenados!

\* No es el espacio real del sistema

\*  $\left. \begin{matrix} q_i = q_i(t) \\ p_i = p_i(t) \end{matrix} \right\}$   $\times$  evolucionan según las ecuaciones de Hamilton (o, equivalentemente, de Newton)

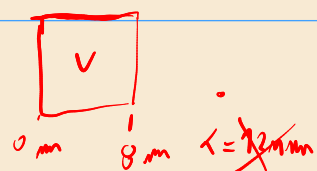
$$m \ddot{x}_i = \sum_j \bar{F}_{ij} \quad \forall i \rightarrow N \text{ eq's}$$

$i = 1, \dots, 3N$

2N eq's de 1<sup>er</sup> orden

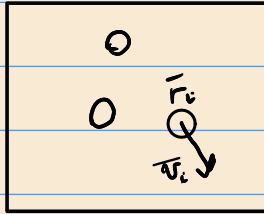
$$\left\{ \begin{matrix} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}(q_i, p_i) \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}(q_i, p_i) \end{matrix} \right.$$

\* Como están en un volumen  $V$ , las  $q_i$  están limitados en el espacio  $\Gamma$  (No cualquier  $q_i$  es posible)



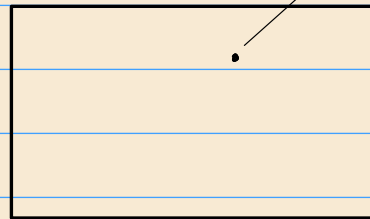
# Dissolution

Espacio real



"viven" partículas

Espacio  $\Gamma$



microestado



$(x_1, x_2, \dots, x_N, p_1, \dots, p_N)$



"viven" microestados

Estamos pensando...  
 \* Sistema aislado  
 \* se conserva la energía:  $E = \text{cte.}$

\* Una dada energía  $E$  limita los valores posibles de  $q_i$  y  $p_i$  en el  $\Gamma$ -space (a través del Hamiltoniana  $H(q_i, p_i)$ )

$\boxed{E}$

Esfuerzo en 3D

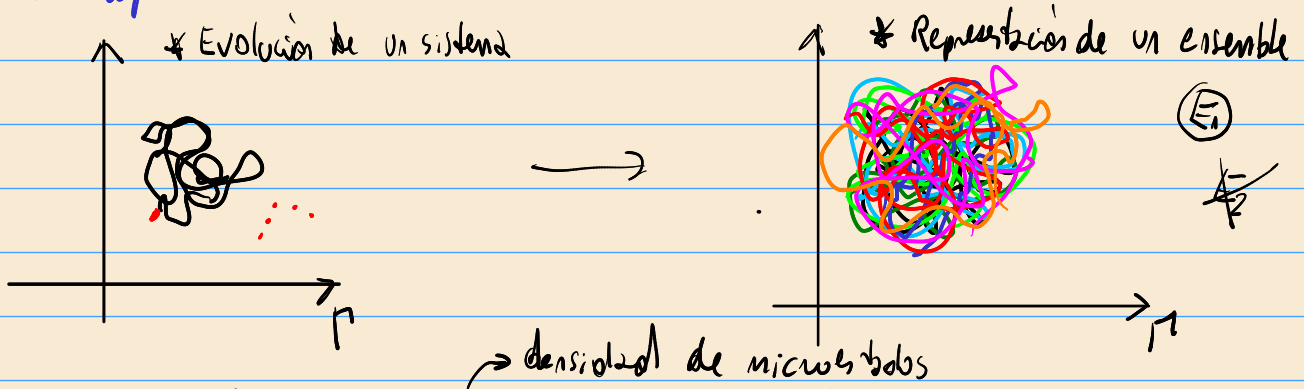
$x^2 + y^2 + z^2 = R^2$   
 cte

- Si se fija el valor de la energía total del sistema  $E$ , entonces la trayectoria de cada punto estará restringida a la "hipersuperficie" dada por  $H(q_i, p_i) = \underset{\text{cte!}}{E}$  del espacio  $\Gamma$

$(E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 + \sum_{i,j} V(r_{ij}))$

\* Si consideramos un "ensemble" de un gran número de copias de sistema al pasar  $t$  se forma como un spaghetti de trayectorias que pasan sucesivamente por "puntos permitidos"  $\rightarrow$  compatibles con los vínculos macroscópicos

Si resolvemos las ecuaciones  
 $\rightarrow x(t)$   
 $p(t)$



- Definimos la función densidad  $\rho(q, p; t)$  tal que en cada tiempo  $t$ , el elemento de volumen ( $d^{3N}q, d^{3N}p$ ) alrededor del punto  $(q, p)$  del espacio  $\Gamma$  contiene

$$\{ \text{N}^{\text{no}} \text{ de puntos en espacio } \Gamma \} = \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p$$

\*  $\rho$  representa la forma en la cual los miembros del ensemble se distribuyen sobre todos los microestados posibles

$\Rightarrow$  promedio sobre el ensemble  $\langle f \rangle$  de una cantidad física

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p; t) d^{3N}q d^{3N}p}$$

\* La integración es sobre todo el espacio  $\Gamma$  pero sólo las regiones con "puntos" del espacio  $\Gamma$  recorridos por alguna trayectoria (es decir con  $p \neq 0$ !) contribuyen realmente al promedio.

