

## INTRODUCCION

- El objetivo del curso será hallar los potenciales termodinámicos  $\phi(x_1, x_2, \dots)$ , y a partir de estos la ecuación de estado:  $x_1 = x_1(x_2, x_3, \dots)$

## ESTADOS MACROSCÓPICOS Y MICROSCÓPICOS

- Un sistema está formado por un número muy grande de partículas (sean átomos,  $e^-$ , moléculas...)
- Trabajaremos con estados de equilibrio. Es decir, las magnitudes macroscópicas que definen el sistema no dependen del tiempo.

Las magnitudes macroscópicas definen el estado del sistema.

- Microscópicamente, para un estado macroscópico fijo, tenemos una infinidad de estados compatibles con el macroestado. Esto se conoce como estados microscópicos o configuración.

Se denota, por  $\Omega = \Omega(X, N, E)$  a la cantidad de configuraciones compatibles con el estado macroscópico  $(X, N, E)$ .

$\downarrow$   
Variables  
microscópicas  
 $(v, \vec{p}, \dots)$

- Añ; durante el equilibrio el sistema microscópicamente varía. Admitimos la igualdad de probabilidades a priori: la probabilidad de estar a dos microestados compatibles es la misma.

Tras un tiempo lo suficientemente largo, el sistema pasará por todos los microestados.

(No es fácil de demostrar, lo demostraron que hay que, de hecho, para cosas concretas)

Esto se conoce como principio ergódico.

- Además, se cumplen varias propiedades que liguen macroestados y configuraciones:

FÍSICA ESTADÍSTICA

$$E = \sum n_i \varepsilon_i + E_{int} \quad (\text{a veces se introduce término } E_{int} \text{ si la hay, si no se incluye})$$

energía de las interacciones internas  
(pueden ser té. con las paredes)

Un sistema es:

• Real:  $E_{int} \neq 0 \rightarrow$  si es pequeño, se usa teoría de perturbaciones

• Ideal:  $E_{int} = 0$  (en realidad se desprecia cuando  $E_{int} \ll E$ )

Hay un gran número de sistemas que cumplen

el formalismo para introducir interacciones es idéntico al que usamos

Si el sistema es cerrado,  $N = \sum n_i$

• Para  $X$  fijo  $X_k$ ,  $\Omega = \Omega(X_k, N, E)$ . Es decir, fijo la variable macroscópica  $X$ , obtengo

$X_k$  y  $\Omega$  complejos.

Así, la probabilidad de recibir macroscópicamente  $X_k$  es  $P(X_k) = \frac{\Omega(X_k, N, E)}{\Omega(E)} = \frac{\Omega(X_k, N, E)}{\Omega(E)}$

Por tanto, el valor medio de  $X$  vale  $\bar{X} = \langle X \rangle = \frac{\sum_k X_k \Omega(X_k, N, E)}{\Omega(E)}$

$\langle X \rangle = X(N, E) \rightarrow$  Ya tenemos la ecuación de estado!!!

• Vamos a intentar hallar  $\Omega$  sin contar explícitamente todos los estados accesibles: eso será el objetivo del curso.

• Notar que, para sistemas continuos, la suma se convierte en una integral.

También integramos cuando los niveles de energía cuánticos están muy próximos entre sí.



# EJEMPLOS DE SISTEMAS FÍSICOS

- Gas perfecto de partículas con energía sólo traslacional:

A partir de la ecuación de Schrödinger, tengo un poseo tridimensional y:

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

y si la caja es cúbica:

$$E(n_x, n_y, n_z) = E^0 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (E^0 = \frac{\hbar^2}{8mV^{1/3}})$$

Si el gas es He a 273K,  $E(n_x, n_y, n_z) = 5.7 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$

$\downarrow$   
 $E = \frac{3}{2} k_B T$  (para  $E = \frac{3}{2} N k_B T$ )

$$E^0 = 8.3 \cdot 10^{-40} \text{ J}$$

Así,  $5.7 \cdot 10^{-21} = 8.3 \cdot 10^{-40} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \Rightarrow n_x^2 \sim 10^{20} \Rightarrow n_x \sim 10^{10}$

Como  $n \sim 10^{10}$ , estamos en el continuo  $\Rightarrow$  podemos integrar la ecuación.

- Sustancia paramagnética perfecta: (los momentos magnéticos están lo suficientemente separados como para despreciar interacciones mutuas)

P.ej., MnSO4(NH4)2SO4 \cdot 6H2O. El que tiene momento magnético es el Mn. Como la constante es tan grande, los momentos apenas interactúan.

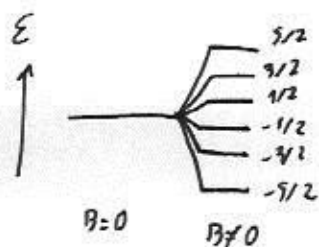
Sabemos que el momento de cada momento vale  $\vec{\mu} = \sqrt{J(J+1)} \uparrow \text{Factor de Landé} \cdot g \mu_B \hat{m}_J$   
 $L_J$  Momento de Bohr

Si aplicamos un campo externo  $\vec{B}$ ,  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = -m g \mu_B B$

$m \in \{ -J, -(J-1), \dots, (J-1), J \}$

$J$  entero o semientero

Para el Mn,  $J = \frac{5}{2} \Rightarrow m = -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \Rightarrow$  Hay 6 niveles de energía



sólo aparece separación de niveles al aplicar campo externo

Como hay un número finito de niveles equidistantes, NO se pueden utilizar integrales.

