

Introducción

a la Física Estadística

Colección manuales uex - 116

Vicente
Garzó

Rubén
Gómez González

116

INTRODUCCIÓN
A LA FÍSICA ESTADÍSTICA

MANUALES UEX

116

VICENTE GARZÓ
RUBÉN GÓMEZ GONZÁLEZ

INTRODUCCIÓN
A LA FÍSICA ESTADÍSTICA



2022



Esta obra ha sido objeto de una doble evaluación, una interna, llevada a cabo por el consejo asesor del Servicio de Publicaciones de la Universidad de Extremadura, y otra externa, efectuada por evaluadores independientes de reconocido prestigio en el campo temático de la misma.

Edita:

Universidad de Extremadura. Servicio de Publicaciones
C/ Caldereros, 2 - Planta 3ª. 10071 Cáceres (España)
Tel. 927 257 041; Fax 927 257 046
E-mail: publicac@unex.es
<http://www.unex.es/publicaciones>

ISSN 1135-870-X

ISBN de méritos 978-84-9127-114-7



PRESENTACIÓN

El presente manual tiene como propósito fundamental servir de base para la asignatura de Física Estadística (Grado en Física de la Universidad de Extremadura). En particular, los 8 capítulos de los que consta este manual están esencialmente asociados a las palabras clave o descriptores del curso cuatrimestral de Física Estadística que actualmente se imparte en la Universidad de Extremadura. El manual está dividido básicamente en dos grandes bloques (capítulos 1 al 7) dedicados a la descripción estadística de sistemas clásicos y cuánticos en equilibrio. Además, incluye en el capítulo 8 una pequeña introducción a la teoría cinética elemental de los gases diluidos. En lo que respecta a los capítulos 1-7, partiendo del famoso postulado de *igualdad de probabilidades a priori*, se introducen los colectivos microcanónico, canónico y gran canónico (o canónico generalizado) tanto para sistemas clásicos como cuánticos. Una vez introducidas las densidades de probabilidad en cada colectivo, se presta una especial atención a la conexión con la Termodinámica así como a la equivalencia entre los tres colectivos a nivel de valores medios para sistemas macroscópicos. Dado que se trata de un curso introductorio, la gran mayoría de aplicaciones se restringen al caso de sistemas ideales.

Es importante señalar que el manual se centra tanto en la introducción de los fundamentos de la Física Estadística de equilibrio como en los límites de validez de la misma. De este modo, aunque no se rehúye de un análisis matemático riguroso, los conceptos se introducen con frecuencia de forma sencilla obviando un análisis matemático complejo. Además, para facilitar la asimilación de las ideas y conceptos teóricos expuestos en el manual, se incluyen al final de cada capítulo una serie de problemas resueltos.

Por todo ello, esperamos que este manual pueda ser útil como curso introductorio de la Física Estadística no sólo a los estudiantes de la Universidad de Extremadura, sino también a otros estudiantes de distintas universidades.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE

	PRESENTACIÓN	7
1.	COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA	13
	1.1. Introducción	13
	1.2. Descripciones macroscópica y microscópica	15
	1.3. Colectividad microcanónica: principio de igualdad de probabilidades a priori	18
	1.3.1. <i>Gas monoatómico ideal</i>	21
	1.4. Conexión entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica	23
	1.5. Reversibilidad e irreversibilidad	26
	1.6. Invariancia adiabática del volumen fásico	28
	1.7. Entropía y temperatura absoluta	30
	1.8. Aditividad de la entropía	32
	1.9. Interacción general	39
	1.10. Gas ideal monoatómico. Paradoja de Gibbs	40
	1.11. Condiciones de equilibrio en sistemas que intercambian partículas	44
	Problemas de evaluación	47
2.	COLECTIVIDAD CANÓNICA	57
	2.1. Colectividad canónica: función de partición	57
	2.2. Cálculo de valores medios y fluctuaciones a partir de la función de partición	60
	2.3. Conexión con la Termodinámica	63
	2.4. Gas ideal monoatómico	66
	2.5. Teorema de equipartición generalizado	67
	2.6. Aplicaciones a sistemas ideales: función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann	70
	2.6.1. <i>Distribuciones marginales</i>	73

