

## Física Teórica 3 – segundo cuatrimestre de 2023

### Guía 6: problema 3\*

■ **Problema 3.** Un sistema está formado por 2 partículas idénticas no interactuantes. Los autoestados de energía de una partícula están etiquetados por un índice discreto. La energía del autoestado  $i$  es  $\epsilon_i$ . La función de partición canónica está dada por

$$Z_2(\beta) = \sum'_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)}.$$

La suma  $\sum'$  depende de si las partículas son bosones o fermiones. En el caso clásico, la suma es irrestricta pero se incluye un factor  $\frac{1}{2!}$  (estadística de Boltzmann).

a) Organizando la suma según haya o no valores repetidos de los índices, demostrar que

$$Z_2(\beta) = \frac{1}{2} Z_1(\beta)^2 \pm \frac{1}{2} Z_1(2\beta), \quad (1)$$

donde el signo más corresponde a bosones y el signo menos a fermiones. Notar que el primer término es el resultado correspondiente a la estadística de Boltzmann.

b) Encontrar el resultado análogo para el problema de 3 partículas.

c) A partir de los casos de 2 y 3 partículas, ¿qué estructura puede conjeturarse para la función de partición de  $N$  partículas idénticas no interactuantes en términos de la función de partición de una sola partícula?

d) Para un sistema de partículas libres en una caja, cada  $Z_1$  aporta un factor  $V$ . Teniendo esto en cuenta y siguiendo el método aplicado a los casos de 2 y 3 partículas, encontrar la primera corrección cuántica (medida en potencias inversas de  $V$ ) a la función de partición del gas clásico, distinguiendo entre fermiones y bosones:

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!} \left[ 1 + \frac{1}{V} \dots + \mathcal{O}(V^{-2}) \right]. \quad (2)$$

e) Tomando como caso de referencia 1 mol de  $O_2$  a 300K y 1 atm (omitiendo los grados de libertad internos), ¿en qué factor difieren el  $Z$  clásico del  $Z$  calculado teniendo en cuenta la primera corrección en potencias de  $1/V$ ? ¿Tiene sentido aproximar el  $Z$  cuántico por el  $Z$  clásico?

f) A partir del desarrollo para  $Z$ , encontrar la primera corrección en potencias de  $1/V$  a la energía libre de Helmholtz,

$$-\beta F = \log Z = \log \left( \frac{Z_1^N}{N!} \right) + \frac{1}{V} \dots + \mathcal{O}(V^{-2}). \quad (3)$$

En términos de la fugacidad, ¿qué condición asegura que el régimen es clásico?

---

\*zanellaj@df.uba.ar

- g) Para 1 mol de  $O_2$  a 300 K y 1 atm: ¿tiene sentido truncar el desarrollo de  $F/N$  en potencias de  $1/V$  a orden cero? ¿Cuál es el error relativo asociado a la primera corrección en potencias de  $1/V$ ? ¿Cuál es el valor de la fugacidad en este caso?
- h) A partir de lo anterior, encontrar la primera corrección cuántica a la ecuación de estado  $P(V, N, T)$  del gas ideal clásico de  $N$  partículas.

## El problema

Este problema muestra que el ensamble canónico para partículas idénticas no interactuantes es complicado. También muestra cómo emerge el límite clásico a partir de la estadística cuántica y justifica la prescripción de dividir por  $N!$ , aunque el asunto es más sutil de lo que parece.

## Dos partículas

El primer objetivo es escribir la función de partición de dos partículas en términos de la función de partición de una partícula. Si las partículas fueran distinguibles escribiríamos

$$Z_2 = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta E} = \sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} = \left( \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \right)^2 = Z_1^2. \quad (4)$$

La suma sobre estados se lleva a cabo sumando sobre los estados de cada partícula a través de los índices  $i$  y  $j$ . El primer índice determina el estado de la primera partícula, y el segundo, el estado de la segunda. Así, podemos tener los estados

$$\{0, 0\}, \quad \{1, 0\}, \quad \{0, 1\}, \quad \{1, 1\}, \quad \dots \quad (5)$$

Si las partículas son idénticas, las dos elecciones de índices  $\{i = 1, j = 0\}$  y  $\{i = 0, j = 1\}$  representan el mismo estado. Si los índices son iguales, no hay ninguna diferencia con el caso clásico. De manera que al calcular la función de partición debemos tratar de manera distinta a los conjuntos de índices en donde no todos los índices son iguales.

