

Física Teórica 3 – segundo cuatrimestre de 2023

Guía 5: gas reticular*

Problema 7. Un fluido de partículas que interactúan con un potencial repulsivo puede ser modelado como un “gas reticular”. Considere un recipiente dividido en N celdas, cada una de volumen v , comparable al volumen de una partícula. Una celda desocupada o una ocupada por una sola partícula tienen energía cero. Una celda ocupada por 2 partículas tiene energía ϵ , y ninguna celda puede estar ocupada por más de 2 partículas (es decir, la energía de una celda con más de 2 partículas es infinita). En el ensamble gran canónico encuentre la energía media por celda, la concentración c (número de partículas dividido por N) y la presión p en términos de la temperatura y del potencial químico. En términos de T y c , encuentre expresiones aproximadas para la energía media por celda y para la presión en los límites en que c es muy pequeña o muy cercana a su máximo valor. Ahora resuelva el problema en el ensamble canónico y compare los resultados.

Ensamble gran canónico

En este problema nos convendrá llamar m al número de partículas. En el ensamble gran canónico, la función de partición es

$$Z_{GC} = \sum_{\text{estados}} z^m e^{-\beta E} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_i z^m e^{-\beta E_i}, \quad (1)$$

donde la suma sobre i se extiende a los estados con m partículas, y donde z es la fugacidad,

$$z = e^{\beta\mu}. \quad (2)$$

En el problema del gas reticular, los estados de m partículas están caracterizados por el número de partículas en cada celda, m_1, m_2, \dots, m_N . La energía de una celda ocupada con j partículas es $\epsilon(j)$. El número total de partículas y la energía son

$$m = m_1 + \dots + m_N, \quad E = \epsilon(m_1) + \dots + \epsilon(m_N). \quad (3)$$

Entonces,

$$Z_{GC} = \sum_{m=0}^{\infty} \left(\sum'_{\{m_i\}} z^{m_1 + \dots + m_N} e^{-\beta[\epsilon(m_1) + \dots + \epsilon(m_N)]} \right). \quad (4)$$

La prima sobre el símbolo de la sumatoria significa que se suma sobre los conjuntos de valores $\{m_i\}$ que satisfacen la primera condición (3). La expresión anterior es poco práctica. Conviene que dejar que las sumas sean irrestrictas y forzar explícitamente la condición

*zanellaj@df.uba.ar

sobre los números m_i . Eso puede lograrse mediante una delta de Kronecker,

$$Z_{GC} = \sum_{m=0}^{\infty} \left(\sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} z^{m_1+\dots+m_N} e^{-\beta[\epsilon(m_1)+\dots+\epsilon(m_N)]} \delta_{\sum_i m_i, m} \right). \quad (5)$$

La delta de Kronecker asegura que la suma sobre los números de ocupación satisface la condición de que haya m partículas. Aunque hayamos fijado el límite superior de las sumas sobre m_j en infinito, la delta va a cortar automáticamente esas sumas cuando cualquiera de los m_j supere el valor de m . Ahora bien, el hecho de que la condición sobre el número total de partículas esté asegurada por la delta, y no por una restricción en las sumatorias, permite invertir el orden de las sumas,

$$Z_{GC} = \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^{m_1+\dots+m_N} e^{-\beta[\epsilon(m_1)+\dots+\epsilon(m_N)]} \delta_{\sum_i m_i, m}. \quad (6)$$

Como lo único que depende de m es la delta,

$$Z_{GC} = \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} z^{m_1+\dots+m_N} e^{-\beta[\epsilon(m_1)+\dots+\epsilon(m_N)]} \left(\sum_{m=0}^{\infty} \delta_{\sum_i m_i, m} \right). \quad (7)$$

Pero

$$\sum_{m=0}^{\infty} \delta_{\sum_i m_i, m} = 1. \quad (8)$$

Así,

$$Z_{GC} = \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \sum_{m_N=0}^{\infty} z^{m_1+\dots+m_N} e^{-\beta[\epsilon(m_1)+\dots+\epsilon(m_N)]}. \quad (9)$$

Debido a que las exponenciales se factorizan, la propia función de partición se factoriza,

$$Z_{GC} = \prod_{i=1}^N \left[\sum_{m_i=0}^{\infty} z^{m_i} e^{-\beta\epsilon(m_i)} \right] = \left[\sum_{j=0}^{\infty} z^j e^{-\beta\epsilon(j)} \right]^N. \quad (10)$$

No encontrarán en los libros un argumento tan formal. Lo usual es decir que la función de partición es

$$Z_{GC} = \sum_m \sum'_{\{m_i\}} z^{\sum_i m_i} e^{-\beta \sum_i \epsilon(m_i)}, \quad (11)$$

donde la prima sobre el símbolo de sumatoria indica que la suma está restringida a los conjuntos de valores de m_i que satisfacen la condición $\sum_i m_i = m$. Luego se argumenta que sumar sobre todos los valores de m y sobre todos los conjuntos $\{m_i\}$ que satisfacen la restricción anterior es equivalente a sumar sin restricciones sobre todos los conjuntos de valores de los m_i ,

$$Z_{GC} = \sum_{\{m_i\}} z^{\sum_i m_i} e^{-\beta \sum_i \epsilon(m_i)}. \quad (12)$$

Cuando digo “luego se argumenta”, quiero decir que simplemente se enuncia ese hecho, como si fuera evidente. Es evidente retrospectivamente, pero conviene verlo formalizado por lo menos una vez, como en los pasos que van de la Ec. (4) a la Ec. (10).

