

Gas ideal

El gas ideal en los tres ensambles	1
Ensamble microcanónico	2
Gas clásico	4
Gas ultrarrelativista	7
Ensamble canónico	10
Gas clásico	12
Gas ultrarrelativista	14
Ensamble gran canónico	14
Gas clásico	16
Gas ultrarrelativista	17
Distribución de MB a partir de los ensambles	17
Densidades de probabilidad y función de distribución	18
Gas ideal en un campo gravitatorio uniforme	22
Ensambls en general	26
Ensamble esotérico–isobárico	29
Gas clásico	31
Gas ultrarrelativista	32

El gas ideal en los tres ensambles

Vamos a resolver aquí el gas ideal monoatómico en los casos clásico y ultrarrelativista, en los tres ensambles y en d dimensiones. Esto abarca los problemas 8–12 de la Guía 5.

Trataremos con un sistema de partículas descrito por un hamiltoniano $\mathcal{H}(\{q\}, \{p\})$, donde cada conjunto de variables está formado por las coordenadas y los momentos conjugados. Si hay N partículas, y no hay vínculos que las ligen, cada conjunto de variables canónicas tendrá $N \times d$ elementos, donde d es la dimensión del espacio. Lo más habitual es que se usen las coordenadas de las partículas como variables $\{q\}$. Todas las variables canónicas varían de manera continua. El estado del sistema puede representarse como un punto en un espacio Γ de $2Nd$ dimensiones. En el caso de partículas no interactuantes, una propiedad fundamental

del hamiltoniano es que puede escribirse como una suma de N términos, donde cada término depende de las variables asociadas a una sola partícula,

$$\mathcal{H}(\{q\}, \{p\}) = \sum_{i=1}^N H_i(q_i, p_i).$$

Si, además, las partículas son todas de la misma clase, la función H_i será la misma función H para todas. Más aún, hay veces en que la propia función H se descompone como la suma de términos desacoplados en las variables q y p ,

$$H(q, p) = H_1(q) + H_2(p).$$

Por ejemplo, para un sistema de osciladores armónicos unidimensionales

$$H(q, p) = \frac{m\omega^2 q^2}{2} + \frac{p^2}{2m}.$$

Como la elección de las variables canónicas no es única, la separabilidad del hamiltoniano puede ocurrir para ciertas elecciones y no para otras.

Ensamble microcanónico

El número de partículas N , el volumen V y la energía \mathcal{E} están fijos. En este ensamble, la entropía es

$$S(\mathcal{E}, V, N) = k \log \Gamma(\mathcal{E}, V, N),$$

donde $\Gamma(\mathcal{E}, V, N)$ es el volumen en el espacio Γ de la región definida por

$$\mathcal{E} - \Delta < \mathcal{H}(\{q\}, \{p\}) < \mathcal{E}.$$

Esto es

$$\Gamma(\mathcal{E}, V, N) = \frac{1}{h^{Nd} N!} \int_{\mathcal{E} - \Delta < \mathcal{H} < \mathcal{E}} d^{Nd} q d^{Nd} p. \quad (1)$$

El factor $1/h^{Nd}$ no tiene ningún significado clásicamente; se introduce para adimensionalizar $\Gamma(\mathcal{E}, V, N)$. El factor $1/N!$ tampoco tiene una justificación clásica. Este factor aparece cuando la estadística clásica es obtenida como límite de la estadística cuántica. Debido a que la entropía se obtiene tomando el logaritmo de la expresión (1), a menos que se calculen derivadas respecto de N , ni el $N!$ ni el h^{Nd} tendrán algún efecto. Por ejemplo, son irrelevantes al calcular la ecuación de estado, $p = T(\partial S/\partial V)_{\mathcal{E}, N}$, o la ecuación de la energía, $T^{-1} = (\partial S/\partial \mathcal{E})_{V, N}$, pero tendrán influencia en el cálculo del potencial químico, $\mu = -T(\partial S/\partial N)_{\mathcal{E}, V}$. Conviene pensar al factor $(h^{3N} N!)^{-1}$ como el número de estados en el elemento de volumen $d^{Nd} q d^{Nd} p$, es decir, como la densidad de estados en el espacio de fases.

Cuando el número de partículas es muy grande, el parámetro Δ es irrelevante en la Ec. (1). Puede demostrarse que da lo mismo definir la entropía a través de esta otra fórmula

$$S(\mathcal{E}, V, N) = k \log \Omega(\mathcal{E}, V, N),$$

donde $\Omega(\mathcal{E}, V, N)$ es el volumen *hasta la energía* \mathcal{E} ,

$$\Omega(\mathcal{E}, V, N) = \frac{1}{h^{Nd} N!} \int_{\mathcal{H} < \mathcal{E}} d^{Nd} q d^{Nd} p. \quad (2)$$

Cuando el número de partículas es muy grande, casi todo el volumen de la región $\mathcal{H} < \mathcal{E}$ se debe a las contribuciones de la integral sobre la región $\mathcal{E} - \delta\mathcal{E} < \mathcal{H}(\{q\}, \{p\}) < \mathcal{E}$, donde $\delta\mathcal{E} \sim \mathcal{E}/N$ es muchísimo menor que cualquier Δ razonable. Todo el volumen está en la cáscara. En la práctica, es más fácil calcular la integral (2) que la (1). La densidad de probabilidad en este ensamble es

$$\rho_{\mathcal{E}, V, N}(\{q\}, \{p\}) = \frac{1}{\Omega(\mathcal{E}, V, N)} \frac{1}{h^{Nd} N!} \Theta[\mathcal{E} - \mathcal{H}(\{q\}, \{p\})],$$

donde Θ es el escalón de Heaviside. La densidad es uniforme y distinta de cero si la energía es menor que \mathcal{E} , si no, es cero. Esta densidad, debe interpretarse como la densidad de probabilidad de que el sistema esté en el microestado definido por $\{q\}$ y $\{p\}$.

Ahora veremos cómo aplicar esto a un gas de partículas. El hamiltoniano de un gas monoatómico de N partículas libres tiene la forma

$$\mathcal{H}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) = \sum_{i=1}^N \epsilon(p_i),$$

donde p_i es el módulo del impulso de la partícula i -ésima. Por ahora dejaremos la función ϵ sin especificar, luego consideraremos los casos

$$\begin{cases} \epsilon(p) = \frac{p^2}{2m}, & \text{(gas clásico),} \\ \epsilon(p) = cp, & \text{(gas ultrarrelativista).} \end{cases}$$

En un caso o en otro, hay que calcular el volumen

$$\Omega(\mathcal{E}, V, N) = \frac{1}{h^{Nd} N!} \int_{\sum \epsilon(p_i) < \mathcal{E}} \left(\prod_{i=1}^N d^d \mathbf{r}_i d^d \mathbf{p}_i \right).$$

Como la energía no depende de la posición, las integrales espaciales pueden factorizarse en un factor V^N ,

$$\Omega(\mathcal{E}, V, N) = \frac{1}{h^{Nd} N!} \left(\prod_{i=1}^N \int d^d \mathbf{r} \right) \int_{\sum \epsilon(p_i) < \mathcal{E}} \prod_{i=1}^N d^d \mathbf{p}_i = \frac{V^N}{h^{Nd} N!} \times \int_{\sum \epsilon(p_i) < \mathcal{E}} \prod_{i=1}^N d^d \mathbf{p}_i. \quad (3)$$

La última integral no puede factorizarse, porque la condición sobre la suma de las energías vincula todos los impulsos entre sí. Cómo hacer esta integral depende de la función $\epsilon(p)$. Sin embargo, a esta altura ya puede obtenerse un resultado importante. Basta con notar que, sea lo que sea, la última integral es una función sólo de \mathcal{E} , de modo que

$$\begin{aligned} S(\mathcal{E}, V, N) &= k \log \Omega(\mathcal{E}, V, N) \\ &= Nk \log V + k \log \left[\frac{1}{h^{Nd} N!} \int_{\sum \epsilon(p_i) < \mathcal{E}} \prod_{i=1}^N d^d \mathbf{p}_i \right] \\ &= Nk \log V + g(\mathcal{E}, N). \end{aligned}$$

En $g(\mathcal{E}, N)$ está incluido el logaritmo de la integral en los impulsos y el factor $h^{Nd} N!$. Si se calcula la ecuación de estado,

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\mathcal{E}, N},$$

la función $g(\mathcal{E}, N)$ no interviene en lo más mínimo; sólo hay que derivar la función $Nk \log V$, y resulta

$$\frac{p}{T} = \frac{Nk}{V}.$$

Ésta es la ecuación de estado del gas ideal, independientemente de la función $\epsilon(p)$. Un gas clásico, uno relativista y uno ultrarrelativista tendrán la misma ecuación de estado $pV = NkT$.

Gas clásico

Si $\epsilon = p^2/(2m)$, la condición que determina el volumen de integración es

$$\sum_{i=1}^N p_i^2 < 2m\mathcal{E}.$$

Definiendo un vector de Nd componentes

$$\mathbf{P} = \left(\{\mathbf{p}_1\}, \{\mathbf{p}_2\}, \dots, \{\mathbf{p}_N\} \right) = \left(p_{1x}, p_{1y}, \dots, p_{2x}, p_{2y}, \dots, p_{Nx}, p_{Ny}, \dots \right),$$

la integral en (3) puede pensarse como una integral en Nd dimensiones sujeta a la condición $P^2 < 2m\mathcal{E}$,

$$\int_{\sum \epsilon(p_i) < \mathcal{E}} \left(\prod_{i=1}^N d^d \mathbf{p}_i \right) = \int_{P^2 < 2m\mathcal{E}} d^{Nd} \mathbf{P}, \quad (4)$$

que es el volumen de una esfera en Nd dimensiones. Este volumen se calcula separando la integral angular de la radial,

$$\int_{P^2 < 2m\mathcal{E}} d^{Nd} \mathbf{P} = \left(\int d\Omega_{Nd} \right) \int_{P^2 < 2m\mathcal{E}} dP P^{Nd-1} = \Omega_{Nd} \frac{(2m\mathcal{E})^{Nd/2}}{Nd},$$

donde Ω_{Nd} es la superficie de una esfera de radio 1 en Nd dimensiones. En la mayoría de los libros se explica cómo calcular Ω_n ; el resultado es

