

Física Teórica 3 – segundo cuatrimestre de 2023

Guía 5: gas ideal para todas y todos *

El propósito de este apunte

Este apunte trata sobre el gas ideal en régimen clásico, por contraposición al régimen cuántico. Es usual trabajar en un espacio de dimensión d y con una relación de dispersión

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \alpha p^s. \quad (1)$$

Muchos resultados son independientes de s , y muchos otros resultan superficialmente independientes de d y de s . La relación de dispersión (1) incluye dos casos importantes. Para un gas compuesto por partículas de masa m en régimen no relativista

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m}, \quad (2)$$

de manera que $s = 2$ y $\alpha = 1/(2m)$. Para un gas ultrarrelativista

$$\epsilon(\mathbf{p}) = cp. \quad (3)$$

Es decir, $s = 1$ y $\alpha = c$, donde c es la velocidad de la luz. Los valores de d más relevantes son $d = 3$ y $d = 2$. En las secciones siguientes se calculan las funciones de partición en los tres ensambles principales, para d y s en general.

Notación

Los símbolos $\{\mathbf{r}\}$ y $\{\mathbf{p}\}$ representan las posiciones y los impulsos de las N partículas. Hay dos clases de integrales. Las que se hacen en el espacio de fase de una sola partícula,

$$\int d^d \mathbf{r}_i \int d^d \mathbf{p}_i, \quad (4)$$

y las que se hacen en el espacio de fase de las N partículas,

$$\prod_{i=1}^N \int d^d \mathbf{r}_i \int d^d \mathbf{p}_i. \quad (5)$$

Uno puede pensar que las Nd componentes cartesianas de los N vectores \mathbf{r}_i o de los N vectores \mathbf{p}_i son las componentes cartesianas de un par de vectores \mathbf{r} y \mathbf{p} , cada uno en un espacio de dimensión Nd . Entonces escribiremos

$$\prod_{i=1}^N d^d \mathbf{r}_i = d^{Nd} \mathbf{r}, \quad (6)$$

*zanellaj@df.uba.ar

y, análogamente,

$$\prod_{i=1}^N d^d \mathbf{p}_i = d^{Nd} \mathbf{p}. \quad (7)$$

Una vez que hemos definido los vectores \mathbf{r} y \mathbf{p} en los espacios de Nd dimensiones, nada nos obliga a usar coordenadas cartesianas. De hecho, en la mayoría de las integrales usaremos la generalización de las coordenadas esféricas para un espacio de dimensión d o Nd .

Ensamble microcanónico

Contar estados cuando las variables son continuas es un asunto delicado. Habitualmente el ensamble microcanónico para el gas ideal se define en términos del volumen del espacio de fase de la región con energía entre $E - \Delta E$ y E . Cuando el número de partículas es mucho mayor que uno, el valor preciso de ΔE es irrelevante. Lo único que importa es que no sea arbitrariamente pequeño. Es tan irrelevante, que uno puede tomar $\Delta E = E$ y calcular el volumen en el espacio de fase de la región con energía menor o igual que E . Trabajaremos con esa definición:

$$S(E, N) = k \log \Omega(E, N), \quad (8)$$

donde

$$\Omega(E, N) = \frac{1}{N!} \int_{E(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) \leq E} \frac{d^{Nd} \mathbf{r} d^{Nd} \mathbf{p}}{h^{Nd}}. \quad (9)$$

El factor $N!$ tiene en cuenta la indistinguibilidad de las partículas. El factor h^{Nd} , en principio, sólo está para que $\Omega(E, N)$ sea adimensional. Del estudio de los sistemas cuánticos, sabemos que h es la constante de Planck. La mayoría de los resultados no dependen ni del factor $N!$ ni del factor h^{Nd} . Esos factores son importantes cuando hay intercambio de partículas.