De aquí podemos sacar  $M = M(B, T)$

Cálculo de probabilidades

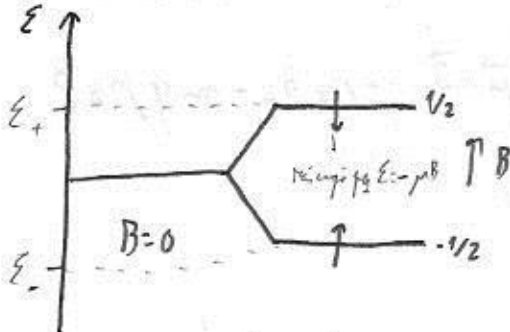
Consideremos un sistema de tres espines de energía total  $E = \mu B$ . Así, de los valores de espines orientados <sup>negativamente</sup> y <sup>positivamente</sup> ( $E = -\mu B$ ) los tres microestados posibles son:

- - +  
- + -  
+ - -

La probabilidad es, para cada microestado,  $P = \frac{1}{\Omega(E)} = \frac{1}{3}$

El valor medio del espín vale  $\langle \mu_z \rangle = \frac{2\mu_- + \mu_+}{3} = -\frac{\mu}{3}$   $\Rightarrow$  Esto ya se puede confirmar experimentalmente

Sistema de dos niveles (espines reales + espines reales)



$$N = N_+, N_-$$

$$U = N_+ E_+ + N_- E_- = -N_+ \mu B + N_- \mu B =$$

$$= \frac{1}{2} g \mu_B N_+ B + N_- \frac{1}{2} g \mu_B B = \frac{1}{2} g \mu_B \bar{n} B$$

$$= \bar{n} B (N_- - N_+)$$

$$N_+ = \frac{N \bar{n} B + U}{2 \bar{n} B}$$

$$N_- = \frac{N \bar{n} B - U}{2 \bar{n} B}$$

$$M = -g \mu_B \sum_n N_n = \mu_+ N_+ + \mu_- N_- = N \bar{m} (N_- - N_+) / N$$

↑  
Ejercicio  
estilo

De lo que se deduce automáticamente que  $U = M \cdot B$  (como ya sabemos de electrostática)

$$M_s \text{ es } M \text{ cuando } N_- = N \text{ o } N_+ = N$$

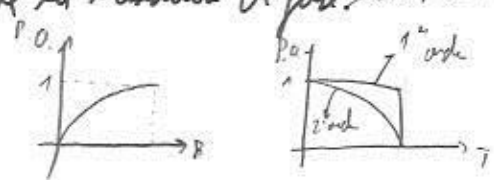
$$\Downarrow$$

$$M_s = N \bar{m}$$

Vamos al parámetro de orden P.O.  $\equiv \eta = \frac{M}{M_s} = \frac{M}{N \bar{m}}$ : a valores muy grandes es 1, y a valores muy pequeños 0

La idea de este parámetro es, en general, si estamos cerca o no de la transición de fase. ↑ Hay solución ↑  $\eta = 0$

El orden es siempre una lucha entre un campo y la temperatura:



En este caso, sustituyendo,

$$\eta = \frac{N_- - N_+}{N} = - \frac{U}{N \bar{m} B}$$

de hecho:

$$N_+ = \frac{N}{2} (1 - \eta)$$

$$N_- = \frac{N}{2} (1 + \eta)$$

→ Aquí se ve mejor que  $\eta$  mide el orden





# INTERPRETACIÓN ESTADÍSTICA DE LAS LEYES DE LA TERMODINÁMICA

• Microscópicamente, las leyes de la termodinámica son sutiles, y son meros límites cuando el tamaño de los sistemas tiende a  $\infty$ . (límite termodinámico)

• Para un estado macroscópico dado, tenemos un conjunto de  $\Omega(X, N, E)$  microestados.

De hecho, cualquier magnitud física tiene un valor promedio  $\langle X \rangle = \frac{\sum X_k \Omega(X_k, N, E)}{\Omega(E)}$

•  $\Omega$  se puede hallar:

• Contando por combinatoria

• Integrandolo en el espacio de las fases (esto es más sutil, y se trata luego de ello)

• Consideremos un sistema de dos niveles,  $N_+$  y  $N_-$ ; con  $N = N_+ + N_-$ .

$\Omega(E) = \frac{N!}{N_+! N_-!}$ , que se maximiza al mismo lado al que, es decir, cuando  $N_+ = N_- = \frac{N}{2}$

↳ las partículas son distinguibles, así que los puede intercambiar

Es decir, debe haber una expresión funcional ~

Para ello, desarrollamos a series. Como son números muy grande, trabajamos con logaritmos:

$$\ln \Omega(E) = \ln \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

↳ valor más probable

$$\text{Ahora, } \ln \Omega(N_+) = \ln \Omega(\tilde{N}_+) + \frac{\partial \ln \Omega(N_+)}{\partial N_+} \Bigg|_{N_+ = \tilde{N}_+} (N_+ - \tilde{N}_+) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega(N_+)}{\partial N_+^2} \Bigg|_{N_+ = \tilde{N}_+} (N_+ - \tilde{N}_+)^2$$

↳ los términos de los desarrollos de Taylor

pero como la función tiene un máximo, el término lineal se hace 0:  $\frac{\partial \ln \Omega(N_+)}{\partial N_+} \Bigg|_{N_+ = \tilde{N}_+} = 0$

Y si derivamos, por el  $N_- = N - N_+$ , se llega a  $\tilde{N}_+ = \frac{N}{2}$ , como ya sabemos

Así,  $\Omega$  se maximiza cuando existe el máximo de orden.