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

Luego,

$$\Omega(\mathcal{E}, V, N) = \frac{V^N}{h^{Nd}N!} \frac{2\pi^{Nd/2}}{\Gamma\left(\frac{Nd}{2}\right)} \frac{(2m\mathcal{E})^{Nd/2}}{Nd}. \quad (5)$$

Aquí, la función Γ , que no debe ser confundida ni con el espacio de fases ni con el volumen $\Omega(\mathcal{E}, V, N)$, es

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dz z^{x-1} e^{-z}.$$

Una de sus propiedades es que $x\Gamma(x) = \Gamma(x+1)$. En la expresión (5) puede formarse el producto $\frac{Nd}{2}\Gamma\left(\frac{Nd}{2}\right)$ y aplicarse esta propiedad. A su vez, la función $\Gamma(x+1)$ sirve para definir una función factorial generalizada,

$$\Gamma(x+1) = x!$$

para todo x , no necesariamente entero (ni real). Así, resulta

$$\Omega(\mathcal{E}, V, N) = \frac{V^N}{h^{Nd}N!} \frac{\pi^{Nd/2}}{\left(\frac{Nd}{2}\right)!} (2m\mathcal{E})^{Nd/2}.$$

A lo que uno apunta es a obtener alguna cosa elevada a la N , pues al tomar el logaritmo quedará $S = Nk \log(\dots)$. Para llegar a algo de esa forma se aplica la fórmula de Stirling,

$$x! \approx \left(\frac{x}{e}\right)^x, \quad x \gg 1.$$

Usando esto en la expresión para $\Omega(\mathcal{E}, V, N)$, queda

$$\Omega(\mathcal{E}, V, N) = \frac{V^N}{h^{Nd}} \left(\frac{e}{N}\right)^N \left(\frac{2\pi e}{Nd}\right)^{Nd/2} (2m\mathcal{E})^{Nd/2} = \left[\frac{V}{N} e^{\frac{d+2}{2}} \left(\frac{4\pi m\mathcal{E}}{h^2 Nd}\right)^{d/2} \right]^N.$$

Finalmente,

$$S(\mathcal{E}, V, N) = k \log \Omega(\mathcal{E}, V, N) = Nk \left[\frac{d+2}{2} + \frac{d}{2} \log \left(\frac{4\pi m}{h^2 d}\right) + \frac{d}{2} \log \left(\frac{\mathcal{E}}{N}\right) + \log \left(\frac{V}{N}\right) \right]. \quad (6)$$

A manera de ejercicio podemos calcular la temperatura como función de \mathcal{E} , V y N , y, eliminando \mathcal{E} , escribir la entropía como función de la temperatura. Primero,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}\right)_{V,N} = \frac{dkN}{2\mathcal{E}} \Rightarrow \mathcal{E} = \frac{dNkT}{2}.$$

En tres dimensiones es la conocida fórmula $\mathcal{E} = \frac{3}{2}NkT$. Reemplazando en la Ec. (6), se obtiene

$$S(T, V, N) = Nk \left[\frac{d+2}{2} + \frac{d}{2} \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) \right]. \quad (7)$$

Si el número de partículas no varía, la entropía es constante si el producto $T^{d/2}V$ es constante. Mediante la ecuación de estado, esto mismo se puede escribir de varias formas; cada una de las cuales define las curvas adiabáticas en cierto par de variables:

$$T^{d/2}V = \text{cte.}, \quad pV^{(d+2)/d} = \text{cte.}, \quad T^{-(d+2)/2}p = \text{cte.}$$

La energía libre de Helmholtz es $F = \mathcal{E} - TS$,

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= \frac{dNkT}{2} - NkT \left[\frac{d+2}{2} + \frac{d}{2} \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) \right], \\ &= -NkT \left[1 + \frac{d}{2} \log \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) \right]. \end{aligned}$$

Definiendo $v = V/N$, que es el volumen por partícula, y

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2 \beta}{2\pi m}}, \quad (8)$$

las fórmulas anteriores se reescriben de manera más compacta:

$$S(T, V, N) = Nk \left[\frac{d+2}{2} + \log \left(\frac{v}{\lambda^d} \right) \right],$$

$$F(T, V, N) = -NkT \left[1 + \log \left(\frac{v}{\lambda^d} \right) \right].$$

El parámetro λ se llama *longitud de onda térmica de De Broglie*, y es del mismo orden que la longitud de onda de De Broglie de una partícula con energía $p^2/(2m) = dkT/2$. En efecto, para una partícula con momento p , la longitud de onda de De Broglie se define como

$$\lambda_{\text{dB}} = \frac{h}{p}.$$

La energía media por partícula en el gas clásico no relativista es $\langle \epsilon \rangle = dkT/2$, de modo que el impulso característico a temperatura T es $p = \sqrt{dmkT}$. Para este impulso

$$\lambda_{\text{dB}} = \sqrt{\frac{h^2}{dmkT}}.$$

Así, la longitud de onda térmica (8) es del mismo orden de magnitud que λ_{dB} .

El parámetro λ es adecuado para caracterizar la validez del tratamiento clásico. Un gas muy diluido es aquel que tiene un volumen por partícula mucho mayor que el volumen λ^d , de manera que las funciones de onda de cada partícula no se superponen apreciablemente.

Para terminar, también podemos calcular el potencial químico,

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{F}{N} + kT = -kT \log \left(\frac{v}{\lambda^d} \right).$$

En términos del potencial químico, la condición $v \gg \lambda^d$ significa que un gas es clásico si μ es negativo y muy grande en valor absoluto,

$$\mu < 0, \quad 1 \ll \left| \frac{\mu}{kT} \right|.$$

Recuerden eso: si $\beta\mu$ es muy grande y negativo, o equivalentemente si la fugacidad es muy cercana a cero, entonces el gas está en régimen clásico, así esté formado por bosones o fermiones.

Gas ultrarrelativista

En este caso $\epsilon(p) = cp$, y todo el problema se reduce a calcular la integral

$$\int_{\sum |\mathbf{p}_i| < \mathcal{E}/c} \prod_{i=1}^N d^d \mathbf{p}_i.$$

Hay varias formas de hacer esto. Debido a que la condición que define el volumen sólo involucra a los módulos de los impulsos, las N integrales angulares pueden hacerse inmediatamente,

$$\int_{\sum |\mathbf{p}_i| < \mathcal{E}/c} \left(\prod_{i=1}^N d^d \mathbf{p}_i \right) = \Omega_d^N \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^N dp_i p_i^{d-1} \right) \equiv \Omega_d^N I_N(\mathcal{E}/c).$$

Aquí estamos usando la siguiente descomposición $\int d^d \mathbf{p} = \int d\Omega_d \int_0^\infty dp p^{d-1}$. Ahora damos dos métodos para calcular la integral que falta,

$$I_N(R) = \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^N dp_i p_i^{d-1} \right) \Big|_{\sum p_i < R}. \quad (9)$$

Primer método. La integral múltiple puede escribirse explícitamente. No es difícil ver que

$$I_N(R) = \int_0^R dp_1 p_1^{d-1} \left(\int_0^{R-p_1} dp_2 p_2^{d-1} \dots \int_0^{R-p_1-\dots-p_{N-1}} dp_N p_N^{d-1} \right).$$

Notando que dentro del paréntesis lo que aparece es $I_{N-1}(R - p_1)$, esto permite escribir la recursión

$$I_N(R) = \int_0^R dp_1 p_1^{d-1} I_{N-1}(R - p_1). \quad (10)$$

La clave para resolver estas ecuaciones es proponer para $I_N(R)$ una forma razonable y probar si funciona o no. Tratándose del cálculo de un volumen en Nd dimensiones, en una región de longitud característica R , aquí lo razonable es que $I_N(R)$ sea proporcional a R^{Nd} . Se propone entonces

$$I_N(R) = \alpha_N R^{Nd}.$$

Las sustitución de esta forma tentativa en la Ec. (10) da

$$\alpha_N R^{Nd} = \alpha_{N-1} \int_0^R dp p^{d-1} (R-p)^{(N-1)d} = \alpha_{N-1} R^{Nd} \int_0^1 dx x^{d-1} (1-x)^{(N-1)d}.$$

La última integral es conocida,

$$\int_0^1 dx x^{\alpha-1} (1-x)^{\beta-1} = \frac{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha+\beta)}.$$

Luego,

$$\alpha_N = \alpha_{N-1} \frac{\Gamma(d)\Gamma[(N-1)d+1]}{\Gamma(Nd+1)}.$$

Si uno escribe $\alpha_n = \beta_n \Gamma(d)^n$, el factor $\Gamma(d)$ se va, y queda

$$\beta_N = \beta_{N-1} \frac{\Gamma[(N-1)d+1]}{\Gamma(Nd+1)}.$$

Este tipo de recursiones, de la forma

$$\beta_N = \beta_{N-1} \frac{f_{N-1}}{f_N},$$

es muy fácil de resolver por simple construcción:

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \beta_1 \frac{f_1}{f_2}, \\ \beta_3 &= \beta_2 \frac{f_2}{f_3} = \beta_1 \frac{f_1}{f_3}, \\ &\dots \\ \beta_N &= \beta_1 \frac{f_1}{f_N}. \end{aligned}$$

Aunque basta con notar que el producto $f_N \beta_N$ es constante para todos los términos, lo que implica $f_N \beta_N = f_1 \beta_1$, etc.