Si las dos partículas idénticas son bosones, los estados con  $i \neq j$  deben contarse una sola vez. Hay varias maneras de pensarlo. Veamos dos. En la suma irrestricta, los estados con  $i \neq j$  aparecen dos veces. Si todos los estados correspondieran a elecciones de índices  $i$  y  $j$  con  $i \neq j$ , bastaría dividir por dos la suma irrestricta. Pero en verdad no todos los estados tienen  $i \neq j$ . Al dividir por dos la suma irrestricta estamos descontando erróneamente la mitad de los estados con  $i = j$ . Para arreglar la situación debemos sumar los términos descontados:

$$Z_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} + \frac{1}{2} \sum_i e^{-2\beta \epsilon_i}. \quad (6)$$

El primer término es la suma irrestricta dividida por dos. El segundo término agrega los estados erróneamente descontados al dividir por dos las contribuciones de los términos con índices iguales.

La segunda manera de pensarlo consiste en escribir desde un principio la suma correcta, separando entre los conjuntos de índices iguales y diferentes:

$$Z_2 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} + \sum_i e^{-2\beta\epsilon_i}. \quad (7)$$

Pero

$$\sum_{i \neq j} = \sum_{i,j} - \sum_{i=j}. \quad (8)$$

Finalmente,

$$\begin{aligned} Z_2(\beta) &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} - \frac{1}{2} \sum_i e^{-2\beta\epsilon_i} + \sum_i e^{-2\beta\epsilon_i} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} + \frac{1}{2} \sum_i e^{-2\beta\epsilon_i}. \end{aligned} \quad (9)$$

Es el mismo resultado de antes. Todas las sumas son irrestrictas, de modo que pueden factorizarse,

$$Z_2(\beta) = \frac{1}{2} [Z_1(\beta)^2 + Z_1(2\beta)]. \quad (10)$$

Si las partículas fueran fermiones, entonces los estados con índices repetidos no están permitidos. La suma correcta es

$$Z_2(\beta) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} = \frac{1}{2} \left[ \sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} - \sum_i e^{-2\beta\epsilon_i} \right] = \frac{1}{2} [Z_1(\beta)^2 - Z_1(2\beta)]. \quad (11)$$

### Tres partículas

Ahora no sólo hay estados con todos los índices iguales o todos los índices distintos, sino que también hay estados con un par de índices iguales y el tercero distinto. Analicemos primero el caso de los bosones. La suma correcta es

$$\sum' = \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k} + \sum_{i=j \neq k} + \sum_{i=j=k}. \quad (12)$$

El factor  $1/3!$  tiene en cuenta que cada conjunto de índices distintos aparece  $3!$  veces en esa suma. Lo que queremos es escribir cada suma como un producto de sumas irrestrictas. La primera suma en la Ec. (12) se construye a partir de la suma irrestricta luego de restarle todos los términos con dos índices iguales y el tercero distinto y todos los términos con los

tres índices iguales:

$$\sum_{i \neq j \neq k} = \sum_{i,j,k} - 3 \sum_{i=j \neq k} - \sum_{i=j=k}. \quad (13)$$

El factor 3 tiene en cuenta que en la suma irrestricta hay tres maneras de elegir el índice distinto cuando hay dos iguales. La segunda suma es, a su vez,

$$\sum_{i=j \neq k} = \sum_{i=j,k} - \sum_{i=j=k}. \quad (14)$$

De modo que

$$\sum_{i \neq j \neq k} = \sum_{i,j,k} - 3 \left( \sum_{i=j,k} - \sum_{i=j=k} \right) - \sum_{i=j=k} = \sum_{i,j,k} - 3 \sum_{i=j,k} + 2 \sum_{i=j=k}. \quad (15)$$

Reuniendo todas las partes sueltas,

$$\sum' = \frac{1}{3!} \left( \sum_{i,j,k} - 3 \sum_{i=j,k} + 2 \sum_{i=j=k} \right) + \sum_{i=j,k} = \frac{1}{3!} \left( \sum_{i,j,k} + 3 \sum_{i=j,k} + 2 \sum_{i=j=k} \right). \quad (16)$$

Estas sumas se aplican sobre la función  $e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k)}$ . La primera de ellas es

$$\sum_{i,j,k} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k)} = \left( \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \right)^3 = Z_1(\beta)^3. \quad (17)$$

Por otro lado,

$$\sum_{i=j,k} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k)} = \sum_i e^{-2\beta \epsilon_i} \sum_k e^{-\beta \epsilon_k} = Z_1(2\beta) Z_1(\beta). \quad (18)$$

Por último,

$$\sum_{i=j=k} e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k)} = \sum_i e^{-3\beta \epsilon_i} = Z_1(3\beta). \quad (19)$$

Con esto, la función de partición de tres bosones es

$$Z_3(\beta) = \frac{1}{3!} \left[ Z_1(\beta)^3 + 3Z_1(2\beta)Z_1(\beta) + 2Z_1(3\beta) \right]. \quad (20)$$