En algunos problemas de la guía, el estado de las partículas está definido, además, por grados de libertad internos, como la orientación o niveles discretos de excitación. En tales casos, la suma sobre estados también deberá recorrer los grados de libertad internos. Si cada partícula tiene asociada una orientación \hat{n}_i y la energía depende de \hat{n}_i , por cada partícula habrá que incluir una integral

$$\int d\Omega_i, \quad (10)$$

donde $d\Omega_i$ es el elemento de ángulo sólido asociado a \hat{n}_i . La región de integración quedará definida por

$$E(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}, \{\hat{n}\}) \leq E. \quad (11)$$

Si las partículas tienen un grado de libertad interno con un espectro discreto de energías ϵ_j , por cada partícula habrá que incluir una suma sobre j ,

$$\sum_{j_i} . \quad (12)$$

En la Ec. (9), ni siquiera estamos diciendo que el gas está contenido en un recipiente con un dado volumen. El gas podría estar en una trampa de potencial, sin un volumen definido. En lugar del volumen, la variable termodinámica relevante será alguno de los parámetros que definen el potencial. Por esa razón, en la Ec. (8) no incluimos al volumen explícitamente entre las variables de S . La ecuación fundamental para S dependerá de E , del número de partículas y de los parámetros que regulan el intercambio de trabajo.

Dicho lo cual, en este apunte sólo trataremos el caso en el que el gas está contenido en un recipiente de volumen V . Además supondremos que

$$E(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\}) = E(\{\mathbf{p}\}) = \sum_{i=1}^N \epsilon(\mathbf{p}_i). \quad (13)$$

Es decir, asumiremos que las partículas son no interactuantes y que la energía no depende de la posición. Luego, las integrales espaciales en la Ec. (9) pueden hacerse explícitamente y

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{Nd}} \int_{E(\{\mathbf{p}\}) \leq E} d^{Nd} \mathbf{p}. \quad (14)$$

La parte complicada en la ecuación anterior es calcular la integral en los impulsos.

Notablemente, es posible escribir la ecuación de estado sin conocer la forma precisa de $E(\{\mathbf{p}\})$. La presión es

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V}. \quad (15)$$

Al tomar el logaritmo de Ω , el volumen aparece en un término aditivo de la forma

$$N \log V. \quad (16)$$

Por lo tanto,

$$PV = NkT, \quad (17)$$

independientemente de si el gas es no relativista, relativista, ultrarrelativista, etc. Lo único que importa es que el régimen sea clásico y que las partículas no interactúen. En lo que sigue, supondremos que

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \alpha p^s. \quad (18)$$

Para un gas no relativista, $\alpha = 1/(2m)$ y $s = 2$. Para un gas ultrarrelativista $\alpha = c$ y $s = 1$.

El caso $s = 2$

El caso $s = 2$ es especialmente sencillo, de modo que lo trataremos antes de analizar el caso general. En el espacio de fase de las N partículas, hemos definido un vector \mathbf{p} en Nd dimensiones. La condición sobre la energía se lee como una condición sobre el módulo al cuadrado de este vector,

$$\sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2 = |\mathbf{p}|^2 = p^2 \leq \frac{E}{\alpha}. \quad (19)$$

La integral de la Ec. (14) mide, entonces, el volumen de una esfera de radio $\sqrt{E/\alpha}$ en un espacio de Nd dimensiones,

$$I = \int_{p^2 \leq \frac{E}{\alpha}} d^{Nd} \mathbf{p}. \quad (20)$$

La integral puede escribirse en *esféricas*,

$$I = \int d\Omega_{Nd} \int_0^{\sqrt{E/\alpha}} dp p^{Nd-1} = \frac{\Omega_{Nd}}{Nd} \left(\frac{E}{\alpha} \right)^{Nd/2}. \quad (21)$$

Aquí Ω_{Nd} es la generalización del área de una esfera unitaria en Nd dimensiones. El cálculo estándar de esta área tiene la desventaja de ser demasiado ingenioso. En n dimensiones,

$$S_n = \int d^n \mathbf{r} e^{-r^2} = \Omega_n \int_0^\infty dr r^{n-1} e^{-r^2}. \quad (22)$$

Recuerden que la expresión integral de la función $\Gamma(x)$ es

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dt t^{x-1} e^{-t}. \quad (23)$$

Introduciendo el cambio de variables $x = r^2$, podemos hacer aparecer esta función,

$$S_n = \frac{1}{2} \Omega_n \int dx x^{n/2-1} e^{-x} = \frac{1}{2} \Omega_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right). \quad (24)$$