Con $f_N = \Gamma(Nd+1)$, resulta entonces

$$\alpha_N = \Gamma(d)^N \beta_N = \Gamma(d)^N \beta_1 \frac{\Gamma(d+1)}{\Gamma(Nd+1)} = \Gamma(d)^N \frac{d!}{(Nd)!} \beta_1.$$

Todo lo que resta calcular es β_1 , definido a partir de $I_1(R) = \beta_1 \Gamma(d) R^d$,

$$\beta_1 = \frac{I_1(R)}{\Gamma(d) R^d} = \frac{1}{\Gamma(d) R^d} \int_0^R dp p^{d-1} = \frac{1}{\Gamma(d) d} = \frac{1}{d!}.$$

Finalmente,

$$I_N(R) = \frac{\Gamma(d)^N}{(Nd)!} R^{Nd}.$$

Segundo método. Haciendo el cambio de variables $x_i^2 = p_i$, la condición $\sum_i p_i < R$ se transforma en $\sum_i x_i^2 < R$ y la integral (9) se escribe luego como

$$I_N(R) = 2^N \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^N dx_i x_i^{2d-1} \right)_{\sum x_i^2 < R}.$$

La forma de las integrales en x_i corresponde a la parte radial de integrales en $2d$ dimensiones. Si multiplicamos y dividimos por un factor Ω_{2d}^N podemos construir N integrales en $2d$ dimensiones,

$$I_N(R) = \frac{2^N}{\Omega_{2d}^N} \left(\int d\Omega_{2d} \right)^N \int_0^\infty \left(\prod_{i=1}^N dx_i x_i^{2d-1} \right)_{\sum x_i^2 < R} = \frac{2^N}{\Omega_{2d}^N} \int_{\sum |\mathbf{x}_i|^2 < R} \prod_{i=1}^N d^{2d}\mathbf{x}.$$

Esta integral ya apareció en la Ec. (4) al tratar el gas clásico; es el volumen de una esfera de radio $R^{1/2}$ en $2Nd$ dimensiones. Luego,

$$I_N(R) = \frac{2^N \Omega_{2Nd}}{\Omega_{2d}^N} \frac{R^{Nd}}{2Nd} = 2^N \frac{2\pi^{Nd}}{\Gamma(Nd)} \frac{\Gamma(d)^N}{2^N \pi^{Nd}} \frac{R^{Nd}}{2Nd} = \frac{\Gamma(d)^N}{(Nd)!} R^{Nd}.$$

Una vez calculada la integral (9) podemos escribir

$$\Omega(\mathcal{E}, V, N) = \frac{V^N}{h^{Nd} N!} \Omega_d^N I_N(\mathcal{E}/c) = \frac{V^N}{h^{Nd} N!} \Omega_d^N \frac{\Gamma(d)^N}{(Nd)!} \left(\frac{\mathcal{E}}{c} \right)^{Nd}.$$

Los factoriales pueden aproximarse por la fórmula de Stirling, y se obtiene

$$\Omega(\mathcal{E}, V, N) = \left[\frac{V}{N h^d} \frac{\Omega_d \Gamma(d)}{(Nd)^d} \left(\frac{\mathcal{E}}{c} \right)^d \right]^N e^{N(d+1)}.$$

Finalmente,

$$S(\mathcal{E}, V, N) = Nk \left\{ (d+1) + \log \left[\frac{\Omega_d \Gamma(d)}{(hdc)^d} \right] + d \log \left(\frac{\mathcal{E}}{N} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) \right\}. \quad (11)$$

Para el gas ultrarrelativista, la ecuación de la energía es

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} \right)_{V,N} = \frac{dNk}{\mathcal{E}} \Rightarrow \mathcal{E} = dNkT.$$

Luego,

$$S(T, V, N) = Nk \left\{ (d+1) + \log \left[\frac{\Omega_d \Gamma(d)}{(hc)^d} \right] + d \log(kT) + \log \left(\frac{V}{N} \right) \right\}.$$

La energía libre de Helmholtz del gas ultrarrelativista es

$$F(T, V, S) = \mathcal{E} - TS = -Nk \left\{ 1 + \log \left[\frac{\Omega_d \Gamma(d)}{(hc)^d} \right] + d \log(kT) + \log \left(\frac{V}{N} \right) \right\}.$$

Estos resultados pueden escribirse de manera más breve definiendo $v = V/n$ y

$$\lambda_r^d = \frac{(\beta hc)^d}{\Omega_d \Gamma(d)}.$$

Entonces resulta:

$$S(T, V, N) = Nk \left[(d+1) + \log \left(\frac{v}{\lambda_r^d} \right) \right],$$

$$F(T, V, N) = -NkT \left[1 + \log \left(\frac{v}{\lambda_r^d} \right) \right].$$

El parámetro λ_r es una longitud del mismo orden que la longitud de De Broglie para una partícula con energía $cp \sim kT$. Del mismo modo que λ^d para el gas clásico, λ_r^d señala el volumen por partícula característico alrededor del cual los efectos cuánticos deberían volverse apreciables.

Para terminar, el potencial químico del gas ultrarrelativista es

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \frac{F}{N} + kT = -kT \log \left(\frac{v}{\lambda_r^d} \right),$$

Ensamble canónico

El volumen y el número de partículas están fijos y el sistema está en contacto con un reservorio a temperatura T . Aquí el objeto fundamental es la función de partición de N partículas,

$$Z_N = \frac{1}{h^{Nd} N!} \int d^{Nd} q d^{Nd} p e^{-\beta \mathcal{H}(\{q\}, \{p\})}.$$

La integral es sobre todo el espacio de fases, pero la contribución de cada elemento de volumen está pesada por el factor de Boltzmann $e^{-\beta \mathcal{H}}$. La densidad de probabilidad del sistema de N partículas es

$$\rho_{\beta, V, N}(\{q\}, \{p\}) = \frac{1}{Z_N} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{q\}, \{p\})}}{h^{Nd} N!}. \quad (12)$$

La conexión con la termodinámica es a través de la energía libre de Helmholtz,

$$F = -kT \log Z_N.$$

Recordando que

$$F = U - TS, \quad dF = -SdT - pdV + \mu dN,$$

resulta

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}.$$

Como el parámetro más evidente que aparece en Z_N es β , conviene reescribir las relaciones termodinámicas sustituyendo T por β . Por ejemplo,

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial F}{\partial(1/T)} = -k\beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}.$$

Entonces,

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = F + \beta \left(\frac{\partial F}{\partial \beta} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \beta F}{\partial \beta} \right)_{V,N}.$$

En términos de la función de partición, resulta

$$U = -\frac{\partial \log Z_N}{\partial \beta}. \quad (13)$$

Este resultado podría ser tan razonable como cualquier otro, no hay una justificación clara de por qué tiene que tener esta forma en particular. Ahora veremos que toda esta manipulación de derivadas podría haberse obviado, que la cancelación y asociación de términos no fue accidental y que la expresión (13) puede hacerse no sólo razonable sino evidente.

Para eso, en lugar de calcular la energía media a través de los potenciales termodinámicos, usaremos directamente la densidad de probabilidad (12). El valor medio de la energía es

$$\begin{aligned} U &= \int d^{Nd}q d^{Nd}p \mathcal{H}(\{q\}, \{p\}) \rho_{\beta, V, N}(\{q\}, \{p\}) \\ &= \frac{1}{Z_N} \left[\frac{1}{h^{Nd}N!} \int d^{Nd}q d^{Nd}p \mathcal{H}(\{q\}, \{p\}) e^{-\beta \mathcal{H}(\{q\}, \{p\})} \right]. \end{aligned}$$

El factor \mathcal{H} dentro de la integral puede conseguirse derivando la exponencial $e^{-\beta \mathcal{H}}$ respecto de β y multiplicando por (-1) ,

$$U = -\frac{1}{Z_N} \left[\frac{1}{h^{Nd}N!} \int d^{Nd}q d^{Nd}p \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \mathcal{H}(\{q\}, \{p\})} \right].$$

Sacando la derivada fuera de la integral e identificando la expresión entre corchetes con la propia función de partición se obtiene

$$U = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z_N}{\partial \beta},$$

que es de nuevo la Ec. (13). Lo importante es que ahora se tiene una imagen mental mucho más directa del porqué de esta expresión, más allá de las derivadas de los potenciales termodinámicos y de la sustitución de T por β que se hizo más arriba.

Para el gas monoatómico de partículas independientes, suponiendo que la energía de cada partícula depende sólo del módulo de su impulso y de su posición,

$$Z_N = \frac{1}{h^{Nd}N!} \int \left(\prod_{i=1}^N d^d \mathbf{r}_i d^d \mathbf{p}_i \right) \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \epsilon(\mathbf{r}_i, p_i) \right].$$

Factorizando la exponencial de la suma en un producto de exponenciales, queda

$$Z_N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left[\frac{1}{h^d} \int d^d \mathbf{r}_i d^d \mathbf{p}_i e^{-\beta \epsilon(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)} \right].$$

Todos los términos en la productoria son iguales,

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{h^d} \int d^d \mathbf{r} d^d \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \right]^N \equiv \frac{Z_1^N}{N!}. \quad (14)$$

Esta primera factorización es posible debido a que la energía puede escribirse como una suma de N términos, cada uno función de las coordenadas e impulsos de una sola partícula. La función Z_1 recibe el nombre de función de partición de una partícula. En el caso especial en que la energía de cada partícula se escribe como una suma de dos términos, en la forma

$$\epsilon(\mathbf{r}, p) = U(\mathbf{r}) + \epsilon(p),$$

la función de partición de una partícula Z_1 se escribe como el producto de dos integrales, una sobre la posición y otra sobre el impulso,

$$Z_1 = \frac{1}{h^d} \int d^d \mathbf{r} d^d \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})} = \frac{1}{h^d} \left[\int d^d \mathbf{r} e^{-\beta U(\mathbf{r})} \right] \left[\int d^d \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(p)} \right] \equiv \frac{1}{h^d} Z_{\mathbf{r}} \times Z_{\mathbf{p}}.$$

A su vez, podría pasar que la energía $U(\mathbf{r})$ fuese la suma de términos que dependen sólo de algunas coordenadas cada uno, por ejemplo, $U(\mathbf{r}) = U(x) + U(y, z) + \dots$, con lo que la función $Z_{\mathbf{r}}$ se escribiría como un producto de otras integrales. En particular, la función de partición de una partícula para el gas ideal con energía $\epsilon(\mathbf{r}, p) = \epsilon(p)$ es

$$Z_1 = \frac{1}{h^d} \left(\int d^d \mathbf{r} \right) \left(\int d^d \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(p)} \right) = \frac{V}{h^d} \left[\int d^d \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(p)} \right].$$

Por último usemos Z_1 para escribir la energía libre de Helmholtz,

$$F = -kT \log \left(\frac{Z_1^N}{N!} \right).$$

Aplicando la fórmula de Stirling, resulta

$$F = -NkT \left[1 + \log \left(\frac{Z_1}{N} \right) \right]. \quad (15)$$

Gas clásico

Para el gas con energía $\epsilon(p) = p^2/(2m)$, es

$$Z_1 = \frac{V}{h^d} \left[\int d^d \mathbf{p} e^{-\beta p^2/(2m)} \right]. \quad (16)$$

Para resolver la última integral damos dos métodos, uno que puede generalizarse a cualquier d y otro adecuado sólo en el caso en que d sea entero.