Volviendo al problema. Por hipótesis, la energía de una celda con más dos partículas es infinita, de modo que la suma sobre j en la Ec. (10) se extiende efectivamente hasta $j = 2$,

$$Z_{GC} = \left[\sum_{j=0}^2 z^j e^{-\beta \epsilon(j)} \right]^N = \left[e^{-\beta \epsilon(0)} + z e^{-\beta \epsilon(1)} + z^2 e^{-\beta \epsilon(2)} \right]^N = (1 + z + z^2 e^{-\beta \epsilon})^N. \quad (13)$$

Este resultado es análogo a la factorización de la función de partición en el ensamble canónico cuando los elementos son distinguibles y no interactuantes. La función de partición de las N celdas es la función de partición de una sola celda elevada a la N ,

$$Z_{GC} = \left[Z_{GC}^{(1)} \right]^N, \quad (14)$$

donde

$$Z_{GC}^{(1)} = \sum_{j=0}^2 z^j e^{-\beta \epsilon(j)} = 1 + z + z^2 e^{-\beta \epsilon}. \quad (15)$$

La conexión con la termodinámica es a través del gran potencial, o potencial de Landau,

$$\Omega(T, V, \mu) = -kT \log Z_{GC}(\beta, V, z). \quad (16)$$

El diferencial de Ω es

$$d\Omega = -SdT - pdV - md\mu. \quad (17)$$

Debido a que las variables naturales de Z_{GC} son β , V y z , conviene usar β y z como variables independientes también para Ω , de manera que

$$d\Omega = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{S}{k} + m \log z \right) d\beta - pdV - \frac{m}{\beta z} dz. \quad (18)$$

Luego,

$$\begin{aligned} S(\beta, V, z) &= -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{\beta} \log Z_{GC}(\beta, V, z) \right] - mk \log z, \\ \beta p(\beta, V, z) &= \frac{\partial \log Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial V}, \\ m(\beta, V, z) &= z \frac{\partial \log Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial z}. \end{aligned} \quad (19)$$

En especial,

$$S(\beta, V, z) = k \log Z_{GC} - k\beta \frac{\partial Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial \beta} - mk \log z. \quad (20)$$

Puesto que $\Omega = U - TS - \mu m$, la energía es

$$U = \Omega + \frac{S}{k\beta} + \frac{m}{\beta} \log z. \quad (21)$$

Usando la Ec. (20), obtenemos una expresión bastante simple,

$$U(\beta, V, z) = -\frac{\partial \log Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial \beta}. \quad (22)$$

Si no fuera posible razonar esta fórmula, sería muy engorroso tener que deducirla cada vez. Pero en realidad tiene una interpretación probabilística muy sencilla. En el ensamble gran canónico, la probabilidad de un microestado con m partículas y energía E es

$$P(m, E) = \frac{z^m e^{-\beta E}}{Z_{GC}}. \quad (23)$$

La energía media se escribe entonces como

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{\text{estados}} E P(m, E) = \frac{1}{Z_{GC}} \sum_{\text{estados}} E z^m e^{-\beta E} = -\frac{1}{Z_{GC}} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{\text{estados}} z^m e^{-\beta E} \right) \\ &= -\frac{\partial \log Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (24)$$

Noten la analogía que hay entre esto y el cálculo de valores medios a través de las funciones generatrices en las guías de probabilidad y procesos estocásticos.

Es muy importante notar que Z_{GC} es función de β , V y z . Cuando se deriva respecto de β no hay que cometer el error de escribir $z = e^{\beta \mu}$ y derivar también respecto de ese β .

En el ensamble gran canónico identificamos $\langle E \rangle$ con U . En general escribiremos E en lugar de $\langle E \rangle$. Para el caso particular del gas reticular, definiendo

$$y = e^{-\beta \epsilon}, \quad (25)$$

usando la función de partición (13), queda

$$E = \epsilon N \frac{yz^2}{1 + z + yz^2}. \quad (26)$$

Esta ecuación, razonada en términos de probabilidades, debería resultar obvia.

La fórmula para m en la Ec. (19) también tiene una interpretación probabilística. El valor medio del número de partículas es

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \sum_{\text{estados}} m P(m, E) = \frac{1}{Z_{GC}} \sum_{\text{estados}} m z^m e^{-\beta E} = \frac{z}{Z_{GC}} \frac{\partial}{\partial z} \left(\sum_{\text{estados}} z^m e^{-\beta E} \right) \\ &= z \frac{\partial \log Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial z}. \end{aligned} \quad (27)$$

La variable termodinámica m debe identificarse con el valor medio de m en el ensamble gran canónico. Por simplicidad escribiremos siempre m . Definiendo la concentración, como el número medio de partículas por celda,

$$c = \frac{m}{N}, \quad (28)$$

explícitamente es

$$c = \frac{z + 2yz^2}{1 + z + yz^2}. \quad (29)$$

Esta ecuación también debería resultar evidente, sin necesidad de ningún trasfondo de termodinámica.

Lo único que nos falta es una ecuación para la presión. Podemos obtenerla de dos maneras. Primero, a través de la forma diferencial de Ω , Ec. (18),

$$p = -\frac{\partial \Omega(\beta, V, z)}{\partial V} = kT \frac{\partial \log Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial V}. \quad (30)$$

