

# Física Térmica. Aplicaciones de la Termodinámica y Física Estadística

April 28, 2024

## 1 Procesos Irreversibles: Teoría cinética de los gases I

Consideramos el siguiente sistema. Un gas diluido de  $N$  partículas de masas idénticas en una caja de volumen  $V$ . La condición de dilución es la siguiente:

$$\frac{\hbar}{2mkT}\rho^{1/3} \ll 1.$$

Arriba,  $\hbar = h/2\pi$  es la constante de Planck reducida,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura,  $m$  la masa de una partícula, y  $\rho = N/V$  la densidad de partículas. (Es importante recordar que en estas notas **NUNCA** se utiliza el mol. En física, utilizamos  $N$  para designar el número de partículas.) La condición de dilución tiene dos aspectos importantes. Uno, la densidad baja, de tal forma que las colisiones entre las partículas no sean muy probables, y dos, que la temperatura sea lo suficientemente alta para que podamos considerar el sistema desde el punto de vista de la física clásica (es decir, con las leyes de Newton).

Para que estemos seguros de que el sistema es gaseoso, suponemos que las interacciones entre las partículas solo dan lugar a colisiones. Es decir, las partículas no forman estados ligados (lo cual ocurre en líquidos y sólidos), o la temperatura es lo suficientemente alta para que los estados ligados no influyan en la dinámica del sistema. Las paredes de la caja se suponen faltas de estructura, es decir, las partículas colisionan de forma especular y elástica con estas.

En este tema, y en general en toda la física térmica, nos interesan las propiedades globales del gas, y no las de las partículas individuales. Con esta filosofía, definimos  $df$  como el número de partículas que en el instante de tiempo  $t$  se encuentran localizadas dentro de un elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  ( $\equiv dx dy dz$ ) alrededor de la posición  $\mathbf{r}$  y con momento lineal dentro del elemento de "volumen" (en espacio de momentos)  $d\mathbf{p}$  ( $\equiv dp_x dp_y dp_z$ ) alrededor del momento  $\mathbf{p}$ . Por tanto, podemos escribir,

$$df \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p},$$

donde  $f$  es la llamada función de distribución.

Consideremos ahora una sola partícula. Definimos el espacio  $\mu$  de una partícula (la partícula  $i$ , por ejemplo) como el espacio hexadimensional que contiene todas las coordenadas  $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  posibles de la partícula  $i$ . Si la partícula se encuentra en una caja de volumen  $V$ , entonces el espacio  $\mu$  viene dado por

$$\mu = \{(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) : \mathbf{r}_i \in V, \mathbf{p}_i \in \mathbb{R}^3\}.$$

A un punto en el espacio  $\mu$  se le llama **estado** de una partícula. Sin en lugar de una partícula tenemos  $N$  partículas, el espacio  $\mu$  viene dado por la colección de las coordenadas de las  $N$  partículas. Un estado de  $N$  partículas viene dado por un punto de la forma

$$(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \oplus (\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \oplus \dots \oplus (\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N).$$

Como por definición tenemos que  $df$  es el número de partículas en un elemento  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  alrededor de  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , claramente

$$\int_V d\mathbf{r} \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{p} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = N, \forall t.$$

A esta relación se le denomina normalización de la función de distribución.

Si el gas es homogéneo, entonces  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \equiv F(\mathbf{p}, t)$ , es decir, no depende de la posición. Por simplicidad en la notación, escribimos  $F \rightarrow f$ , y simplemente usamos la notación  $f(\mathbf{p}, t)$ . La condición de normalización nos da, para un sistema homogéneo,

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{p} f(\mathbf{p}, t) = \rho.$$

La conexión con la termodinámica se establecerá si es cierto que la distribución  $f(\mathbf{p}, t)$  tiende asintóticamente en el tiempo a la distribución en equilibrio termodinámico  $f_{\text{eq}}(\mathbf{p})$ . Es decir, si

$$f_{\text{eq}} = \lim_{t \rightarrow +\infty} f(\mathbf{p}, t).$$

El **objetivo de la teoría cinética** es obtener las propiedades termodinámicas de un gas partiendo de un punto de vista microscópico. Es decir, nos interesan las propiedades en equilibrio ( $t \rightarrow \infty$ ). Para esto, primero necesitamos encontrar las ecuaciones de movimiento de la función de distribución  $f$ , cosa que hacemos a continuación.

**Caso I. Gas ideal.** Suponemos tres hipótesis: (1) Hay  $N$  partículas idénticas en un volumen  $V$ . (2) Las partículas no interactúan entre sí (la sección eficaz  $\sigma = 0$ ). (3) Puede existir una fuerza externa  $\mathbf{F}_{\text{Tot}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}(\mathbf{r}_i)$  conservativa.

Dado que las partículas no interactúan entre sí, la dinámica de  $N$  partículas puede reducirse a la dinámica de una partícula. La segunda ley de Newton nos da:

$$\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F} \implies d\mathbf{p} = \mathbf{F} dt, \quad (1)$$

mientras que la cinemática trivialmente da

$$\dot{\mathbf{r}} \equiv \mathbf{v} \implies d\mathbf{r} = \mathbf{v} dt, \quad (2)$$

donde  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$  es la velocidad de la partícula. Cuando el instante de tiempo  $t$  pasa a  $t + dt$ , definimos un elemento de volumen  $d\mathbf{r}' d\mathbf{p}'$ , de tal forma que

$$f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}, t + dt) d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}.$$

Se puede demostrar la invariancia del elemento de volumen, es decir, que  $d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' = d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ , de tal forma que obtenemos, usando (1) y (2),

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v} dt, \mathbf{p} + \mathbf{F} dt, t + dt) = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t).$$

Expandimos el lado izquierdo de la ecuación anterior en serie de Taylor multidimensional, y obtenemos

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = 0. \quad (3)$$

La ecuación (3) es la ecuación de Boltzmann para el gas ideal.

**Caso II. Gas real.** Ahora eliminamos la condición (2) de que las partículas no interactúan entre sí, y permitimos secciones eficaces  $\sigma$  no-triviales. Sin pérdida de generalidad, se puede incluir un término de colisiones de la siguiente forma

$$f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{p} + d\mathbf{p}, t + dt) d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p} + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} dt.$$

La ecuación (3) cambia a

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right] f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}}. \quad (4)$$

Ahora necesitamos calcular, o al menos estimar, a qué corresponde el término de colisiones en la ecuación (4). Para esto, introducimos algo más de notación. El espacio  $\mu$  de  $N$  partículas en el instante de tiempo  $t$  lo denotamos  $\mu_t$ . Supongamos un estado  $A \in \mu_t$  y otro estado  $B \in \mu_{t+dt}$  (para una partícula libre, es decir si  $A = \{(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)\}$ , entonces  $B$  sería  $\{(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt, \mathbf{p} + \mathbf{F}dt, t + dt)\}$ ). Supongamos que si una partícula en  $A$  sufre una colisión, se sale de  $A$ , y por tanto no acaba en  $B$  al pasar un tiempo  $dt$ . También hay partículas fuera de  $A$  que entran en  $A$  por colisiones durante el tiempo  $dt$ . Definimos  $Rdt d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  como el número de colisiones durante el intervalo  $(t, t + dt)$  en las que una de las partículas que colisionan (inicial) están en  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  alrededor de  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . También definimos  $\bar{R}dt d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  como el número de colisiones durante el intervalo  $(t, t + dt)$  tales que una de las partículas finales está en  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$  alrededor de  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ . Por tanto, tenemos

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{col}} dt = (\bar{R} - R)dt.$$

Esta relación representa el cambio temporal de  $f$  debido a colisiones como la diferencia entre las partículas que entran en  $A$  y las que salen del mismo. Ahora necesitamos simplemente estimar  $\bar{R}$  y  $R$ .

**La ecuación de Boltzmann.** La hipótesis de gas diluido será utilizada ahora. En particular, la baja densidad de partículas implica que solamente las colisiones binarias son importantes, ya que la probabilidad de colisiones múltiples es mucho menor. Vamos a asumir que no hay fuerzas externas en el sistema, es decir  $\mathbf{F} = 0$ .

Vamos a recordar brevemente la teoría clásica de colisiones, con una nomenclatura un tanto peculiar, pero más propia de teorías probabilísticas (como la Física Estadística o la Mecánica Cuántica) que la utilizada usualmente en la Mecánica Clásica (pero recuerde que seguimos usando Mecánica Clásica, es decir, las leyes de Newton).