ÍNDICE

	2.7. Aplicaciones a sistemas ideales: teoría clásica del paramagnetismo	75
	Problemas de evaluación	80
3.	COLECTIVIDAD GRAN CANÓNICA	95
	3.1. Colectividad gran canónica: función de partición generalizada	95
	3.2. Cálculo de valores medios y fluctuaciones	98
	3.3. Conexión con la Termodinámica	100
	3.3.1. <i>Gas ideal</i>	102
	3.4. Fluctuaciones en el número de partículas	103
	Problemas de evaluación	106
4.	ESTADÍSTICAS CUÁNTICAS	117
	4.1. Nociones elementales de Mecánica Cuántica	117
	4.2. Partículas idénticas en Mecánica Cuántica	119
	4.3. Estados estacionarios de una partícula libre	121
	4.4. Colectividades cuánticas	124
	4.4.1. <i>Colectividad Microcanónica</i>	124
	4.4.2. <i>Colectividad Canónica</i>	125
	4.4.3. <i>Colectividad Gran Canónica</i>	126
	4.5. Gas cuántico ideal. Función de partición	126
	4.6. Estadísticas de Fermi–Dirac y Bose–Einstein	129
	4.6.1. <i>Estadística de Fermi–Dirac</i>	129
	4.6.2. <i>Estadística de Bose–Einstein</i>	131
	4.6.3. <i>Expresiones compactas</i>	132
	4.7. Límite clásico: estadística de Maxwell–Boltzmann	133
	4.7.1. <i>Función de partición</i>	135
	4.8. Gas ideal monoatómico en el límite clásico	136
	4.9. Validez de la aproximación clásica	138
	Problemas de evaluación	141

ÍNDICE

5.	GAS IDEAL DE FERMI DEGENERADO	151
5.1.	Gas de Fermi degenerado: el gas de electrones	151
5.2.	Cálculo de la energía de Fermi	153
5.3.	Temperatura de Fermi	155
5.4.	Capacidad calorífica del gas de electrones	157
5.4.1.	<i>Estimación cualitativa de C_V</i>	158
5.4.2.	<i>Estimación cuantitativa de C_V</i>	159
5.4.3.	<i>Algunas propiedades termodinámicas del gas de electrones</i>	160
	Problemas de evaluación	163
6.	GAS IDEAL DE BOSE-EINSTEIN DEGENERADO	171
6.1.	Gas de Bose-Einstein degenerado	171
6.1.1.	<i>Resolución de la paradoja</i>	174
6.2.	Condensación de Bose-Einstein	175
6.3.	Propiedades termodinámicas del gas de bosones	177
6.3.1.	<i>Propiedades termodinámicas del gas de bosones por debajo de la temperatura de condensación ($T < T_0$)</i>	177
6.3.2.	<i>Gas de bosones débilmente degenerado para $T > T_0$</i>	178
6.3.3.	<i>Propiedades del gas ideal de Bose en todo el rango de temperaturas</i>	182
	Problemas de evaluación	185
7.	RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA	197
7.1.	Gas de fotones en equilibrio: la distribución de Planck	197
7.2.	Distribución de Planck	199
7.2.1.	<i>Casos límite</i>	202
7.3.	Propiedades termodinámicas	203
7.4.	Estudio de la radiación emitida por un cuerpo	205
7.5.	Leyes de Lambert y Stefan-Boltzmann	207
	Problemas de evaluación	210

Í N D I C E

8.	TEORÍA CINÉTICA ELEMENTAL	219
8.1.	Introducción	219
8.2.	Frecuencia de colisión y recorrido libre medio	221
8.3.	Sección eficaz de dispersión	223
8.4.	Coefficientes de transporte	225
8.5.	Conductividad térmica	226
	8.5.1. <i>Análisis macroscópico</i>	226
	8.5.2. <i>Análisis microscópico</i>	228
8.6.	Viscosidad tangencial	230
	8.6.1. <i>Análisis macroscópico</i>	230
	8.6.2. <i>Análisis microscópico</i>	232
	Problemas de evaluación	234
	BIBLIOGRAFÍA	245

CAPÍTULO 1

COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA

1.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo esencial de la Mecánica Estadística es deducir las leyes que rigen el comportamiento de los sistemas macroscópicos partiendo de una descripción microscópica de los mismos. La Mecánica Estadística considera que los sistemas están constituidos por partículas (átomos o moléculas) cuyo comportamiento viene regido por las leyes de la Mecánica. A partir de esa descripción, la Mecánica Estadística trata de obtener las leyes fenomenológicas de la Termodinámica, el Magnetismo y otros campos específicos de la Física. Sin embargo, es evidente que la posibilidad de realizar dicha descripción microscópica es muy complicada e inabordable dado que hay que integrar las ecuaciones de movimiento para un número de partículas del orden del número de Avogadro (10^{23} partículas por mol).