Esta ecuación está muy bien, pero no nos lleva muy lejos. El truco está en que S_n puede calcularse de manera alternativa y muy fácilmente en coordenadas cartesianas,

$$S_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \right)^n = (\sqrt{\pi})^n. \quad (25)$$

Comparando ambas expresiones, concluimos que

$$\Omega_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}. \quad (26)$$

Será útil dejar escrito también el volumen de una esfera de radio R en n dimensiones:

$$V_n = \int_{r \leq R} d^n \mathbf{r} = \Omega_n \int_0^R dr r^{n-1} = \frac{\Omega_n R^n}{n}. \quad (27)$$

Cuando n es proporcional al número de partículas, conviene desarrollar esta expresión un poco más, usando la Ec. (26) y la propiedad $x\Gamma(x) = \Gamma(x+1) = x!$,

$$V_n = \frac{2\pi^{n/2} R^n}{n\Gamma(\frac{n}{2})} = \frac{\pi^{n/2} R^n}{\frac{n}{2}\Gamma(\frac{n}{2})} = \frac{\pi^{n/2} R^n}{(\frac{n}{2})!}. \quad (28)$$

Volviendo a la Ec. (21),

$$I = \frac{\pi^{Nd/2}}{(\frac{Nd}{2})!} \left(\frac{E}{\alpha}\right)^{Nd/2}. \quad (29)$$

Finalmente,

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{Nd}} \frac{\pi^{Nd/2}}{(\frac{Nd}{2})!} \left(\frac{E}{\alpha}\right)^{Nd/2} = \frac{1}{N! (\frac{Nd}{2})!} \left[\frac{V\pi^{d/2}}{h^d} \left(\frac{E}{\alpha}\right)^{d/2} \right]^N. \quad (30)$$

Puesto que estamos suponiendo que el número de partículas es muy grande, para los factoriales podemos usar la aproximación de Stirling,

$$x! \simeq \left(\frac{x}{e}\right)^x. \quad (31)$$

Con esto queda

$$\Omega(E, V, N) = \left[e^{\frac{d}{2}+1} \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi}{h^2\alpha d} \frac{E}{N}\right)^{\frac{d}{2}} \right]^N. \quad (32)$$

Con toda intención buscamos formar combinaciones intensivas de variables extensivas, como la densidad V/N o la energía por partícula E/N . La extensividad de la entropía va a estar garantizada por el exponente N ,

$$S(E, V, N) = N \left\{ \frac{d}{2} + 1 + \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi}{h^2\alpha d} \frac{E}{N}\right)^{\frac{d}{2}} \right] \right\}. \quad (33)$$

La entropía como función de E , V y N proporciona una ecuación fundamental. Toda la termodinámica del gas está en la ecuación anterior.

Una de las cosas que podemos hacer es calcular la energía en función de la temperatura. La temperatura es

$$\frac{1}{kT} = \frac{1}{k} \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{d}{2} \frac{N}{E}. \quad (34)$$

Es decir,

$$E = \frac{d}{2} NkT. \quad (35)$$

En tres dimensiones, encontramos el resultado conocido. Escribiendo E en términos de la temperatura en la Ec. (33), obtenemos

$$S(T, V, N) = N \left\{ \frac{d}{2} + 1 + \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{\pi kT}{h^2 \alpha} \right)^{\frac{d}{2}} \right] \right\}. \quad (36)$$

Como estamos en el caso $s = 2$, podemos escribir directamente $\alpha = 1/(2m)$. Así,

$$S(T, V, N) = N \left\{ \frac{d}{2} + 1 + \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{d}{2}} \right] \right\}. \quad (37)$$

El parámetro

$$\lambda^d = \left(\frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \right)^d \quad (38)$$

tiene unidades de volumen. La longitud λ , llamada longitud de onda térmica, es del orden de la longitud de onda de de Broglie. Recuerden que una partícula con impulso p tiene asociada una longitud de onda cuántica