Si las partículas fueran fermiones, la suma correcta es

$$\sum' = \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k}. \quad (21)$$

Pero ya vimos que esta suma está dada por la expresión (15). Entonces

$$Z_3(\beta) = \frac{1}{3!} \left[ Z_1(\beta)^3 - 3Z_1(2\beta)Z_1(\beta) + 2Z_1(3\beta) \right]. \quad (22)$$

## N partículas

Si hay  $N$  partículas, la extensión del método anterior permite escribir la función de partición como la suma de varios términos, cada uno caracterizado por cómo se agrupan los  $N$  índices de las partículas: cuántos índices aparecen sumados sin restricciones, cuántos índices aparecen igualados de a pares, cuántas ternas, etc. Si hay  $n_1$  índices sueltos,  $n_2$  pares de índices iguales,  $n_3$  ternas, etc., la contribución a la función de partición será proporcional a

$$Z_1(\beta)^{n_1} Z_1(2\beta)^{n_2} Z_1(3\beta)^{n_3} \dots \quad (23)$$

Siempre será

$$n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots + Nn_N = N. \quad (24)$$

Los casos extremos se obtienen cuando todos los índices están sueltos,  $n_1 = N$ , y cuando todos son iguales,  $n_N = 1$ . Por ejemplo, para cuatro partículas, la función de partición tiene que ser una combinación de los siguientes términos:

$$Z_1(\beta)^4, \quad Z_1(\beta)^2 Z_1(2\beta), \quad Z_1(2\beta)^2, \quad Z_1(\beta) Z_1(3\beta), \quad Z_1(4\beta). \quad (25)$$

El problema ahora es más específico. Las  $N$  partículas están en una caja de volumen  $V$  y se pide encontrar los primeros términos de la función de partición desarrollada en potencias de  $1/V$ . El resultado anterior permitiría escribir  $Z_N$  como una combinación de términos de la siguiente forma

$$Z_N(\beta) = a_1 Z_1(\beta)^N + a_2 Z_1(2\beta) Z_1(\beta)^{N-2} + \dots + a_{m(N)} Z_1(N\beta). \quad (26)$$

El número de términos,  $m(N)$ , depende de cuántas formas pueda descomponerse  $N$  como una suma de enteros, es decir, de cuántas formas pueden agruparse los índices de las partículas en subconjuntos de índices que toman el mismo valor. Lo que hay que notar es que la suma empieza con una función  $Z_1^N(\beta)$  y termina con un término de la forma  $Z_1(N\beta)$ . Puesto que

$$Z_1(n\beta) = \frac{V}{n^{3/2} \lambda^3} \quad (27)$$

es proporcional a  $V$ , independientemente del valor de  $n$ , el primer término en la Ec. (26) es proporcional a  $V^N$  y el último, a  $V$ . Los términos intermedios barren todas las potencias de  $V$  entre  $N-1$  y  $2$ . El término que le sigue al primero en potencias de  $V$  es proporcional a  $Z_1(2\beta) Z_1(\beta)^{N-2}$  y representa los términos que en la suma

$$Z_N = \sum'_{i_1, \dots, i_N} e^{-\beta(\epsilon_{i_1} + \dots + \epsilon_{i_N})} \quad (28)$$

tienen un par de índices iguales y todos los demás sin restricción alguna. Para encontrar la forma precisa de los términos dominantes, es necesario ver con algún detalle cómo se obtiene la forma (26) cuando las partículas son bosones o fermiones. Esto generaliza lo que se hizo antes para 2 y 3 partículas.

■ **Bosones.** La función de partición puede pensarse así:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ con todos} \\ \text{los índices distintos} \end{array} \right) + \frac{2!}{N!} \left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ con un par de índices} \\ \text{iguales, el resto todos distintos} \end{array} \right) + \dots \quad (29)$$

El factor  $1/N!$  tiene en cuenta que hay  $N!$  términos con todos sus índices distintos, que corresponden en realidad al mismo estado; el factor  $2!/N!$  corrige la multiplicidad de los términos con un par de índices iguales y el resto distintos, etc. Cada vez que se igualan índices entre sí, las sumas pierden un factor  $V$ . Los términos omitidos son a lo sumo de orden  $V^{N-2}$ . Ahora bien, la suma con todos los índices distintos puede obtenerse a partir de la suma sin restricciones restando las contribuciones de términos con índices repetidos,

$$\left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ con todos} \\ \text{los índices distintos} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ sin restricciones} \\ \text{en los índices} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ con un par de índices} \\ \text{iguales, el resto todos distintos} \end{array} \right) - \dots \quad (30)$$