Vamos a llamar "transición"  $12 \rightarrow 1'2'$  al proceso de colisión en el que dos partículas con momentos lineales  $\mathbf{p}_1$  y  $\mathbf{p}_2$  en un instante de tiempo asintóticamente remoto en el pasado ( $t \rightarrow -\infty$ ) acaban con momentos lineales  $\mathbf{p}'_1$  y  $\mathbf{p}'_2$  en un instante de tiempo asintóticamente remoto en el futuro ( $t \rightarrow +\infty$ ). Como el sistema de dos partículas es no-relativista (esto es, es relativista galileano), y no hay fuerzas externas, la energía total del sistema se conserva y es igual a la energía cinética cuando  $t \rightarrow -\infty$ . También se conserva el momento total. Si además las interacciones binarias son centrales, también hay conservación del momento angular. Es decir, llamando  $E$  a la energía del sistema de dos partículas, tenemos que

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 &= \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2 \equiv \mathbf{P}, \\ E &= \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}'_1{}^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}'_2{}^2}{2m} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}'^2}{2\mu}. \end{aligned}$$

Arriba hemos definido  $M = 2m$  y  $\mu = m/2$ , así como  $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)/2$ . La última igualdad implica  $|\mathbf{p}| = |\mathbf{p}'| \equiv p$ . La probabilidad de transición  $12 \rightarrow 1'2'$  por unidad de tiempo se denota  $dP_{12 \rightarrow 1'2'}$ , y además tenemos, por invariancia de inversión del tiempo,  $dP_{1'2' \rightarrow 12} = dP_{12 \rightarrow 1'2'}$ . Dado que las transiciones son independientes del momento total (el sistema es Galileano), nos basta con introducir la corriente de partículas y la sección eficaz en el sistema de referencia del centro de masas. La corriente de partículas,  $j$ , viene dada por

$$j = \rho |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|,$$

donde  $\mathbf{v}_i$  es la velocidad de la partícula  $i$ . La sección eficaz infinitesimal se denota  $d\sigma$ . Por tanto, podemos escribir

$$dP_{12 \rightarrow 1'2'} = j d\sigma = \rho |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega, \quad (5)$$

donde  $\Omega$  es el ángulo sólido y  $d\sigma/d\Omega$  la sección eficaz diferencial.

También necesitamos el número de pares de partículas (iniciales), ambas en un elemento  $d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2$  alrededor de la posición  $\mathbf{r}$ , y de los momentos  $\mathbf{p}_1$  y  $\mathbf{p}_2$ , que denotamos  $dN_{12}$ . Esto define la función de correlación de pares  $f_2$ ,

$$dN_{12} \equiv f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2.$$

El número de transiciones  $12 \rightarrow 1'2'$  en un elemento de volumen  $d\mathbf{r}$  alrededor de  $\mathbf{r}$ , durante el intervalo de tiempo  $dt$  viene dado por

$$dN_{12} dP_{12 \rightarrow 1'2'} dt.$$

Entonces tenemos

$$Rdt d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 = dt d\mathbf{r} d\mathbf{p}_1 \int d\mathbf{p}_2 dP_{12 \rightarrow 1'2'} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t).$$

Análogamente,

$$\bar{R}dt d\mathbf{r} d\mathbf{p}'_1 = dt d\mathbf{r} d\mathbf{p}'_1 \int d\mathbf{p}'_2 dP_{1'2' \rightarrow 12} f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, t).$$

Finalmente, obtenemos

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{col}} = \rho \int d\mathbf{p}_2 \int d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \frac{d\sigma}{d\Omega} [f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2, t) - f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)].$$

Adoptamos, para obtener un sistema cerrado para  $f$ , que  $f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \approx f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t)f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t)/\rho$ . (**Ejercicio:** Escriba la ecuación de Boltzmann utilizando esta aproximación.)

**Colectividad de Gibbs y Teorema de Liouville.** Vamos a probar un teorema de vital importancia para la Física Estadística. Para ello, haremos uso de la formulación hamiltoniana de la Mecánica Clásica.

Supongamos un sistema de  $N$  partículas, con  $3N$  coordenadas canónicas  $q_1, \dots, q_{3N}$  y sus momentos conjugados  $p_1, \dots, p_{3N}$ . Al conjunto  $\Gamma$ , definido como

$$\Gamma \equiv \{p_i, q_i\}_{i=1}^{3N},$$

se le denomina "espacio de las fases". Un punto  $\gamma \in \Gamma$  se denomina punto representativo. Una colección de sistemas en infinitos estados se denomina colectividad. La distribución de puntos representativos en el espacio  $\Gamma$  se denota  $\rho(p, q, t)$ , donde  $(p, q)$  es una abreviación para  $(p_1, \dots, p_{3N}; q_1, \dots, q_{3N})$ . El número de puntos representativos que en el instante de tiempo  $t$  están contenidos en un elemento de volumen del espacio de las fases  $d^{3N}p d^{3N}q$  alrededor de  $(p, q)$  es, por tanto,

$$\rho(p, q, t) d^{3N}p d^{3N}q.$$

Sea  $H$  el Hamiltoniano del sistema de  $N$  partículas, como función de  $(p, q)$ ,  $H = H(p, q)$ . Las ecuaciones de movimiento de Hamilton vienen dadas por (para  $i = 1, \dots, 3N$ )

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \\ \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i}. \end{aligned}$$

Con todo lo expuesto arriba, enunciamos el **teorema de Liouville**:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0. \quad (6)$$

### Demostración.

Sea  $\omega \subset \Gamma$  un volumen y  $S = \partial\omega$  su frontera en la topología usual de  $\mathbb{R}^{3N}$ . La velocidad  $\mathbf{v}$  en el espacio de las fases se define como

$$\mathbf{v} \equiv (\dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N}; \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}).$$

Sea  $\hat{\mathbf{n}}$  un vector unitario perpendicular a  $S$ . Trivialmente, tenemos que (**Ejercicio:** interpretar la siguiente ecuación)

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} d\omega \rho + \int_S dS \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{j} = 0,$$

donde  $\mathbf{j} = \mathbf{v}\rho$  es la corriente en el espacio de las fases. Utilizamos el teorema de la divergencia

$$\int_S dS \mathbf{F} \cdot \hat{\mathbf{n}} = \int_{\omega} d\omega \nabla \cdot \mathbf{F},$$

válido para una superficie cerrada (tal y como es la frontera de un volumen). Por tanto, obtenemos

$$\int_{\omega} d\omega \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} \right) = 0.$$

El volumen  $\omega$  es arbitrario, y por tanto la siguiente ecuación local es válida

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0.$$

Poniendo todos los ingredientes juntos, tenemos que

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \nabla \cdot [\mathbf{v} \cdot \rho] = \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) \right] \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left[ \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Usando las ecuaciones de movimiento de Hamilton, finalmente obtenemos

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right). \quad \text{CQD.}$$

El valor observado de una magnitud dinámica  $\mathcal{O}$  del sistema,  $\mathcal{O} = \mathcal{O}(p, q)$ , viene dado por el valor medio, o esperado, con respecto a la distribución  $\rho(p, q, t)$ . Es decir,

$$\langle \mathcal{O} \rangle(t) = \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q \mathcal{O}(p, q) \rho(p, q, t)}{\int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q, t)}. \quad (8)$$

La distribución  $\rho$  viene dada por el teorema de Liouville, y por tanto, en principio, nos permite calcular cómo llega al equilibrio una magnitud dinámica. Es decir, nos permite obtener  $\mathcal{O}_{\text{eq}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \mathcal{O} \rangle(t)$ .

El teorema de Liouville permite en algunas circunstancias demostrar un teorema de ergodicidad, concepto que veremos más adelante, y que implica  $\rho = \text{const.}$  en equilibrio ( $t \rightarrow \infty$ ).

**Distribución de Maxwell-Boltzmann.** Ahora vamos a obtener la distribución  $f$  en equilibrio para un sistema gaseoso en condiciones de dilución, usando la ecuación de Boltzmann. Suponemos que el sistema es homogéneo, de tal forma que  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \equiv f(\mathbf{p}, t)$ . Vamos a construir una solución que satisfaga  $\partial f / \partial t = 0$  (estacionaria). Por tanto también escribimos  $f(\mathbf{p}, t) = f(\mathbf{p})$ . Esto implica que

$$\int d\mathbf{p}_2 \int d\Omega \alpha_{12} [f(\mathbf{p}', t) f(\mathbf{p}_2') - f(\mathbf{p}, t) f(\mathbf{p}_2)] = 0, \quad (9)$$

donde hemos definido

$$\alpha_{12} = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_2| \frac{d\sigma}{d\Omega}.$$

La ecuación (9) tiene una solución trivial, correspondiente a  $d\sigma/d\Omega \equiv 0$ , es decir, que no hay colisiones. En ese caso,  $f(\mathbf{p}, t) = f(\mathbf{p}, t_0)$ , es decir, no cambia con el tiempo. Una condición suficiente para que se satisfaga la ecuación (9) es

$$f(\mathbf{p}') f(\mathbf{p}_2') = f(\mathbf{p}) f(\mathbf{p}_2),$$

sujeta a los valores de los momentos para los que la sección eficaz es distinta de cero. Es decir, para transiciones  $12 \rightarrow 1'2'$  con  $\sigma \neq 0$ .

