Gibbs, Liouville & Boltzmann

Lectura: M. Kardar, Cap. 3; K. Huang, Cap. 3-4, *R. C. Tolman Cap. IV-VI.

» El ensamble de Gibbs

Vamos a considerar un gas de N partículas (clásicas).

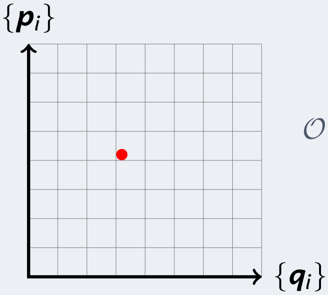
Los μ-estados

El conjunto de 3N variables $\{\boldsymbol{p}_i, \boldsymbol{q}_i\}$ es un punto en el espacio de configuración Γ.

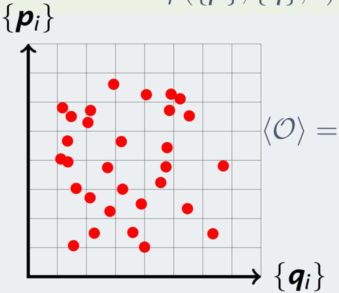
Estado macroscópico

Colección de muchos posibles estados o muchos posibles sistemas idénticos. Ensamble con densidad

$$\rho(\{p\}, \{q\}, t)$$



$$\mathcal{O}(\{p\}, \{q\})$$



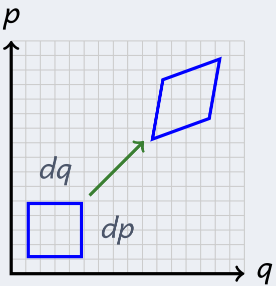
$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int d\Gamma \rho(p, q)\, \mathcal{O}(p, q)$$

» Mecánica clásica

Dado un Hamiltoniano $H(\{p_i\},\{q_i\})$ cada punto en Γ evoluciona

Ecuaciones de Hamilton

$$\dot{\boldsymbol{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{q}_i}, \qquad \dot{\boldsymbol{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \boldsymbol{p}_i}$$



$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{q}_i} \cdot \dot{\boldsymbol{q}}_i + \frac{\partial \rho}{\partial \boldsymbol{p}_i} \cdot \dot{\boldsymbol{p}}_i \right) = 0$$

$$\frac{\partial \langle \mathcal{O} \rangle}{\partial t} = \langle \{\mathcal{O}, H\} \rangle$$

$$\rho_{\text{eq}} : \{\rho_{\text{eq}}, H\} = 0$$
$$(\rho_{\text{eq}} = \rho(H(p,q))$$

Aproximación al equilibrio

» La evolución de $\rho(\{\boldsymbol{p}\},\{\boldsymbol{q}\},\boldsymbol{t})$

La densidad promedio de partículas

$$f_1(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta^3(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i)\,\delta^3(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}_i) \right\rangle = N \int \prod_{i=2}^{N} d\Gamma_i\, \overbrace{\rho(p_1 = p, q_1 = q, p_2, q_2, \cdots)}^{\text{simetría de intercambio}}$$

En general, la densidad (reducida) de s-partículas.

$$f_s(p_1,q_1,\cdots,p_s,q_s,t) = \frac{N!}{(N-s)!}\int \prod_{i=s+1}^{N} d\Gamma_i\, \rho(\{p\},\{q\},t) = \frac{N!}{(N-s)!}\rho_s(p_1,\cdots,q_s,t)$$

Veamos la evolución de las f_s, sujetas al Hamiltoniano de N partículas

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{p_i^2}{2m} + U(q_i)\right] + \frac{1}{2}\sum_{i,j} V(q_i - q_j) = H_s + H_{N-s} + H'$$

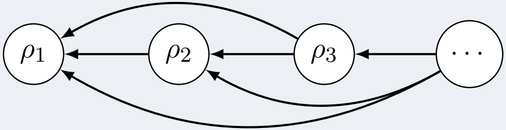
conociendo la evolución de ρ, $\dfrac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} = -\{\rho, H_s + H_{N-s} + H'\}$.

Deducción en clase.

» Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon

Se arma una jerarquía (BBGKY) para las ρ_s

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \{H_s, \rho_s\} + (N-s)\sum_{n=1}^{s}\int d\Gamma_{s+1}\frac{\partial V(q_n - q_{s+1})}{\partial q_n}\cdot\frac{\partial \rho_{s+1}}{\partial p_n}$$

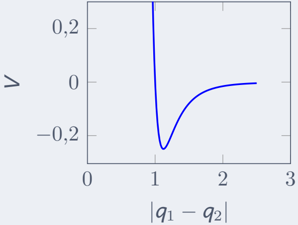


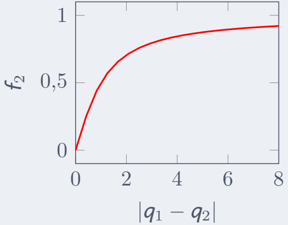
» La ecuación de Boltzmann

Escribo la ecuación para $s = 1$ en términos de f_1 y f_2,

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} \underbrace{-\nabla_q U}_{\boldsymbol{F}} \cdot \nabla_p f + \frac{\boldsymbol{p}}{m} \cdot \nabla_q f_1 = \int d\Gamma_2 \overbrace{\frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1}}^{-\boldsymbol{K}_{12}} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial p_1} \equiv \left.\frac{\partial f_1}{\partial t}\right|_{\text{colisiones}}$$

¿Qué podemos decir de f_2?





$$f_2(r_1, p_1, r_2, p_2) \longrightarrow \propto f_1(r_1, p_1) f_1(r_2, p_2)$$

Como sigue la jerarquía, para $f_2(q_1, p_1, q_2, p_2)$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{F}(q_1)\cdot\nabla_{p_1} + \boldsymbol{F}(q_2)\cdot\nabla_{p_2} + \frac{\boldsymbol{p}_1}{m}\cdot\nabla_{q_1} + \frac{\boldsymbol{p}_2}{m}\cdot\nabla_{q_2} - \frac{\partial V(q_1-q_2)}{\partial q_1}\cdot(\nabla_{p_1}-\nabla_{p_2})\right] f_2 = \int d\Gamma_3 \left[\frac{\partial V(q_1-q_3)}{\partial q_1}\cdot\nabla_{p_1} + \frac{\partial V(q_2-q_3)}{\partial q_2}\cdot\nabla_{p_2}\right] f_3$$

Escalas de tiempo (no discutido en clase, ver Kardar y/o HuangUna condición necesaria para el equilibrio es que $\frac{dH}{dt}=0$.Una condición necesaria para el equilibrio es que $\frac{dH}{dt}=0$.Una condición necesaria para el equilibrio es que $\frac{dH}{dt}=0$.)

$$\boldsymbol{F}\cdot\nabla_p \sim \frac{1}{\tau_U} \qquad \frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\nabla_q \sim \frac{1}{\tau_s} \qquad \boldsymbol{K}\cdot\nabla_p \sim \frac{1}{\tau_c}$$

$$\int \boldsymbol{K}\cdot\frac{\nabla_p f_{s+1}}{f_s} \sim \frac{1}{\tau_X}$$

Aproximación de Boltzmann: interacciones de corto alcance en el régimen diluido ($n\, r_0^3 \ll 1$)

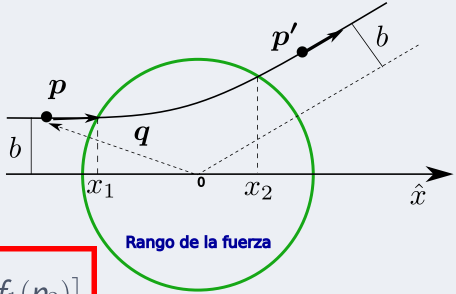
$$\begin{aligned}
\frac{\partial V(q_1 - q_2)}{\partial q_1} \cdot \left(\nabla_{p_1} - \nabla_{p_2}\right) f_2 &= \left(\frac{\boldsymbol{p}_1}{m} \cdot \nabla_{q_1} + \frac{\boldsymbol{p}_2}{m} \cdot \nabla_{q_2}\right) f_2 \\
&= \left(\frac{\boldsymbol{p}_1 + \boldsymbol{p}_2}{2m} \cdot \frac{\partial}{\partial Q} - \frac{p_1 - p_2}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial q}\right) f_2 \\
&\simeq -\left(\frac{p_1 - p_2}{m}\right) \cdot \frac{\partial f_2}{\partial q} \qquad \text{con } Q = (q_1 + q_2)/2,\, q = q_2 - q_1
\end{aligned}$$

$$\left.\frac{\partial f_1}{\partial t}\right|_{\text{col}} = -\frac{1}{m} \int d^3 p_2 \int_{r<r_0} d^3 q (\boldsymbol{p}_1 - \boldsymbol{p}_2) \cdot \nabla_q f_2$$

