

Guía 3, problemas 8-10

Guillem Pérez Nadal

Problema 8

Enunciado

Considere un gas ideal monoatómico en el microcanónico. La energía de cada partícula es $\epsilon = p^2/2m$.

- (a) Calcule el volumen del espacio de fases encerrado por la superficie de energía E .
- (b) Calcule la entropía, primero como función de E y luego como función de T .
- (c) Encuentre la energía, la capacidad calorífica a volumen constante y la ecuación de estado.
- (d) En particular, demuestre que la ecuación de estado para un gas ideal clásico es $PV = NkT$ independientemente de cuál es la relación entre la energía y el impulso de las partículas. (Por ejemplo, para un gas ordinario $\epsilon(p) = p^2/2m$; para uno ultrarrelativista, $\epsilon(p) = cp$.)

Resolución

¿Qué es un microestado de un sistema de N partículas clásicas? En principio diríamos que es un punto (p, q) en el espacio de fases, que es un espacio de $6N$ dimensiones. Pero eso nos lleva a algo indeseado: el número de microestados con energía E , que queremos contar para calcular la entropía, es el número de puntos que hay en la hipersuperficie $H(p, q) = E$, donde H es el hamiltoniano del sistema, y ese número es infinito. Para librarnos de ese infinito, postulamos que un microestado no es un punto sino una cajita $6N$ -dimensional en el espacio de fases. En realidad, tiene sentido que un microestado sea eso, porque el principio de incertidumbre de la física cuántica nos dice que no podemos medir p y q a la vez. En consonancia con eso, es natural postular que el volumen de esa cajita es h^{3N} , donde h es la constante de Planck, ya que ése es el pixelado más fino del espacio de fases que permite el principio de incertidumbre. Pero ahora que los microestados no son puntos sino cajitas, no tienen una energía bien definida, porque en general H no es constante sobre la cajita sino que varía de un punto

a otro de ella. Por lo tanto, lo que tenemos que contar en el microcanónico es el número de microestados que caen dentro de una cierta cáscara,

$$E - \Delta E \leq H(p, q) \leq E. \quad (1)$$

Vamos a hacer esta cuenta para el gas ideal monoatómico. Éste es un sistema de partículas libres, así que su hamiltoniano es

$$H(p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad (2)$$

donde m es la masa de las partículas. Calculemos primero el número $\bar{\Omega}(E)$ de microestados con energía menor o igual a E . Ese número será el volumen de la región $H(p) \leq E$ dividido por el volumen de un microestado,

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H(p) \leq E} d^{3N}p d^{3N}q = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{H(p) \leq E} d^{3N}p, \quad (3)$$

donde V es el volumen del sistema. Ahora, por (2), la integral que aparece en el último miembro de esta ecuación es el volumen encerrado por una esfera de radio $\sqrt{2mE}$ en un espacio de $3N$ dimensiones. Wikipedia nos dice cuánto vale el volumen encerrado por una esfera de radio r en un espacio de n dimensiones,

$$V(r, n) = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} r^n \quad (4)$$

(les puede chocar un poco este factorial en el caso en que n es impar; la definición del factorial se extiende a números complejos cualesquiera a través de la función gamma, $z! = \Gamma(z + 1)$). Reemplazando este resultado en (3) con $r = \sqrt{2mE}$ y $n = 3N$ obtenemos

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{1}{(3N/2)!} V^N \left(\frac{\sqrt{2\pi mE}}{h} \right)^{3N}. \quad (5)$$

Ahora podemos calcular lo que nos interesa, que es el número Ω de microestados que caen en la cáscara (1),

$$\Omega = \bar{\Omega}(E) - \bar{\Omega}(E - \Delta E) = \bar{\Omega}(E) \left[1 - \left(\frac{E - \Delta E}{E} \right)^{3N/2} \right]. \quad (6)$$