Ahora definamos el llamado funcional  $H$  de Boltzmann,

$$H(t) = \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}, t) \ln f(\mathbf{p}, t),$$

donde  $f$  satisface la ecuación de Boltzmann. Entonces,

$$\frac{dH}{dt} = \int d\mathbf{p} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \ln f + f \frac{\partial f / \partial t}{f} \right) = \int d\mathbf{p} \frac{\partial f}{\partial t} [1 + \ln f]. \quad (10)$$

Por tanto, si  $\partial f/\partial t = 0 \implies dH/dt = 0$ . Ahora vamos a demostrar:

**Teorema H de Boltzmann.** Si  $f$  satisface la ecuación de Boltzmann, entonces

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \forall t.$$

**Demostración.**

De la ecuación (10), tenemos

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{p} f + \int d\mathbf{p} \frac{\partial f}{\partial t} \ln f.$$

De la condición de normalización de la función de distribución,  $\int d\mathbf{p} f = \rho$ , y el hecho de que la densidad es constante ( $N$  y  $V$  son constantes), nos queda

$$\frac{dH}{dt} = \int d\mathbf{p} \frac{\partial f}{\partial t} \ln f.$$

Usamos la notación  $f = f(\mathbf{p}, t)$ ,  $f' = f(\mathbf{p}', t)$ ,  $f_2 = f(\mathbf{p}_2, t)$  y  $f'_2 = f(\mathbf{p}'_2, t)$ . Sustituyendo  $\partial f/\partial t$  por el miembro de la derecha en la ecuación de Boltzmann, tenemos

$$\frac{dH}{dt} = \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\Omega_{\alpha_{12}} (f'_2 f' - f_2 f) \ln f,$$

que, por simetría, también es igual a

$$\frac{dH}{dt} = \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\Omega_{\alpha_{12}} (f' f'_2 - f f_2) \ln f_2,$$

Por tanto usando  $dH/dt = 1/2(dH/dt + dH/dt)$  y usando otra vez la simetría y de nuevo  $dH/dt = 1/2(dH/dt + dH/dt)$ :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}_2 d\Omega_{\alpha_{12}} \left[ (f f_2 - f' f'_2) \ln \left( \frac{f' f'_2}{f f_2} \right) \right]. \quad (11)$$

El integrando es siempre menor o igual que cero (**Ejercicio:** demuéstrello), y por tanto  $dH/dt \leq 0$  CQD.

El hecho de que el integrando en la ecuación (11) sea no-negativo implica que  $dH/dt = 0$  si y sólo si el integrando es cero. Pero el integrando es cero si y sólo si  $f f_2 = f' f'_2$ . Que es lo que queríamos ver.

Lo que acabamos de demostrar es que, para transiciones permitidas ( $\sigma \neq 0$ ), la distribución de equilibrio  $f_0(\mathbf{p})$  satisface

$$f_0(\mathbf{p}'_1) f_0(\mathbf{p}'_2) = f_0(\mathbf{p}_1) f_0(\mathbf{p}_2).$$

Tomamos logaritmos en la ecuación anterior, y tenemos

$$\ln f_0(\mathbf{p}_1) + \ln f_0(\mathbf{p}_2) = \ln f_0(\mathbf{p}'_1) + \ln f_0(\mathbf{p}'_2), \quad (12)$$

sujeto a las ligaduras o condiciones que nos dan las posibles colisiones de dos partículas. Es decir, la relación justamente anterior tiene la forma de ley de conservación correspondiente a las colisiones de dos partículas. Por tanto, si definimos una magnitud de una partícula  $\xi(\mathbf{p})$ , y su suma  $\chi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \xi(\mathbf{p}_1) + \xi(\mathbf{p}_2)$  se conserva en una colisión, entonces  $\xi$  es una solución a la ecuación (12). Supongamos que  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_s$  son todas las soluciones independientes, entonces podemos escribir

$$\ln f_0(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^s c_i \xi_i(\mathbf{p}).$$

Las constantes  $c_i$  deben ser determinadas por las condiciones físicas del problema. Para un sistema no-relativista, las soluciones son

$$\begin{aligned} \chi_1(\mathbf{p}) &= 1, \\ \{\chi_i(\mathbf{p})\}_{i=2}^4 &= \{p_\alpha\}_{\alpha=x,y,z}, \\ \chi_5(\mathbf{p}) &= \mathbf{p}^2. \end{aligned}$$

La solución general, por tanto, viene dada por

$$\ln f_0(\mathbf{p}) = c_1 + c_2 p_x + c_3 p_y + c_4 p_z + c_5 \mathbf{p}^2. \quad (13)$$

**Ejercicio:** Demuestre que la ecuación (13) se puede escribir como

$$\ln f_0(\mathbf{p}) = -A(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2 + \ln C,$$

donde  $A$ ,  $\mathbf{p}_0$  y  $C$  ( $> 0$ ) son 5 constantes.

Por tanto, la distribución en equilibrio nos queda

$$f_0(\mathbf{p}) = C e^{-A(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2}.$$

**Ejercicio:** Obtenga desde las propiedades físicas (del sistema) y matemáticas (de la función de distribución), las constantes  $C$ ,  $A$  y  $\mathbf{p}_0$ .

## 2 Procesos Irreversibles: Teoría Macroscópica

Consideramos sistemas fuera del equilibrio para los cuales se pueden definir variables termodinámicas locales. Esto implica variaciones pequeñas de las variables termodinámicas en el "espacio" (no tiene por qué ser espacio de posiciones). Para esto, dividimos el espacio en celdas  $a, b, \dots$  lo suficientemente pequeñas con respecto al volumen total del sistema, pero lo suficientemente grandes para que se pueda considerar equilibrio termodinámico local en una celda. Asumimos también que las interacciones entre celdas vecinas son pequeñas, de tal forma que se llega al equilibrio dentro de una celda de forma independiente a las demás. Esto se define más cuantitativamente considerando que el tiempo de relajación "microscópico" es mucho menor que el macroscópico (de todo el sistema),  $\tau_{\text{micro}} \ll \tau_{\text{macro}}$ .

**Equilibrio local:** Un sistema macroscópico se encuentra localmente en equilibrio cuando todo subsistema está en equilibrio de forma independiente al resto, y la interacción entre subsistemas vecinos es débil.

Sea  $A_i(a, t)$  una magnitud extensiva, que lleva asociada una etiqueta "i", contenida en una celda  $a$  en el instante de tiempo  $t$ . El flujo,  $\Phi_i(a \rightarrow b)$  de  $A_i$  es la cantidad  $A_i$  entre celdas  $a$  y  $b$  es la cantidad de  $A_i$  transferida de  $a$  a  $b$  por unidad de tiempo. Claramente, el flujo satisface

$$\Phi_i(a \rightarrow b) = -\Phi_i(b \rightarrow a).$$

Si el sistema es cerrado, entonces se cumple que

$$\frac{dA_i}{dt}(a, t) = -\sum_b \Phi_i(a \rightarrow b).$$

En cambio, si existen fuentes  $f$  externas de  $A_i$ , con flujo  $\Phi_i(f \rightarrow a)$ , tenemos

$$\frac{dA_i}{dt}(a, t) = -\sum_b \Phi_i(a \rightarrow b) + \Phi_i(f \rightarrow a).$$

Nuestro objetivo es establecer ecuaciones puramente locales. Para ello, definimos densidades de las magnitudes. Sea  $\rho_i(\mathbf{r}, t)$  la densidad de  $A_i$ . Si el volumen de la celda  $a$  es  $V(a)$ , tenemos

$$A_i(a, t) = \int_{V(a)} d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}, t).$$

La superficie (cerrada) que rodea a  $V(a)$  se denote  $\mathcal{S}(a)$ , es decir,  $\mathcal{S}(a) = \partial V(a)$ . El flujo de  $A_i$  a través de la superficie  $\mathcal{S}(a)$ ,  $\Phi_i^{\mathcal{S}}$  se obtiene definiendo la densidad de corriente (que a veces llamaremos simplemente corriente) de  $A_i$ ,  $\mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t)$ , de la siguiente manera

$$\Phi_i^{\mathcal{S}}(t) = \sum_b \Phi_i(a \rightarrow b) = \int_{\mathcal{S}(a)} d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t).$$

Usando el teorema de la divergencia, obtenemos

$$\Phi_i^S(t) = \int_{V(a)} d\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t).$$

Para las fuentes  $f$ , definimos la densidad de flujo  $\sigma_i(\mathbf{r}, t)$ , y tenemos

$$\Phi_i^S(f \rightarrow a) = \int_{V(a)} d\mathbf{r} \sigma_i(\mathbf{r}, t).$$

Entonces, se demuestra fácilmente (**Ejercicio:** demostrarlo) que, de forma local,

