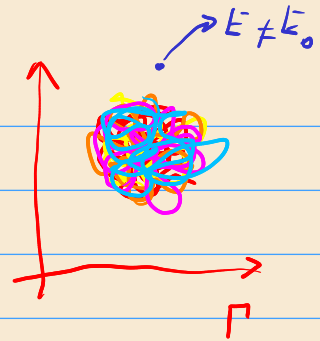


Mecánica Estadística (cont.). Teoría de Ensembles

Retomamos la clase anterior...

Teorema de Liouville

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

con $[p, H] \equiv \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial p}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial p}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$ Corchete de Poisson

* La densidad local de puntos representativos; desde la mirada de un observador que se mueve "parado" en un punto representativo es constante en el tiempo

* Reminiscente de un líquido incompresible

⇒ La condición que satisface simultáneamente

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0 \quad (\text{Ensemble estacionario})$$

y el Teorema de Liouville (10) es:

$$[p, H] = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial p}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial p}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad (11)$$

- Una posible forma de cumplir (11) es asumir que p , además de ser independiente de t , también lo sea de las coordenadas q_i, p_i :

$$\Rightarrow p(q, p) \equiv \text{cte.} \quad (12)$$

* Elección para el ensemble Microcanónico!

- sobre la región relevante del espacio de fases y 0 en todo otro lugar

⊗ Fisicamente: esta elección corresponde a un ensemble de sistemas que a todo tiempo están uniformemente distribuidos sobre todos los posibles microestados

* El promedio sobre el ensemble de una variable física f , queda:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f p \, d\omega}{\int p \, d\omega} = \frac{1}{\Omega} \int f \, d\omega \Rightarrow \boxed{\langle f \rangle = \frac{1}{\Omega} \int f \, d\omega}$$

$\Omega \equiv$ volumen total de la región relevante del Γ -space
(el decir: región donde p no es 0)

* Cada miembro del ensemble tiene igual probabilidad de estar en cualquiera de los muchísimos microestados posibles.

* Cualquier punto representativo del "ensemble" de sistemas tiene igual probabilidad de estar en la vecindad de cualquier otro integrante "del ensemble"



Postulado de equiprobabilidad a priori de los microestados (o para los elementos de volumen en la región permitida del espacio de fase).

$$\boxed{p = cte \Rightarrow \text{Ensemble Microcanónico}}$$

* La dependencia de p con q , se puede poner en función de la energía.

$$p(q, p) = p(H(q, p)) = p(E) \quad \xrightarrow{\text{Energía.}}$$

Características del Ensemble Microcanónico

Rep S
 $S = S(N, V, E)$

* El macroestado del sistema está definido por el volumen (V), el número de moléculas N, la energía interna E.
 Los puntos en el espacio de fases están en algún lado de la "hiper-cáscara" que cumple

$$(E - \frac{1}{2}\Delta) \leq H(q, p) \leq E + \frac{1}{2}\Delta \quad \Delta \rightarrow 0$$