Primer método. La integral en \mathbf{p} se escribe en esféricas,

$$Z_1 = \frac{V}{h^d} \Omega_d \int_0^\infty dp p^{d-1} e^{-\beta p^2/(2m)}.$$

Con la sustitución $\beta p^2/(2m) = x$ queda

$$Z_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{d/2} \frac{V}{h^d} \Omega_d \int_0^\infty dx x^{d/2-1} e^{-x}.$$

La última integral es $\Gamma(d/2)$, de modo que se obtiene

$$Z_1 = \frac{1}{2} \frac{V}{h^d} \left(\frac{2m}{\beta} \right)^{d/2} \Omega_d \Gamma(d/2).$$

Notando que

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)},$$

queda finalmente

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{d/2} = \frac{V}{\lambda^d}.$$

Segundo método. Debido a que $p^2 = p_1^2 + \dots + p_d^2$, la integral (16) puede escribirse como el producto de d integrales idénticas, y ahí termina todo:

$$Z_1 = \frac{V}{h^d} \left[\prod_{i=1}^d \int dp_i e^{-\beta p_i^2/(2m)} \right] = \frac{V}{h^d} \left[\int dp e^{-\beta p^2/(2m)} \right]^d = \frac{V}{\lambda^d}. \quad (17)$$

La energía libre de Helmholtz (15) resulta

$$F(T, V, N) = -NkT \left[1 + \log \left(\frac{V}{N\lambda^d} \right) \right],$$

y la energía,

$$U(T, V, N) = -N \frac{\partial \log Z_1}{\partial \beta} = \frac{Nd}{2\beta} = \frac{dNkT}{2}.$$

La entropía puede calcularse derivando F o usando que $S = (U - F)/T$. Puesto que ya calculamos U , eso último es lo más sencillo:

$$S(T, V, N) = NkT \left[\frac{d+2}{2} + \log \left(\frac{V}{N\lambda^d} \right) \right],$$

Todos estos resultados coinciden con los que habíamos obtenido en el ensamble microcanónico.

Gas ultrarrelativista

Aquí es donde debería notarse una mayor diferencia práctica respecto del microcanónico. Debemos calcular la función de partición de una partícula cuando $\epsilon(p) = cp$. Esto da

$$Z_1 = \frac{V}{h^d} \int d^d \mathbf{p} e^{-\beta cp} = \frac{V}{h^d} \Omega_d \int_0^\infty dp p^{d-1} e^{-\beta cp} = \frac{V}{h^d} \Omega_d \frac{\Gamma(d)}{(\beta c)^d}.$$

Lo que antes nos llevó un par de páginas, aquí se hace en una sola línea. Aplicando la fórmula (15), la energía libre de Helmholtz es

$$F = -NkT \left\{ 1 + \log \left[\frac{\Omega_d \Gamma(d)}{(hc\beta)^d} \right] + \log \left(\frac{V}{N} \right) \right\}.$$

La energía,

$$U = -N \frac{\partial \log Z_1}{\partial \beta} = \frac{Nd}{\beta} = dNkT.$$

La entropía,

$$S(T, V, N) = \frac{U - F}{T} = NkT \left\{ d + 1 + \log \left[\frac{\Omega_d \Gamma(d)}{(hc\beta)^d} \right] + \log \left(\frac{V}{N} \right) \right\}.$$

Deberían verificar que todo esto coincide con lo que se calculó en el microcanónico.

Ensamble gran canónico

El volumen está fijo y el sistema se mantiene en contacto con un reservorio a temperatura T y potencial químico μ . El objeto fundamental es la función de partición del gran canónico,

$$Z_{GC}(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z_N(\beta, V, N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \left[\frac{1}{h^{Nd} N!} \int d^{Nd} q d^{Nd} p e^{-\beta \mathcal{H}(\{q\}, \{p\})} \right]. \quad (18)$$

El punto de contacto con la termodinámica viene a través del gran potencial o potencial de Landau

$$\Omega = U - TS - \mu \bar{N} = -pV,$$

cuyo diferencial es

$$d\Omega = -SdT - pdV - \bar{N}d\mu.$$

Escribimos \bar{N} para indicar la variable termodinámica número de partículas. El resultado fundamental es

$$Z_{GC} = e^{-\beta\Omega}. \quad (19)$$

La distribución de probabilidades en este ensamble se lee como

$$\rho_{\beta, V, \mu}(\{q\}, \{p\}) = \frac{1}{Z_{GC}(\beta, V, \mu)} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{q\}, \{p\})} e^{\beta\mu N}}{h^{Nd} N!}.$$

Si se conoce Z_{GC} se tiene Ω , y a través de las derivadas de Ω se tiene acceso a toda la termodinámica del sistema,

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\bar{N}} = -S, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{U,\bar{N}} = -p, \quad \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{V,\bar{N}} = -\bar{N}.$$

Sin embargo, para algunos fines prácticos es conveniente definir una nueva variable, $z = e^{\beta\mu}$, y escribir

$$\rho_{\beta,V,z}(\{q\},\{p\}) = \frac{1}{Z_{GC}(\beta,V,z)} \frac{z^N e^{-\beta\mathcal{H}(\{q\},\{p\})}}{N!},$$

$$Z_{GC}(\beta,V,z) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left[\frac{1}{h^{Nd}} \int d^{Nd}q d^{Nd}p e^{-\beta\mathcal{H}(\{q\},\{p\})} \right].$$

El factor β aparece así únicamente dentro de la integral. Si uno quiere calcular el valor medio de la energía, bastará con escribir

$$U = -\frac{\partial \log Z_{GC}(\beta,V,z)}{\partial\beta}.$$

Para el número medio de partículas,

$$\bar{N} = z \frac{\partial \log Z_{GC}(\beta,V,z)}{\partial z}.$$

Es esencial en estas fórmulas que Z_{GC} esté definido como función de z y β . Derivar la expresión (18) respecto de β , baja de los exponentes más cosas de las que uno quisiera. Con un mínimo de cuidado, estas cuestiones no presentan ningún peligro y uno puede terminar derivando respecto del parámetro que más le guste.

Si las partículas son independientes, podemos usar la factorización $Z_N = Z_1^N$. Con esto resulta

$$Z_{GC}(\beta,V,z) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N Z_N(\beta,V,N)}{N!} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N Z_1(\beta,V)^N}{N!}.$$

Muy convenientemente, el factor $1/N!$ permite escribir esto como una exponencial

$$Z_{GC}(\beta,V,z) = \exp [zZ_1(\beta,V)]. \quad (20)$$

El hecho de que Z_{GC} dependa de z únicamente a través del factor z dentro del exponente implica

$$\bar{N} = z \frac{\partial \log Z_{GC}}{\partial z} = zZ_1 = \log Z_{GC} = \beta pV.$$

En la última igualdad se usó que $\log Z_{GC} = -\beta\Omega = \beta pV$. Nuevamente, esto significa que la ecuación de estado no depende de cuál es la función $\epsilon(\mathbf{p})$ que se usa para calcular Z_1 .

Gas clásico

El resultado (17) y la Ec. (20) dan

$$Z_{GC}(\beta, V, z) = \exp \left[V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{d/2} z \right].$$

La relación fundamental (19) se lee como

$$\beta pV = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{d/2} z.$$

La energía media es

$$U = -\frac{\partial \log Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial \beta} = \frac{d}{2\beta} \left[V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{d/2} z \right] = \frac{d}{2\beta} \beta pV = \frac{d}{2} pV.$$

El número medio de partículas,

$$\bar{N} = z \frac{\partial \log Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial z} = \beta pV.$$

Ésta es la ecuación de estado. Combinando las dos ecuaciones, resulta

$$U = \frac{d}{2} \frac{\bar{N}}{\beta} = \frac{d}{2} \bar{N} kT,$$

que es el resultado que hemos encontrado en los otros ensambles. Para aligerar la notación, de aquí en más escribiremos simplemente N . Con lo que tenemos hasta aquí podemos despejar z en función de N y U ,

$$z = \frac{N}{V} \left(\frac{4\pi m}{dh^2} \frac{U}{N} \right)^{-d/2}.$$

El potencial químico es, por otra parte,

$$\mu = kT \log z = -\frac{2U}{dN} \left[\log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{d}{2} \log \left(\frac{4\pi m}{dh^2} \frac{U}{N} \right) \right].$$

La entropía puede calcularse a partir de la fórmula de Euler, $TS = U + pV - \mu N$,

$$\begin{aligned} S &= \frac{Ndk}{2U} \left\{ U + \frac{2U}{d} + \frac{2U}{d} \left[\log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{d}{2} \log \left(\frac{4\pi m}{dh^2} \frac{U}{N} \right) \right] \right\}, \\ &= Nk \left[\frac{d+2}{2} + \log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{d}{2} \log \left(\frac{4\pi m}{dh^2} \frac{U}{N} \right) \right], \end{aligned}$$

que coincide con el resultado (6).

Gas ultrarrelativista

En este caso habíamos encontrado

$$Z_1 = \frac{V}{h^d} \Omega_d \frac{\Gamma(d)}{(\beta c)^d},$$

por lo que ahora resulta

$$Z_{GC}(\beta, V, z) = e^{Z_1 z} = \exp \left[\frac{V}{h^d} \Omega_d \frac{\Gamma(d)}{(\beta c)^d} z \right].$$

La energía y el número medio de partículas son

$$U = -\frac{\partial \log Z_{GC}}{\partial \beta} = \frac{d}{\beta} \left[\frac{V}{h^d} \Omega_d \frac{\Gamma(d)}{(\beta c)^d} z \right] = dpV,$$

$$N = z \frac{\log \partial Z_{GC}}{\partial z} = \beta pV.$$

En términos de U y N , el potencial químico es

$$\mu = kT \log z = -\frac{U}{Nd} \left\{ \log \left(\frac{V}{N} \right) + \log \left[\frac{\Omega_d \Gamma(d)}{(dhc)^d} \right] + d \log \left(\frac{U}{N} \right) \right\}.$$

Luego

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T}(U + pV - \mu N) = \frac{dNk}{U} \left(U + \frac{U}{d} + \frac{U}{d} \left\{ \log \left(\frac{V}{N} \right) + \log \left[\frac{\Omega_d \Gamma(d)}{(dhc)^d} \right] + d \log \left(\frac{U}{Nd} \right) \right\} \right) \\ &= Nk \left\{ (d+1) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + \log \left[\frac{\Omega_d \Gamma(d)}{(dhc)^d} \right] + d \log \left(\frac{U}{N} \right) \right\}, \end{aligned}$$

que es nuevamente el resultado (11).