Ahora bien, el volumen entra en la expresión de Z_{GC} a través de $N = V/v$,

$$Z_{GC} = (1 + z + yz^2)^N = (1 + z + yz^2)^{V/v}. \quad (31)$$

Entonces,

$$p = \frac{kT}{v} \log(1 + z + yz^2). \quad (32)$$

Por comparación, esto es exactamente igual que decir

$$pV = kT \log Z_{GC} = -\Omega. \quad (33)$$

Este resultado no es accidental. El gran potencial es

$$\Omega = U - TS - \mu m. \quad (34)$$

Si el sistema es extensivo, la relación de Euler para la energía (Guía 1, problema 5),

$$U = TS - pV + \mu m, \quad (35)$$

implica

$$\Omega = -pV, \quad (36)$$

que es lo mismo que está escrito en la Ec. (33). En la práctica lo más sencillo es usar esta relación. En definitiva, para el gas reticular,

$$\frac{pV}{kT} = \log Z_{GC} = N \log(1 + z + yz^2), \quad (37)$$

o, equivalentemente,

$$p = \frac{kT}{v} \log(1 + z + yz^2). \quad (38)$$

Tenemos expresiones para la energía media y la presión como funciones de β y z . Nadie quiere la energía ni la presión escritas en términos de z . El objetivo es escribir estas magnitudes en función del número de partículas. En el ensamble gran canónico, z suele ser sólo un intermediario para hacer los cálculos. En general, al final de todo, uno busca eliminar z en términos del número de partículas, a través de la última Ec. (19), que en nuestro caso se lee como en la Ec. (29). La estrategia general es resolver la ecuación

$$m = z \frac{\partial \log Z_{GC}(\beta, V, z)}{\partial z} \quad (39)$$

para tener la función

$$z = z(\beta, V, m). \quad (40)$$

Luego hay que reemplazar esta función en las expresiones para la energía media y la presión, para obtener las funciones $E(\beta, V, m)$ y $p(\beta, V, m)$. Cuando veamos gases cuánticos, haremos esto todo el tiempo.

No es difícil escribir z en función de m a partir de la Ec. (29). Todo se reduce a resolver una cuadrática. Escribir la solución exacta es útil si quieren calcular el comportamiento de la energía y de la presión en todo el rango de concentraciones. Las expresiones finales no son muy ilustrativas. Por eso el problema sólo pide analizar ciertos límites. Hay que resolver aproximadamente la Ec. (29) en los regímenes en los que $c \ll 1$ y $2 - c \ll 1$, es decir, para concentraciones próximas a cero y para concentraciones próximas al valor máximo. El valor máximo de c es 2 porque el máximo número de partículas es $2N$.

Tienen al menos dos posibilidades: resolver exactamente la Ec. (29) y luego aproximar la solución, o proponer un desarrollo en potencias para la solución y resolver término a término. La última opción es la más práctica y es la que se ilustra a continuación. Ustedes pueden probar el otro camino y comparar. En una computadora, los dos caminos son fácilmente realizables y pueden verificar que dan lo mismo. El segundo método tiene la ventaja de que no necesitan conocer una resolvente para la ecuación. En este caso es fácil porque es una cuadrática, pero si fuera una ecuación más complicada, la opción de resolver y luego aproximar estará usualmente vedada.

Empecemos con el primer caso. Si c fuera exactamente igual a cero, la Ec. (29),

$$c = \frac{z + 2yz^2}{1 + z + yz^2}, \quad (41)$$

implica $z = 0$. De modo que para $c \ll 1$ buscaremos una solución de la forma

$$z = a_1 c + a_2 c^2 + \mathcal{O}(c^3). \quad (42)$$

Reescribiendo la Ec. (41) como una cuadrática,

$$y(2 - c)z^2 + (1 - c)z - c = 0, \quad (43)$$

al reemplazar z por la expresión (42), conservando términos de hasta orden c^2 , queda

$$(a_1 - 1)c + (2ya_1^2 - a_1 + a_2)c^2 = 0. \quad (44)$$

Igualando término a término en potencias de c , se obtiene

$$a_1 = 1, \quad a_2 = 1 - 2y. \quad (45)$$

De modo que, hasta orden c^2 ,

$$z = c + (1 - 2y)c^2. \quad (46)$$

La energía media será

$$\frac{E}{\epsilon N} = \frac{yz^2}{1 + z + yz^2} \simeq yc^2. \quad (47)$$

Por otro lado, para la presión, usando la aproximación (46) en la Ec. (38), queda

$$p = \frac{kT}{v} \log(1 + z + yz^2) \simeq \frac{kT}{v} \left[c + \frac{1}{2}(1 - 2y)c^2 \right]. \quad (48)$$

Si despreciamos la corrección de orden c^2 , obtenemos la ecuación de estado de un gas ideal,

$$pV = mkT. \quad (49)$$

Toda la gracia del gas reticular es haber obtenido una corrección a esta expresión, dada por el término de orden c^2 en la Ec. (48).

Analicemos el régimen en el que $c = 2 - \delta$, con $\delta \ll 1$. Tal como señalamos antes, para no tener que resolver la cuadrática y luego aproximar las soluciones, veamos si podemos aproximar antes de resolver la cuadrática. Para tener una idea de qué aproximación usar para z , notemos que cuando $\delta \ll 1$, la Ec. (43) se escribe aproximadamente como

$$y\delta z^2 - z - 2 = 0. \quad (50)$$

El gráfico de esta función nos indica que la solución positiva va a ser un número mucho mayor que 1. En efecto,

$$z = \frac{1}{2y\delta} \left(1 + \sqrt{1 - 8y\delta} \right) \simeq \frac{1}{y\delta}. \quad (51)$$