Notas talis qm  $\frac{\partial^2 \ln \Omega(N_+)}{\partial N_+^2} \Big|_{N_+ = \tilde{N}_+ = \frac{N}{2}} = -\frac{4}{N}$

Am,  $\ln \Omega(N_+) = \ln \Omega(\tilde{N}_+) - \frac{2}{N} (N_+ - \frac{N}{2})^2$

TL vale  $\Omega(E) \approx \int \Omega(N_+) e^{-\beta E(N_+)} dN_+$   
 $\Omega(N_+) \approx \int \Omega(\tilde{N}_+) e^{-\frac{2}{N} (N_+ - \frac{N}{2})^2} \rightarrow$  Una Gaussiana

• Calculamos la cte.:  $\Omega_{total} = \Omega(\tilde{E}_+) \int_0^\infty e^{-\frac{2}{N} (N_+ - \frac{N}{2})^2} dN_+ =$

$= \Omega(\tilde{E}_+) \sqrt{\frac{\pi}{2/N}} = \Omega(\tilde{E}_+) \sqrt{\frac{\pi N}{2}} = 2^N$

N dependencias de N del estado de 2 en 2

Am,  $\Omega(E_+) = 2^N \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi N}{2}}} e^{-\frac{2}{N} (N_+ - \frac{N}{2})^2}$

Como  $N_+ = \frac{N}{2} (1 + \eta)$ ,  $\Omega(\eta) = \frac{2^N}{\sqrt{\frac{\pi N}{2}}} e^{-\frac{N}{2} \eta^2}$ ; Gaussiana de anchura  $\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}}$

Si  $N \sim N_A$ ,  $\sigma \sim 10^{-19} \Rightarrow$  Una Gaussiana más estrecha cuanto mayor sea el número de partículas, con una anchura fuera del alcance de nuestras precisiones experimentales

⇓  
 En estados de equilibrio, el sistema se encuentra en su estado más probable

(Esto es consecuencia de la ley de los grados mínimos)

$\Omega$  se maximiza cuando  $\eta = 0$ , y vale  $\frac{2^N}{\sqrt{\frac{\pi N}{2}}}$

IN MEMORIAM



La probabilidad vale:

$$P(\eta) = \frac{\Omega(\eta)}{\Omega_{\text{total}}} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\pi N}{2}}} e^{-\frac{N}{2}\eta^2}$$

Podemos definir así el estado de equilibrio de un sistema cerrado y aislado, que corresponde al estado macroscópico que puede ser realizado por el mayor número de microestados. Es decir, es el estado macroscópico más probable.

• Nuestras leyes macroscópicas son leyes probabilísticas.

• Ataque a la entropía: acabamos de ver que el equilibrio se define como:

$$\Omega \rightarrow \Omega_{\text{máx}} \text{ a equilibrio}$$

pero según la termodinámica:

$$S \rightarrow S_{\text{máx}} \text{ " "}$$

• Así, debe haber una relación entre ambas. Ahora bien:

• La entropía es aditiva:  $S = S_1 + S_2$

•  $\Omega$  no es aditivo:  $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$

• Si aditividad que existe una relación funcional entre ambas:

$$S = f(\Omega_1 \cdot \Omega_2)$$

$$S_1 = f(\Omega_1)$$

$$S_2 = f(\Omega_2)$$

$$\Rightarrow f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2)$$

La única función que cumple esto es el logaritmo:  $S \propto \ln \Omega$

$\Downarrow$  - las  $K$  e  $\ln$  de proporcionalidad

$$S = K \ln \Omega$$

Esta fórmula vale incluso en  $T^*$  de información y otras teorías  $\neq$  termodinámica



• Así, la entropía está relacionada con el desorden.

• P. ej., para el sistema de 2 niveles,  $S = k N \ln 2 - k \ln \sqrt{\frac{\pi N}{2}} \approx k N \ln 2$  (esto sirve para comprobar que un sistema de 2 niveles es compatible con el estado de equilibrio experimental) para  $N \gg 2^N$

• Esto se puede demostrar de forma rigurosa con el teorema H de Boltzmann. (El demuestró que  $\dot{S} < 0$  con el tiempo)

• En sistemas fuera del equilibrio con interacciones internas puede aparecer de forma espontánea orden. (de hecho, es necesaria una interacción con el exterior, p. ej. ca. gradientes de temperatura, o que a algunos y latidos los latidos quiescencia)

SCHNEIDER

• Nos hacemos la siguiente pregunta: ¿cuánto tiempo  $\tau$  tarda un spin en darse la vuelta?  
 La pregunta más adecuada es: ¿tras cuánto tiempo  $\frac{\tau}{N}$  se dará la vuelta un spin cualquiera?

$$N_+(t + \frac{\tau}{N}) - N_+(t) = -1 \cdot \frac{N_+}{N} + 1 \cdot \frac{N_-}{N} = \frac{N_- - N_+}{N}$$

Si  $\tau$  es pequeño  
↓  
probabilidad de que cambie de + a -

Como  $\tau$  es pequeño, desarrollo a serie:

$$\frac{\tau}{N} \frac{dN_+}{dt} + \dots = \frac{N_- - N_+}{N}$$

$$\frac{dN_+}{N_- - N_+} = \frac{dN_+}{N - 2N_+} = \frac{dt}{\tau} \Rightarrow \underline{N_+ = \frac{N}{2} (1 - e^{-\frac{2t}{\tau}})}$$

$$\underline{N_- = \frac{N}{2} (1 + e^{-\frac{2t}{\tau}})}$$

Así, la evolución de  $N_+$  es exponencial

• Es decir, se va al equilibrio de forma exponencial (a un período de vida total, por B. antes y. y, según sea)