Ah, pero un momento. En el último miembro de esta ecuación, el término entre paréntesis es menor a 1 y está elevado a una potencia muy grande, infinita en el límite termodinámico. Por lo tanto podemos despreciar ese término,

$$\Omega = \bar{\Omega}(E). \quad (7)$$

Eso seguramente les resulte sorprendente: cuando la dimensión es muy alta, el volumen de una cáscara esférica tiende al volumen total encerrado por la esfera. A partir de (5) y (7) podemos calcular la entropía,

$$\begin{aligned} S = k \ln \Omega &= k \left\{ N \ln \left[V \left(\frac{\sqrt{2\pi m E}}{h} \right)^3 \right] - \frac{3N}{2} \left[\ln \left(\frac{3N}{2} \right) - 1 \right] \right\} \\ &= Nk \left[\ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) + \frac{3}{2} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

donde hemos usado la aproximación de Stirling e introducido la *longitud de onda térmica de de Broglie*,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m(2E)/(3N)}}. \quad (9)$$

Nótese que la raíz en el denominador tiene unidades de impulso, así que λ es una longitud de onda de de Broglie, de ahí su nombre. Ahora, la entropía que hemos obtenido tiene un problema: ¡no es extensiva! Eso es porque el argumento del logaritmo en (8) es extensivo (nótese que λ es intensiva). ¿Estamos dispuestos a aceptar eso? Bueno, consideremos el siguiente experimento: tenemos un sistema aislado compuesto por dos copias idénticas del gas separadas por una pared adiabática, rígida e impermeable, y sacamos la pared interna. ¿Qué ocurre con la entropía? De acuerdo con la ecuación (8), la entropía inicial es

$$S_i = 2Nk \left[\ln \left(\frac{V}{\lambda^3} \right) + \frac{3}{2} \right], \quad (10)$$

y la final es la de un solo gas de $2N$ partículas que ocupa un volumen $2V$ y tiene energía $2E$,

$$S_f = 2Nk \left[\ln \left(\frac{2V}{\lambda^3} \right) + \frac{3}{2} \right], \quad (11)$$

de manera que $S_f > S_i$. ¡Pero eso no puede ser, porque sabemos por experiencia que cuando sacamos la pared no cambia nada, así que no puede cambiar la entropía! Esta discrepancia con el experimento se llama la *paradoja de Gibbs*. Así que no, no podemos aceptar el resultado (8). ¿Qué está ocurriendo? Bueno, estamos tratando las partículas como distinguibles (porque las hemos etiquetado, ver por ejemplo la ecuación (2)); entonces claro que aumenta la entropía al sacar la pared interna, porque aumenta el número de microestados posibles: las partículas que inicialmente estaban en la mitad izquierda ahora pueden ocupar todo el recipiente, y lo mismo con las partículas que inicialmente estaban en la mitad derecha. *Para resolver el conflicto con la experiencia debemos postular que las partículas son indistinguibles*. De hecho, pensándolo bien, la física cuántica no nos deja otra opción. Si las partículas son idénticas entre sí, ¿qué nos hacía pensar que las podíamos distinguir? Bueno, las podíamos etiquetar con su posición inicial: “ésta es la partícula que inicialmente estaba en esa esquina, ésta otra es la que inicialmente estaba en el centro del recipiente”, etc. Pero esto asumía que podíamos seguir a las partículas, y sabemos por la física

cuántica que no podemos hacer eso porque las partículas no tienen una trayectoria definida. Por lo tanto, la física cuántica implica que las partículas idénticas son necesariamente indistinguibles. Bueno, ahora que hemos visto de dónde viene el problema de la falta de extensividad de la entropía deberíamos empezar otra vez desde cero, trabajando con partículas indistinguibles. Eso es lo que hace la *estadística cuántica*, que veremos más adelante. Aquí, de momento, nos vamos a contentar con una aproximación. Recordemos lo que vimos en el [problema 5 de la guía 2](#), el de los libros y las cajas: cuando el número de libros es mucho menor al número de cajas, el número de configuraciones indistinguibles es aproximadamente igual al número de configuraciones distinguibles dividido por $N!$. Eso sugiere que, cuando el gas esté muy diluido, vamos a tener

$$\Omega \simeq \frac{\Omega_{\text{dist}}}{N!}. \quad (12)$$

Vamos a trabajar con esta hipótesis y más adelante, cuando veamos estadística cuántica, vamos a ver de manera rigurosa que esto es efectivamente una buena aproximación cuando el gas está muy diluido. Esta prescripción para dar cuenta de la indistinguibilidad de las partículas de manera aproximada se conoce como el *conteo de Boltzmann*. Dividiendo, pues, el número de microestados obtenido anteriormente por $N!$ y aplicando Stirling obtenemos

$$S = S_{\text{dist}} - Nk(\ln N - 1) = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (13)$$

Ahora sí, la entropía es extensiva y somos felices. Este resultado se conoce como la *ecuación de Sackur-Tetrode*.