Busquemos entonces la solución como un desarrollo en potencias de δ^{-1} ,

$$z = a_1\delta^{-1} + a_2 + \mathcal{O}(\delta). \quad (52)$$

Reescrita en términos de δ , la Ec. (43) se lee como

$$y\delta z^2 - (1 - \delta)z - 2 + \delta = 0. \quad (53)$$

Reemplazando z por el desarrollo (52) y conservando términos de hasta orden cero en δ^{-1} ,

$$-a_1(1 - ya_1)\delta^{-1} + 2ya_1a_2 + a_1 - a_2 - 2 = 0. \quad (54)$$

Igualando término a término en potencias de δ^{-1} , y quedándonos con la solución físicamente razonable, resulta

$$a_1 = \frac{1}{y}, \quad a_2 = 2 - \frac{1}{y}. \quad (55)$$

Así,

$$z = \frac{1}{y\delta} + 2 - \frac{1}{y}. \quad (56)$$

La energía media es

$$\begin{aligned} \frac{E}{\epsilon N} &= \frac{yz^2}{1 + z + yz^2} \simeq \frac{y(a_1^2 + 2a_1a_2\delta)}{a_1\delta + y(a_1^2 + 2a_1a_2\delta)} \simeq \left(1 + \frac{2a_2}{a_1}\delta\right) \left[1 - \left(\frac{1}{y} + \frac{2a_2}{a_1}\right)\delta\right] \\ &\simeq 1 + \delta \left(\frac{2a_2}{a_1} - \frac{1}{a_1y} - \frac{2a_2}{a_1}\right) = 1 - \delta. \end{aligned} \quad (57)$$

La presión se calcula de manera parecida,

$$\begin{aligned} p &= \frac{kT}{v} \log(1 + z + yz^2) \simeq \frac{kT}{v} \left\{ -2 \log \delta + \log[ya_1^2 + (a_1 + 2a_1a_2)\delta] \right\} \\ &\simeq \frac{kT}{v} \left[-2 \log \delta + \log(ya_1^2) + (ya_1)^{-1}(1 + 2a_2y)\delta \right]. \end{aligned} \quad (58)$$

Conservando términos de hasta orden cero,

$$p \simeq -\frac{2kT}{v} \log \delta + \frac{\epsilon}{v}. \quad (59)$$

Necesitan estar preparados para hacer desarrollos de Taylor con los ojos vendados.

Ensamble canónico

El número m de partículas está fijo. La función de partición es

$$Z = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta E} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}, \quad (60)$$

donde $\Omega(E)$ es la multiplicidad de estados con energía E . Del mismo modo que para el sistema de tres niveles importaba definir las poblaciones de elementos en cada estado, en este problema la energía y el número de partículas quedan definidos a través de las

poblaciones de celdas con distintas ocupaciones. Llamemos n_0 , n_1 y n_2 a los números de celdas con ninguna, una o dos partículas. Estos números determinan la energía, puesto que $E = n_2 \epsilon$. El número de configuraciones posibles con este valor de la energía es igual al número de maneras de elegir n_0 celdas vacías, n_1 celdas con una partícula y n_2 celdas con dos partículas. Hay varias maneras equivalentes de escribirlo, por ejemplo:

$$\Omega(E) = \binom{N}{n_2} \binom{N-n_2}{n_1} = \binom{N}{N-n_2} \binom{N-n_2}{n_1} = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2!}. \quad (61)$$

Si la energía es E , deberán cumplirse tres condiciones:

$$\begin{aligned} n_0 + n_1 + n_2 &= N, \\ n_1 + 2n_2 &= m, \\ n_2 &= \frac{E}{\epsilon}. \end{aligned} \quad (62)$$

Escrita de una manera simétrica en los números de cada población, queda

$$Z = \sum'_{n_0, n_1, n_2} \frac{N!}{n_0! n_1! n_2!} e^{-\beta \epsilon n_2}. \quad (63)$$

La prima sobre la sumatoria indica que la suma debe hacerse teniendo en cuenta las restricciones (62). No parece haber una manera natural de factorizar esta función, tal como hacíamos, por ejemplo, en el problema de los dos niveles. La suma puede expresarse convenientemente usando como índice el número n_2 . Fijado n_2 , las primeras dos Ecs. (62) determinan n_0 y n_1 ,

$$n_1 = m - 2n_2, \quad n_0 = N - m + n_2. \quad (64)$$

Como los números n_0 y n_1 tienen que ser no negativos, debe valer

$$\frac{m-N}{2} \leq n_2 \leq \frac{m}{2}, \quad m-N \leq n_2 \leq m. \quad (65)$$

Evidentemente, la condición más restrictiva sobre el valor máximo de n_2 proviene de la primera serie de desigualdades,

$$n_2 \leq \frac{m}{2}. \quad (66)$$

Por otro lado, si $m \geq N$, la condición más restrictiva sobre el valor mínimo de n_2 viene de la segunda serie de desigualdades,

$$m - N \leq n_2. \quad (67)$$

Si $m < N$, entonces todo lo que podemos decir es que $0 \leq n_2$.

En definitiva, la función de partición en el ensamble canónico será

$$Z = \sum_{n_2=\max(0, m-N)}^{\lfloor \frac{1}{2}m \rfloor} \Omega(n_2) e^{-\beta \epsilon n_2} = \sum_{n_2=\max(0, m-N)}^{\lfloor \frac{1}{2}m \rfloor} \frac{N!}{n_2! (m-2n_2)! (N-m+n_2)!} e^{-\beta \epsilon n_2}. \quad (68)$$

No hay una expresión simple para esta suma. Lo que haremos será aproximar el logaritmo de Z por el logaritmo del máximo término de la suma,

$$\log Z \simeq \log \max S(n_2), \quad (69)$$

donde

$$S(n_2) = \frac{N!}{n_2! (m-2n_2)! (N-m+n_2)!} e^{-\beta \epsilon n_2}. \quad (70)$$

Como siempre, en lugar de plantear el problema de extremos para el término general de la suma, lo planteamos directamente para su logaritmo, ya que de ese modo es más sencillo aplicar la aproximación de Stirling. El logaritmo del término general de la suma es

$$\log S(n_2) = \log N! - f(n_2), \quad (71)$$

donde

$$f(n_2) = \log [n_2! (m-2n_2)! (N-m+n_2)! e^{\beta \epsilon n_2}]. \quad (72)$$

Esta función también depende de β , de m y de N , pero hasta que no sea necesario no escribiremos explícitamente esas dependencias. Puesto que $\log N!$ es constante, la función que debemos extremar es f . Asumiremos que las poblaciones de cada tipo de celdas son mucho mayores que uno. Entonces, aplicando la aproximación de Stirling, resulta

$$\begin{aligned} f(n_2) = & -N + n_2 \log n_2 + (m-2n_2) \log(m-2n_2) \\ & + (N-m+n_2) \log(N-m+n_2) + \beta \epsilon n_2. \end{aligned} \quad (73)$$