La distribución de Maxwell–Boltzmann a partir de los ensambles

(En esta sección todos los cálculos se refieren al gas ideal clásico en 3 dimensiones.)

El formalismo de los ensambles puede usarse para calcular no sólo valores medios de variables termodinámicas sino probabilidades asociadas a variables microscópicas. Esto es especialmente útil cuando los sistemas no son uniformes. A través de los potenciales, como están definidos usualmente, uno obtiene información sobre la densidad media N/V , o sobre la energía por partícula, U/N , por citar dos ejemplos. Pero si el sistema es no uniforme, esta información es demasiado vaga; uno desearía saber cómo varían las densidades con la posición. Obtener información punto a punto a través de los potenciales termodinámicos significaría tener que introducir algún método que permitiera acoplar las presiones o densidades en un punto dado con mecanismos externos que intercambien trabajo o partículas sólo con esa región acotada del sistema. Pero si se

usan las densidades de probabilidad, esto puede obviarse. Cada ensamble define una densidad de probabilidad en el espacio de fases y a través de estas densidades pueden calcularse valores medios de variables definidas localmente, no sólo valores medios sobre todo el sistema. Como primer ejemplo, calcularemos la función de distribución de 1 partícula para el gas ideal en los 3 ensambles. Luego veremos el gas ideal en un campo gravitatorio, que es uno de los sistemas no uniformes más sencillos.

Densidades de probabilidad y función de distribución

La densidad de probabilidad en el ensamble microcanónico es

$$\rho_{E,V,N}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \frac{1}{h^{3N} N!} \Theta[E - \mathcal{H}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\})], \quad (21)$$

donde la función Θ es el escalón de Heaviside. Para simplificar la notación, con $\{\mathbf{r}\}$ y $\{\mathbf{p}\}$ indicamos las N posiciones y los N impulsos. Los subíndices E , V y N señalan que la densidad ρ depende de la energía E , del volumen V y del número de partículas N . Por otro lado, el factor de normalización viene dado por el volumen accesible del espacio de fases, según hemos calculado antes, Ec. (5):

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N}r \int_{p^2 \leq 2mE} d^{3N}p = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \frac{(2mE)^{3/2}}{3N}.$$

Por ahora conviene dejar escritos los factoriales y las funciones Γ . La probabilidad de que el sistema esté en un elemento de volumen $d^{3N}r d^{3N}p$ del espacio de fases, centrado en la posición $(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\})$, es

$$\rho_{E,V,N}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) d^{3N}r d^{3N}p.$$

Ésta es la probabilidad conjunta para las $6N$ variables del sistema. Para calcular las probabilidades asociadas a una sola partícula, podemos integrar sobre el resto de las variables, es decir, podemos marginalizar la distribución: se fijan las coordenadas de una sola partícula y se integra sobre todas las otras:

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N \int d^3p_2 \dots d^3p_N \rho_{E,N,V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots). \quad (22)$$

La condición que define el volumen de integración es

$$p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2 \leq 2mE,$$

pero como p_1 está fijo, es mejor escribir

$$p_2^2 + \dots + p_N^2 \leq 2m(E - E_1),$$

donde $E_1 = p_1^2/2m$. De modo que la integral que da ρ_1 se escribe del mismo modo que la integral que aparece al calcular el volumen accesible del espacio de fases de un sistema de $N - 1$ partículas con una

energía máxima $E' = E - E_1$:

$$\begin{aligned}\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) &= \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \int_{p_2^2 + \dots + p_N^2 \leq E - E_1} d^3 p_2 \dots d^3 p_N \\ &= \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \frac{1}{h^{3N} N!} V^{N-1} \frac{2\pi^{3(N-1)/2} [2m(E - E_1)]^{3(N-1)/2}}{\Gamma\left[\frac{3(N-1)}{2}\right] 3(N-1)}.\end{aligned}$$

Escribiendo explícitamente Ω y cancelando algunos factores comunes, resulta

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{1}{V} \frac{1}{(2\pi m E)^{3/2}} \left(1 - \frac{E_1}{E}\right)^{3(N-1)/2} \frac{3N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{(N-1)\Gamma\left[\frac{3(N-1)}{2}\right]}.$$

El cociente de las funciones Γ puede escribirse primero como un cociente de factoriales, usando la propiedad $x\Gamma(x) = x!$, y luego se puede analizar el comportamiento para $N \gg 1$ mediante la fórmula de Stirling. Los pasos no son complicados; el resultado es

$$\frac{N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}{(N-1)\Gamma\left[\frac{3(N-1)}{2}\right]} \rightarrow \left(\frac{3N}{2}\right)^{3/2}.$$

Entonces,

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{1}{V} \left(\frac{3N}{4\pi m E}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{E_1}{E}\right)^{3(N-1)/2}.$$

En el último exponente también puede reemplazarse $N - 1$ por N . Luego,

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{1}{V} \left(\frac{3N}{4\pi m E}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{E_1}{E}\right)^{3N/2}.$$

A menos que E_1/E sea de orden $1/N$, el último paréntesis va a ser prácticamente cero, ya que es siempre un número menor que 1 elevado a una potencia gigantesca. Como la probabilidad sólo va a ser apreciable para estos valores tan pequeños de E_1/E , vale la siguiente aproximación:

$$\left(1 - \frac{E_1}{E}\right)^{3N/2} = \exp\left[\frac{3N}{2} \log\left(1 - \frac{E_1}{E}\right)\right] \approx \exp\left[-\frac{3NE_1}{2E}\right].$$

Es importante notar que no aproximamos

$$\left(1 - \frac{E_1}{E}\right)^{3N/2} = 1 - \frac{3N}{2} \frac{E_1}{E} + \dots,$$

debido a que nada asegura que el producto NE_1/E sea un número pequeño, puesto que N es grande. En realidad, justo estamos interesados en la región en la que NE_1/E es de orden 1; lo único cierto es que E_1/E es pequeño. Finalmente, definiendo la energía por partícula $\epsilon = E/N$, y recordando que $E_1 = p_1^2/2m$, resulta

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{1}{V} \left(\frac{3}{4\pi m \epsilon}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3}{2\epsilon} \frac{p_1^2}{2m}\right].$$

Esto debería estar relacionado con la distribución de Maxwell–Boltzmann,

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-p_1^2/2mkT},$$

donde $n = N/V$ y T es la temperatura. La función f da el valor medio de la densidad de partículas en el punto $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1\}$, mientras que la función ρ_1 es la densidad de probabilidad de que una de las partículas esté en ese punto. Para relacionar ρ_1 con f hace falta ver cómo la densidad media de partículas se relaciona con la densidad de probabilidad de una sola partícula.

Si la partícula está en el elemento de volumen $d^3r_1 d^3p_1$, su contribución al número de partículas en ese punto es 1; si no está, su contribución es cero. De manera que, en valor medio, la partícula aporta una densidad dada por

$$\langle \rho_1 \rangle = 0 \times \frac{1 - \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d^3r d^3p}{d^3r d^3p} + 1 \times \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d^3r d^3p}{d^3r d^3p} = \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1).$$

El valor medio es lineal, de modo que el valor medio de la densidad total es la suma de los valores medios de la densidad asociada a cada partícula. Como hay N partículas, entonces la densidad buscada es

$$N \langle \rho_1 \rangle = \frac{N}{V} \left(\frac{3}{4\pi m \epsilon} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{3}{2\epsilon} \frac{p_1^2}{2m} \right]. \quad (23)$$

La temperatura se define en general a partir del valor medio de la energía por partícula,

$$T = \frac{2}{3} \epsilon.$$

(Verifiquen que en el ensamble microcanónico, aún cuando se toma todo el volumen entre 0 y E , la energía media es igual a E). Reemplazando la expresión (23) se obtiene la distribución de Maxwell–Boltzmann.

Otra manera de llegar a este resultado es a partir de la definición del valor medio de la densidad de N partículas, sin pasar por la densidad de probabilidad de una sola partícula. Pensemos un momento en el espacio habitual de 3 dimensiones. Si hay una sola partícula y ésta se encuentra en el punto \mathbf{r}_1 , la densidad de partículas es

$$n_1(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1).$$

La partícula está concentrada en el punto \mathbf{r}_1 . En cualquier otro punto la densidad es cero. El subíndice 1 significa que n_1 depende paraméricamente de la posición de una sola partícula. Si hay N partículas, la generalización es inmediata,

$$n_N(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i).$$

La analogía puede extenderse al espacio de 6 dimensiones de posición e impulso:

$$n_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i).$$

El subíndice N significa que n_N depende paramétricamente de las $3N$ posiciones \mathbf{r}_i y los $3N$ impulsos \mathbf{p}_i . Más propiamente deberíamos haber escrito $n_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\})$, pero continuaremos con la notación abreviada. Para calcular su valor medio hay que usar la densidad de probabilidad conjunta de las N partículas, Ec. (21),

$$\begin{aligned} \langle n_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle &= \int d^3r_1 \dots d^3r_N \int d^3p_1 \dots d^3p_N n_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rho_{E,V,N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3r_1 \dots d^3r_N \int d^3p_1 \dots d^3p_N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \rho_{E,V,N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N). \end{aligned} \quad (24)$$

Si se cambia la forma en que se numeran las partículas, $\rho_{E,V,N}$ se sigue escribiendo de la misma manera: es una función simétrica respecto del intercambio de partículas. Esto es evidente, ya que $\rho_{E,V,N}$ depende de las coordenadas sólo a través de \mathcal{H} , y

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

es una función simétrica de sus argumentos. De modo que todos los términos de la sumatoria en la expresión (24) son idénticos. Basta evaluar cualquiera de ellos y multiplicar por N . Entonces,

$$\langle n_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle = N \int d^3r_1 \dots d^3r_N \int d^3p_1 \dots d^3p_N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1) \rho_{E,V,N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N),$$

y usando las deltas para integrar las variables de la primera partícula

$$\langle n_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle = N \int d^3r_2 \dots d^3r_N \int d^3p_2 \dots d^3p_N \rho_{E,V,N}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N).$$

Notar dos cosas: ahora hay $N - 1$ integrales sobre las posiciones y $N - 1$ integrales sobre los impulsos, y además en la densidad se han reemplazado \mathbf{r}_1 por \mathbf{r} y \mathbf{p}_1 por \mathbf{p} . Si se compara con la Ec. (22) inmediatamente se comprueba que

$$\langle n_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle = N \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{p}),$$

que es en definitiva el mismo resultado que obtuvimos por el primer método, Ec. (23). De los dos métodos, el más sistemático y menos sujeto a errores es el segundo.