Aní, p.g.: la magnetización vale

$$M = (N_+ - N_-) \vec{m} = N e^{-\frac{2\epsilon}{T}} \vec{z} \Rightarrow \underline{\underline{\eta = e^{-\frac{2\epsilon}{T}}}}$$

y el número de microestados:

$$\ln \Omega = N \ln 2 - \frac{N-1}{2} e^{-\frac{4\epsilon}{T}} - \ln \sqrt{\frac{\pi N}{2}}$$

$$\Downarrow$$

$$S = k N \ln 2 - \frac{k(N-1)}{2} e^{-\frac{4\epsilon}{T}} \Rightarrow \underline{\underline{\text{La entropía crece con el tiempo}}}$$

(el tiempo  $H$  disminuye esto de forma gradual)

• Notar que, en la práctica, puede haber pequeñas fluctuaciones alrededor del estado de equilibrio. (y microscópicamente puede haber pequeñas fluctuaciones que supongan disminución de entropía)

Cuanto más aislado esté el sistema, más fluctuaciones habrá.

• De hecho, cerca de una transición de fase, como  $\eta \rightarrow 0$ , las fluctuaciones de  $\eta$  pueden ser mayores que su valor y se dice que estamos en la región crítica.

• Definimos también el tiempo de recurrencia: dado un microestado, la frecuencia con la que se repite es proporcional a su probabilidad:  $f \propto \mathcal{P}(\eta)$

Aní, se define el tiempo de recurrencia:

$$\tau = \frac{\tau}{N} \cdot \frac{1}{\mathcal{P}(\eta)}$$

Ejemplos:

↑ *fluctuaciones*

$$\tau(\eta=0) = \frac{\tau}{N} \sqrt{\frac{\pi N}{2}} = \tau \sqrt{\frac{\pi}{2N}} \quad \text{Como } N \gg \gg, \tau(\eta=0) \ll \ll \Rightarrow \text{El sistema está prácticamente siempre en el estado de máximo desorden (fluctuaciones aleatorias)}$$

↑ *todo lo contrario*

$$\tau(\eta=1) = \frac{\tau}{N} 2^N \quad \text{Para } N \sim N_A \sim 10^{26}, \tau \gg \gg \gg \gg \text{ edad del universo}$$



Nos quedará el 3<sup>er</sup> ppo. Veamos el enunciado de Nernst: a 0 K, la entropía de una sustancia pura, líquida o bajo forma de cristal ordenado, es nula.

$$\Downarrow$$

$$S = 0$$

Es decir, esto dice que a 0 K el orden es perfecto.

En 1935, Blue y Giauque publicaron un artículo en el Journal of American Chemical Society.

Encontraron que la entropía del N<sub>2</sub>O vale, a 0 K,  $S = (0.57 \pm 0.05) R$

$$\downarrow$$

$$N - N = 0 \text{ (hay un número impar)}$$

Al congelarlo, se congelan dipolos  $\Leftrightarrow \Rightarrow$  congelamos el desorden:  $S = k N \ln 2 \sim R \ln 2$

(Los defectos cuánticos dan cuenta del diferencia entre  $\ln 2$  y el valor medido)

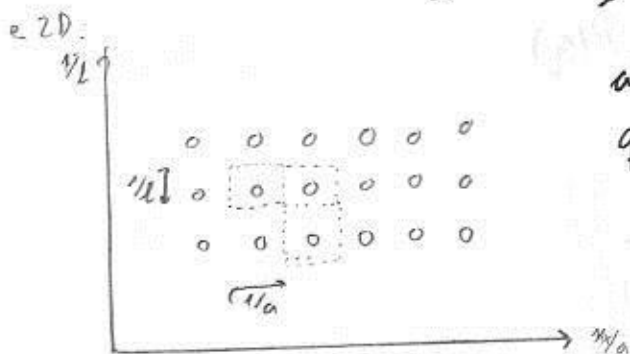
Ahí, NO hay cristal ordenado y el 3<sup>er</sup> ppo. está a solas

### ESPACIOS DE REPRESENTACIÓN

Hallamos  $\Omega$  calculando volúmenes en un cierto espacio.

P.ej., cada estado cuántico de una partícula en una caja  $a \times b \times c$  viene dado por un

vector  $\vec{OM}$  ty: 
$$\vec{OM} = \frac{n_x}{a} \vec{e}_x + \frac{n_y}{b} \vec{e}_y + \frac{n_z}{c} \vec{e}_z \in 1^{\text{er}} \text{ octante}$$



alrededor de cada punto podemos dibujar una celda, que es el volumen que ocupa el punto en el espacio cuántico

El volumen vale  $v = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{b}$ . En 3D sería  $\frac{1}{a} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{c}$

$$E = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$$

Hallamos el volumen ocupado por todas las estados con  $p < p_0$



Para hallar dicho volumen, hallamos el volumen de una esfera y dividimos entre 8.

$$\text{La esfera tiene de radio } |\vec{OM}| = \left| \frac{m_x}{a} \vec{e}_x + \frac{m_y}{b} \vec{e}_y + \frac{m_z}{c} \vec{e}_z \right| = \sqrt{\frac{m_x^2}{a^2} + \frac{m_y^2}{b^2} + \frac{m_z^2}{c^2}} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} = \frac{\hbar}{h}$$

Así, el volumen de todos los estados es  $\frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\hbar}{h}\right)^3$

$$\text{Y el n.º de estados con } p \leq p_0 \text{ es } \frac{\frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{\hbar^3}{h^3}}{\frac{1}{a} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{c}}$$

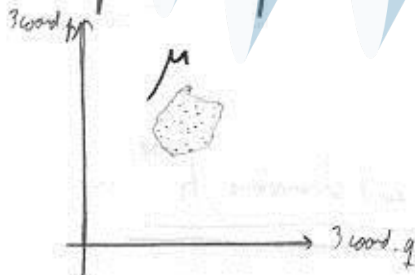
Este espacio no es útil por no ser fácilmente generalizable.