Tratando a n_2 como una variable continua,

$$\frac{\partial f}{\partial n_2} = \log n_2 - 2 \log(m-2n_2) + \log(N-m+n_2) + \beta \epsilon. \quad (74)$$

La condición $\partial f / \partial n_2 = 0$ conduce a una ecuación cuadrática para n_2 ,

$$\frac{n_2(N-m+n_2)}{(m-2n_2)^2} = y, \quad (75)$$

donde hemos definido, como antes,

$$y = e^{-\beta \epsilon}. \quad (76)$$

Introduciendo las variables

$$x = \frac{n_2}{N}, \quad c = \frac{m}{N}, \quad (77)$$

queda la siguiente ecuación para x :

$$(1 - 4y)x^2 + [1 - (1 - 4y)c]x - c^2y = 0. \quad (78)$$

No es difícil escribir la solución de esta cuadrática, pero la expresión no es muy informativa, a menos que se la use para graficar en una computadora las variables termodinámicas en todo el rango de concentraciones. El problema pide estudiar los casos extremos en los que la concentración es muy pequeña o muy cercana a su valor máximo. No es necesario entonces resolver la cuadrática. Resulta más práctico buscar la solución como una serie de potencias en un parámetro pequeño.

Evidentemente, si c es cero, x es cero. Para $c \ll 1$, esto nos lleva a proponer para x una solución de la forma

$$x = a_1c + a_2c^2 + \mathcal{O}(c^3). \quad (79)$$

Reemplazando en la Ec. (78) y conservando únicamente términos de hasta orden c^2 , resulta

$$(1 - 4y)a_1^2c^2 + a_1c + a_2c^2 - a_1(1 - 4y)c^2 - yc^2 = 0. \quad (80)$$

Agrupando términos con la misma potencia de c ,

$$a_1c + [a_1(a_1 - 1)(1 - 4y) + a_2 - y]c^2 = 0. \quad (81)$$

Debe ser

$$a_1 = 0, \quad a_2 = y. \quad (82)$$

Entonces la solución aproximada es

$$x = yc^2. \quad (83)$$

Por lo tanto, el valor de n_2 que extrema la función f es

$$n^* = Nyc^2 = Nc^2e^{-\beta\epsilon}. \quad (84)$$

Esto corresponde a una energía

$$E^* = \epsilon n^* = N\epsilon c^2 e^{-\beta\epsilon}. \quad (85)$$

Es el mismo resultado que obtuvimos en el ensamble gran canónico, Ec. (47), con una sutileza: E^* es el valor más probable de la energía, no el valor medio. Veremos, sin embargo, que estos dos valores son indistinguibles.

Para calcular la energía media, en realidad deberíamos escribir

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}. \quad (86)$$

Con la aproximación que estamos usando

$$\log Z = \log N! - f(n^*, \beta). \quad (87)$$

Como ahora son importantes las derivadas respecto de β , incluimos β entre los argumentos de f . Si consultan la Ec. (73), verán que f depende de β explícitamente a través del término $\beta \epsilon n_2$. Entonces

$$\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial f}{\partial n}(n^*, \beta) \frac{\partial n^*}{\partial \beta} - \frac{\partial f}{\partial \beta}(n^*, \beta). \quad (88)$$

Por construcción, la derivada de f respecto de n evaluada en n^* es cero, de modo que, a partir de la forma explícita de f dada en la Ec. (73),

$$\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial f}{\partial \beta}(n^*, \beta) = -\epsilon n^*. \quad (89)$$

Finalmente, tal como obtuvimos antes,

$$\langle E \rangle = \epsilon n^* = N \epsilon c^2 e^{-\beta \epsilon}. \quad (90)$$

Al aproximar el logaritmo de la suma que define Z por el logaritmo del máximo de sus términos, el valor más probable automáticamente coincide con el valor medio.

Volviendo al problema. Tenemos que analizar el otro caso límite. El valor máximo que puede tomar c es 2. Si c fuera exactamente igual a 2, la única alternativa es que sea $x = 1$. Si $c = 2$, en todas las celdas hay dos partículas. Interesa hacer un desarrollo de la solución cerca de $c = 2$. Definamos entonces

$$\delta = 2 - c, \quad (91)$$

y busquemos la solución de la cuadrática (78) como

$$x = 1 - a_1 \delta + a_2 \delta^2 + \mathcal{O}(\delta^3). \quad (92)$$

Reemplazando en (78) e igualando término a término en potencias de δ , se obtiene

$$a_1 = 1, \quad a_2 = y, \quad (93)$$

de manera que la solución aproximada es

$$x = 1 - \delta + y \delta^2. \quad (94)$$

Usando el mismo argumento de antes, que identifica el valor medio con el valor más probable, en este régimen, la energía media es aproximadamente

$$E = \epsilon N (1 - \delta + y\delta^2). \quad (95)$$

En el ensamble gran canónico llegamos a escribir únicamente esta expresión hasta orden δ , Ec. (57). Si vuelven a esa ecuación y avanzan un orden más, van a obtener la expresión de arriba. El cálculo es bastante tedioso. En el ensamble canónico, una vez superada la barrera de las aproximaciones iniciales, los desarrollos en potencias resultan más sencillos.