Lo mismo puede hacerse en el ensamble canónico. La densidad de probabilidad conjunta es

$$\rho_{\beta,V,N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{1}{Z_N} \frac{e^{-\beta E(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)}}{h^{3N} N!},$$

donde

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N.$$

La energía es

$$E(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = E_1 + \dots + E_N = \frac{p_1^2}{2m} + \dots + \frac{p_N^2}{2m}.$$

La función de distribución es el valor medio de la densidad de partículas en el espacio de fases. Usando los mismos argumentos que antes, resulta

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \sum_{i=1}^N \int d^3r_1 \dots d^3r_N \int d^3p_1 \dots d^3p_N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i) \rho_{\beta, V, N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \\ &= N e^{-\beta p^2/2m} \int d^3r_2 \dots d^3r_N \int d^3p_2 \dots d^3p_N \frac{1}{Z_N} \frac{e^{-\beta(E_2 + \dots + E_N)}}{h^{3N} N!}. \end{aligned}$$

Las integrales que hay que calcular son en esencia la función de partición canónica de $N - 1$ partículas. Luego,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = N e^{-\beta p^2/2m} \frac{\lambda^3}{h^3 V}.$$

Reemplazando $\lambda = h/(2\pi m k T)^{1/2}$, se obtiene la distribución de Maxwell–Boltzmann:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{N/V}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\beta p^2/2m}.$$

Queda como ejercicio demostrar que en el gran canónico la función de distribución resulta

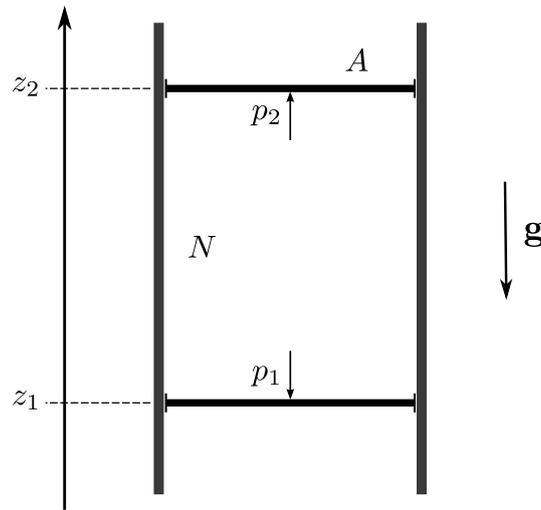
$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{z e^{-\beta p^2/2m}}{h^3} = \frac{\lambda^3 \langle N \rangle}{h^3 V} e^{-\beta p^2/2m},$$

donde z es la fugacidad. Es decir, vuelve a obtenerse Maxwell–Boltzmann.

Gas ideal en un campo gravitatorio uniforme

(Ver 1er. parcial del 1er. cuatrimestre de 2007.)

Como aplicación del tipo de cálculos que acabamos de ver, vamos a calcular la función de partición canónica y la función de distribución de un gas clásico en un campo gravitatorio uniforme $\mathbf{g} = -g \hat{z}$. Para eso, supongamos que un gas de N partículas, a temperatura T , está contenido en un recipiente cilíndrico. El eje del recipiente está orientado según la dirección z . El área de las tapas del recipiente es A y su altura total L . Una de las tapas está en z_1 y la otra en $z_2 > z_1$. Las tapas pueden moverse independientemente.



Vamos a ver primero el tipo de complicaciones que aparecen al querer obtener información detallada (es decir, variables termodinámicas que dependen de la posición) a partir de los potenciales termodinámicos. Luego veremos cómo la misma información puede obtenerse más directamente a partir de la densidad de probabilidad.

Sabemos de antemano que la presión no va a ser uniforme, por lo tanto lo primero que hay que hacer es reformular el primer principio para este sistema. ¿Cuál es la presión que debe figurar en el primer principio? Todo depende de los mecanismos por los que el gas intercambie trabajo. Si el cilindro tiene un pistón en la tapa superior, la presión será la presión en z_2 , y en el primer principio aparecerá un término $\delta W = p_2 A dz_2$. Si el pistón está en la tapa inferior, la presión será la que haya en z_1 y habrá que incluir el término correspondiente. Si hay pistones en las dos tapas, figurará un término de trabajo por cada una. En realidad uno podría diseñar un mecanismo que permitiese realizar trabajo a través de la presión a cualquier altura determinada, no sólo en las tapas. (Por ejemplo, mediante secciones anulares de radio variable.) Dejaremos ese caso general como ejercicio, y estudiaremos aquí la versión más simple, en la que hay pistones únicamente en las tapas.

Si la altura z_2 de la tapa superior varía en dz_2 , se realiza un trabajo $\delta W_2 = p_2 A dz_2$, y, análogamente, si la posición de la tapa inferior se varía en dz_1 , se realiza un trabajo $\delta W_1 = -p_1 A dz_1$. El signo del segundo trabajo es negativo porque si la tapa inferior sube el gas se comprime, y por lo tanto hace un trabajo negativo. El primer principio se lee entonces como

$$TdS = dU + A(p_2 dz_2 - p_1 dz_1) - \mu dN,$$

$$dF = -SdT - A(p_2 dz_2 - p_1 dz_1) + \mu dN.$$

Cada presión se lee como una derivada parcial de F ,

$$p_1 = \frac{1}{A} \frac{\partial F}{\partial z_1}, \quad p_2 = -\frac{1}{A} \frac{\partial F}{\partial z_2}.$$

En términos de la función de partición, $Z = e^{-\beta F}$,

$$p_1 = -\frac{kT}{A} \frac{\partial \log Z}{\partial z_1}, \quad p_2 = \frac{kT}{A} \frac{\partial \log Z}{\partial z_2}.$$

Debido a que la energía de cada partícula ahora es función tanto del impulso como de la posición,

$$H_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = mgz + \frac{p^2}{2m},$$

la función de partición en el ensamble canónico va a estar dada por

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\int_{\text{cil.}} d^3r \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta(mgz+p^2/2m)} \right]^N.$$

La integral en el espacio de posiciones ya no es simplemente el volumen, sino

$$\int_{\text{cil.}} d^3r e^{-\beta mgz} = A \int_{z_1}^{z_2} dz e^{-\beta mgz} = \frac{A}{\beta mg} (e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2}).$$

La integral en el impulso es la misma que hemos encontrado hasta ahora

$$\int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta p^2/2m} = \frac{1}{\lambda^3}.$$

Luego,

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{A}{\lambda^3} \frac{1}{\beta mg} (e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2}) \right]^N.$$

Podemos verificar que cuando $g \rightarrow 0$ se reobtiene el resultado usual. En efecto, si $\beta mg \rightarrow 0$,

$$e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2} \rightarrow (1 - \beta mgz_1) - (1 - \beta mgz_2) = \beta mg(z_2 - z_1),$$

entonces, puesto que $A(z_2 - z_1)$ es el volumen,

$$Z \rightarrow \frac{1}{N!} \left(\frac{A}{\lambda^3} \frac{\beta mg(z_2 - z_1)}{\beta mg} \right)^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N.$$

La presión en las tapas es

$$p_1 = -\frac{kT}{A} \frac{\partial \log Z}{\partial z_1} = \frac{NkT}{A} \frac{\beta mge^{-\beta mgz_1}}{(e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2})} = \frac{N}{A} \frac{mge^{-\beta mgz_1}}{(e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2})},$$

$$p_2 = \frac{kT}{A} \frac{\partial \log Z}{\partial z_2} = \frac{NkT}{A} \frac{\beta mge^{-\beta mgz_2}}{(e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2})} = \frac{N}{A} \frac{mge^{-\beta mgz_2}}{(e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2})}. \quad (25)$$

También podemos escribir

$$p_2 = p_1 e^{-\beta mg(z_2 - z_1)},$$

que es la ley exponencial de decrecimiento de la presión con la altura.

En contraste con los potenciales termodinámicos, la función de distribución es capaz de dar información más detallada. Se calcula como antes, promediando la densidad en el espacio de fases de N partículas,

$$n_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i),$$

según la densidad de probabilidad

$$\rho_{\beta, V, N}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) = \frac{1}{Z} \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \frac{e^{-\beta mgz_i} e^{-\beta p_i^2/2m}}{h^3}.$$

Es decir,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \int \left(\prod_{i=1}^N d^3r_i \right) \int \left(\prod_{i=1}^N d^3p_i \right) n_N(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rho_{\beta, V, N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N).$$

(Recordar que n_N es función también de las $6N$ coordenadas, lo que está indicado implícitamente en el subíndice N .) Esto se reduce, en esencia, a hacer el cociente entre la función de distribución de $N - 1$ partículas y la de N . Los detalles quedan como ejercicio. En definitiva resulta

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= N \frac{e^{-\beta mgz} e^{-\beta p^2/2m}}{h^3} \left[\frac{A}{\lambda^3 \beta mg} (e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2}) \right]^{-1} \\ &= \frac{N}{A} \left(\frac{\beta mg e^{-\beta mgz}}{e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2}} \right) \frac{e^{-\beta p^2/2m}}{(2\pi mkT)^{3/2}}. \end{aligned}$$

Esta es una distribución de Maxwell–Boltzmann local, con temperatura uniforme pero densidad dependiente de la coordenada z ,

$$n(z) = \frac{N}{A} \left(\frac{\beta mg e^{-\beta mgz}}{e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2}} \right) = n(z_1) e^{-\beta mg(z-z_1)}.$$

Finalmente,

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{n(z) e^{-\beta p^2/2m}}{(2\pi mkT)^{3/2}}.$$

La presión puede determinarse ahora a cualquier altura, no únicamente en las tapas. Aplicando el resultado general de la teoría cinética para una distribución de Maxwell–Boltzmann local, $p(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})kT$, queda

$$p(z) = \frac{N}{A} \left(\frac{mg e^{-\beta mgz}}{e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2}} \right). \quad (26)$$

En las tapas, esta expresión se reduce a lo que ya habíamos calculado, Ec. (25), pero a diferencia del cálculo anterior, ahora tenemos la presión (y la densidad) a cualquier altura. Cuando $g \rightarrow 0$, $p(z) \rightarrow NkT/V$.