Los términos omitidos contienen sumas con más de 2 índices repetidos y, por lo tanto, aportan menores potencias de  $V$ . A lo sumo son de orden  $V^{N-2}$ . A su vez

$$\left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ con un par de índices} \\ \text{iguales, el resto todos distintos} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ con un par de índices} \\ \text{iguales, el resto sin restricciones} \end{array} \right) - \dots \quad (31)$$

Nuevamente, los términos omitidos son a lo sumo de orden  $V^{N-2}$ . Volviendo a  $Z_N$  y escribiendo sólo los términos dominantes, queda

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ sin restricciones} \\ \text{en los índices} \end{array} \right) + \frac{1}{N!} \left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ con un par de índices} \\ \text{iguales, el resto sin restricciones} \end{array} \right) + \dots \quad (32)$$

La primera suma es simplemente  $Z_1(\beta)^N$ . Para construir la segunda suma debe tenerse en cuenta que hay muchas maneras de elegir los índices igualados,

$$\left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ con un par de índices} \\ \text{iguales, el resto sin restricciones} \end{array} \right) = \sum_{i_1=i_2} \sum_{i_3, \dots, i_N} e^{-\beta E} + \sum_{i_1=i_3} \sum_{i_2, \dots, i_N} e^{-\beta E} + \dots \quad (33)$$

Hay  $N(N-1)/2$  maneras de elegir el par de índices iguales. Cada una de estas elecciones

da la misma contribución,

$$\sum_{i_1=i_2} \sum_{i_3, \dots, i_N} e^{-\beta E} = \left[ \sum_{i_1} e^{-2\beta \epsilon_1} \right] \left[ \sum_{i_3, \dots, i_N} e^{-\beta(\epsilon_3 + \dots + \epsilon_N)} \right] = Z_1(2\beta) Z_1(\beta)^{N-2}. \quad (34)$$

Finalmente, para bosones

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!} \left[ Z_1(\beta)^N + \frac{N(N-1)}{2} Z_1(2\beta) Z_1(\beta)^{N-2} \right] + \dots \quad (35)$$

Supondremos que  $N \gg 1$ . Entonces podemos aproximar  $N(N-1)$  por  $N^2$ . Escribiendo  $Z_1 = V/\lambda^3$ , y teniendo en cuenta que  $\lambda^3 \propto \beta^{3/2}$ , resulta

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[ 1 + \frac{N^2 \lambda^3}{2^{5/2} V} + \dots \right]. \quad (36)$$

■ **Fermiones.** Si las partículas son fermiones, las cuentas son un poco más simples y podemos usar lo que hicimos para bosones:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left( \begin{array}{c} \text{suma de } e^{-\beta E} \text{ con todos} \\ \text{los índices distintos} \end{array} \right). \quad (37)$$

Así resulta

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[ 1 - \frac{N^2 \lambda^3}{2^{5/2} V} + \dots \right]. \quad (38)$$

### Catástrofe y salvación por el logaritmo

Resumiendo los dos resultados, para partículas idénticas no interactuantes

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!} \left[ Z_1(\beta)^N \pm \frac{N(N-1)}{2} Z_1(2\beta) Z_1(\beta)^{N-2} \right] + \dots \quad (39)$$

El signo superior es para bosones y el inferior para fermiones. Si se trata de partículas en una caja, las dos expresiones que hemos obtenido son los primeros términos del desarrollo de  $Z_N$  en potencias de  $1/V$ ,

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N \left[ 1 \pm \frac{N^2 \lambda^3}{2^{5/2} V} + \dots \right]. \quad (40)$$

El primer término corresponde a la prescripción de Boltzmann: la función de partición se calcula integrando sobre el espacio de fases clásico y se divide el resultado por  $N!$ , en un intento de corregir haber contado muchas veces el mismo estado. Esa corrección es adecuada únicamente cuando las  $N$  partículas están en estados diferentes. Suele argumentarse que para bajas densidades y altas temperaturas, la probabilidad de que un mismo estado esté ocupado por más de una partícula es despreciable y que, por lo tanto, los estados relevantes de  $N$  partículas siempre corresponden a partículas en diferentes estados. Luego