\* En general  $\langle F \rangle$  puede ser función del tiempo

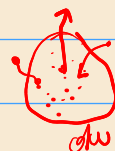
\* Un ensemble se dice estacionario si  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad \forall t$   
 $\Rightarrow$  si  $f$  no depende explícitamente del tiempo.

\* Ensemble estacionario  $\rightarrow$  parece servir para representar estados de equilibrio (termodinámicos!)

## Teorema de Liouville y Sus consecuencias

Consideramos un volumen  $w$ : volumen relevante en una región con  $p \neq 0$  del espacio  $\Gamma$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tasa de cambio de los} \\ \text{puntos representativos en } w \end{array} \right\} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \int_w p \, dw \right) \quad (1)$$

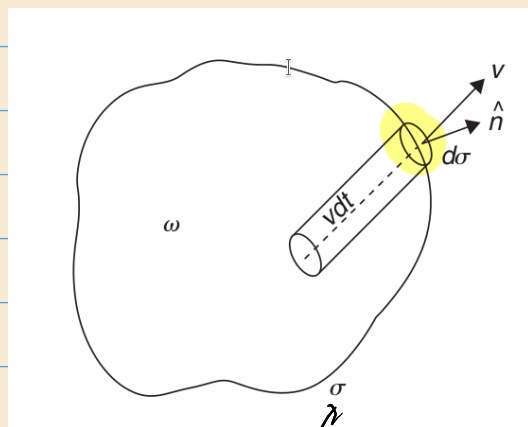


donde  $dw \equiv (dq^{3N}, dp^{3N})$

Por otro lado la tasa neta a la cual los puntos representativos "fluyen" a través de la superficie  $\sigma$  que delimita el borde de  $w$  está dada por:

$$\int p(\vec{v} \cdot \hat{n}) \, d\sigma \quad (2) \quad \text{donde}$$

$\vec{v} \equiv$  vector velocidad del punto representativo  
 $\hat{n} \equiv$  vector unidad normal a la superficie  $d\sigma$



Por el teorema de la divergencia (2) puede escribirse como:

$$\int_{\partial} f(\vec{v} \cdot \hat{n}) d\sigma = \int_{\omega} \text{div}(f\vec{v}) d\omega \quad (3)$$

donde  $\text{div}(f\vec{v}) = \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} (f \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (f \dot{p}_i) \right\} \quad (4)$

→ No hay "fuentes" ni "sumideros" en el espacio  $\Gamma$  y el número de puntos representativos se conserva. Entonces, de (1) y (3) tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} f d\omega = - \int_{\omega} \text{div}(f\vec{v}) d\omega$$

\* Lo que aumenta (o disminuye) el número de puntos en  $\omega$  se debe a lo que entra (o sale) por  $\partial$

$$\Rightarrow \int_{\omega} \left( \frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(f\vec{v}) \right) d\omega = 0 \quad (5)$$

⇒ La condición necesaria y suficiente para que la integral (5) se haga 0 para todos los volúmenes  $\omega$  arbitrarios es que se haga 0 el integrando:

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} + \text{div}(f\vec{v}) = 0} \quad (7)$$

\* Ecuación de continuidad para un número de puntos representativos  
 \* La evolución de puntos en el espacio  $\Gamma$  se comporta como un líquido en hidrodinámica.

Combinando (4) y (7):

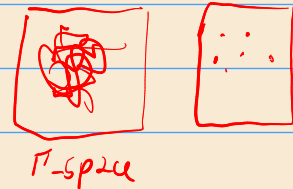
$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + f \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (8)$$

(c) = 0 porque  $\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} = \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial p_i}{\partial p_i}$

\* Como  $f \equiv f(p_i, q_i, t)$ , (8) puede verse como una derivada total (o derivada material de  $f$ ):

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + [f, H] = 0 \quad (10)$$

Teorema de Liouville (1838)



\* La densidad local de puntos representativos es constante en el tiempo

\* Los racimos de puntos representativos se mueven en el espacio  $\Gamma$  de la misma forma que un líquido incompresible en el espacio real

\* Si bien  $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$  es un requerimiento para el equilibrio, el teorema de Liouville se deriva de la mecánica y es cierto en general.

Bib: R. K. Pathria, "Statistical Mechanics"