Volumen que cubre la hipersuperficie

$$W = \int dq \equiv \int dq^{3N} dp^{3N}$$

sólo sobre el espacio que cumple

Densidad

$$\rho = \begin{cases} \text{cte} & , \text{ si } (E - \frac{1}{2}\Delta) \leq H(q, p) \leq E + \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & , \text{ en otro lugar} \end{cases}$$

~~~~~> (Haciendo varias cuentas y consideraciones)

Ensemble Microcanónico

Definimos  $\Omega \equiv \{N^{\text{mo}} \text{ de micro estados posibles compatibles con } E = \text{cte.}\}$

$$\Omega = \Omega(E, V, N)$$

Exención termodinámica

$$S = k_B \ln \Omega$$

!!!

Inscrito en  
 La tumba  
 de Boltzmann!

Reposo

Termodinámica: Representación Entropía

$$S = S(E, V, N)$$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial E} \Big|_{V, N}$$

Ecuaciones de estado

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial V} \Big|_{N, E}$$

$$\frac{\mu}{k_B T} = - \frac{\partial \ln(\Omega)}{\partial N} \Big|_{V, E}$$

con  $\Omega$   
 tenemos  
toda la termodinámica  
 $\Omega = \Omega(E, V, N)$



Ludwig Boltzmann

## Ensemble Canónico

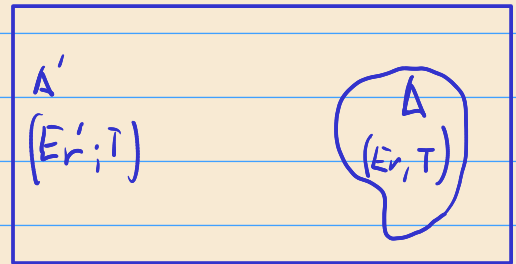
Macroestado  $\rightarrow (N, V, T)$

\* Fluctúa la energía  $E$ .  $T$  es constante.

\* Buscamos la probabilidad de que a cualquier tiempo  $t$  el sistema esté con  $E = E_r \rightarrow P_r$

Pensemos: sistema "chuto"  $A$  y su reservorio  $A'$  (sistema mucho más grande)

- sistema  $A$  inmerso en un sistema muy grande



- Sistema y reservorio tienen la misma  $T$  ( $\rightarrow$  equilibrio termodinámico).

- La energía de  $A$  es variable entre  $0$  y  $E^{(0)}$

$E^{(0)}$   $\equiv$  energía del sistema compuesto  $A^{(0)} \equiv A + A'$

- Si a un dado tiempo,  $A$  está en un estado con  $E = E_r \Rightarrow$  el reservorio tiene  $E_r$  tal que  $\underline{E_r + E_r' = E^{(0)} = cte}$

\*  $A^{(0)}$  está aislado  
\* Microcanónico para  $A^{(0)}$

- Como  $A' \gg A \Rightarrow$  cualquier valor de  $E_r$  es una fracción muy pequeña de  $E^{(0)}$  ( $E_r \sim N$  y  $N \ll N + N'$ )

$$E_r \ll E_r'$$

$$E_r = E^{(0)} - E_r' \Rightarrow \frac{E_r}{E^{(0)}} = \left( 1 - \frac{E_r'}{E^{(0)}} \right) \ll 1 \quad (2)$$

\* Con el estado de  $A$  definido,  $A'$  igual puede estar en un grandísimo número de microestados  $\rightarrow$  lo contamos como  $\Omega'(E_r')$

\* Cuanto mayor sea  $\Omega'(E_r')$ , mayor es la probabilidad de que el reservorio tenga energía  $E_r'$  y, por lo tanto, de que el sistema  $A$  tenga un valor de energía  $E_r$  ( $\rightarrow E_r = \underbrace{E^{(0)}}_{cte} - E_r'$ )  
( $A^{(0)}$  está en microcanónico)

\* Como cada uno de esos estados es equiprobable  $\Rightarrow$  La probabilidad debe cumplir  $\underline{P_r \propto \Omega'(E_r) \equiv \Omega'(E^{(0)} - E_r)}$  (3)

$$(E_r = 0)$$



Usando (2), podemos expandir (3) alrededor de  $E_r = E^{(0)}$ .  
 Es equivalente expandir  $\log(\Omega)$  en lugar de  $\Omega$ .  
 Término:  $E_c$  de estado

$$\boxed{\log(\Omega'(E_r)) = \ln(\Omega'(E^{(0)})) + \underbrace{\frac{1}{k_B T}}_{\beta' = \beta} (E_r - E^{(0)}) + \dots}$$

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

$$\times \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\approx \text{cte} - \beta' E_r \quad (4)$$

\* Equilibrio  $\beta' = \beta = \frac{1}{k_B T}$ . De (3) y (4):

$$P_r \propto \Omega'(E_r) \Rightarrow \ln(P_r) \propto \ln(\Omega'(E_r)) \propto \text{cte} - \beta E_r$$

$$\Rightarrow P_r \propto e^{-\beta E_r} \Rightarrow \boxed{P_r \propto e^{-\beta E_r}} \quad (6)$$

Normalizando (6):

$$\boxed{P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{e^{-\beta E_r}}{Z_c}} \quad \text{con} \quad \boxed{Z_c = \sum_r e^{-\beta E_r}} \quad \xrightarrow{\frac{1}{k_B T}}$$

\*  $\sum_r \rightarrow$  suma sobre todos los estados accesibles al sistema A  
 (todos los microestados accesibles)

\*  $Z_c = Z_c(N, V, T) \rightarrow$  Función de partición canónica

Conexión termo:  $F = -k_B T \ln(Z_c) \quad Z_c = Z_c(N, V, T)$

Rep. Energía libre de Helmholtz  $F = U - TS$