El problema nos pide ahora que calculemos varias cantidades en función de la temperatura. Notando a partir de la definición de λ , ecuación (9), que el argumento del logaritmo en (13) es proporcional a $E^{3/2}$ vemos que

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E}, \quad (14)$$

así que

$$E = \frac{3}{2} NkT. \quad (15)$$

La capacidad calorífica a volumen constante es pues

$$C_V = \frac{3}{2} Nk. \quad (16)$$

Estas dos últimas ecuaciones se pueden obtener también a partir del *teorema de equipartición*, que han visto en la teórica y discutiremos nosotros también en algún otro lugar. Por otra parte notemos que, si queremos expresar la entropía en función de la temperatura en lugar de la energía, simplemente tenemos que

reemplazar (15) en la definición de λ , ecuación (9), porque toda la dependencia de S en E está escondida ahí. Haciendo eso obtenemos

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (17)$$

Ésta es la forma en la que se suele presentar la longitud de onda térmica de de Broglie. Obtener la ecuación de estado también es muy fácil,

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{Nk}{V}, \quad (18)$$

que es la ecuación de estado del gas ideal observada experimentalmente si fijamos $k = R/N_A$, donde R es la constante de los gases ideales y N_A el número de Avogadro. Por último, el problema nos pide que veamos que, en realidad, esta ecuación de estado se satisface en un contexto mucho más general que el del gas ideal. En efecto, consideremos cualquier sistema con un hamiltoniano que sólo dependa de los momentos, $H = H(p)$. La ecuación (3) se sigue cumpliendo, así que tenemos

$$\Omega = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{H(p) \leq E} d^{3N}p = V^N f(E, N), \quad (19)$$

donde f es una función desconocida (dependerá de cuál sea el hamiltoniano), pero que en todo caso sólo depende de E y N , no del volumen. La entropía, pues, tiene la forma

$$S = k \ln \Omega = Nk \ln V + g(E, N) \quad (20)$$

con $g = k \ln f$, y por lo tanto se sigue cumpliendo (18), como queríamos probar.

Problema 9

Enunciado

Encuentre la función de partición del gas ideal en el ensamble canónico. La energía de cada partícula es $\epsilon = p^2/2m$. Calcule $S(T, V, N)$ y compare con el resultado del ensamble microcanónico.

Resolución

Me voy a limitar a calcular la función de partición, el resto se lo dejo a ustedes. Aplicando el conteo de Boltzmann tenemos

$$Z_C = \frac{Z_{C,\text{dist}}}{N!}, \quad (21)$$

donde $Z_{C,\text{dist}}$ es la función de partición canónica para partículas distinguibles. Ésta última factoriza, porque las partículas son no interactuantes y sus estados

son independientes en este ensamble, así que

$$Z_C = \frac{(Z_1)^N}{N!}, \quad (22)$$

donde Z_1 es la función de partición de una sola partícula,

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{1}{h^3} \int d^3p d^3q e^{-\beta p^2/2m} = \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta p^2/2m} \\ &= \frac{V}{h^3} \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/2m} \right)^3. \end{aligned} \quad (23)$$

Usando que $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2} = \sqrt{\pi/a}$ obtenemos finalmente

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}, \quad (24)$$

donde λ es la longitud de onda térmica de de Broglie, ecuación (17). Junto con (22), este resultado nos da la función de partición canónica del sistema.

Problema 10

Enunciado

Encuentre la función de partición del gas ideal en el ensamble gran canónico. La energía de cada partícula es $\epsilon = p^2/2m$. Calcule $S(T, V, \mu)$ y compare con los resultados de los otros ensambles.

Resolución

De vuelta, me voy a limitar a calcular la función de partición y el resto lo dejo para ustedes. En términos de la fugacidad $z = e^{\beta\mu}$, y usando (22), tenemos

$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_C(N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(zZ_1)^N}{N!} = e^{zZ_1}, \quad (25)$$

donde en la última igualdad hemos usado el desarrollo de Taylor de la exponencial. Así pues, por (24),

$$Z_{GC} = e^{zV/\lambda^3}. \quad (26)$$

¡Así de simple!