En general, un sistema estará descrito por unas coordenadas generalizadas  $(q, p)$ . (las coordenadas)  
(representan un punto de configuración)

Cada partícula tiene:  $(q_{i1}, q_{i2}, q_{i3})$   
 $(p_{i1}, p_{i2}, p_{i3})$

Si el sistema tiene  $N$  partículas, habrá  $6N$  coordenadas.

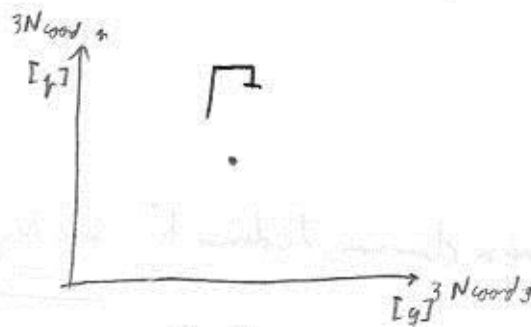
Hay dos posibles espacios:



6-dimensiones

Cada partícula es un punto

El microestado es el volumen ocupado



6N-dimensiones

Un punto representa al sistema (en un instante)

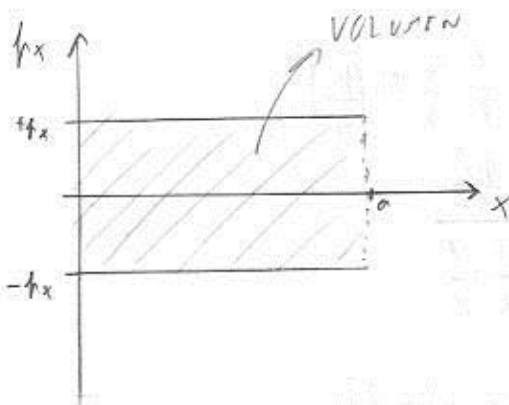
El conjunto de microestados posibles ocupan un volumen

El punto va moviéndose, pasando así por toda la zona accesible del sistema

Ejemplo: partícula unidimensional en una caja

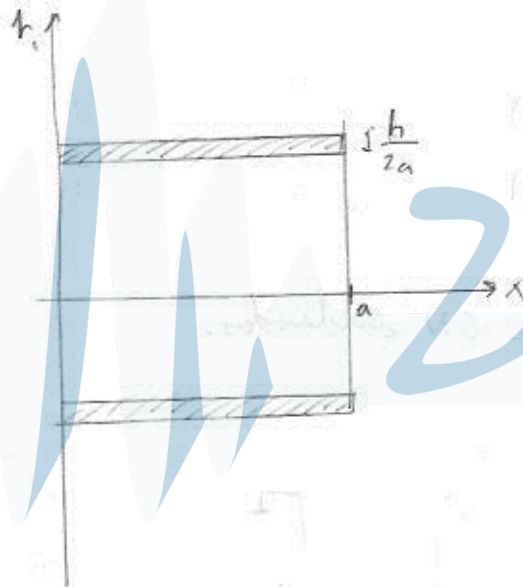
• Tasa de coordenadas  $x, p_x$

• Como sólo hay una partícula, la expresión  $\Gamma^3$  coincide:



$$V = 2 p_x a$$

En el tratamiento cuántico,  $p_x = \frac{h}{2a}$



$$V = \frac{h}{2a} \cdot a \cdot 2 = \boxed{h = V}$$

El valor de un microestado es  $h$ , tal y como dicta el p.p.o. de microestados

En general, para  $n$  dimensiones, tendríamos  $h^n$ . Para  $N$  partículas en 3 dimensiones,  $h^{3N}$  (en general)

En general, el número de microestados vale  $d\tau = \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N}} \equiv g(\hat{q}, \hat{p}) d\hat{q} d\hat{p}$

Ejemplo de la caja:

$$n(\tau_0) = \frac{\text{Volumen total}}{\text{Volumen microestado}} = \frac{\int d^{3N} q d^{3N} p}{h^{3N}} = \frac{\int d^{3N} q \int d^{3N} p}{h^{3N}} = \frac{\int d^3 q \int d^3 p}{h^3} = \frac{\int d\tau / d\tau^0}{h^3} = \frac{V}{h^3} \int d\tau^0 = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{4}{3} \pi \tau_0^3$$

$$dn(p_0) = \frac{V}{h^3} 4\pi p_0^2 dp = g(p_0) dp$$

$g(p_0)$  se comporta como una densidad de estados

$$\frac{h^2}{2m} = \epsilon \Rightarrow dn(\epsilon_0) = \dots$$

## TEOREMA DE LIOUVILLE

• En el espacio  $\Gamma^2$ , el sistema recorre una trayectoria.

• Nos interesa hallar una magnitud física  $A(q, p, t)$ . En la práctica, lo que trabajamos es con valores medios, ya que la magnitud va recorriendo todos los microestados.

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt$$

• Pero no conocemos  $A(t)$ !!! (Esto exige  $\hat{q}(t)$  y  $\hat{p}(t)$ )

• lo que se hace es obtener los valores medios sobre el conjunto de microestados de  $\Gamma^2$ .

Sustituiremos la media temporal por una media espacial. (que promedia una trayectoria a lo largo del tiempo)

• la demostración de esta equivalencia se hace para cada sistema (problema ergódico).

