

Termodinámica (cont.)

Clase 3, 2025

¿Cómo se obtiene la Transformada de Legendre?

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

Termo: $p_k \rightarrow$ variables intensivas

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

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

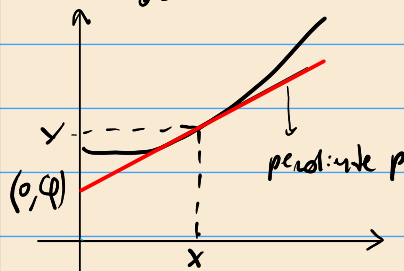
nuevo potencial Termodinámico \rightarrow

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

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

1D: Pasamos $Y = Y(x)$

con $p = \frac{\partial Y}{\partial x}$ $\Rightarrow \Phi = \Phi(p)$



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

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

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

Ejemplo: Energía libre de Helmholtz

$$\begin{cases} U = U(S, V, N) \\ F = F(T, V, N) * \\ G = G(T, P, N) * \end{cases}$$

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 $F = U - TS$

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

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

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

Representación $F = F(T, V, N)$

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

(N, V, T)

\downarrow
F

\downarrow
ensemble
canónico

M.E.

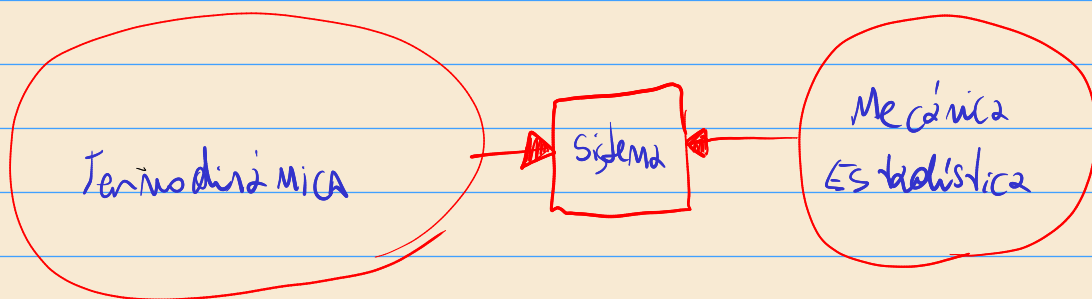


* Las transformadas de Legendre permiten definir potenciales termodinámicos reemplazando variables extensivas por intensivas (cambiar la representación).

Proceso termodinámico:

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

Fin Repaso termodinámica!



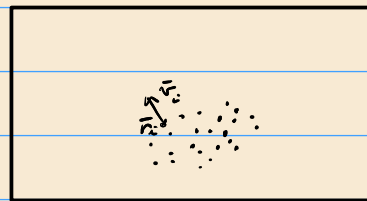
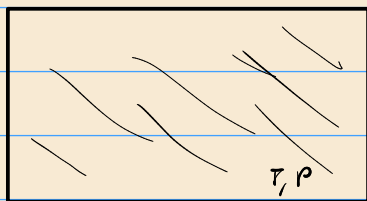
Descripción Macroscópica

Microscópica

* Comportamiento de variables termodinámicas

* Estados microscópicos del sistema

* Mecánica

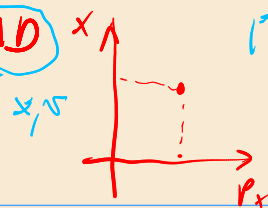


1 partícula
3D

(x, y, z, p_x, p_y, p_z)
6 coordenadas

1 partícula, 1D

$\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$
 (x, y, z)



Mecánica Estadística: breve introducción

Espacio de fases de un sistema clásico

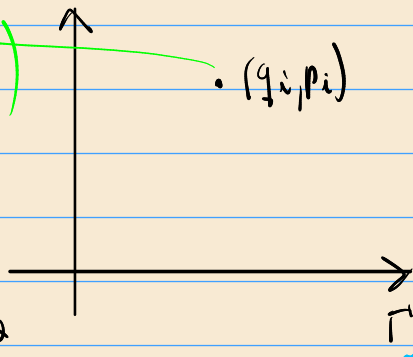
{ Microestado de un sistema clásico a tiempo t } \Rightarrow { El conjunto de posiciones y momentos de cada partícula $\{ \vec{q}_i, \vec{p}_i \}$ }



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

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

$(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$
 \downarrow
 $6N$ coordenadas



* Un número muy grande de ejes coordenados!