Pasemos al cálculo de la presión. La presión en el ensamble canónico es

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = kT \frac{\partial \log Z}{\partial V}. \quad (96)$$

La dependencia en V viene a través de la dependencia en $N = V/v$. Teniendo en cuenta que, bajo la aproximación que estamos usando, es

$$\log Z = N \log N - N - f(n^*, \beta, N), \quad (97)$$

donde

$$\frac{\partial f}{\partial n}(n^*, \beta, N) = 0, \quad (98)$$

resulta

$$\frac{\partial \log Z}{\partial N} = \log N - \frac{\partial f}{\partial N}(n^*, \beta, N). \quad (99)$$

La expresión explícita de f , teniendo en cuenta todas las dependencias relevantes, es

$$\begin{aligned} f(n_2, \beta, N) = & -N + n_2 \log n_2 + (m - 2n_2) \log(m - 2n_2) \\ & + (N - m + n_2) \log(N - m + n_2) + \beta \epsilon n_2. \end{aligned} \quad (100)$$

Por lo tanto

$$\frac{\partial \log Z}{\partial N} = \log \frac{N}{N - m + n_2}. \quad (101)$$

Finalmente,

$$p = \frac{kT}{v} \log \frac{N}{N - m + n^*} = -\frac{kT}{v} \log(1 - c + x). \quad (102)$$

Esta expresión no asume ningún límite particular para c , de manera que es válida en todo el rango de concentraciones.

En el régimen en que $c \ll 1$, habíamos obtenido $x = c^2 y$. En este caso,

$$p \simeq \frac{kT}{v} \left[c + \frac{1}{2}(1 - 2y)c^2 \right]. \quad (103)$$

Es el mismo resultado (48) que encontramos en el ensamble gran canónico.

En el otro régimen, $c = 2 - \delta$ y $x = 1 - \delta + y\delta^2$. Entonces,

$$p \simeq -\frac{kT}{v} \log(y\delta^2) = -\frac{2kT}{v} \log \delta + \frac{\epsilon}{v}, \quad (104)$$

que coincide con la expresión (59) obtenida en el ensamble gran canónico.

La fugacidad en el ensamble canónico

Para establecer un punto más de comparación con el ensamble gran canónico, calculemos la fugacidad. Recordemos que

$$dF = -SdT - pdV + \mu dm, \quad (105)$$

de forma que

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial m} = -kT \frac{\partial \log Z}{\partial m}. \quad (106)$$

Repetiendo más o menos los mismos argumentos de antes,

$$\mu = kT \frac{\partial f}{\partial m}(n_2, \beta, N, m) = kT [\log(m - 2n_2) - \log(N - m + n_2)]. \quad (107)$$

Por simplicidad estamos escribiendo n_2 en lugar de n^* . La ecuación anterior implica

$$z = \frac{m - 2n_2}{N - m + n_2}. \quad (108)$$

Esto da z como función del número de partículas y de la energía. En el ensamble gran canónico lo que teníamos era los valores medios de la energía y del número de partículas como funciones de z ,

$$\frac{n_2}{N} = \frac{yz^2}{1 + z + yz^2}, \quad \frac{m}{N} = \frac{z + 2yz^2}{1 + z + yz^2}. \quad (109)$$

Es posible eliminar yz^2 en términos de n_2 y z usando la primera ecuación. Luego, reemplazando en la segunda y despejando se encuentra exactamente la misma expresión (108). Los detalles quedan como ejercicio.

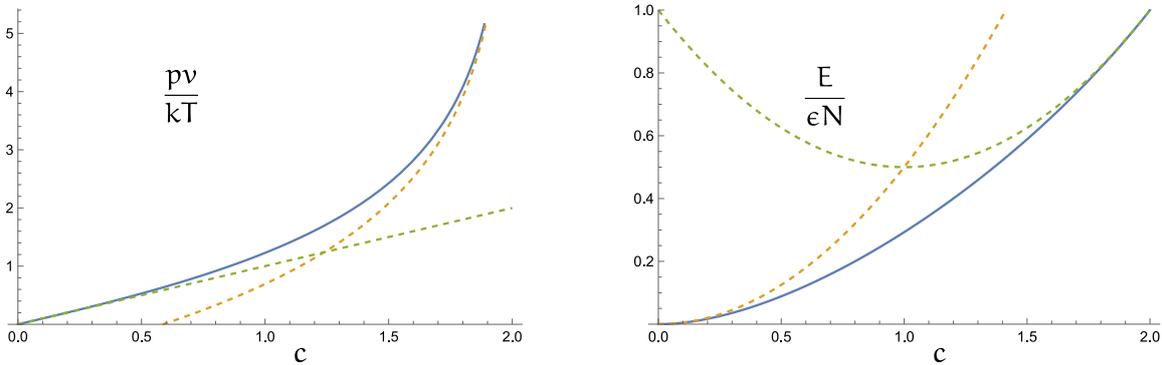
Las expresiones exactas para la energía y la presión

Tanto si resuelven *exactamente* en el ensamble canónico o en el gran canónico, es decir, si resuelven exactamente las cuadráticas que aparecieron en cada caso, las expresiones finales para la presión y la energía en términos de la temperatura y la concentración son