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i = \sigma_i. \quad (14)$$

Procedemos ahora a estudiar la **ecuación de estado local**. Para ello, consideramos la entropía de una celda  $a$ ,  $S(a)$ . La entropía total del sistema,  $S_T$ , se define de manera trivial como

$$S_T = \sum_a S(a). \quad (15)$$

Recordemos que la ecuación de estado termodinámica (es decir, en equilibrio), viene dada para un sistema mecánico, por

$$S_T = S_T(U, V, N).$$

Sea  $\gamma_i(a)$  la variable intensiva conjugada de  $A_i(a)$ . Es decir,

$$\gamma_i(a) = \frac{\partial S_T}{\partial A_i(a)},$$

donde está implícito que la derivada se realiza con el resto de cantidades extensivas fijas. Usando la aditividad de la entropía, ecuación (15), y la condición de equilibrio local, tenemos que

$$\gamma_i(a) = \frac{\partial S(a)}{\partial A_i(a)}.$$

En nuestro caso, dado que trabajamos con sistemas fuera del equilibrio, las variables extensivas que utilizaremos serán: (i) El número de partículas  $N$ , cuya variable intensiva conjugada es  $\gamma_N = -\mu/T$ ; (ii) la energía  $U$ , cuya variable intensiva conjugada es  $\gamma_U = 1/T$ ; (iii) las tres componentes cartesianas del momento lineal total,  $P_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ), cuyas variables intensivas conjugadas son  $\gamma_{P_\alpha} = -u_\alpha/T$ , donde  $u_\alpha$  es la velocidad local media del fluido. Esta última propiedad la vamos a demostrar (las otras propiedades se demostraron en la Parte I de la asignatura) para un sistema no-relativista. Supongamos un sistema en equilibrio. Sea  $U'$  la energía del sistema en reposo, y  $S_0$  su entropía. Es decir,

$$S_0(U', N) \equiv S(U, \mathbf{P} = 0, N),$$

donde en general

$$U = U' + \frac{\mathbf{P}^2}{2M},$$

con  $M$  la masa total del sistema. Por tanto,

$$S(U, \mathbf{P}, N) = S_0\left(U - \frac{\mathbf{P}^2}{2M}, N\right).$$

La magnitud intensiva conjugada de  $P_\alpha$  se obtiene entonces de la siguiente manera

$$\gamma_{P_\alpha} = \frac{\partial S}{\partial P_\alpha} = \frac{\partial S_0}{\partial P_\alpha} = \frac{\partial S_0}{\partial U'} \frac{\partial U'}{\partial P_\alpha} = -\frac{P_\alpha}{M} \frac{\partial S_0}{\partial U'} = -\frac{u_\alpha}{T}.$$

Usemos ahora la extensividad de la entropía, esto es,  $S(\{\lambda A_i\}_i) = \lambda S(\{A_i\}_i)$ . Entonces

$$\left. \frac{\partial}{\partial \lambda} S(\{\lambda A_i\}_i) \right|_{\lambda=1} = S(\{A_i\}_i) = \sum_i \left. \frac{\partial S}{\partial (\lambda A_i)} \frac{\partial (\lambda A_i)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = \sum_i \gamma_i A_i.$$



Para una celda  $a$  en particular, tenemos  $S(a) = \sum_i \gamma_i(a) A_i(a)$ , y la entropía total

$$S_T = \sum_i \sum_a \gamma_i(a) A_i(a).$$

La versión local de la última relación es, por tanto,

$$S_T = \sum_i \int d\mathbf{r} \gamma_i(\mathbf{r}, t) \rho_i(\mathbf{r}, t). \quad (16)$$

**Afinidades y coeficientes de transporte.** Tomemos dos celdas  $a$  y  $b$  adyacentes. Si una de las variables extensivas,  $\gamma_i$ , tiene valores diferentes entre sí, es decir,  $\gamma_i(a) - \gamma_i(b) \neq 0$ , habrá un intercambio de la magnitud extensiva  $A_i$  entre las celdas  $a$  y  $b$ , ya que el sistema evoluciona en el tiempo hacia el equilibrio, en el que  $A_i(a) = A_i(b) \forall a, b$ . Esta diferencia entre los valores de una variable intensiva se denomina afinidad  $\Gamma_i(a, b)$ , y se define como

$$\Gamma_i(a, b) = \gamma_i(b) - \gamma_i(a).$$

El flujo de  $A_i$  entre dos celdas  $a$  y  $b$  depende solamente de las afinidades. De hecho, de **todas** las afinidades, y no solamente de la correspondiente a  $A_i$ . El flujo, en general, será una función más o menos complicada de las afinidades. La función más sencilla que podemos escribir el lineal, y tomamos esta forma como una aproximación fenomenológica al flujo real siempre y cuando las afinidades sean pequeñas. Esto define los coeficientes de respuesta  $L_{ij}(a, b)$ , de la siguiente manera

$$\Phi_i(a \rightarrow b) = \sum_j L_{ij}(a, b) \Gamma_j(a, b). \quad (17)$$

Claramente (**Ejercicio:** demuéstrello), los coeficientes de respuesta satisfacen  $L_{ij}(a, b) = L_{ij}(b, a)$ . Como siempre, queremos definir la relación (17) de manera puramente local. Supongamos que dos celdas adyacentes  $a$  y  $b$  tienen sus respectivos centros en  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ . Por tanto, a orden más bajo tenemos

$$\begin{aligned} \gamma_i(a) &\approx \gamma_i(\mathbf{r}), \\ \gamma_i(b) &\approx \gamma_i(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) = \gamma_i(\mathbf{r}) + d\mathbf{r} \cdot \nabla \gamma_i(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

La afinidad  $\Gamma_i(a, b) = \gamma_i(b) - \gamma_i(a) \approx d\mathbf{r} \cdot \nabla \gamma_i(\mathbf{r})$ . Nótese que en equilibrio pueden existir corrientes  $j_i^{\text{eq}}$ , y por lo tanto solamente la diferencia  $\delta \mathbf{j}_i = \mathbf{j}_i - \mathbf{j}_i^{\text{eq}}$  se ve afectada por los gradientes de magnitudes intensivas. La versión local de (17) toma la forma

$$\delta j_i^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t) = \sum_j \sum_{\beta=x,y,z} L_{ij}^{(\alpha\beta)} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \gamma_j(\mathbf{r}, t). \quad (\alpha = x, y, z) \quad (18)$$

Arriba, hemos definido  $\mathbf{j}_i = (j_i^{(x)}, j_i^{(y)}, j_i^{(z)})$ . La ecuación (18) es conocida como (una) ecuación de transporte, y los coeficientes  $L_{ij}^{(\alpha\beta)}$  se denominan coeficientes de transporte. Ahora estudiamos varios ejemplos relevantes.

**(1) Transporte de energía: difusión del calor.** Consideremos un aislante (por definición, no hay transporte de partículas), en el que la temperatura no es homogénea. La variable extensiva asociada a la temperatura es la energía  $U$ . Identificamos  $\gamma_U = 1/T$ , y tenemos que  $L_{ij}^{(\alpha\beta)} \propto \delta_{ij} \delta_{i,U}$ . También podemos asumir que  $L_{UU}^{(\alpha\beta)} \propto \delta_{\alpha\beta}$ , y para un material isotrópico,  $L_{UU}^{(\alpha\alpha)} = L_{UU}$  en todas las direcciones. La ecuación (18) nos da

$$j_U^{(\alpha)} = L_{UU} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( \frac{1}{T} \right) = -\frac{L_{UU}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha}.$$

Es decir,

$$\mathbf{j}_U = -\frac{L_{UU}}{T^2} \nabla T. \quad (19)$$

Fenomenológicamente, a la cantidad  $\kappa = L_{UU}/T^2$  se le da el nombre de coeficiente de conductividad térmica, que es aproximadamente constante, de tal forma que

$$\mathbf{j}_U = -\kappa \nabla T,$$

que se denomina corriente de calor. La densidad de energía  $\rho_U \equiv \epsilon$  satisface la ecuación (14), por lo que tenemos

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_U = \kappa \nabla \cdot (\nabla T) = \kappa \nabla^2 T.$$

Para obtener una ecuación cerrada para la temperatura, suponemos que el calor específico a volumen constante por unidad de volumen,  $c_V = C_V/V$  es aproximadamente constante. Por tanto,

$$\epsilon = \int_0^T dT' c_V = c_V T.$$

Finalmente obtenemos

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T, \quad (20)$$

donde hemos definido el coeficiente de difusión  $D = \kappa/c_V$ . La ecuación (20) es conocida como la ecuación del calor. Vamos a resolver la ecuación del calor a continuación. Para ello, lo más sencillo es realizar la transformada de Fourier de la función temperatura. Definimos  $\tilde{T}(\mathbf{k}, t)$  como

$$\tilde{T}(\mathbf{k}, t) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} T(\mathbf{r}, t).$$

Derivamos con respecto al tiempo y usamos la ecuación del calor (20), obteniendo

$$-\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = -D \mathbf{k}^2 \tilde{T},$$

por lo que la solución es

$$\tilde{T}(\mathbf{k}, t) = \tilde{T}(\mathbf{k}, 0) e^{-Dk^2 t}.$$

La temperatura en espacio de posiciones se obtiene invirtiendo la transformada de Fourier, es decir

$$T(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{T}(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{T}(\mathbf{k}, 0) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-Dk^2 t}.$$

**Ejercicio:** Utilice la condición inicial  $\tilde{T}(\mathbf{k}, 0) = (2\pi)^3 A \delta(\mathbf{k}) + B$  y obtenga  $T(\mathbf{r}, t)$ . Interprete físicamente las constantes  $A$  y  $B$ .

