

Magnitudes termodinámicas (promedios temporales)

(a) La temperatura (reducida) del sistema

$$T = \frac{2}{3} \langle E_k \rangle \quad (1)$$

donde $\langle E_k \rangle$ es la energía cinética (reducida) por átomo y $\langle \cdot \rangle$ representa el promedio temporal.

(b) La presión (reducida) del sistema, según el virial

$$P = \frac{2}{3} \rho \langle E_k \rangle + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle \quad (2)$$

donde todas las magnitudes son reducidas. El primer término representa la presión del gas ideal ($\rho = N/V$). $\langle \cdot \rangle$ representa el promedio temporal.

Muestreo para promediar

- (a) Muestreo sistemático estratificado.

Tomamos muestras “independientes” cada m pasos x_1, x_2, \dots, x_n . Entonces, $\sigma_{\langle x \rangle}^2 = \sigma_x^2/n$.

- (b) Muestreo aleatorio estratificado.

Similar al anterior, pero las muestras se toman cada un número aleatorio de pasos (asegurando descorrelación).

- (c) Muestreo de “grano grueso”.

- (1) Promediamos x_1, x_2, \dots, x_m valores consecutivos para hallar $\langle x \rangle$. Esto se repite a intervalos espaciados (descorrelacionados) $\langle x \rangle_1, \langle x \rangle_2, \dots, \langle x \rangle_n$. Entonces, $\sigma_{\langle \langle x \rangle \rangle}^2 = \sigma_{\langle x \rangle}^2/n = \sigma_x^2/nm$.

Capacidad calorífica como función respuesta

Podemos calcular la capacidad calorífica como una función respuesta

$$c_v = \frac{\partial e}{\partial T} \quad , \quad e = \frac{\langle E \rangle}{N} \quad (3)$$

donde $\langle E \rangle$ es el promedio temporal de la energía total del sistema. La temperatura se calcula a partir del promedio temporal de la energía (por átomo) $T = 2 \langle E_k \rangle / 3$.

Capacidad calorífica a partir de las fluctuaciones

Para el micro-canónico para un sistema finito

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{1}{1 - \frac{2}{3} N \frac{\langle e_k^2 \rangle - \langle e_k \rangle^2}{T^2}} \quad , \quad e_k = \frac{E_k}{N} \quad (4)$$

Esta aproximación depende explícita de la cantidad de partículas N y de las fluctuaciones de la energía cinética (colisiones entre átomos).