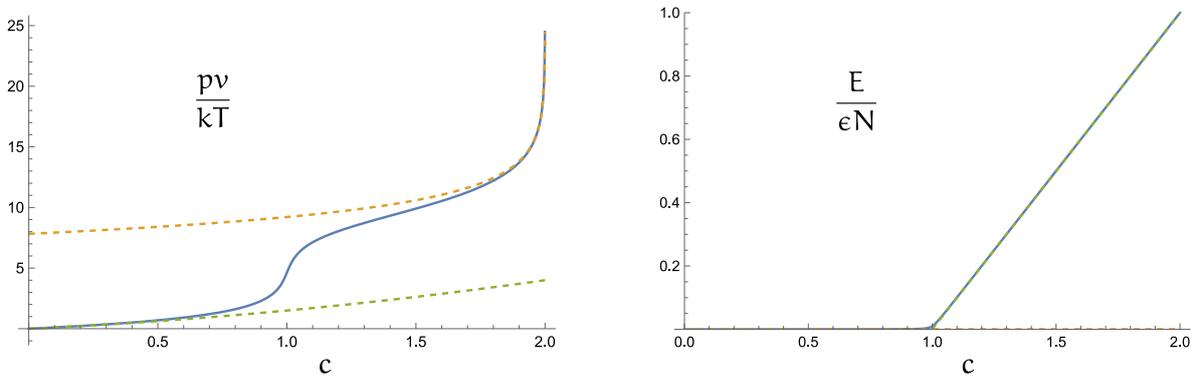
$$\frac{pv}{kT} = \log \left[\frac{-1 + (1 - 4y)c + 8y + \sqrt{(1 - c)^2 + 4(2 - c)cy}}{2(2 - c)^2y} \right], \quad (110)$$

$$\frac{E}{\epsilon N} = \frac{1 - (1 - 4y)c - \sqrt{(1 - c)^2 + 4(2 - c)cy}}{2(1 - 4y)}.$$

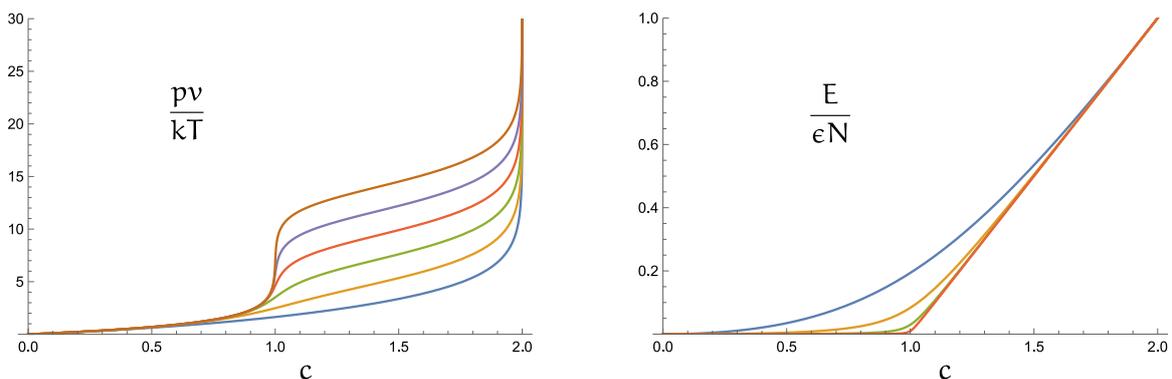
Después de todo, no eran cosas tan terribles, pero lo cierto es que si no las graficamos no dicen mucho. La siguiente figura muestra los gráficos de las expresiones exactas y de las expresiones que obtuvimos cuando $c \ll 1$ y $2 - c \ll 1$. Se ha tomado $y = \frac{1}{2}$.



Cosas más interesantes ocurren cuando $y \ll 1$, esto es, cuando es energéticamente más costoso que haya dos partículas en una celda. En las figuras siguientes, $y = 10^{-4}$.



La energía es aproximadamente cero hasta que ya no es posible agregar una partícula más sin poblar doblemente alguna celda. De ahí el comportamiento brusco al llegar a $c = 1$. El comportamiento es similar al de un gas de fermiones a temperatura cero. Hasta que no se llenan todas las celdas disponibles con una partícula, las celdas no empiezan a poblarse doblemente. La siguiente figura muestra el cambio en las funciones cuando y disminuye progresivamente. Eso puede pensarse de dos maneras: o bien la temperatura disminuye, o bien aumenta ϵ .



Del ensamble gran canónico al canónico

La función de partición en el ensamble gran canónico resultó fácil de calcular. No hubo que resolver ningún problema de combinatoria,

$$Z_{GC}(z) = (1 + z + z^2y)^N. \quad (111)$$

En general,

$$Z_{GC}(z) = \sum_{\text{estados}} z^m e^{-\beta E} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{\text{estados-}m} z^m e^{-\beta E} = \sum_{m=0}^{\infty} z^m \left(\sum_{\text{estados-}m} e^{-\beta E} \right). \quad (112)$$

Con “estados- m ” queremos significar los estados de m partículas. La última suma no es otra cosa que la función de partición del ensamble canónico. De modo que

$$Z_{GC}(z) = \sum_{m=0}^{\infty} Z_C^{(m)} z^m. \quad (113)$$

En el lenguaje de las funciones generatrices, esto es lo mismo que decir que la función de partición del ensamble gran canónico es la función generatriz de las funciones de partición del ensamble canónico. En otras palabras, la función de partición $Z_C^{(m)}$ es el coeficiente que acompaña a z^m en la expansión de Z_{GC} en potencias de z .

Si Z_{GC} resulta fácil de calcular, entonces puede servir para encontrar $Z_C^{(m)}$. Simplemente hay que ver cuál es el coeficiente que acompaña a z^m en el desarrollo en potencias de z de la función de partición Z_{GC} . Por ejemplo, usando la fórmula de la expansión multinomial,

$$(a + b + c)^N = \sum_{i,j} \binom{N}{i} \binom{N-i}{j} a^i b^{N-i} c^{N-i-j} = \sum_{i,j} \binom{N}{i} \binom{i}{j} a^i b^{N-i} c^{i-j}, \quad (114)$$

con $a = z$, $b = 1$ y $c = z^2y$, la expresión (111) se reescribe como

$$Z_{GC} = \sum_{i,j} \binom{N}{i} \binom{i}{j} z^{2i-j} y^{i-j}. \quad (115)$$

No necesitamos preocuparnos por los límites de las sumatorias. Los números binomiales automáticamente restringen las sumas a los intervalos correctos. Con el cambio de variables

$$j \rightarrow j + 2i, \quad j \rightarrow -m, \quad (116)$$

queda

$$Z_{GC} = \sum_{i,m} \binom{N}{i} \binom{i}{2i-m} z^j y^{m-i} = \sum_m \left[\sum_i \binom{N}{i} \binom{i}{2i-m} y^{m-i} \right] z^m. \quad (117)$$