**Ejercicio:** Considere una barra conductora de longitud  $\ell$  que conecta dos reservorios de temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , con  $T_1 > T_2$ . El sistema completo está aislado térmicamente del resto del universo. Supongamos que el flujo de calor es lo suficientemente pequeño como para que las temperaturas de los reservorios sean constantes. También consideramos el régimen estacionario  $\partial T/\partial t = 0$ . Suponiendo la temperatura local de la barra  $T = T(x)$  (homogénea en  $y$  y  $z$ ). Calcule la temperatura local de la barra  $T(x)$  utilizando la ecuación del calor.

**(2) Transporte de partículas: difusión de un soluto en una disolución. Ley de Fick.** Consideremos ahora un soluto con concentración no homogénea  $\rho(\mathbf{r}, t)$  en una disolución. Consideramos que el sistema se encuentra a temperatura constante  $T(\mathbf{r}, t) \equiv T$ . Como la concentración, o densidad de partículas, es no homogénea, la variable extensiva que va a ser transportada es el número de partículas  $N$ . Es decir, para restablecer el equilibrio, se genera una corriente  $\mathbf{j}_N$  de partículas. La variable intensiva conjugada es  $\gamma_N = -\mu/T$ . Calculamos su gradiente:

$$\nabla \gamma_N = \nabla \left( -\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{1}{T} \nabla \mu = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T \nabla \rho.$$

Identificamos en la relación de arriba la compresibilidad isoterma  $\kappa_T$

$$\kappa_T^{-1} = \rho^2 \left( \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T,$$

y nos queda

$$\nabla\gamma_N = -\frac{1}{T} \frac{1}{\rho^2 \kappa_T} \nabla\rho.$$

De nuevo, si tenemos  $L_{NN}^{\alpha\beta} \propto \delta_{\alpha\beta}$ , obtenemos

$$\mathbf{j}_N = L_{NN} \nabla\gamma_N = -\frac{L_{NN}}{T} \frac{1}{\rho^2 \kappa_T} \nabla\rho.$$

Reagrupando constantes,  $D \equiv L_{NN}/(T\rho^2\kappa_T)$ , y tenemos finalmente la ley de Fick

$$\mathbf{j}_N = -D\nabla\rho. \quad (21)$$

**Disipación y producción de entropía.** Consideremos la entropía  $S(a)$  en la celda  $a$ . En ausencia de fuentes,

$$\gamma_i(a) = \frac{\partial S(a)}{\partial A_i(a)}.$$

El cambio temporal de la entropía en la celda  $a$  se obtiene, por tanto, de la siguiente manera

$$\frac{dS(a)}{dt} = \sum_i \gamma_i(a) \frac{dA_i(a)}{dt} = -\sum_i \sum_b \gamma_i(a) \Phi_i(a \rightarrow b).$$

Para proceder, recordemos la definición de afinidad  $\Gamma_i(a, b) = \gamma_i(b) - \gamma_i(a)$ , y reescribamos  $\gamma_i(a)$  como

$$\gamma_i(a) = \frac{1}{2} (\gamma_i(a) + \gamma_i(b)) + \frac{1}{2} (\gamma_i(a) - \gamma_i(b)) = \frac{1}{2} (\gamma_i(a) + \gamma_i(b)) - \frac{1}{2} \Gamma_i(a, b).$$

Definamos una cantidad  $\varphi(a \rightarrow b)$  como

$$\varphi(a \rightarrow b) \equiv \frac{1}{2} \sum_i (\gamma_i(a) + \gamma_i(b)) \Phi_i(a \rightarrow b) = -\varphi(b \rightarrow a).$$

Entonces, el cambio temporal de  $S(a)$  nos queda escrito de la siguiente forma

$$\frac{dS(a)}{dt} + \sum_b \varphi(a \rightarrow b) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_b \Gamma_i(a, b) \Phi_i(a \rightarrow b).$$

Si calculamos la variación temporal de la entropía total  $S_T = \sum_a S(a)$ , a la cual llamamos **producción de entropía**, tenemos que

$$\frac{dS_T}{dt} = \sum_a \frac{dS(a)}{dt} = -\sum_{a,b} \varphi(a \rightarrow b) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{a,b} \Gamma_i(a, b) \Phi_i(a \rightarrow b) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{a,b} \Gamma_i(a, b) \Phi_i(a \rightarrow b),$$

donde, para la última igualdad, hemos utilizado la antisimetría de  $\varphi(a \rightarrow b)$ . Por tanto, vemos que  $\varphi(a \rightarrow b)$  corresponde a procesos reversibles, ya que no contribuye a la producción de entropía, también conocida como **disipación**. La contribución de los procesos irreversibles, por tanto, está incluida en  $\Gamma_i(a, b)$ .

Ahora establecemos, como siempre, la formulación local de la producción de entropía. Para ello, usamos la densidad de entropía  $s$ . En ausencia de fuentes, tenemos

$$dS_T = \sum_i \sum_a \gamma_i(a) dA_i(a) \implies ds = \sum_i \gamma_i d\rho_i.$$

De la relación de arriba, la producción de entropía local se convierte en

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_i \gamma_i \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\sum_i \gamma_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i. \quad (22)$$

Usando que  $\nabla \cdot (\gamma_i \mathbf{j}_i) = \nabla \gamma_i \cdot \mathbf{j}_i + \gamma_i \nabla \cdot \mathbf{j}_i$ , y usando la ecuación (22), tenemos que

$$\int_V d\mathbf{r} \left[ \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \sum_i \gamma_i \mathbf{j}_i \right) \right] = \int_V d\mathbf{r} \frac{\partial s}{\partial t} + \sum_i \int_S \gamma_i \mathbf{j}_i \cdot d\mathbf{S} = \int_V \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{dS_T}{dt}.$$

En la penúltima igualdad, hemos utilizado que las corrientes en la superficie del sistema total se anulan (**Ejercicio:** demuéstrela). Por tanto, a la producción de entropía solamente contribuye el término  $\mathbf{j}_i \cdot \nabla \gamma_i$ . Las corrientes en equilibrio, además, no deben contribuir ya que en equilibrio la entropía es constante. Es decir, la magnitud

$$\sum_i \mathbf{j}_i^{\text{eq}} \cdot \nabla \gamma_i,$$

debe ser una divergencia total. Es decir,  $\sum_i \mathbf{j}_i^{\text{eq}} \cdot \nabla \gamma_i = \nabla \cdot \mathbf{f}$  para alguna magnitud  $\mathbf{f}$  que debemos obtener. Se puede demostrar que para un fluido simple,

$$\mathbf{f} = -\frac{\mathcal{P}}{T} \mathbf{u},$$

donde  $\mathcal{P}$  es la presión. El índice  $i$  en este caso se refiere a las 5 magnitudes conservadas,  $N$ ,  $U$  y  $\{P_\alpha\}_{\alpha=x,y,z}$ . Definimos la corriente de entropía como

$$\mathbf{j}_S = \sum_i \gamma_i \mathbf{j}_i + \frac{\mathcal{P}}{T} \mathbf{u}, \quad (23)$$

y obtenemos

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_S = \sum_i [(\mathbf{j}_i - \mathbf{j}_i^{\text{eq}}) \cdot \nabla \gamma_i].$$

Por tanto,

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_S = \sum_{ij\alpha\beta} \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_\alpha} \right) L_{ij}^{(\alpha\beta)} \left( \frac{\partial \gamma_j}{\partial x_\beta} \right). \quad (24)$$

**Ejercicio:** Para el ejemplo de la barra conductora conectada a dos reservorios, demuestre que

$$\frac{dS_T}{dt} = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) Q,$$

donde  $Q$  es el calor transferido por unidad de tiempo entre el reservorio 1 y el 2.