(continúa el argumento), el factor  $1/N!$  corrige adecuadamente el conteo de estados, porque la única clase de estados que importa es la que clásicamente tiene multiplicidad  $N!$ . La conclusión parece razonable y permitiría interpretar el factor que multiplica a la función de partición de Boltzmann en la Ec. (40),

$$v_{\pm} = \left[ 1 \pm \frac{N^2 \lambda^3}{2^{5/2} V} + \dots \right], \quad (41)$$

como la primera corrección al factor  $1/N!$ , necesaria para obtener el verdadero conteo de los estados. El problema propone ver cuánto vale esta corrección para 1 mol de oxígeno a temperatura ambiente y presión atmosférica. Hay que estimar entonces el valor de  $N^2 \lambda^3 / V$ . Conviene escribir esto como  $N \times \lambda^3 / (V/N)$ , porque sabemos que en el régimen clásico  $\lambda^3 \ll V/N$ . Por un lado,

$$V = \frac{NkT}{P} \approx \frac{6,022 \times 10^{23} \cdot 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}{1,013 \times 10^5 \text{ J m}^{-3}} \approx 0,024 \text{ m}^3. \quad (42)$$

Por otro lado,

$$\lambda^3 \approx \left( \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \right)^3 = \left[ \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{\sqrt{2\pi \cdot (32 \times 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}) \cdot 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}} \right]^3 \quad (43)$$

$$\approx 5,7 \times 10^{-33} \text{ m}^3.$$

Luego,

$$\frac{\lambda^3}{V/N} \approx 1,4 \times 10^{-7}. \quad (44)$$

Tal como esperábamos, es un número pequeño. Pero

$$N \times \frac{\lambda^3}{V/N} \sim 10^{17}. \quad (45)$$

Puesto en perspectiva,

$$v_{\pm} = (1 \pm 10^{17} + \dots). \quad (46)$$

Inmediatamente uno sospecha que hay algún error en las cuentas. Para que la aproximación fuera válida hasta orden  $1/V$ , deberíamos haber obtenido un número mucho menor que 1. El factor  $1/N!$  erra la cuenta de los estados en un factor del orden de  $10^{17}$ . Ni siquiera sabemos si lo que sigue en el desarrollo no hace las cosas aún peores. Y no se trata de un factor aditivo de  $10^{17}$ , sino de un factor multiplicativo. No es lo mismo decir que la masa de la Tierra es  $6 \times 10^{24} \pm 10^{17} \text{ kg}$ , un error insignificante, que decir que puede estar entre  $10^7$  y  $10^{41} \text{ kg}$ . Pero tampoco es que la Ec. (40) esté mal. Ése es el desarrollo correcto en potencias de  $1/V$ . Lo que ocurre es que aún para situaciones que uno pensaría clásicas,



los términos mostrados en la Ec. (40) son insuficientes. Un ejemplo análogo sería querer aproximar  $e^{\pm 1000}$  por los dos primeros términos de la serie de Taylor de la exponencial,

$$e^{\pm 1000} = 1 \pm 1000 + \dots \quad (47)$$

No hay nada mal con esta expresión, pero los dos primeros términos no representan adecuadamente lo que se quiere calcular. El ejemplo de la función exponencial  $e^{\pm 1000} = 1 \pm 1000 + \dots$  también muestra que no es posible anticipar si  $v_{\pm}$  va a ser muy grande o muy pequeño, así como  $e^{1000}$  es enorme y  $e^{-1000}$  es muy pequeño, por más que los dos desarrollos empiecen desde  $1 \pm 1000$ . Aunque  $v_{\pm}$  empiece con un  $1 \pm 10^{17}$ , los otros términos pueden sumar o restar de modo que el resultado final sea cualquier cosa.

La Ec. (41) muestra los primeros términos del desarrollo de una cierta función, a la que podemos llamar con la misma letra  $v_{\pm}$ . Hasta donde sabemos

$$v_{\pm} \left( N, \frac{\lambda^3}{v} \right) = 1 \pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots, \quad (48)$$

donde  $v = V/N$ . En el régimen clásico,  $\lambda^3$  es mucho menor que el volumen por partícula,  $v = V/N$ , pero el número de partículas es tan grande que el producto  $N \times (\lambda^3/v)$  es un número mucho mayor que 1.

La clave para resolver el asunto es que la cantidad que importa no es  $Z_N$ , sino su logaritmo. Al tomar logaritmo, los factores multiplicativos se transforman en cantidades aditivas,

$$\log Z_N = \log \frac{Z_1^N}{N!} + \log v_{\pm} \left( N, \frac{\lambda^3}{v} \right). \quad (49)$$

El desarrollo de la función  $\log v_{\pm}$  en potencias de  $1/V$  se obtiene directamente del de  $v_{\pm}$ , usando que

$$\log(1 + x + \dots) = x + \dots \quad (50)$$

Luego,

$$\log Z_N = \log \frac{Z_1^N}{N!} \pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots \quad (51)$$

Usando la aproximación de Stirling y la expresión para  $Z_1$ , resulta

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \log Z_N &= \left( 1 + \log \frac{Z_1}{N} \right) \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots \\ &= \left( 1 + \log \frac{v}{\lambda^3} \right) \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots \end{aligned} \quad (52)$$

El primer término corresponde al resultado de la estadística de Boltzmann. Para el mol de

oxígeno en las mismas condiciones que antes,

$$\left(1 + \log \frac{v}{\lambda^3}\right) \approx 16, \quad (53)$$

mientras que la primera corrección en potencias de  $1/V$  es

$$\frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} \sim 10^{-7}. \quad (54)$$

Lo que parecía desastroso para la función de partición es algo insignificante para su logaritmo. La expresión (52) no sólo es el desarrollo correcto en potencias de  $1/V$  sino que además es una buena aproximación cuando  $\lambda^3/v \ll 1$ .