Por último, es bueno verificar que todos los resultados respetan la simetría de traslación según el eje z . El campo era constante, de modo que no debería importar a qué altura está el cilindro. La única variable importante debería ser la posición relativa respecto al cilindro, por ejemplo, respecto a la tapa inferior. Tomemos como ejemplo la Ec. (26). Si se saca factor común $e^{-\beta mgz_1}$, queda

$$p(z) = \frac{N}{A} \left(\frac{mg e^{-\beta mg(z-z_1)}}{1 - e^{-\beta mgL}} \right),$$

donde $L = z_2 - z_1$. Aquí se ve lo que decíamos, la presión depende sólo de la posición relativa al cilindro, $z - z_1$. La presión en dos cilindros idénticos, uno con su base a altura z_1 y el otro a altura z'_1 , es la misma si se mide en los puntos que están a la misma distancia de la base de cada cilindro.

Ensamblés en general

En la sección 16.1 del libro de Callen se da un procedimiento para pasar del ensamble microcanónico al canónico; el método puede generalizarse. Debido a que está pensado para sistemas con estados discretos, el argumento de Callen trata con números de estados, en lugar de volúmenes en el espacio de fases. Esto tiene la ventaja de que es más fácil pensar las probabilidades de esa forma. Aquí vamos a seguir esa práctica, y recién al final pasaremos del conteo de estados a las integrales en el espacio de fases.

Cuando uno abandona el ensamble microcanónico, el sistema de interés pasa a formar parte de un sistema mucho mayor, compuesto por el sistema y un reservorio. Para simplificar la redacción, al sistema de interés lo llamaremos simplemente *el sistema*, y al sistema total, compuesto por el sistema y el reservorio, *el conjunto*. El conjunto es cerrado respecto de la energía, del volumen y del número de partículas. Dependiendo del ensamble que uno quiera construir, se permite al sistema intercambiar con el reservorio una o más de esas cantidades.

Tomemos el ejemplo del ensamble canónico. El conjunto total tiene una energía \mathcal{E}_{tot} fija, pero al sistema se le permite intercambiar energía con el reservorio. El sistema sigue siendo cerrado respecto del volumen y del número de partículas. Consideremos un estado j del sistema con energía \mathcal{E} . Para el conjunto valen las reglas del microcanónico. En particular, todos los estados accesibles tienen la misma probabilidad. Por lo tanto, la probabilidad de que el sistema esté en el estado j es igual a la fracción de estados del conjunto en que el sistema se encuentra en ese dado estado,

$$\rho_j = \frac{\text{número de estados del conjunto total en que el sistema se encuentra en el estado } j}{\text{número de estados posibles del conjunto total}}.$$

Si el estado del sistema es j y tiene una energía \mathcal{E} , el estado del reservorio puede ser cualquiera de sus estados que tenga una energía $\mathcal{E}_{\text{res}} = \mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}$. Si uno fija el estado del sistema, los estados posibles del conjunto se obtienen variando el estado del reservorio entre aquellos de sus estados que tengan energía $\mathcal{E}_{\text{res}} = \mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}$. La ventaja de trasladar el peso del conteo de estados al reservorio es que, siendo un sistema mucho mayor, el intercambio de energía con el sistema podrá tratarse como una perturbación. Entonces,

dicho esto, la probabilidad de que el sistema esté en el estado j , que tiene energía \mathcal{E} , es

$$\rho_j = \frac{\Omega_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E})}{\Omega_{\text{tot}}(\mathcal{E}_{\text{tot}})}. \quad (27)$$

Aquí Ω_{res} y Ω_{tot} son los números de estados del reservorio y del conjunto, respectivamente, para un dado valor de sus energías. Uno toma como hipótesis que la distribución de probabilidad del sistema es muy aguda para cierto valor medio U de su energía. Entonces, más significativo que el valor de \mathcal{E} , que será más o menos constante, es su apartamiento respecto de U ,

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E} - U.$$

En términos de esta variable, en la Ec. (27) el numerador se escribe como

$$\Omega_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}) = \Omega_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - U - \Delta\mathcal{E}).$$

Luego se aplica el resultado del microcanónico para escribir $\Omega_{\text{res}} = e^{S_{\text{res}}/k}$. Expandiendo S_{res} en torno a la energía $\mathcal{E}_{\text{tot}} - U$ se obtiene

$$\Omega_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - U - \Delta\mathcal{E}) = \exp \left\{ k^{-1} \left[S_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - U) - \Delta\mathcal{E} \left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E} \right)_{\mathcal{E}_{\text{tot}} - U} \right] \right\}. \quad (28)$$

Todos los términos de orden superior deben ser despreciables. Ahora bien,

$$\left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial E} \right)_{\mathcal{E}_{\text{tot}} - U} = \frac{1}{T},$$

donde T es la temperatura del reservorio cuando tiene una energía igual a $\mathcal{E}_{\text{tot}} - U$, a todos los fines igual a \mathcal{E}_{tot} . Por otro lado, en el denominador de la expresión (27), Ω_{tot} puede expresarse en términos de la entropía total, que, por ser aditiva, puede escribirse a su vez como una suma de dos términos,

$$\Omega_{\text{tot}}(\mathcal{E}_{\text{tot}}) = \exp [k^{-1} S_{\text{tot}}(\mathcal{E}_{\text{tot}})] = \exp [k^{-1} S_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - U) + k^{-1} S(U)],$$

donde S es la entropía del sistema y U el valor medio de su energía. Finalmente, reuniendo todo, deberían ver que resulta

$$\rho_j = e^{\beta[U - TS(U)]} e^{-\beta\mathcal{E}}. \quad (29)$$

La combinación $U - TS(U)$ es la energía libre de Helmholtz del sistema, por lo tanto

$$\rho_j = e^{\beta F} e^{-\beta\mathcal{E}}.$$

Esto y la normalización de la función ρ_j ,

$$\sum_j \rho_j = 1,$$

llevan, en definitiva, a escribir el siguiente resultado fundamental

$$e^{\beta F} \sum_j e^{-\beta \mathcal{E}} = 1 \Rightarrow Z_N \equiv \sum_j e^{-\beta \mathcal{E}} = e^{-\beta F},$$

$$\rho_j = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \mathcal{E}}.$$

Hasta aquí implícitamente hablamos de un sistema con estados discretos. Identificamos perfectamente el estado j y encontramos su probabilidad. Es necesario hacer una pequeña digresión para hablar de sistemas con estados continuos. Para eso, supongamos ahora que el sistema es un sistema clásico de partículas idénticas con variables $\{q\}$ y $\{p\}$. No queremos la probabilidad ρ_j de un estado perfectamente definido, sino la probabilidad de encontrar al sistema en el elemento de volumen $\prod dqdp$ centrado alrededor del estado j que tiene coordenadas $\{q\}_j$ y $\{p\}_j$. Esta probabilidad se define del modo habitual, introduciendo una densidad de probabilidad:

$$\text{Pr} \left(\{q\}_j, \{p\}_j, \prod dqdp \right) = \rho(\{q\}_j, \{p\}_j) \prod dqdp.$$

Paralelamente, sabemos que todos los estados que están en este elemento de volumen tiene aproximadamente la misma probabilidad ρ_j , que escribimos más arriba; y como hay $dn = (\prod dqdp)/h^{Nd}N!$ estados en ese elemento de volumen, podríamos escribir también

$$\text{Pr} \left(\{q\}_j, \{p\}_j, \prod dqdp \right) = \rho_j dn = \rho_j \frac{\prod dqdp}{h^{Nd}N!}.$$

Aquí simplemente sumamos probabilidades: hay tantos estados favorables y cada uno tiene tal probabilidad; la probabilidad total es la suma de todas. Comparando las dos expresiones para Pr resulta

$$\rho(\{q\}_j, \{p\}_j) = \frac{\rho_j}{h^{Nd}N!} = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\{q\}_j, \{p\}_j)}}{Z_N h^{Nd}N!},$$

donde la suma sobre los estados, que antes aparecía en la definición de Z_N , pasa a ser una integral que tiene en cuenta el número de estados por elemento de volumen en el espacio de fases

$$Z_N = \sum_j \rho_j \rightarrow \int \frac{(\prod dqdp)}{h^{Nd}N!} e^{-\beta \mathcal{H}(\{q\}, \{p\})}.$$

Lo que interesa recordar aquí es el procedimiento que llevó a la fórmula (29), ya que puede adaptarse fácilmente para construir otros tipos de ensambles. Por ejemplo, el ensamble gran canónico. El sistema intercambia partículas y energía con un reservorio a temperatura T y potencial químico μ . Recordando que

$$\left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial N} \right)_{V,N} = -\frac{\mu}{T},$$

un estado j con energía \mathcal{E} y número de partículas N tendrá una probabilidad

$$\begin{aligned}\rho_j &= \frac{\Omega_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}, N_{\text{tot}} - N)}{\Omega_{\text{tot}}(\mathcal{E}_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})} \\ &= \frac{\exp \left\{ k^{-1} \left[S_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - U, N_{\text{tot}} - \bar{N}) + \frac{1}{T}(U - \mathcal{E}) - \frac{\mu}{T}(\bar{N} - N) \right] \right\}}{\exp \left\{ k^{-1} \left[S_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}, N_{\text{tot}} - \bar{N}) + S(U, \bar{N}) \right] \right\}} = \frac{e^{-\beta(\mathcal{E} - \beta\mu N)}}{e^{-\beta(U - TS - \mu\bar{N})}}.\end{aligned}$$

Se definen el potencial $\Omega = U - TS - \mu\bar{N}$ y la variable $z = e^{\beta\mu}$. (Notar que para un sistema hidrostático $\Omega = -pV$.) Luego,

$$\rho_j = \frac{z^N e^{-\beta\mathcal{E}}}{e^{-\beta\Omega}}. \quad (30)$$

Además, como la suma de la probabilidad sobre todos los posibles estados del sistema, con N y j variables, debe ser 1, resulta

$$\frac{1}{e^{-\beta\Omega}} \sum_{N,j} z^N e^{-\beta\mathcal{E}} = 1 \Rightarrow Z_{\text{GC}} \equiv \sum_{N,j} z^N e^{-\beta\mathcal{E}} = e^{-\beta\Omega}. \quad (31)$$