**Aplicaciones I: Electrodinámica y efectos termoeléctricos.** Supongamos que tenemos un gas de portadores de carga con densidad de carga eléctrica  $\rho_{\text{el}}$  y densidad de corriente eléctrica  $\mathbf{j}_{\text{el}}$ . Tenemos

$$\rho_{\text{el}} = q\rho, \quad \mathbf{j}_{\text{el}} = q\mathbf{j}_N.$$

Las cargas se encuentran bajo la influencia de un potencial eléctrico medio  $\phi(\mathbf{r})$ , y por tanto el campo eléctrico externo es  $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ . Despreciaremos efectos magnéticos y de polarización eléctrica del medio. La densidad de corriente eléctrica viene dada por la versión local de la ley de Ohm,

$$\mathbf{j}_{\text{el}} = \sigma_{\text{el}} \mathbf{E} = -\sigma_{\text{el}} \nabla \phi.$$

(**Ejercicio:** obtenga la ley de Ohm a partir de su versión local). En esta última relación,  $\sigma_{\text{el}}$  es la conductividad eléctrica del medio. Para probar la ley de Ohm local, vamos a estudiar los efectos del potencial eléctrico en la entropía  $S$  del sistema. Para ello, definimos la densidad de partículas  $\rho'$  y la densidad de energía  $\epsilon'$  en ausencia de potencial eléctrico ( $\phi \equiv 0$ ), así como la densidad de partículas  $\rho$  y de energía  $\epsilon$  en presencia del mismo. El campo eléctrico externo no cambia el número de portadores de carga, y por tanto  $\rho' = \rho$ . La densidad de energía sí que cambia, y tenemos

$$\epsilon' = \epsilon - \rho q \phi.$$

La densidad de entropía satisface por tanto

$$s(\epsilon, \rho, \phi) = s(\epsilon - \rho q \phi, \rho, \phi = 0) = s'(\epsilon', \rho'), \quad (25)$$

donde  $s'$  es la densidad de entropía en ausencia del potencial eléctrico externo. El potencial químico  $\mu$  se calcula de manera estándar,

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial}{\partial \rho} s(\epsilon, \rho, \phi) = \frac{\partial s'}{\partial \rho} = \frac{\partial}{\partial \rho} s'(\epsilon - \rho q \phi, \rho) = -q \phi \frac{\partial s'}{\partial (\epsilon - \rho q \phi)} - \frac{\mu'}{T}.$$

Ahora usando  $1/T = \partial s' / \partial \epsilon'$ , nos queda  $\mu = q\phi + \mu'$ . Si la temperatura es uniforme, es decir,  $T \neq T(\mathbf{r})$ ,

$$\mathbf{j}_N = L_{NN} \nabla \left( -\frac{\mu}{T} \right) = L_{NN} \left[ \frac{q}{T} \mathbf{E} - \frac{1}{T} \nabla \mu' \right] = \frac{q}{T} L_{NN} \mathbf{E} - \frac{1}{T} L_{NN} \left( \frac{\partial \mu'}{\partial \rho} \right)_T \nabla \rho.$$

Por tanto,  $\mathbf{j}_N$  tiene una componente difusiva, y otra correspondiente a la respuesta al campo eléctrico. Si la densidad es uniforme, entonces nos queda

$$\mathbf{j}_{\text{el}} = \sigma_{\text{el}} \mathbf{E},$$

donde  $\sigma_{\text{el}} = q^2 L_{NN} / T$ , que es precisamente la ley de Ohm local.

### 3 Conceptos previos.

**Probabilidades, etc..** Si lanzamos un millón de veces una moneda al aire, con la misma probabilidad de que salga cara o cruz (el 50%), aproximadamente medio millón de veces saldrá cara y medio millón de veces saldrá cruz. Matemáticamente, si llamamos a  $N_{\text{cara}}$  y  $N_{\text{cruz}}$  los respectivos números de veces que sale cara y cruz, con  $N = N_{\text{cara}} + N_{\text{cruz}}$  el número total de lanzamientos, entonces decimos que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{\text{cara}}}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_{\text{cruz}}}{N} = 1/2.$$

Al límite  $\lim_{N \rightarrow \infty} N_{\text{cara}}/N$  se le llama "probabilidad de que salga cara", y se escribe  $P(\text{cara})$ . Lo análogo para cruz, claro.

Ahora generalizamos a  $M$  eventos distintos que pueden ocurrir en una situación determinada. Por ejemplo, en una vasija puede haber  $X$  papeletas con  $M$  números distintos ( $X \geq M$ ). La probabilidad de que el primer número que salga de la vasija sea el número  $n$  será

$$P(n) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\text{Número de veces que sale } n}{N},$$

donde  $N$  es el número de veces que se repite el "experimento" (vasija llena y sacas primer número).

Ahora establecemos los axiomas de probabilidad:

Sea  $\Omega$  un conjunto no vacío, y  $\{A_i\}_i$  subconjuntos de  $\Omega$ . Si  $P(\cdot)$  es una función real actuando sobre subconjuntos de  $\Omega$ , esta es una función de probabilidad si se cumplen los siguientes axiomas:

1.  $0 \leq P(A_i) \leq 1$  para todo  $A_i$  subconjunto de  $\Omega$ .
2.  $P(\Omega) = 1$ .
3.  $P(\bigcup_{i=1}^n A_i) = \sum_{i=1}^n P(A_i)$  si todos  $A_i$  son disjuntos. También es válido para  $n \rightarrow \infty$ .

Para que se entienda: la probabilidad de que ocurra un evento  $A_i$  es mayor o igual que 0 y menor o igual que 1. La probabilidad de que ocurra ALGO es 1. La probabilidad de que ocurra al menos uno de  $n$  eventos mutuamente excluyentes tienen una probabilidad igual a la suma de las probabilidades de estos.

**Valores esperados.** Vamos a jugar a un juego muy tonto. Tiramos un dado  $N$  veces ( $N \rightarrow \infty$ ). Cada vez que sale un 1, me dan 1 euro, y si no, pierdo 0.5 euros. ¿Cuánto dinero espero ganar? Claramente,  $P(1) = 1/6$  y  $P(1^*) = 5/6$  (probabilidad de no-1). Por tanto, ganaré

$$N [P(1) - 0.5P(1^*)] = N [1/6 - 5/12] = -N/4.$$

Gano  $-N/4$  euro, cuando  $N \rightarrow \infty$ . O pierdo  $+N/4$  euro para  $N \rightarrow \infty$ . O pierdo, de media, 0.25 euros por tirada. O espero perder 0.25 euros por tirada. Es decir, el **valor esperado** del dinero perdido por tirada es de 0.25 euros. En ninguna tirada perderé 0.25 euros, pero es lo que pierdo POR TIRADA de media. Vamos a ponerlo más general. Supongamos un dado de  $n$  caras con  $n$  valores distintos  $1, 2, \dots, n$  en sus caras. Si sale un 1, gano  $x$  euros, y si no sale 1, pierdo  $x'$  euros. El valor esperado del dinero ganado es

$$E(\text{dinero}+) = xP(1) + (-x') \sum_{i=2}^n P(i).$$

El dinero ganado es una función  $f(i)$  que toma los valores  $f(1) = x$  y  $f(i) = (-x')$  ( $i \neq 1$ ). Por tanto,

$$E(\text{dinero}+) = \sum_{i=1}^n f(i)P(i).$$

La función  $f$  es la función "dinero ganado" que depende del evento ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Por tanto, escribimos

$$E(\text{dinero}) = E(f) \equiv \langle f \rangle = \sum_{i=1}^n f(i)P(i).$$

Si la distribución de probabilidad es continua en lugar de discreta,  $P(x)$ , entonces

$$\langle f \rangle = \int dx f(x)P(x).$$

En este caso,  $P(x)$  es una densidad, y en física, con unidades de  $1/[dx]$  ( $[dx]$  son las unidades de  $dx$ ). La densidad de probabilidad debe satisfacer

$$\int dx P(x) = 1.$$

En caso de eventos "multidimensionales", tenemos  $P = P(x_1, x_2, \dots, x_D)$ , con  $D$  la dimensión del sistema. El valor esperado de una función  $f(x_1, \dots, x_D)$  es

$$\langle f \rangle = \int dx_1 \int dx_2 \dots \int dx_D f(x_1, \dots, x_D)P(x_1, \dots, x_D).$$

Y por supuesto

$$\int dx_1 \int dx_2 \dots \int dx_D P(x_1, \dots, x_D) = 1.$$

En física,  $Pd^Dx$  en  $D$  dimensiones sería la probabilidad de que un cierto evento multidimensional ocurra, centrado en  $(x_1, \dots, x_D)$  dentro del elemento de volumen  $dx_1 \dots dx_D$ . Por ejemplo, llamemos  $D = 6N$ , y  $q_1, q_2, \dots, q_{3N} = x_1, x_2, \dots, x_{3N}$ , así como  $p_1, p_2, \dots, p_{3N} = x_{3N+1}, x_{3N+2}, \dots, x_{6N}$ . Tenemos que  $\rho(q_1, \dots, q_{3N}; p_1, \dots, p_{3N})d^{3N}q d^{3N}p$  es la probabilidad de que un sistema de  $N$  partículas clásicas se encuentren en un volumen del espacio de fases  $d^{3N}q d^{3N}p$  alrededor de un punto del mismo  $(q, p)$ . Obviamente  $\rho$  satisface

$$\int d^{3N}q \int d^{3N}p \rho(q, p) = 1.$$

Si depende del tiempo  $t$ , se añade una coordenada temporal que se supone FIJA (no se integra sobre ella), ya que  $\rho$  es distribución de probabilidad en el espacio de las fases, que NO incluye el tiempo.

**Ejercicio.** Escriba el valor esperado de la energía cinética total  $K = \sum_{i=1}^N K_i$  de un sistema clásico con distribución en el espacio de las fases  $\rho(p, q)$ .