» La colisión y el caos molecular

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{col}} = \frac{1}{m}\int d^3p_2|\boldsymbol{p}_1 - \boldsymbol{p}_2|\int d\phi b db\int_{x_1}^{x_2}\frac{\partial}{\partial x}f_2$$

caos molecular $f_2(x_1) = f_1(p_1)\, f_1(p_2)$ y
$f_2(x_2) = f_1(p_1')\, f_1(p_2')$



$$\boxed{\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{col}} = \int d^3p_2\, d\Omega\, |\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2|\, \frac{d\sigma}{d\Omega}\left[f_1(p_1')f_1(p_2') - f_1(p_1)f_1(p_2)\right]}$$

» Teorema H

Si f_1 satisface Boltzmann, entonces $\frac{dH}{dt} \leq 0$, con

$$H = \int d^3p\, d^3q\, f_1(p, q, t) \ln(f_1(p, q, t))$$

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3p\, d^3q \left[\frac{\partial f_1}{\partial t} \ln(f_1) + \frac{\partial f_1}{\partial t}\right] = \int d^3p\, d^3q\, \frac{\partial f_1}{\partial t} \ln(f_1)$$

» Teorema H (cont.)

vemos término a término (para $\mathbf{F} = \mathbf{F}(q)$)

$$\int d^3p\, d^3q\, \mathbf{F} \cdot \nabla_p f_1 \,\ln f_1 \overset{\text{partes en } p}{=} \cancelto{0}{\int_{\text{borde } p} \mathbf{F} \cdot f_1 \ln f_1} - \int d^3p\, d^3q\, \cancel{f_1} \mathbf{F} \cdot \cancel{\frac{1}{f_1}} \nabla_p f_1$$

$$= -\int d^3p\, d^3q\, \nabla_p \cdot (\mathbf{F} f_1) = -\cancelto{0}{\int_{\text{borde } p} \mathbf{F} f_1} = 0$$

$$\int d^3p\, d^3q\, \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_q f_1 \,\ln f_1 \overset{\text{partes en } q}{=} \cancelto{0}{\int_{\text{borde } q} \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot f_1 \ln f_1} - \int d^3p\, d^3q\, \cancel{f_1} \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \cancel{\frac{1}{f_1}} \nabla_q f_1$$

$$= -\int d^3p\, d^3q\, \nabla_q \cdot (\frac{\mathbf{p}}{m} f_1) = -\cancelto{0}{\int_{\text{borde } q} \frac{\mathbf{p}}{m} f_1} = 0$$

» Teorema H (cont.)

Solo queda ver la parte de las colisiones, recordando que p_1' y p_2' son los momentos después de una colisión elástica con p_1 y p_2

$$\frac{dH}{dt} = -\int d^3q\, d^3p_1\, d^3p_2\, d^2b\, |v_1 - v_2| \left[f_1(p_1)f_1(p_2) - f_1(p_1')f_1(p_2')\right] \ln f_1(p_1)$$

Como p_1 y p_2 son variables mudas (estan integradas!), puedo intercambiarlas. Entonces la integral de arriba la puedo construir como $1/2$ como está, más $1/2$ intercambiando p_1 con p_2. Así

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} &= -\frac{1}{2}\int d^3q\, d^3p_1\, d^3p_2\, d^2b\, |v_1 - v_2| \left[f_1(p_1)f_1(p_2) - f_1(p_1')f_1(p_2')\right] \left(\ln f_1(p_1) + \ln f_1(p_2)\right) \\ &= -\frac{1}{2}\int d^3q\, d^3p_1\, d^3p_2\, d^2b\, |v_1 - v_2| \left[f_1(p_1)f_1(p_2) - f_1(p_1')f_1(p_2')\right] \ln\left(f_1(p_1)f_1(p_2)\right)\end{aligned}$$