Ensamble isobárico

El ensamble isobárico es apropiado para calcular fluctuaciones en la energía y en el volumen. El número de partículas está fijo y el sistema está en contacto con un reservorio a temperatura T y a presión p . (En sistemas no hidrostáticos, p se reemplaza por alguna fuerza o densidad de fuerza.) Recordando que

$$\left(\frac{\partial S_{\text{res}}}{\partial V} \right)_{\mathcal{E}, N} = \frac{p}{T},$$

el procedimiento de la sección anterior nos lleva a escribir

$$\begin{aligned}\rho_j &= \frac{\Omega_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}, V_{\text{tot}} - V)}{\Omega_{\text{tot}}(\mathcal{E}_{\text{tot}}, V_{\text{tot}})} \\ &= \frac{\exp \left\{ k^{-1} \left[S_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - U, V_{\text{tot}} - \bar{V}) + \frac{1}{T}(U - \mathcal{E}) + \frac{p}{T}(\bar{V} - V) \right] \right\}}{\exp \left\{ k^{-1} \left[S_{\text{res}}(\mathcal{E}_{\text{tot}} - \mathcal{E}, V_{\text{tot}} - \bar{V}) + S(U, \bar{V}) \right] \right\}} = \frac{e^{-\beta(\mathcal{E} + \beta pV)}}{e^{-\beta(U - TS + p\bar{V})}},\end{aligned}$$

donde \bar{V} es el volumen medio. En el denominador aparece la exponencial de la energía libre de Gibbs,

$$G = U - TS + p\bar{V}.$$

La suma de las probabilidades debe ser uno. Esta suma es una suma sobre los volúmenes posibles y sobre los estados j correspondientes a cada valor del volumen. De modo que, en principio, el vínculo entre la estadística y la termodinámica tomaría la siguiente forma:

$$e^{-\beta G} = \sum_V \sum_j e^{-\beta(\mathcal{E} + \beta pV)}. \quad (32)$$

La cuestión que se plantea es acerca de cómo sumar sobre los volúmenes. ¿Están los volúmenes discretizados? ¿Debe tratarse al volumen como una variable continua e integrar entre cero e infinito? La respuesta, si es que la pregunta tiene sentido, depende del sistema. Hay sistemas donde los estados de volumen o longitud están bien definidos y uno puede numerarlos fácilmente; por ejemplo, el Problema 6 de la Guía 5, acerca de una cadena lineal formada por N segmentos idénticos, cada uno de los cuales puede estar en dos estados de longitud. Pero en el caso de un gas en un cilindro, por ejemplo, eso no puede hacerse. En el espíritu de la mecánica cuántica, uno podría suponer que existe un espectro de volúmenes posibles. En el límite en que la separación entre cada par de valores sucesivos del volumen tiende a cero, a una variación del volumen entre V y $V + dV$ debe corresponder un número $\nu(V)dV$ de estados, y la suma sobre los volúmenes podrá reemplazarse por una integral pesada con la densidad $\nu(V)$. Así, escribiríamos

$$e^{-\beta G} = \int_0^\infty dV \nu(V) \left[\sum_j e^{-\beta(\mathcal{E} + \beta p V)} \right]. \quad (33)$$

Esto definiría la función de partición

$$\zeta_N = \int_0^\infty dV \nu(V) \left[\sum_j e^{-\beta(\mathcal{E} + \beta p V)} \right].$$

Incluso si los volúmenes no forman una sucesión densa, la Ec. (32) puede escribirse en esta forma, sólo que $\nu(V)$ será una función generalizada (e.g., una suma de deltas de Dirac).

Para hacerlo menos esotérico, el problema de la integral en V puede repensarse en analogía con el factor $1/h^{Nd}$ que acompaña las integraciones en el espacio de fases ($\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}$). Recordarán que el factor $1/h^{Nd}$ se introduce, en principio, para adimensionalizar el volumen en el espacio de fases, y no como una densidad destinada a aproximar sumas por integrales. Además, históricamente, sin la cuántica, no había por qué introducir una densidad. El factor $1/h^{Nd}$ pasaba a formar parte de una serie de constantes cuyo efecto recién se apreciaba al calcular el potencial químico.

Del mismo modo inocente puede pensarse $\nu(V)$: debería ser una cantidad con dimensiones de volumen⁻¹ destinada a adimensionalizar ζ_N . Ahora bien, ¿qué combinaciones de la variable V y de las constantes h , β y presión p pueden formarse que tengan dimensiones de $1/V$ (para no hablar de introducir otras constantes fundamentales del tipo de h)? El parámetro β tiene unidades de $1/\mathcal{E}$; la presión, de \mathcal{E}/V ; la constante de Planck tiene unidades de $\mathcal{E} \times \text{tiempo}$. Esto nos da dos elecciones naturales para la función $\nu(V)$,

$$\nu(V) = 1/V, \quad \nu(V) = \beta p, \quad (34)$$

por no decir nada de las combinaciones de la forma $(\beta p)^{n+1} V^n$. Nótese, sin embargo, que en límite termodinámico ρ tiene que ser una función muy aguda alrededor del volumen medio, de modo que en la integral (33) daría lo mismo escribir $\nu(V)$ que $\nu(\bar{V})$. Pero sabemos que para el sistema hidrostático

$$\frac{N}{\bar{V}} = p\beta,$$

de modo que las dos elecciones (34) terminarían dando funciones de partición iguales, salvo correcciones de orden $\log N$, completamente despreciables en el límite termodinámico.* En lo que sigue usaremos $\nu(V) = \beta p$.

Para terminar de pasar del sistema cuántico al clásico, en la Ec. (33) la suma sobre los estados debe reemplazarse por una integral en el espacio de fases,

$$e^{-\beta G} = \int_0^\infty dV \nu(V) \left[\frac{1}{h^{Nd} N!} \int \left(\prod_{i=1}^N d^d \mathbf{r}_i d^d \mathbf{p}_i \right) e^{-\beta \mathcal{H}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\})} \right].$$

El objeto fundamental en el ensamble isobárico es la función de partición de N partículas,

$$\zeta_N = \int_0^\infty dV \nu(V) e^{-\beta p V} \left[\frac{1}{h^{Nd} N!} \int \left(\prod_{i=1}^N d^d \mathbf{r}_i d^d \mathbf{p}_i \right) e^{-\beta \mathcal{H}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\})} \right].$$

La distribución de probabilidad del sistema de N partículas es

$$\rho(V, \{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) = \frac{1}{\zeta_N} \frac{\nu(V) e^{-\beta \mathcal{H}} e^{-\beta p V}}{h^{Nd} N!}.$$

La conexión con la termodinámica es a través de la función de Gibbs,

$$G(T, p, N) = -kT \log \zeta_N.$$

Si se trata de un sistema de partículas independientes, ocurre la factorización acostumbrada

$$\zeta_N = \int_0^\infty dV \nu(V) e^{-\beta p V} \frac{Z_1^N}{N!}.$$

Gas clásico

En la Ec. (17) habíamos dejado escrito Z_1 ,

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{d/2} = \frac{V}{\lambda^d}.$$

Luego, con $\nu(V) = \beta p$,

$$\zeta_N = \frac{1}{N!} \int_0^\infty dV \beta p e^{-\beta p V} \frac{V^N}{\lambda^{Nd}} = \frac{1}{N!} \frac{\Gamma(N+1)}{(\beta p)^N \lambda^{Nd}} = (\beta p \lambda^d)^{-N}.$$

Aquí, para calcular la integral hemos hecho lo siguiente:

$$\int_0^\infty dV \beta p e^{-\beta p V} V^N = \frac{1}{(\beta p)^N} \int_0^\infty dx e^{-x} x^N = \frac{\Gamma(N+1)}{(\beta p)^N}.$$

*Sí puede llegar a ser relevante la elección de una u otra densidad es en sistemas de pocas partículas, en especial en simulaciones numéricas, donde no queda otra que considerar un número finito de partículas.

La función de Gibbs es entonces

$$G(T, p, N) = NkT \log (\beta p \lambda^d).$$

Las funciones termodinámicas se obtienen a partir de la ecuación

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN.$$

Por ejemplo, la ecuación de estado es

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{p}.$$

La entropía,

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T,N} = -\frac{G}{T} + \frac{(d+2)}{2} Nk = Nk \left[-\log (\beta p \lambda^d) + \frac{(d+2)}{2} \right].$$

Mediante la ecuación de estado puede escribirse $\beta p = N/V$, con lo que se obtiene nuevamente la Ec. (7),

$$S = Nk \left[\log \left(\frac{V}{N \lambda^d} \right) + \frac{(d+2)}{2} \right].$$

A través la ecuación de Euler, se sabe que $G = \mu N$. Calcular el potencial químico es entonces muy sencillo en este ensamble,

$$\mu = kT \log (\beta p \lambda^d).$$

Gas ultrarrelativista

En este caso habíamos encontrado

$$Z_1 = \frac{V}{h^d} \Omega_d \frac{\Gamma(d)}{(\beta c)^d} = \frac{V}{\lambda_r^d},$$

donde

$$\lambda_r^d = \frac{(\beta h c)^d}{\Omega_d \Gamma(d)}.$$

Entonces

$$\zeta_N = \frac{1}{N!} \int_0^\infty dV \beta p \frac{V^N}{\lambda_r^{Nd}} e^{-\beta p V}.$$

Formalmente, ésta es la misma ecuación que para el gas clásico, así que podemos tomar algunos de los resultados de la sección anterior,

$$G(T, p, N) = NkT \log (\beta p \lambda_r^d).$$

La ecuación de estado es, como ya sabemos, $p\beta = N/V$. La entropía vuelve a dar lo mismo que en los otros ensambles:

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T,N} = -\frac{G}{T} + (d+1)Nk = Nk [-\log(\beta p \lambda_r^d) + (d+1)] \\ &= Nk \left[\log \left(\frac{V}{N \lambda_r^d} \right) + (d+1) \right]. \end{aligned}$$