Ahora que ya hemos escrito el valor esperado de la energía cinética total, vamos a simplificar un poco. Si las partículas son indistinguibles (idéntica masa, interacciones, fuerzas externas, etc.), podemos decir que

$$\langle K \rangle = N \langle K_i \rangle = N \langle K_1 \rangle,$$

siempre que  $\rho(q, p)$  se corresponda con la distribución de equilibrio (esencialmente, esto es un POSTULADO). Entonces la energía cinética esperada de una partícula cualquiera es la energía cinética total por partícula. Tenemos:

$$\langle K_1 \rangle = \frac{\langle K \rangle}{N} = \int d\mathbf{q}_1 \int d\mathbf{p}_1 \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} \int d^{3(N-1)}p \int d^{3(N-1)}q \rho(q, p).$$

La energía por partícula está bien definida (como debería ser el caso en el límite Termodinámico, POR DEFINICIÓN). Definimos

$$\tilde{f}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \equiv \int d^{3(N-1)}p \int d^{3(N-1)}q \rho(q, p). \quad (26)$$

De esta forma

$$\frac{\langle K \rangle}{N} = \int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} \tilde{f}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

Si el sistema es homogéneo, podemos suponer  $\tilde{f}$  independiente de  $\mathbf{q}$ , y usando  $\int d\mathbf{q} = V$ ,

$$\frac{\langle K \rangle}{N} = V \int d\mathbf{p} \tilde{f}(\mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

Para ver la normalización de  $\tilde{f}(\mathbf{p})$ , usando su definición, y la normalización de  $\rho(q, p)$ , tenemos

$$\int d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} \tilde{f}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = 1,$$

con lo cual

$$\int d\mathbf{p} \tilde{f}(\mathbf{p}) = \frac{1}{V}.$$

Para comparar  $\tilde{f}$  con la distribución de la teoría de Boltzmann  $f$ , vemos que

$$f = N\tilde{f}.$$

Por tanto,

$$\langle K \rangle = V \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m}.$$

O para la energía por partícula,

$$\frac{\langle K \rangle}{N} = \frac{1}{\rho} \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m}}{\int d\mathbf{p} f(\mathbf{p})}$$

ES DECIR, EL VALOR ESPERADO DE LA MAGNITUD monoparticular  $\mathcal{O}(\mathbf{p})$ , por partícula, es

$$\frac{\langle \mathcal{O} \rangle}{N} = \frac{\int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}) \mathcal{O}(\mathbf{p})}{\int d\mathbf{p} f(\mathbf{p})}. \quad (27)$$

**Ejercicio.** Obtenga los momentos  $\langle v^n \rangle$  del módulo de la velocidad  $\mathbf{v}$  para la distribución de Maxwell-Boltzmann  $f(\mathbf{p})$ .

## 4 Física Estadística clásica

Lo primero que debemos definir es el tipo de sistema en el que estamos interesados. En este caso, trabajamos con sistemas macroscópicos, y estamos interesados en las propiedades termodinámicas del sistema, en equilibrio. El llamado límite termodinámico, cuando no existen fuerzas externas, viene dado por las condiciones siguientes para el número de partículas  $N$  y el volumen del sistema  $V$ :

$$\begin{aligned} N &\rightarrow \infty, \\ V &\rightarrow \infty, \end{aligned}$$

donde la densidad  $\rho = N/V$  se mantiene fija, y es finita. El límite termodinámico de una magnitud intensiva  $\gamma_{N,V}$  existe si, para  $\rho$  fija,

$$\exists \lim_{V \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \gamma_{N,V}.$$

Generalmente, el límite termodinámico existe gracias a la ley de los números grandes. Las fluctuaciones para  $N$  finita son del orden de  $1/\sqrt{N}$ .

El valor que toma la magnitud intensiva  $\gamma$  en el límite termodinámico viene dada por su media o valor esperado. Esto es así porque en equilibrio las variables macroscópicas son independientes del tiempo, y se pueden obtener como valores esperados.

**Fundamentos.** Introducimos ahora una serie de conceptos fundamentales. Lo primero, ya dicho, es que consideramos sistemas con números macroscópicos de partículas,  $N \gg 1$  ( $N \rightarrow \infty$ ). Segundo, consideramos sistemas en equilibrio termodinámico, es decir, las magnitudes conservadas no dependen del tiempo. Un sistema usual, mecánico, tiene cinco magnitudes conservadas, la energía  $E$ , el número de partículas  $N$  y las tres componentes cartesianas del momento lineal  $P_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ). Esto es:

$$\dot{E} = \dot{\mathbf{P}} = \dot{N} = 0.$$

También introducimos la aditividad de las variables macroscópicas extensivas (por ejemplo, la energía). Si dividimos un sistema en particiones arbitrarias  $i = 1, 2, \dots$ , con energías respectivas  $E_i$ , la energía total del sistema se asume aditiva, es decir,  $E = \sum_i E_i$ , con efectos de superficie despreciables. Esto es cierto para muchos sistemas de muchas partículas en el límite termodinámico. La energía, si es conservada y aditiva, entonces se puede identificar con la energía interna. Es decir,  $E = U = U(S, V, N)$ .

Los microestados fueron definidos en el primer tema. Los seguimos denotando  $(q, p)$  para referirnos a las coordenadas y momentos canónicos de todas las partículas del sistema. La distribución de probabilidad en el espacio de las fases también se sigue denotando  $\rho(q, p)$ . Como ejemplo, para un gas ideal homogéneo en equilibrio, la función de distribución de Maxwell-Boltzmann  $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = f_0(\mathbf{p})$  está normalizada de la siguiente manera (véase capítulo 1):

$$\int_V d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} f_0(\mathbf{p}) = N,$$

donde hemos restringido la integral espacial a un volumen  $V$  donde está contenido el sistema para que la integral converja. Como las partículas que componen un gas ideal son independientes, sus posiciones y momentos son variables aleatorias (con distribución homonéa y normal/Gaussiana/Maxwell-Boltzmann, respectivamente), la distribución de probabilidad  $\rho(q, p)$  debe venir dada por

$$\rho(q, p) = A_N \prod_{i=1}^N f_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i),$$

donde  $A_N$  es una constante de normalización para que  $\rho$  sea una distribución de probabilidad (es decir, normalizada a 1). Calculamos fácilmente  $A_N$ :

$$1 = \int dq \int dp \rho(q, p) = A_N \prod_{i=1}^N \int_V d\mathbf{r}_i \int d\mathbf{p}_i f_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = A_N N^N,$$

por lo que  $A_N = N^{-N}$ . Esto es equivalente a reescribir  $\tilde{f}_0(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N^{-1} f_0(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , y por tanto

$$\rho(q, p) = \prod_{i=1}^N \tilde{f}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i).$$

**Ergodicidad. Primer postulado.** La energía de un sistema cerrado y aislado se conserva. Por tanto, un punto inicial  $(q_0, p_0)$  en el espacio de las fases, dado un Hamiltoniano  $H(q, p)$  o Lagrangiano, con energía inicial  $E$ , sigue una trayectoria en lo que se conoce como la **superficie isoenergética**. Esta se define como los puntos  $(q, p)$  del espacio de las fases en los que  $H(q, p) = E$ . Se dice que los microestados **accesibles** del sistema son aquellos en la superficie isoenergética.

Un sistema es llamado ergódico, si para tiempos remotamente futuros ( $t \rightarrow \infty$ ) el sistema ha explorado todo el espacio accesible de las fases con probabilidad  $\rightarrow 1$ .

**POSTULADO I:** Para un sistema en equilibrio, las medias en el tiempo (promedios temporales) pueden ser sustituidas por promedios sobre una colección de sistemas llamado "colectividad estadística".

Vamos a ver a qué se refieren los términos del postulado. Primero, consideramos un observable o magnitud física  $O(q, p)$ , que depende de las coordenadas y momentos canónicos. Los procesos de medida se toman comenzando esta en un cierto instante de tiempo  $t_0$ , y finalizándola en un instante posterior  $t_0 + \tau$ , donde  $\tau$  es la duración del experimento. El promedio temporal de la magnitud  $O(q, p)$  se denota  $\bar{O}(t_0)$ , y se define como

$$\bar{O}(t_0) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt O(q(t_0 + t), p(t_0 + t)).$$

Vimos en el primer capítulo que el promedio estadístico de  $O(q, p)$ , denotado  $\langle O \rangle$ , se define como

$$\langle O \rangle = \int dq \int dp \rho(q, p) O(q, p).$$

Arriba,  $\rho(q, p)$  es la distribución en equilibrio (recuerde que estamos trabajando en equilibrio termodinámico). El postulado simplemente dice que

$$\bar{O} = \langle O \rangle.$$



**Postulado de idéntica probabilidad a priori.** Por lo general, la única ligadura de un sistema cerrado y aislado viene dada por la conservación de la energía  $E$ . Esto nos da los microestados accesibles como aquéllos en la superficie isoenergética. Presentamos el siguiente:

**POSTULADO II:** *Todos los microestados accesibles son igualmente probables.*

**Colectividad microcanónica.** La colectividad microcanónica es aquella que toma los postulados I y II con  $N$ ,  $E$  y  $V$  fijos. Definimos ahora una energía  $\Delta$ , que dada la energía del sistema  $E$ , cumple  $0 < \Delta \ll |E|$ . Definimos también la llamada capa de energía, como el intervalo  $[E, E + \Delta]$ , cuyos puntos están todos cerca de la superficie isoenergética. La colectividad microcanónica define una distribución de probabilidad  $\rho$  que es constante dentro de la capa de energía, es decir:

$$\begin{aligned}\rho(q, p) &= \frac{1}{\Gamma(E, V, N)}, \text{ si } E \leq H(q, p) \leq E + \Delta, \\ &= 0, \text{ si } H(q, p) \notin [E, E + \Delta].\end{aligned}$$

Para calcular  $\Gamma$ , que no depende de  $p$  y  $q$ , utilizamos la normalización de  $\rho$ :

$$\int dq \int dp \rho(q, p) = 1 \implies \Gamma(E, V, N) = \int dq \int_{E \leq H(q, p) \leq E + \Delta} dp.$$

Definimos ahora  $\Phi(E)$  como el volumen total de espacio de las fases encerrado bajo la superficie isoenergética (dada la energía  $E$ ). Matemáticamente,

$$\Phi(E) = \int dq \int dp \theta(E - H(q, p)) = \int dq \int_{0 < H(q, p) < E} dp$$

Claramente,

$$\Gamma(E) = \Phi(E + \Delta) - \Phi(E).$$

Como asumimos que  $\Delta \ll |E|$ , podemos expandir  $\Phi(E + \Delta)$  en serie de Taylor alrededor de  $E$  (de  $\Delta = 0$ ). Tenemos

$$\Phi(E + \Delta) = \Phi(E) + \frac{\partial \Phi}{\partial E}(E) \Delta + O(\Delta^2).$$

Y por tanto nos queda

$$\Gamma(E) \approx \frac{\partial \Phi}{\partial E}(E) \Delta \equiv \Omega(E) \Delta.$$

A la cantidad  $\Omega(E) = \partial_E \Phi(E)$  se le llama **densidad de estados**. La razón es clara si utilizamos la propiedad de la distribución Heaviside,  $d\theta/dx = \delta(x)$ . Aplicando esta, nos queda

$$\Omega(E) = \int dq \int dp \delta(E - H(q, p)).$$

Recuerde que la función delta de Dirac  $\delta(E - H)$  tiene unidades de inverso de energía.

Para un  $\Delta$  dado, podemos escribir la distribución microcanónica en función de la densidad de estados  $\Omega$ , de la forma

$$\begin{aligned}\rho(q, p) &= \frac{1}{\Omega(E) \Delta}, \text{ si } E \leq H(q, p) \leq E + \Delta, \\ &= 0, \text{ si } H(q, p) \notin [E, E + \Delta].\end{aligned}$$

**Entropía. Postulado III.** *La entropía,  $S$ , de un sistema simple con energía  $E$  (energía interna  $U = E$ ), volumen  $V$  y  $N$  partículas viene dada por*

$$S(U, V, N) = k_B \ln \left( \frac{\Gamma(U, V, N)}{\Gamma_0(N)} \right),$$

donde  $\Gamma_0(N) = h^{3N} N!$ , con  $h$  la constante de Planck.

Dada la entropía postulada, ahora debemos demostrar (o al menos razonar) la consistencia termodinámica de la entropía. En particular, debemos ver: **(1). Entropía extensiva, aditiva, (2) consistencia con la definición de temperatura, (3) segunda ley de la termodinámica.**

**(1) Aditividad.** Sea un sistema con Hamiltoniano  $H(q, p)$ , e interacciones de corto alcance. Entonces, es posible demostrar (aunque es complicado) que

$$\Gamma(E, V, N) = \int dq \int_{E \leq H \leq E+\Delta} dp \approx V^N \gamma^N(E/N, V/N).$$

Que esto es cierto se probará explícitamente para el gas ideal. En la aproximación de arriba, se han descartado términos de orden despreciable en  $N$  y  $V$ . La función  $\gamma$  es intensiva (una densidad). Por tanto, introduciendo  $\Gamma$  en la definición estadística de la entropía, tenemos

$$S = k_B \ln \left( \frac{V^N \gamma^N}{h^{3N} N!} \right) \approx N k_B \left[ \ln \left( \frac{\gamma}{h^3 \rho} \right) + 1 \right] \equiv k_B N s(E/N, V/N). \quad (28)$$

Arriba, hemos utilizado la aproximación de Stirling  $N! \approx \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}$ , y hemos definido la entropía por partícula  $s = S/N$ , que solo depende de magnitudes intensivas  $E/N$  y  $V/N$ . La ecuación (28) implica que la entropía es extensiva.

Ahora vemos la aditividad en sistemas termodinámicos idénticos. Tomamos dos sistemas simples compuestos por partículas idénticas, a igual temperatura  $T$ , presión  $p$ , densidad  $\rho$  y energía por partícula  $e$  (es decir, con idénticas magnitudes intensivas). La energía total es aditiva,  $E = E_1 + E_2$ , y obviamente el volumen y número de partículas lo son, también, es decir,  $V = V_1 + V_2$  y  $N = N_1 + N_2$ . La entropía del sistema, dada la extensividad (28), viene dada por

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B N s(e, \rho^{-1}) = k_B (N_1 + N_2) s(e, \rho^{-1}) = k_B N_1 s(e, \rho^{-1}) + k_B N_2 s(e, \rho^{-1}) \\ &= S(E_1, V_1, N_1) + S(E_2, V_2, N_2). \end{aligned}$$

Es decir, la entropía es aditiva.

**(2). Definición de temperatura.** Dos sistemas con entropías  $S_1 = S(E_1, V_1, N_1)$  y  $S_2 = S(E_2, V_2, N_2)$  en contacto térmico, en equilibrio, tienen por definición  $dS = 0$ , donde  $S$  es la entropía total. Dada la aditividad de la entropía,  $dS = dS_1 + dS_2 = 0$ , y por tanto

$$0 = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2.$$

Como la energía es aditiva,  $E = E_1 + E_2$ , y conservada ( $dE = 0$ ), tenemos que  $dE_1 = -dE_2$ , y nos queda que, en equilibrio térmico,

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}.$$

La definición de temperatura nos da precisamente que  $\partial_{E_1} S_1 = \partial_{E_2} S_2 = 1/T$  en equilibrio térmico.

**(3). Segunda ley de la termodinámica.** Consideremos un gas en expansión libre. Es decir, inicialmente el sistema está confinado en un volumen  $V_1$  separado (térmicamente y de manera impermeable) de un recipiente vacío con volumen  $V_2 - V_1$ . En un instante de tiempo, se retira la "pared" que separa a ambos recipientes, y el gas se expande. Se conserva la energía y el número de partículas, y por tanto no hay transferencia de calor. La entropía, sin embargo, crece, como se observa directamente usando la ecuación (28).

Lo último que vamos a ver, antes de pasar a estudiar el gas ideal, es la influencia del espesor  $\Delta$  de la capa de energía en la entropía, cuando tomamos el límite termodinámico ( $N \rightarrow \infty$ ). Para ello, definimos  $\Delta_0 = k_B T$ , y calculamos

$$\ln \left( \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \right) = \ln \left( \frac{\Omega(E) \Delta \Delta_0}{\Gamma_0 \Delta_0} \right) = \ln \left( \frac{\Omega(E) \Delta_0}{\Gamma_0} \right) + \ln(\Delta/\Delta_0).$$

El término  $\ln(\Delta/\Delta_0) = O(1)$  y por tanto es despreciable, dado que el primer término es de orden  $N$ . Por tanto, para números macroscópicos de partículas, el espesor  $\Delta$  es irrelevante.

**Gas ideal clásico.** Trabajamos a  $E, V, N$  constantes (conservadas). El Hamiltoniano para un sistema de  $N$  partículas no-relativistas y no-interactuantes ("gas ideal") de masa  $m$  viene dado por

$$H(q, p) \equiv H(p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}.$$

Calculamos  $\Phi(E)$ , que viene dada por

$$\Phi(E) = \int dq \int_{H \leq E} dp = V^N \int dp \theta \left( E - \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right). \quad (29)$$

La integral que queda no es más que el hipervolumen de una hipersfera en  $3N$  dimensiones de radio  $\sqrt{2mE}$ . Sin entrar en los detalles del cálculo, que se hizo en clase y también se puede encontrar en el libro de Kerson Huang, el volumen de una hipersfera de radio  $R$  en  $n$  dimensiones viene dado por

$$\Omega_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\frac{n}{2} \Gamma(\frac{n}{2})} R^n.$$

Identificamos

$$\Phi(E) = V^N \Omega_{3N}(\sqrt{2mE}).$$

Introducimos  $\Phi(E)$  en la expresión para la entropía, y tenemos

$$S(U, V, N) = k_B \ln \left( \frac{\Phi(U)}{\Gamma_0} \right).$$

Usando la aproximación de Stirling (véase más arriba), y despreciando términos no-extensivos, obtenemos

$$S(U, V, N) = k_B N \left[ \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right]. \quad (30)$$

La fórmula (30) para la entropía del gas ideal se conoce como fórmula de Sackur-Tetrode.

## References