Finalmente, como p_1' y p_2' son los impulso luego de la colision, elástica ($|v_1 - v_2| = |v_1' - v_2'|$) y reversible en el tiempo, puedo leerla intercambiando las variables de integración a p_1' y p_2'. Y al final, como las variable son mudas, vuelvo a cambiar $p_i \leftrightarrow p_i'$. Asi puedo combinar simétricamente con la expresión anterior para obtener

$$\begin{aligned}\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4}\int d^3q\, d^3p_1\, d^3p_2\, d^2b\, |v_1 - v_2| \left[f_1(p_1)f_1(p_2) - f_1(p_1')f_1(p_2')\right] \\ \times \left[\ln\left(f_1(p_1)f_1(p_2)\right) - \ln\left(f_1(p_1')f_1(p_2')\right)\right]\end{aligned}$$

Ahora, definiendo $a = f(p_1)f(p_2) > 0$ y $b = f(p_1')f(p_2') > 0$, el integrando (salvo $|v_1 - v_2| > 0$) lo puedo escribir como

$$\begin{aligned}(a-b)\left(\ln a - \ln b\right) &= (a-b)\left(\ln(a-b+b) - \ln b\right) = (a-b)\ln\frac{a-b+b}{b} \\ &= (a-b)\ln\left(1 + \frac{a-b}{b}\right) > 0\, \forall a, b > 0\end{aligned}$$

Entonces, si $a - b$>0, $\ln(1 + (a - b)/b) > 0$ y si $a - b < 0$, $\ln(1 + (a - b)/b) < 0$. Por esto $\frac{dH}{dt} < 0$ siempre (si obedece Boltzmann...), y se dice que la evolución en Boltzmann es irreversible.

» Propiedades del equilibrio

Una condición necesaria para el equilibrio es
$dH/dt = 0 \Rightarrow f_1(p_1)f_1(p_2) = f_1(p_1')f_1(p_2') \Rightarrow \ln f_1(p_1) + \ln f_1(p_2) = \ln f_1(p_1') + \ln f_1(p_2')$
Dado que durante las colisiones elásticas se conservan el número de partículas, el impulso y la energía cinética total, una manera de satisfacer el requerimiento anterior es elegir $\ln f(p)$ como

$$\ln f(p) = A - \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p} - \beta \frac{p^2}{2m}$$

donde $A, \boldsymbol{\alpha}, \beta$ son funciones que pueden depender de $\boldsymbol{r}$ pero no de $\boldsymbol{p}$. Esta condición, como se ve de la ec. de Boltzmann anula $\frac{df}{dt}\big|_{\text{col}}$ y establece lo que se conoce como equilibrio local. Sin embargo, no para cualesquiera funciones $A, \boldsymbol{\alpha}$ y β se consigue un equilibrio completo, ie., $\partial f/\partial t = 0$. Para lograr esto, debemos anulas los términos de deriva del lado izquierdo de la ec. Una manera de garantizarlo es pidiendo además que $f = f(H(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}))$ done H es el Hamiltoniano de 1 partícula.

Para un gas homogéneo, ie., sin potencial externo ($U = 0$), la solución de equilibrio entonces es la denominada distribución de Maxwell-Boltzmann (MB) ,

$$f_{\mathrm{MB}}(p) = n \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{p}_0)^2}{2m}}$$

y los parámetros α y β son constantes que se relacionan con la velocidad y energía medias a través de $\boldsymbol{p}_0 = m\frac{\boldsymbol{\alpha}}{\beta} = \langle \boldsymbol{p} \rangle, \quad \frac{3m}{\beta} = \langle p^2 \rangle$ mientras que A queda determinada por la densidad $n = N/V$.

La entropía, la energía y la ecuación de estado

La entropía se puede definir como $S = -k_B H$, así para MB

$$S = -k_B \int d^3p\, d^3q\, f_{\mathrm{MB}}(p) \ln f_{\mathrm{MB}}(p) = k_B N \left[\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \ln(2\pi m/\beta) - \ln n \right]$$

y la energía interna

$$U = \int d^3p\, d^3q\, f_{\mathrm{MB}} \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta}$$

Esto muestra que $\beta = 1/k_B T$ y por lo tanto $\partial U/\partial V|_T = 0$ con lo cual $p = T \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = N k_B T/V$. O sea, re-obtenemos la ecuación del gas ideal.