En principio ya podemos leer la función de partición del ensamble canónico,

$$Z_C^{(m)} = \sum_i \binom{N}{i} \binom{i}{2i-m} y^{m-i}. \quad (118)$$

Con el cambio de variables

$$i \rightarrow i + m, \quad i \rightarrow -i, \quad (119)$$

resulta

$$Z_C^{(m)} = \sum_i \binom{N}{m-i} \binom{m-i}{m-2i} y^i. \quad (120)$$

Pero

$$\binom{m-i}{m-2i} = \binom{m-i}{i}. \quad (121)$$

Finalmente,

$$Z_C^{(m)} = \sum_i \binom{N}{m-i} \binom{m-i}{i} y^i. \quad (122)$$

Identificando a i con n_2 , esta es exactamente la misma expresión que dedujimos de manera combinatoria, Ec. (68). Los números binomiales fijan los límites de la sumatoria. De todas formas, si uno quiere calcular las sumas en la computadora, deberá escribir esos límites explícitamente, como en la Ec. (68).

Del ensamble canónico al gran canónico

Suele ser más sencillo bajar desde el ensamble gran canónico al canónico que subir desde el canónico al gran canónico. Poco se ganaría si no fuera posible calcular la función de partición del ensamble gran canónico sin tener que encontrar antes la función de partición del ensamble canónico. De todas maneras, veamos cómo es ese paso. No hay más que revertir lo que hicimos en la sección anterior. La función de partición en el ensamble canónico es

$$Z_C^{(m)} = \sum'_{n_0, n_1, n_2} \frac{N!}{n_0! n_1! n_2!} y^{n_2}. \quad (123)$$

La suma está restringida por las condiciones

$$0 \leq n_i, \quad n_0 + n_1 + n_2 = N, \quad n_1 + 2n_2 = m. \quad (124)$$

Podemos forzar estas condiciones mediante dos deltas de Kronecker,

$$Z_C^{(m)} = \sum_{n_0, n_1, n_2} \frac{N!}{n_0! n_1! n_2!} y^{n_2} \delta_{n_0+n_1+n_2, N} \delta_{n_1+2n_2, m}. \quad (125)$$

Las sumas sobre los n_i recorren todos los enteros, positivos y negativos. No deben preocuparse porque se incluyan los enteros negativos. Cuando n es entero y negativo, $|n!| \rightarrow \infty$, de modo que esos términos no aportan a la suma. La función de partición en el ensamble gran canónico es

$$Z_{GC} = \sum_{m=0}^{\infty} z^m Z_C^{(m)} = \sum_{m=0}^{\infty} z^m \sum_{n_0, n_1, n_2} \frac{N!}{n_0! n_1! n_2!} y^{n_2} \delta_{n_0+n_1+n_2, N} \delta_{n_1+2n_2, m}. \quad (126)$$

Como lo único que depende de m es una de las deltas y el factor z^m , podemos intercambiar fácilmente los órdenes de sumación,

$$Z_{GC} = \sum_{n_0, n_1, n_2} \delta_{n_0+n_1+n_2, N} \frac{N!}{n_0! n_1! n_2!} y^{n_2} \left(\sum_{m=0}^{\infty} z^m \delta_{n_1+2n_2, m} \right). \quad (127)$$

La suma sobre m puede hacerse de manera explícita,

$$\begin{aligned} Z_{GC} &= \sum_{n_0, n_1, n_2} \delta_{n_0+n_1+n_2, N} \frac{N!}{n_0! n_1! n_2!} z^{n_1+2n_2} y^{n_2} \\ &= \sum_{n_0, n_1, n_2} \delta_{n_0+n_1+n_2, N} \frac{N!}{n_0! n_1! n_2!} z^{n_1} (yz^2)^{n_2}. \end{aligned} \quad (128)$$

Se reconoce aquí el desarrollo multinomial de $(1 + z + yz^2)^N$. Se reconoce si lo han visto escrito así antes:

$$\begin{aligned} (a + b + c)^N &= \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^{N-i} \binom{N}{i} \binom{N-i}{j} a^i b^j c^{N-i-j} = \sum_{i,j} \frac{N!}{i! j! (N-i-j)!} a^i b^j c^{N-i-j} \\ &= \sum_{i,j,k} \delta_{i+j+k, N} \frac{N!}{i! j! k!} a^i b^j c^k. \end{aligned} \quad (129)$$

Al pasar de la primera expresión a la segunda, lo único que hicimos fue escribir por extenso los números binomiales y dejar que los factoriales se encarguen de fijar los límites de las sumas. En general,

$$\left(\sum_{i=1}^l x_i \right)^N = \sum_{n_1, \dots, n_l} \delta_{\sum_i n_i, N} N! \prod_{j=1}^l \frac{x_j^{n_j}}{n_j!}. \quad (130)$$

Para escribir esto se definen los coeficientes multinomiales,

$$\binom{N}{n_1, \dots, n_l} = \frac{N!}{n_1! \dots n_l!}. \quad (131)$$

Así,

$$\left(\sum_{i=1}^l x_i \right)^N = \sum_{n_1, \dots, n_l} \delta_{\sum_i n_i, N} \binom{N}{n_1, \dots, n_l} \prod_{j=1}^l x_j^{n_j}. \quad (132)$$