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p}. \quad (39)$$

Para partículas a temperatura T , el impulso característico es

$$p = \sqrt{\frac{2mE}{N}} = \sqrt{dmkT}. \quad (40)$$

Luego, la longitud de de Broglie característica será

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{dmkT}}. \quad (41)$$

Esto es esencialmente la longitud de onda térmica definida por la Ec. (38). Cuanto mayor es la temperatura, menor es la longitud de onda térmica. El régimen es clásico cuando el volumen característico λ^d es mucho menor que el volumen por partícula V/N . Toda la dependencia con la temperatura en la Ec. (37) viene a través de λ ,

$$S(T, V, N) = N \left[\frac{d}{2} + 1 + \log \left(\frac{V}{N\lambda^d} \right) \right]. \quad (42)$$

El potencial químico nos dará un punto de comparación con los otros ensambles. Hay que tener el cuidado de usar la ecuación fundamental (33). Es la derivada respecto de

$S(E, V, N)$ la que define el potencial químico, y no la derivada de $S(T, V, N)$:

$$\frac{\mu}{kT} = -\frac{1}{k} \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} = -\log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4m\pi E}{h^2 d} \frac{1}{N} \right)^{\frac{d}{2}} \right] = \log \left(\frac{N\lambda^d}{V} \right). \quad (43)$$

Conviene reescribir esto como

$$z = e^{\beta\mu} = \frac{N\lambda^d}{V}. \quad (44)$$

Como ya dijimos, el gas está en régimen clásico si el volumen λ^d es mucho menor que el volumen por partícula V/N . Esto significa que en el régimen clásico $z \ll 1$. Para que ocurra esto, el potencial químico debe ser negativo. Pero no se dejen engañar por la doble desigualdad: $e^{\beta\mu} \ll 1$ no implica $-\beta\mu \gg 1$. Alcanza con que $-\beta\mu$ sea del orden de unas pocas unidades para que z sea mucho menor que uno: $e^{-7} \approx 10^{-3}$. Pueden verificar que para el oxígeno en el aire a 300 K y 1 atm, $\beta\mu \approx -16$ y $z \approx 10^{-7}$. Ven que z es extremadamente pequeño, pero $-\beta\mu$ no es extremadamente grande.

El caso general

Regresemos a la expresión general (14), con $E(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \alpha p_i^s$,

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{Nd}} \int_{\sum_{i=1}^N p_i^s \leq \frac{E}{\alpha}} d^{Nd} \mathbf{p}. \quad (45)$$

El caso $s = 2$ resultó fácil de resolver porque la suma $\sum_i p_i^s$ es igual $|\mathbf{p}|^2$. Entonces era inmediato identificar el volumen Ω con el volumen de una esfera en Nd dimensiones. Cuando s puede tomar cualquier valor, las cosas son más complicadas. La idea es hacer un cambio de variables que lleve de nuevo al caso $s = 2$.

La integral en cuestión es

$$I(R) = \int_{\sum_{i=1}^N p_i^s \leq R} d^{Nd} \mathbf{p} = \int_{\sum_{i=1}^N p_i^s \leq R} \prod_{i=1}^N d^d \mathbf{p}_i. \quad (46)$$

Ya que la condición es sobre los módulos de los impulsos, hagamos explícitamente las integrales angulares,

$$I(R) = \Omega_d^N \int_{\sum_{i=1}^N p_i^s \leq R} \prod_{i=1}^N dp_i p_i^{d-1}. \quad (47)$$

Con el cambio de variables $p_i^s = q_i^2$, resulta

$$I(R) = \Omega_d^N \left(\frac{2}{s}\right)^N \int_{\sum_{i=1}^N q_i^2 \leq R} \prod_{i=1}^N dq_i q_i^{2d/s-1}. \quad (48)$$

En las nuevas variables, la región de integración está definida por una condición que tiene un aspecto más cercano al del caso $s = 2$. Las integrales

$$\int dq_i q_i^{2d/s-1} \quad (49)$$

tienen la misma forma que la parte radial de las integrales

$$\int d^{2d/s} \mathbf{q}_i. \quad (50)$$

Reconstruyamos artificialmente estas integrales multiplicando y dividiendo por $\Omega_{2d/s}$,

$$\int dq_i q_i^{2d/s-1} = \frac{1}{\Omega_{2d/s}} \int d\Omega_{2d/s} \int dq_i q_i^{2d/s-1} = \frac{1}{\Omega_{2d/s}} \int d^{2d/s} \mathbf{q}_i. \quad (51)$$