* No es el espacio real del sistema

* trayectoria de cada partícula

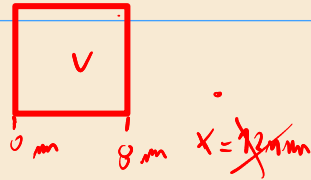
* $\left. \begin{matrix} q_i = q_i(t) \\ p_i = p_i(t) \end{matrix} \right\}$ y evolucionan según las ecuaciones de Hamilton (o, equivalentemente, de Newton)

$2N$ ec's de 1^{er} orden

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

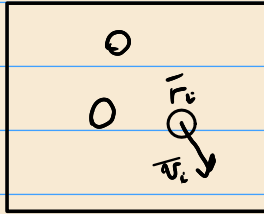
$$m \ddot{x}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij} \quad \forall i \rightarrow N \text{ ec's}$$

* Como están en un volumen V , las q_i están limitados en el espacio Γ (no cualquier q_i es posible)



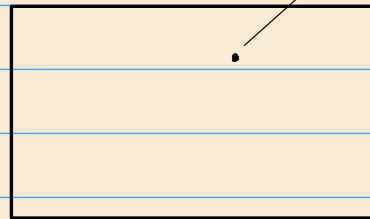
Dissolution

Espacio real



"viven" partículas

Espacio Γ



microestado



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



"viven" microestados

$$E = H(q_i, p_i)$$

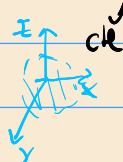
Estamos asumiendo:
 * Sistema aislado
 * se conserva la energía: $E = \text{cte.}$

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

Ejemplo

E esfera en 3D

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



- 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 $H(q_i, p_i) = \text{cte.}$

$\odot E$

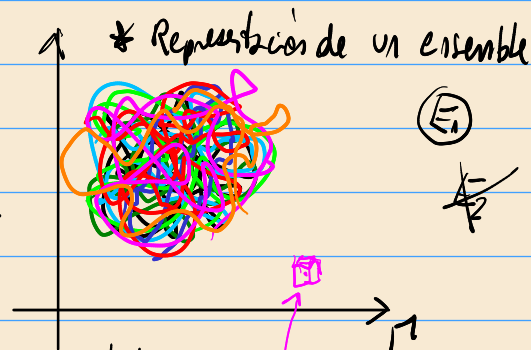
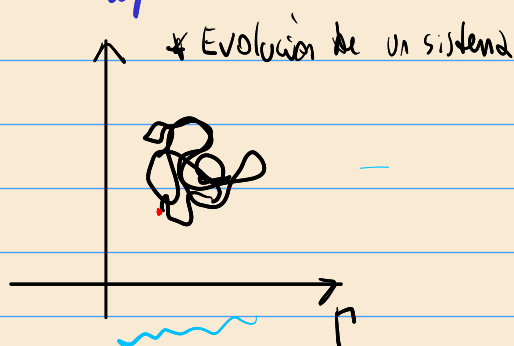
Potencial

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

* 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

$x(t)$
 $p(t)$



\rightarrow densidad de microestados

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 Γ contiene

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

* ρ 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

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

Nº de microestados permitidos

\rightarrow todos los microestados posibles

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

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

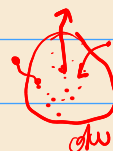
* Un ensemble se dice estacionario si $\frac{\partial p}{\partial t} = 0 \quad \forall t$
 \Rightarrow si p no depende explícitamente del tiempo.

* 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 Γ

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

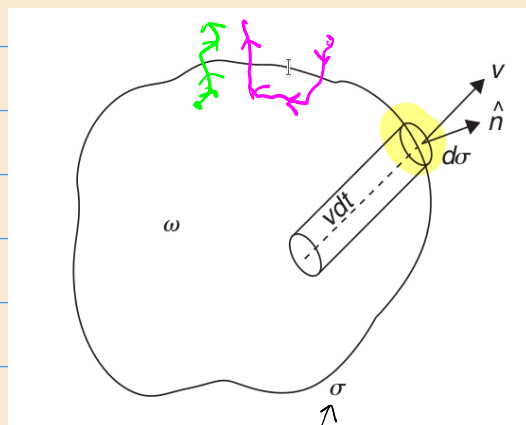


donde $d\omega \equiv (dq^{3N}, dp^{3N})$

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

⇒ La condición necesaria y suficiente para que la integral (5) se haga 0 para todos los volúmenes ω arbitrarios es que se haga 0 el integrando (6).



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

* Ecuación de continuidad para un número de puntos representativos
 * La evolución de puntos en el espacio Γ se comporta como un fluido en hidrodinámica.

Combinando (4) y (7):

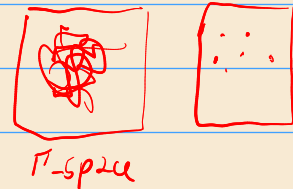
$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + f \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (8)$$

(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 Γ 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 vale en general.

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