• Como el problema lo describe  $\hat{q}$  y  $\hat{p}$ ,  $\exists H = H(\hat{q}, \hat{p}, t)$ ;  $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$ ;  $\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$ . Valores que rigen th. ligadura

dependido de  $\epsilon$ : el sistema es abierto o cerrado; y si ocupa más o menos volumen.

↓  
tanto a partículas

como a energía ( $E \Delta t \Rightarrow H = E \Rightarrow$  Microestados se ven sobre una hipersuperficie a metro

espacio de  $6N$  dimensiones. Esto es microest. (estabilidad). Usamos  $E + \frac{\Delta}{2} \geq H \geq E - \frac{\Delta}{2}$ ,  
cuando  $\Delta \ll \ll E$ )

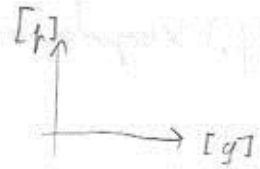
$$E \leq H \leq E + \Delta$$

• Ahora bien, considerando el número de puntos en el espacio de las fases, podemos aplicar el formalismo de la mecánica de los medios continuos.



Así, podemos definir una densidad  $\rho = \rho(\hat{q}, \hat{p}, t)$  t.q. el número de puntos que hay en un volumen  $d\hat{q} d\hat{p}$  viene dado por  $\rho(\hat{q}, \hat{p}, t) d\hat{q} d\hat{p}$ .

Y recordemos, el número de microestados es el número de puntos.



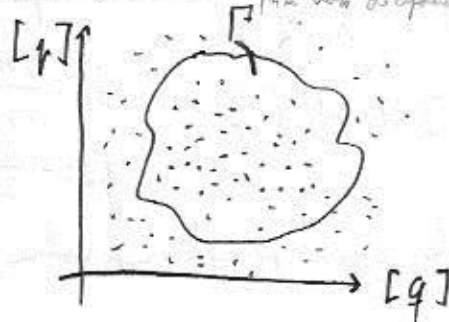
Por tanto,  $\mathcal{P}(\hat{q}, \hat{p}) = \frac{\rho d\hat{q} d\hat{p}}{\int_{\Gamma} \rho d\hat{q} d\hat{p}}$

↳ Aunque a veces itaquen en los q's accesible, a p'q los distritos son muy estrechos

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Gamma} A(\hat{q}, \hat{p}) \rho(\hat{q}, \hat{p}, t) d\hat{q} d\hat{p}}{\int_{\Gamma} \rho(\hat{q}, \hat{p}, t) d\hat{q} d\hat{p}}$$

Nosotros estudiamos estados estacionarios o de equilibrio  $\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

Vamos a ver bajo qué condiciones se cumple esto. Sea un sistema: (una t'ra de espac'io l'las  $\Gamma$ , no a t'ra de espac'io)



Cada punto se mueve dentro del espacio de las fases con cierta velocidad  $\vec{v} = (\dot{q}_i, \dot{p}_i)$

El flujo de puntos viene dado por  $\int \frac{\vec{v} \cdot \hat{n} dS}{\tau} = \int \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} = \phi = \int_{\Gamma} \text{div}(\rho \vec{v}) d\Gamma$

$\int_{\Gamma} \text{div}(\rho \vec{v}) d\hat{q} d\hat{p} = \int \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) d\Gamma \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} - \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} - \rho \sum \left[ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right]$

localidad hay cons'erva del n' de puntos

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

Y sustituyendo las ecuaciones de Hamilton:

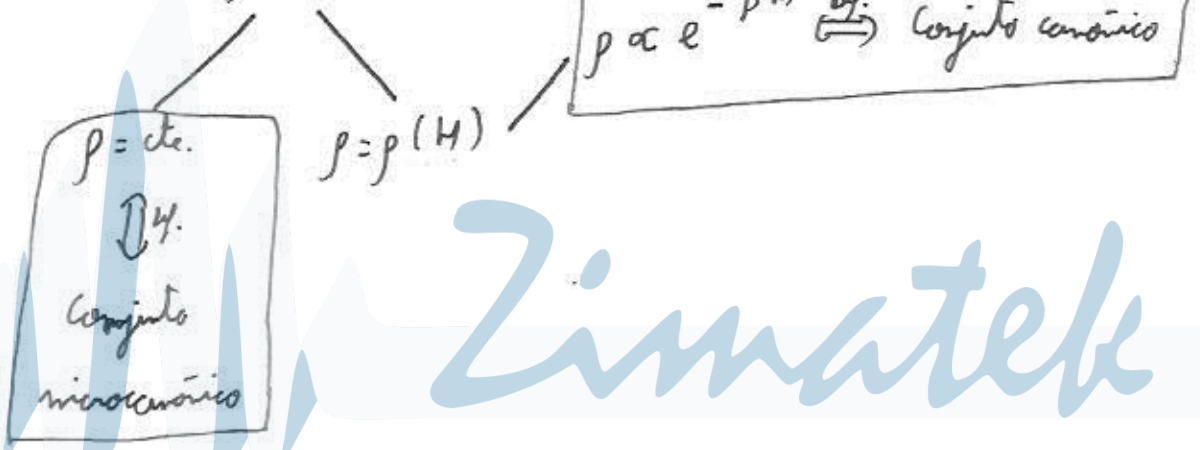
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - \sum \left[ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right] = 0$$

||| - brackets de Poisson

$$[\rho, H]$$

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} - [\rho, H] = 0} \quad (\text{Teorema de Liouville})$$

Así, en estados estacionarios  $[\rho, H] = 0$



Zimatek

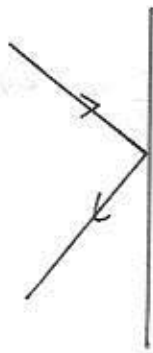
Estos dos conjuntos nos servirán para determinar estados de equilibrio. (La validez de los dos conjuntos son equivalentes)

Zimatek



# FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN

Considerar un gas ideal:



tras el choque de la partícula contra pared, hay una fuerza  $F = \frac{\Delta(mv)}{t}$   
t tiempo de colisión

Como resultado de la colisión,  $\Delta(mv_x) = mv_x - m(-v_x) = 2mv_x$

Así, la fuerza total se hallará multiplicando  $2mv_x$  por el n.º de partículas por vol. de tiempo que colisionan.