Volviendo a la Ec. (48),

$$I(R) = \frac{\Omega_d^N}{\Omega_{2d/s}^N} \left(\frac{2}{s}\right)^N \int_{\sum_{i=1}^N |\mathbf{q}_i|^2 \leq R} \prod_{i=1}^N d^{2d/s} \mathbf{q}_i = \frac{\Omega_d^N}{\Omega_{2d/s}^N} \left(\frac{2}{s}\right)^N \int_{|\mathbf{q}| \leq R^{1/2}} d^{2Nd/s} \mathbf{q}. \quad (52)$$

La última integral es el volumen de una esfera de radio $R^{1/2}$ en el espacio euclídeo de $2Nd/s$ dimensiones. Tenemos una fórmula para eso, Ec. (28),

$$I(R) = \frac{\Omega_d^N}{\Omega_{2d/s}^N} \left(\frac{2}{s}\right)^N \frac{\pi^{Nd/s} R^{Nd/s}}{\left(\frac{Nd}{s}\right)!}. \quad (53)$$

Finalmente, usando este resultado en la Ec. (45),

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{Nd}} \frac{\Omega_d^N}{\Omega_{2d/s}^N} \left(\frac{2}{s}\right)^N \frac{\pi^{Nd/s} (E/\alpha)^{Nd/s}}{\left(\frac{Nd}{s}\right)!}. \quad (54)$$

Usando la aproximación de Stirling y las expresiones explícitas de las áreas Ω_n ,

$$\Omega(E, V, N) = \left[e^{d/s+1} \frac{V}{Nh^d} \frac{2\pi^{d/2} \Gamma(\frac{d}{s})}{s \Gamma(\frac{d}{2})} \left(\frac{sE}{\alpha Nd}\right)^{d/s} \right]^N. \quad (55)$$

Evidentemente, este no fue un cálculo trivial.

La entropía es

$$S(E, V, N) = k \log \Omega(E, V, N) = N \left\{ \frac{d}{s} + 1 + \log \left[\frac{V}{Nh^d} \frac{2\pi^{d/2} \Gamma(\frac{d}{s})}{s \Gamma(\frac{d}{2})} \left(\frac{sE}{\alpha Nd}\right)^{d/s} \right] \right\}. \quad (56)$$

Casi todo es irrelevante en el cálculo de la temperatura, $1/T = \partial S/\partial E$,

$$kT = \frac{sE}{Nd} \Rightarrow \frac{E}{N} = \frac{d}{s}kT. \quad (57)$$

Para $s = 2$, recobramos el resultado de la sección anterior. Para un gas ultrarrelativista en tres dimensiones,

$$E = 3NkT = 3PV. \quad (58)$$

La forma usual de escribir esta relación es

$$P = \frac{1}{3} \frac{E}{V}. \quad (59)$$

La presión de un gas clásico ultrarrelativista es igual a un tercio de la densidad de energía. Es uno de esos resultados que hay que recordar.

La entropía en función de la temperatura es

$$S(T, V, N) = N \left\{ \frac{d}{s} + 1 + \log \left[\frac{V}{Nh^d} \frac{2\pi^{d/2}\Gamma(\frac{d}{s})}{s\Gamma(\frac{d}{2})} \left(\frac{kT}{\alpha} \right)^{d/s} \right] \right\}. \quad (60)$$

Podemos definir una longitud térmica,

$$\lambda^d = \frac{s\alpha^{d/s}\Gamma(\frac{d}{2})h^d}{2\pi^{d/2}\Gamma(\frac{d}{s})(kT)^{d/s}} = \frac{s(\beta\alpha)^{d/s}h^d}{\Omega_d\Gamma(\frac{d}{s})}. \quad (61)$$

Por ejemplo, para partículas no relativistas en tres dimensiones,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (62)$$

En general, para partículas no relativistas en d dimensiones,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (63)$$

es decir, vale la misma expresión independientemente de la dimensión del espacio. Para partículas ultrarrelativistas en tres dimensiones, $s = 1$ y $\alpha = c$,

$$\lambda = \frac{1}{2\pi^{1/3}} \frac{hc}{kT}. \quad (64)$$

La fórmula general es más fácil de recordar que este caso particular,

$$\lambda^d = \frac{(hc\beta)^d}{\Omega_d\Gamma(d)}. \quad (65)$$

Lo fundamental es que $\lambda^d \propto \beta^d$.