### La presión

Conservando sólo la primera corrección, a partir de la expresión para el  $\log Z_N$ , la presión se calcula como

$$\begin{aligned} P(V, N, T) &= kT \frac{\partial \log Z_N}{\partial V} = \frac{kT}{N} \frac{\partial \log Z_N}{\partial v} \\ &= \frac{kT}{v} \mp \frac{kT}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v^2} = \frac{kT}{v} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right). \end{aligned} \quad (55)$$

El signo superior es para bosones y el inferior para fermiones. La presión de los fermiones es mayor que la del gas ideal clásico. Para los bosones ocurre lo contrario.

### Algunos resultados exactos

La función de partición para  $N$  partículas indistinguibles puede escribirse explícitamente. Después de todo, se trata de  $N$  sumas (luego convertidas en integrales). El resultado es un polinomio en  $1/V$  con un número finito de términos. Una de las maneras más prácticas de escribir esta función es mediante el uso de estados simetrizados, para bosones, y antisimetrizados, para fermiones. El resultado es

$$Z_N = \sum_{n_1, \dots, n_N} \left\langle n_1, \dots, n_N \left| \frac{e^{-\beta E}}{N!} \sum_P \delta_P P | n_1, \dots, n_N \right\rangle. \quad (56)$$

Las  $N$  sumas sobre los estados de una partícula son irrestrictas. La suma sobre  $P$  indica suma sobre todas las permutaciones de los  $N$  símbolos  $n_1, \dots, n_N$ . Las permutaciones, indicadas por la operación  $P | \dots \rangle$ , se realizan previamente a la asignación de los valores de esos  $N$  símbolos. Si se trata de bosones,  $\delta_P = 1$ . Para fermiones,  $\delta_P = \pm 1$ , dependiendo de si la permutación es par o impar. El vector

$$\frac{1}{N!} \sum_P \delta_P P | n_1, n_2, \dots, n_N \rangle \quad (57)$$

corresponde así, en el primer caso, a la simetrización y, en el segundo, a la antisimetrización del vector  $|n_1, \dots, n_N\rangle$ . Por otro lado, se define el siguiente producto escalar

$$\langle n_1, \dots, n_N | n'_1, \dots, n'_N \rangle = \delta_{n_1, n'_1} \dots \delta_{n_N, n'_N}. \quad (58)$$

La simetrización o antisimetrización permite llevar correctamente la cuenta de los estados. Queda como ejercicio convencerse de que eso es así.

A manera de ejemplo, para el problema de las 3 partículas tendríamos

$$\begin{aligned} \sum_P \delta_P P |n_1, n_2, n_3\rangle &= |n_1, n_2, n_3\rangle + |n_3, n_1, n_2\rangle + |n_2, n_3, n_1\rangle \\ &\pm (|n_1, n_3, n_2\rangle + |n_2, n_1, n_3\rangle + |n_3, n_2, n_1\rangle). \end{aligned} \quad (59)$$

Al hacer los productos escalares de  $\langle n_1, n_2, n_3 |$  con cada una de las permutaciones, se generan deltas de Kronecker que eliminan las sumas sobre algunos de los índices. Deberían comprobar que

$$\begin{aligned} Z_3(\beta) &= \frac{1}{3!} \left[ \sum_{n_1, n_2, n_3} e^{-\beta(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3)} + 2 \sum_{n_1} e^{-3\beta\epsilon_1} \pm 3 \sum_{n_1, n_2} e^{-\beta(2\epsilon_1 + \epsilon_2)} \right] \\ &= \frac{1}{3!} \left[ Z_1(\beta)^3 + 2Z_1(3\beta) \pm 3Z_1(2\beta)Z_1(\beta) \right], \end{aligned} \quad (60)$$

tal como obtuvimos antes.