El n.º de partículas con cierta velocidad  $v_x$  vale  $d\xi(v_x) = \underbrace{S v_x t}_{\text{Volumen}} \underbrace{dn(v_x)}_{\text{Densidad}}$



$$F = 2 S m v_x^2 dn(v_x)$$

⇓

$$P = 2 m v_x^2 dn(v_x)$$

Así tanto, integrando para todas las velocidades positivas:

$$P = \int_0^{\infty} 2 m v_x^2 dn(v_x)$$

$\int_{-\infty}^{\infty} = 2 \int_0^{\infty}$  n.º de partículas por vol. de volumen

Ahora,  $dP(v_x) = \frac{dn(v_x)}{n} \Rightarrow P = \int_0^{\infty} 2 m n v_x^2 dP(v_x) = \boxed{m n \langle v_x^2 \rangle = P}$  (presión ejercida por part.)

(Nota:  $\int_{-\infty}^{\infty} dP(v_x) = 1$ )

Como el gas es isotrópico,  $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

↓

Para un gas isotrópico,  $P = \int \frac{2}{3} n m v^2 dP(v) = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle = P$

• Así, como  $\epsilon = \frac{1}{2} n v^2 \Rightarrow P = \frac{1}{3} n \langle \epsilon \rangle$

• Todo esto bajo hipótesis de: (todo demás, es un efecto cuántico de Termini)

• isotropía

• Ausencia de interacción

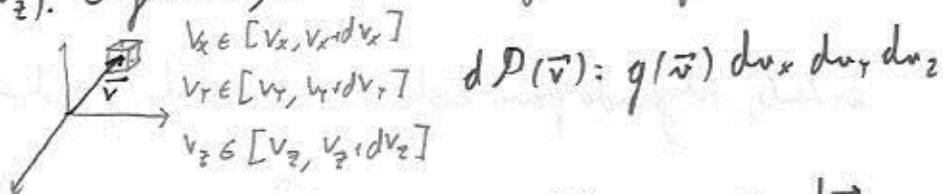
• Colisiones elásticas

Si hubiera, p.ej., un flujo, tendríamos una velocidad de avance (que para nos iría depende de la posición) para sumársela a la propia de las moléculas. En más, habría también intercambio de moléculas entre diferentes capas.

Inciso: si aceptamos  $P \cdot V = nRT$ ,  $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

• Busquemos la distribución de velocidades: aquella función  $f$  tal  $dP(v_x) = f(v_x) dv_x$ , la proporción de moléculas con una velocidad entre  $v_x$  y  $v_x + dv_x$  (la velocidad NO se puede determinar 100%)

• Por isotropía,  $f(v_x) = f(v_y) = f(v_z)$ . Gráficamente, en el espacio de los fases una función de distribución se refiere a un elemento de volumen



Notar que por isotropía también,  $g(\vec{v}) = g(|\vec{v}|) \equiv g(v)$ . Así,  $dP(\vec{v}) = g(v) d\vec{v}$

(Se puede ver como que la parte direccional se integra y da 1)

Análogamente, integrando en  $\theta$  y  $\varphi$  nos sale la distribución de energías: ( $\epsilon = \frac{1}{2} m v^2$ )

$$dP(\epsilon) = 2\pi \left( \frac{2A}{\pi m} \right)^{3/2} e^{-\frac{2A}{m}\epsilon} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

Así,  $\langle \epsilon \rangle = \int \epsilon P(\epsilon) = \frac{3}{4} \frac{m}{A}$

Como  $\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} NKT \Rightarrow A = \frac{m}{2KT}$

Notar que para obtener A hemos aplicado un resultado experimental

$P \cdot V = nRT \Rightarrow P = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} n m \int v^2 dP(v) = \dots = \frac{nRT}{V} \Rightarrow$  sale A  
depende de A

$$dP(v) = \left( \frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\frac{1}{2} m v^2}{KT}} dv_x dv_y dv_z$$

La probabilidad de que una molécula tenga un vector velocidad cuyo extremo está en el elemento infinitesimal de volumen  $dv_x dv_y dv_z$

Si  $\beta \equiv 1/KT$ :

$$dP(v) = \left( \frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m v^2}{2}} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

Esta fórmula, deducida usando  $P \cdot V = nRT$ , nos da el principio de equipartición

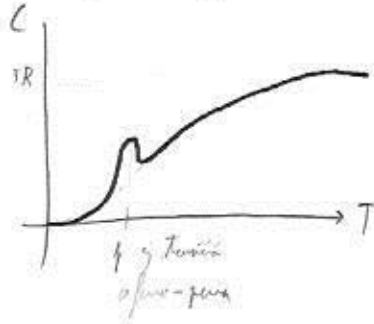
( $\epsilon = \frac{3}{2} NKT$ , que todo el procedente se puede hacer para  $n$  cualquier número de grados de libertad)