Este procedimiento, consistente en meter todo en una bolsa llamada λ , conduce a una expresión sencillísima para la entropía,

$$S(T, V, N) = Nk \left[\frac{d}{s} + 1 + \log \left(\frac{V}{N\lambda^d} \right) \right]. \quad (66)$$

Para el potencial químico, resulta

$$\beta\mu = -\frac{1}{k} \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} = -\log \left(\frac{V}{N\lambda^d} \right). \quad (67)$$

De modo equivalente,

$$z = e^{\beta\mu} = \frac{N\lambda^d}{V}. \quad (68)$$

Superficialmente, es el mismo resultado que en el caso $s = 2$, pero hay dependencias con d y s que están ocultas en la expresión explícita de λ .

Lo que deben recordar es que, en términos de λ , todo se escribe de manera muy sencilla. Por lo tanto, lo importante es tener una forma eficiente de reproducir el resultado (61). El ensamble microcanónico no parece ser la forma más eficiente. En el ensamble canónico λ aparece en seguida y con muy poco trabajo.

Ensamble canónico

Las cálculos son mucho más simples en el ensamble canónico. La función de partición es

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{Nd}\mathbf{r} d^{Nd}\mathbf{p}}{h^{Nd}} e^{-\beta E(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{p}\})}. \quad (69)$$

Si las partículas están en un recipiente de volumen V y la energía no depende de la posición, la integral espacial contribuye con un factor V^N ,

$$\int d^{Nd}\mathbf{r} = \prod_{i=1}^N \int d^d\mathbf{r}_i = V^N. \quad (70)$$

Si, a su vez, la energía está dada por

$$E(\{\mathbf{p}\}) = \sum_{i=1}^N \epsilon(\mathbf{p}_i), \quad (71)$$

las integrales en el impulso se factorizan en N términos idénticos

$$\int d^{Nd}\mathbf{p} e^{-\beta E(\{\mathbf{p}\})} = \prod_{i=1}^N \int d^d\mathbf{p}_i e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p}_i)} = \left[\int d^d\mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p})} \right]^N. \quad (72)$$

Así,

$$Z = \frac{V^N}{h^{Nd} N!} \left[\int d^d \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p})} \right]^N. \quad (73)$$

Esto suele escribirse como

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad (74)$$

donde

$$Z_1 = \frac{V}{h^d} \int d^d \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p})}. \quad (75)$$

Incluso si la energía dependiera de la posición, valdría una factorización análoga,

$$Z_1 = \frac{1}{h^d} \int d^d \mathbf{r} \int d^d \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{p})}. \quad (76)$$

Lo importante es que las partículas no interactúen.

Supongamos que

$$\epsilon(\mathbf{p}) = \alpha p^s. \quad (77)$$

Entonces,

$$\int d^d \mathbf{p} e^{-\beta \epsilon(\mathbf{p})} = \Omega_d \int_0^\infty dp p^{d-1} e^{-\beta \alpha p^s}. \quad (78)$$

Esta integral puede llevarse a la forma de la función Γ mediante el cambio de variables

$$\beta \alpha p^s = q. \quad (79)$$

En efecto,

$$\int_0^\infty dp p^{d-1} e^{-\beta \alpha p^s} = \frac{1}{s(\beta \alpha)^{d/s}} \int_0^\infty dq q^{d/s-1} e^{-q} = \frac{\Gamma\left(\frac{d}{s}\right)}{s(\beta \alpha)^{d/s}}. \quad (80)$$

La función de partición se lee como

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{h^d} \frac{\Omega_d \Gamma\left(\frac{d}{s}\right)}{s(\beta \alpha)^{d/s}} \right]^N. \quad (81)$$