La expresión (56) da un método sistemático que ordena el engorroso procedimiento que aplicamos a dos y tres partículas. Es posible arribar a un resultado todavía más explícito para  $Z_N$ , a saber:

$$Z_N = \sum_{\text{particiones de } N} \frac{(\pm 1)^{N+k_1+k_2+\dots+k_N}}{1^{k_1} k_1! 2^{k_2} k_2! \dots N^{k_N} k_N!} Z_1(1\beta)^{k_1} Z_1(2\beta)^{k_2} \dots Z_1(N\beta)^{k_N}. \quad (61)$$

El signo más es para bosones y el menos para fermiones. La suma sobre las particiones de  $N$  es la suma sobre las  $N$ -uplas de enteros  $(k_1, \dots, k_N)$  tales que

$$1k_1 + 2k_2 + \dots + Nk_N = N. \quad (62)$$

Es decir, sobre las formas de descomponer  $N$  en suma de enteros. Por ejemplo, para  $N = 4$ ,

$$\begin{aligned} 4 &= 1 + 1 + 1 + 1, & k_1 = 4, k_2 = k_3 = k_4 = 0; \\ &= 1 + 1 + 2, & k_1 = 2, k_2 = 1, k_3 = k_4 = 0; \\ &= 2 + 2 & k_1 = 0, k_2 = 2, k_3 = k_4 = 0; \\ &= 1 + 3 & k_1 = 1, k_2 = 0, k_3 = 1, k_4 = 0; \\ &= 4. & k_1 = 0, k_2 = 0, k_3 = 0, k_4 = 1. \end{aligned} \quad (63)$$

Esto no es otra cosa que las maneras de agrupar los  $N$  índices  $n_i$  en subgrupos de índices

iguales entre sí. Por ejemplo, para  $N = 4$ , esquemáticamente sería esto

$$\begin{array}{cccc}
 \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\
 \bullet & \bullet & \bullet\bullet & \\
 \bullet\bullet & \bullet\bullet & & \\
 \bullet & \bullet\bullet\bullet & & \\
 \bullet\bullet\bullet\bullet & & & 
 \end{array} \tag{64}$$

La forma (61) tiene la ventaja de que hace evidentes las potencias de  $V$ . Cada factor  $Z_1$  aporta un factor  $V$ . La partición de  $N$  que da el mayor número de factores  $Z_1$  corresponde a  $k_1 = N$ . Este término es, tanto para bosones como para fermiones,

$$\frac{Z_1^N(\beta)}{N!}. \tag{65}$$

Cada vez que se agregan nuevos índices dentro de un grupo, el número de términos de la partición disminuye y, por lo tanto, disminuyen las potencias de  $V$ . De ahí que el término que tiene más potencias de  $V$  es también el que corresponde a la partición con el mayor número de subgrupos. El término que sigue en potencias de  $V$  es el que agrupa los índices en  $N - 2$  índices sueltos más un par de índices iguales,  $k_1 = N - 2$ ,  $k_2 = 1$ . De la Ec. (61) resulta que este término es

$$\pm \frac{Z_1(\beta)^{N-2} Z_1(2\beta)}{2(N-2)!} = \pm \frac{1}{N!} \frac{N(N-1)}{2} Z_1(\beta)^{N-2} Z_1(2\beta). \tag{66}$$

Con esto reobtenemos el resultado de la Ec. (39).

La Ec. (61) permite leer de manera directa los términos con potencias determinadas de  $V$ , pero también permite obtener una mejor estimación de la función  $\nu_{\pm}(N, \lambda^3/\nu)$  que definimos más arriba en la Ec. (48),

$$Z_N = \frac{Z_1(\beta)^N}{N!} \times \nu_{\pm} \left( N, \frac{\lambda}{\nu} \right) = \frac{Z_1(\beta)^N}{N!} \left( 1 \pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{\nu} + \dots \right). \tag{67}$$

Nos había sorprendido que para un mol de oxígeno en condiciones normales el término que le sigue al 1 dentro del paréntesis fuera del orden de  $10^{17}$ . La función  $\nu_{\pm}$  no deja de ser un polinomio finito en potencias de  $1/V$ , pero es un polinomio con  $N$  términos. Y si  $N = 10^{23}$ , no hay ninguna certeza de que los términos que siguen en el desarrollo no vayan a sumar algo mucho más grande que  $10^{17}$ , o algo que se aproxime a cero en el caso de los fermiones, puesto que hay términos con signos alternados. Existen varias maneras de

estimar el valor de  $v_{\pm}$ . Dos expresiones aproximadas para  $v$  son

$$\begin{aligned} v_{\pm}^{(1)}\left(N, \frac{\lambda}{v}\right) &\simeq \exp\left(\pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right), \\ v_{\pm}^{(2)}\left(N, \frac{\lambda}{v}\right) &\simeq \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)^N. \end{aligned} \tag{68}$$