Con  $\epsilon = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$ : para un sistema de componentes ideales, cada término

cuadrático en  $\epsilon$  contribuye con  $\frac{1}{2} KT$  a  $\langle \epsilon \rangle$ . (P.ej., en gas diatómico,  $\langle \epsilon \rangle = \frac{5}{2} KT$ )  
 en sólido cristalino,  $\langle \epsilon \rangle = 3 KT \Rightarrow C_V = 3R$  (ley Dulong-Petit)



En sólidos con transición de fase, aparecen picos superpuestos debidos a interacciones mutuas:



Calcular:

Velocidad más probable:  $\frac{dg(v)}{dv} = 0 \Rightarrow \underline{v_{mp} = \sqrt{\frac{2KT}{m}}}$  (solo un caso)

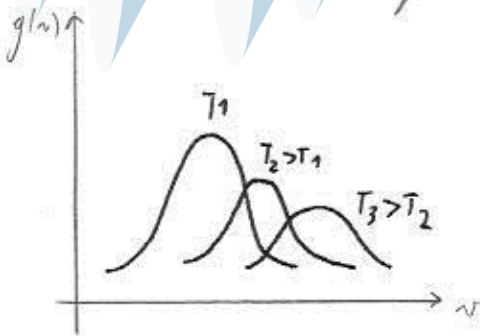
$\underline{E_{mp} = \frac{1}{2} KT}$  (corolario: la mayor parte de la energía  $E = \frac{1}{2} kT$ )

( $E_{mp} \neq \frac{1}{2} m v_{mp}^2$  debido a la igualdad del vector)

Velocidad cuadrática media:  $\langle v^2 \rangle = \int v^2 dP(v) \Rightarrow \underline{\langle v^2 \rangle = \frac{3KT}{m}}$

Velocidad media:  $\langle v \rangle = \int v dP(v) \Rightarrow \underline{\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}}}$

gráficamente:



significo:

Definimos la corriente como el n° de partículas que pasan por un dd. de tiempo por

$j = \int n_x dv_x = \left( \frac{1}{2} n \langle v_x \rangle \right) = j$  (esto ES GENERAL para cualquier vector)

Labels:  $n_x$  is "n° de P(v<sub>x</sub>)",  $dv_x$  is "vel. vector", "unidad de partícula en velocidad  $v_x$ ".



Zimatek

INTRODUCCIÓN

• Todo nuestro problema es hallar  $\Omega$ , el n° de complejiones, para un sistema:

• Ec. fundamental:  $S = k_B \ln \Omega$

• Ec. de estado:  $\frac{\partial S}{\partial X_i} = F_i(X_i)$

• Y  $\Omega$  se puede hallar calculando el volumen en el espacio de los fases y dividido por el volumen de un microestado.

Ejemplo: para un sistema en una caja,  $E = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)$

o sea:  $b=c$ ,  $E = \frac{h^2}{8m} \cdot \frac{1}{V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$

Sumando todos los  $E$ :

$$\sum n_i^2 = \frac{8m}{h^2} V^{2/3} E = R^2$$

Así, el sistema (los microestados) está a un punto de una hipersuperficie de

radio  $\sqrt{\frac{8m}{h^2} V^{2/3} E}$

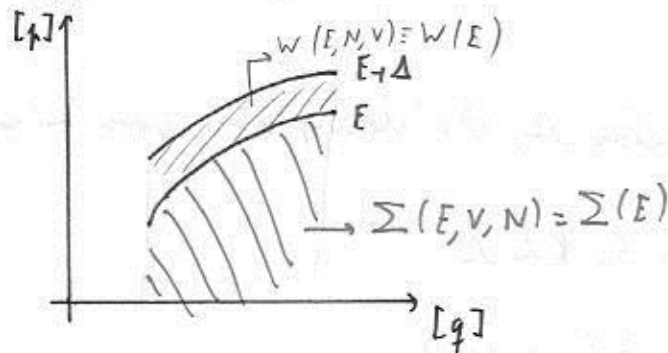
Ahora, para pequeños cambios en  $E$ , los cambios a las superficies son grandes. Así, la función del n° de microestados es irregular.

Así, trabajamos en el hipervolumen entre  $E$  y  $E + \Delta \Leftrightarrow E - \frac{\Delta}{2}$  y  $E + \frac{\Delta}{2}$ , con  $\Delta \ll E$

(aceptamos que los dos cálculos son equivalentes, ya que no importa que  $\Delta$  sea; y que incluso se puede hallar el valor de TODA la hipersuperficie)



• Nos interesa el cálculo de un volumen:



$$\Omega(E) = \frac{\Sigma(E)}{\text{vol. unidades}}$$

$$S = k \ln \Omega, \text{ o sea, } S = k \ln \Omega'$$

$$\Omega'(E) = \frac{W(E)}{\text{vol. unidades}}$$

como la energía del sistema es etc., ambas fórmulas definen a una constante, y como lo que tiene solo finis son las diferencias de entropía, usamos ambas de forma indistinta

• Volumen atómico:

$$W(E) = \int_{E \leq H \leq E+\Delta} \dots \int d\hat{q} d\hat{p} = \int_{E \leq H \leq E+\Delta} d\hat{q} d\hat{p}$$

$$\Sigma(E) = \int_{H \leq E} \dots \int d\hat{q} d\hat{p} = \int_{H \leq E} d\hat{q} d\hat{p}$$

# Zimatek

• Definición de densidad  $w(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} \Rightarrow W(E) = w(E) \cdot \Delta$  (por  $\Delta$  pequeño)

$$S = k \ln w(E)$$

• Resumen:

$$S = k \ln \Omega(E) \equiv k \ln w(E) \equiv k \ln \Sigma(E) \equiv k \ln W(E)$$