Aparece de nuevo aquí la longitud de onda térmica de la Ec. (61),

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^d} \right)^N. \quad (82)$$

La forma eficiente de reconstruir estos resultados es recordar que

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^d}, \quad (83)$$

calcular explícitamente Z_1 y de ahí leer la expresión de λ . Para $s = 2$ y $d = 3$ es razonable pedir que se acuerden de que

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}. \quad (84)$$

Si el número de partículas es muy grande, usando la aproximación de Stirling queda

$$Z = \left(\frac{eV}{N\lambda^d} \right)^N. \quad (85)$$

Lo que nos importa es el logaritmo de la función de partición,

$$\log Z = N \left[1 + \log \left(\frac{V}{N\lambda^d} \right) \right]. \quad (86)$$

Su derivada con respecto a β es igual a menos el valor medio de la energía. No hace falta deshacer λ . Lo único que nos importa es que en la expresión de λ^d , β aparece en un factor multiplicativo $\beta^{d/s}$. Esto significa que lo único relevante en la expresión de $\log Z$ es

$$\log Z = N \left[\dots - \frac{d}{s} \log \beta \right]. \quad (87)$$

Luego,

$$E = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{d}{s} N k T, \quad (88)$$

tal como obtuvimos en el ensamble microcanónico.

La conexión con la termodinámica está dada por

$$F(T, V, N) = -kT \log Z = -NkT \left[1 + \log \left(\frac{V}{N\lambda^d} \right) \right]. \quad (89)$$

Para comparar con los resultados del ensamble microcanónico, calculemos la entropía,

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[\frac{d}{s} + 1 + \log \left(\frac{V}{N\lambda^d} \right) \right]. \quad (90)$$

Es el mismo resultado que el de la Ec. (66). Por otro lado, el potencial químico es

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \log \left(\frac{V}{N\lambda^d} \right). \quad (91)$$

Equivalentemente,

$$z = e^{\beta\mu} = \frac{N\lambda^d}{V}, \quad (92)$$

que coincide con la Ec. (68). Sin duda los cálculos son más sencillos en el ensamble canónico.

Ensamble gran canónico

La función de partición en el ensamble gran canónico es

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N, \quad (93)$$

donde Z_N es lo que en la sección anterior llamamos simplemente como Z . Ahora importa resaltar su dependencia con N . Si sólo recurrimos al hecho de que

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad (94)$$

resulta

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} z^N Z_1^N = e^{zZ_1}. \quad (95)$$

En nuestro caso es

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^d}, \quad (96)$$

de modo que

$$\mathcal{Z} = \exp\left(\frac{zV}{\lambda^d}\right). \quad (97)$$

Más aún,

$$\log \mathcal{Z} = \frac{zV}{\lambda^d}. \quad (98)$$

Algunos resultados pueden obtenerse directamente de aquí. Por ejemplo, el valor medio de la energía es

$$E = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{d}{s} \frac{zV}{\beta \lambda^d}. \quad (99)$$

Al escribir esto estamos procediendo de manera muy práctica: en λ^d , β aparece como un factor multiplicativo $\beta^{d/s}$. Derivar $\log \mathcal{Z}$ respecto de β es equivalente a dividir por β y a multiplicar por $-d/s$. No es necesario deshacer todo lo que está metido adentro de λ ,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\lambda^d} \right) = -\frac{d}{s} \frac{1}{\beta \lambda^d}. \quad (100)$$

Por otro lado, el valor medio del número de partículas es

$$N = z \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial z} = \frac{zV}{\lambda^d}. \quad (101)$$

Comparando las expresiones (101) y (99) vemos que

$$E = \frac{d}{s} NkT. \quad (102)$$

La Ec. (101) puede ser leída como una ecuación para z ,

$$z = \frac{N\lambda^d}{V}. \quad (103)$$

Los mismos resultados obtuvimos en los otros ensambles.

Resumiendo: si uno quiere hacer la mecánica estadística de un gas ideal, conviene no meterse con el ensamble microcanónico. Lo más eficiente es calcular la función de partición canónica. La función de partición en el ensamble gran canónico se deduce muy fácilmente a partir de ahí.