Es fácil comprobar que el desarrollo de Taylor de estas funciones hasta orden  $1/V$  reproduce nuestros resultados anteriores. La segunda forma es especialmente adecuada para ver por qué la cosa falla para la función de partición pero da los resultados correctos para su logaritmo. Si bien lo que está dentro del paréntesis es 1 más un número pequeño (para las condiciones habituales de un gas en el régimen que uno diría clásico), al escribir los primeros términos del binomio aparece la combinación  $N\lambda^3/v$ ,

$$\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)^N = 1 \pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots, \tag{69}$$

y, aunque  $\lambda^3/v$  sea un número pequeño,  $N$  es tan grande que alcanza para dar vuelta el resultado completamente. Pero si se toma el logaritmo y se divide por  $N$ , se consigue aislar el término entre paréntesis y el resultado tiene la forma de un 1 más una pequeña corrección, todo multiplicado por  $N$ , no sólo la corrección. La estrategia detrás de este resultado es que muchas veces en lugar de hacer el desarrollo de Taylor de una función  $f(x)$ , conviene quedarse un paso atrás, escribir  $f(x) = e^{\log f(x)}$  y desarrollar  $\log f(x)$ . El paso siguiente sería desarrollar la exponencial, pero ése es el paso que generalmente falla y que conviene mirar con más cuidado. En el caso que nos interesa es

$$\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)^N = \exp\left[N \log\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)\right]. \tag{70}$$

La expansión que está justificada es la del logaritmo,

$$\log\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right) \simeq \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}. \tag{71}$$

Pero ya no es cierto que podamos expandir la exponencial,

$$\exp\left(\pm \frac{N}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right), \tag{72}$$

porque el exponente es del orden de  $10^{17}$ .

Volviendo a la Ec. (69), hay que notar que ni siquiera el primer término del binomio es el dominante, los factores combinatorios también hacen lo suyo. Escribiendo

$$\left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v}\right)^N = \sum_{n=0}^N (\pm 1)^n \binom{N}{n} \left(\frac{\lambda^3}{2^{5/2}v}\right)^n, \tag{73}$$

y buscando el  $n$  que maximiza el término general de la suma, se obtiene

$$n_{\max} \simeq \frac{N}{1 + \frac{2^{5/2}v}{\lambda^3}}. \quad (74)$$

Para un mol de oxígeno en condiciones normales, esto da  $n_{\max} \sim 10^{16}$  y

$$\left[ \binom{N}{n} \left( \frac{\lambda^3}{2^{5/2}v} \right)^n \right]_{n=n_{\max}} \sim e^{10^{16}}. \quad (75)$$

De manera que el  $1 \pm 10^{17}$  que obtuvimos más arriba no era nada respecto de lo que venía después. En verdad, reemplazar toda la suma (73) por su mayor término reproduce la primera de las formas dadas en la Ec. (68) para los bosones. Para fermiones esto no sirve, porque los signos se alternan. En uno u otro caso, la primera de las formas (68) se obtiene a partir de la segunda escribiendo, tal como hicimos antes,

$$\left( 1 \pm \frac{\lambda^3}{2^{5/2}v} \right)^N = \exp \left[ N \log \left( 1 \pm \frac{\lambda^3}{2^{5/2}v} \right) \right] \simeq \exp \left( \pm N \frac{\lambda^3}{2^{5/2}v} \right). \quad (76)$$

En resumen, para un mol de oxígeno a temperatura y presión normales, el factor que multiplica a la función de partición clásica es del orden de  $10^{10^{17}}$ . Si las moléculas de oxígeno fueran fermiones, el factor sería  $10^{-10^{17}}$ . ¿Cómo pueden factores tan enormes o tan pequeños ser irrelevantes en el régimen clásico? Para eso estimemos el valor de la función de partición clásica para el mismo ejemplo del mol de oxígeno:

$$\frac{Z_1^N}{N!} \simeq \left( \frac{ev}{\lambda^3} \right)^N \sim (10^7)^{10^{23}} \sim 10^{10^{24}}. \quad (77)$$

El valor de la función de partición clásica dista una cantidad importante de órdenes de magnitud del factor multiplicativo que la corrige,

$$Z_N \sim 10^{10^{24}} \times 10^{\pm 10^{17}}. \quad (78)$$

Si el objeto fundamental fuera la función de partición, es evidente que el segundo factor no puede despreciarse frente el primero. Pero como lo que importa es el logaritmo de  $Z_N$ , la comparación final es entre los términos de una suma,

$$\log Z_N \sim 10^{24} \pm 10^{17} = 10^{24} (1 \pm 10^{-7}). \quad (79)$$

Así, la corrección al logaritmo de la función de partición clásica termina siendo varios órdenes de magnitud más pequeña que propio logaritmo de la función de partición.