Por otro lado, es también casi evidente que la resolución exacta de las ecuaciones de movimiento de cada una de las partículas es innecesaria para nuestros fines ya que caracterizar el estado macroscópico requiere el conocimiento de pocos parámetros (como presión, temperatura o densidad). Ello significa que al pasar de una descripción microscópica a una macroscópica hay una *contracción* en cuanto a la descripción del sistema ya que seleccionamos gran parte de la información contenida en la descripción microscópica.

¿Cómo se efectúa el paso de una descripción a otra? Las técnicas a utilizar las proporciona la Estadística Matemática. Sin embargo, como veremos en este capítulo, la Mecánica y la Estadística Matemática no son suficientes para el desarrollo de la teoría ya que necesitamos introducir ciertas hipótesis para

construir el andamiaje de la Mecánica o Física Estadística. Estas hipótesis las desarrollaremos en este capítulo.

Hagamos en primer lugar una pequeña revisión de algunos conceptos de Mecánica Clásica que utilizaremos con cierta frecuencia en este manual. En un sistema clásico, para determinar la posición de N partículas se requieren $3N$ magnitudes (para un sistema tridimensional), que pueden ser por ejemplo las coordenadas cartesianas de cada una de las partículas. Puede ocurrir que existan m ligaduras en el sistema (por lo que existen m ecuaciones que ligan las $3N$ coordenadas), por lo que en ese caso resultará que existen sólo $3N - m$ magnitudes que son realmente independientes. Decimos que en ese caso existen $3N - m$ grados de libertad. Definimos los *grados de libertad* de un sistema al número de parámetros necesarios y suficientes para fijar la posición de cada una de las partículas del sistema en cualquier instante. A ese conjunto de coordenadas independientes las llamamos *coordenadas generalizadas* $\{q_i\}$. A las derivadas de las coordenadas generalizadas respecto del tiempo las llamamos *velocidades generalizadas*.

Supongamos que nuestro sistema tiene f grados de libertad. En este caso, el espacio de configuración asociado a las posiciones viene definido por las coordenadas generalizadas $\{q_1, q_2, \dots, q_f\}$. En ese sistema podemos definir la función lagrangiana L como

$$L(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t) = T - V, \quad (1.1)$$

donde T es la energía cinética y V la energía potencial. Las correspondientes ecuaciones de Lagrange de movimiento vienen dadas por

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, f. \quad (1.2)$$

Es conveniente introducir los *momentos (o cantidades de movimiento) generalizados* como

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}, \quad (1.3)$$

y a partir de ellos definir el hamiltoniano H como

$$H(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t) = \sum_{i=1}^f p_i \dot{q}_i - L(\{q_i\}, \{\dot{q}_i\}, t). \quad (1.4)$$

A partir del hamiltoniano se pueden obtener las $2f$ ecuaciones de movimiento de Hamilton:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (1.5)$$

De igual modo que las coordenadas generalizadas son utilizadas para construir el espacio de configuraciones, podemos construir el llamado *espacio de las fases* de $2f$ dimensiones que corresponden a f coordenadas generalizadas y f momentos generalizados. En la descripción hamiltoniana (1.5), un punto de este espacio determina de forma única el estado dinámico del sistema y su evolución temporal viene representada por una curva en dicho espacio fásico.

1.2. DESCRIPCIONES MACROSCÓPIA Y MICROSCÓPICA

En general, resulta prácticamente imposible trabajar con modelos muy cercanos a los sistemas reales debido a la gran complejidad matemática que presentan. Por ello, el procedimiento general en física es introducir modelos simplificados que capturen alguna de las propiedades esenciales del sistema real y, en consecuencia, presenten un acuerdo cualitativo con algunas de las propiedades del sistema real.

Como decíamos en la sección anterior, la especificación microscópica del estado macroscópico requiere una altísima cantidad de parámetros. Por ello, es razonable pensar que existan una gran cantidad de estados microscópicos que sean compatibles con un estado macroscópico dado. Desde un punto de vista puramente mecánico, el estado del sistema en todo instante se caracteriza por el conocimiento de sus coordenadas y momentos generalizados. Llamaremos *microestado* al estado del sistema definido de esta forma. Por otro lado, si el sistema es macroscópico (es decir, f es un número muy grande del orden del número de Avogadro) entonces su estado puede caracterizarse en la práctica con un número muy reducido de variables. Llamaremos *macroestado* al estado del sistema definido de esta forma.

Por todo lo anterior, es evidente que dado un macroestado existe una enorme cantidad de microestados posibles compatibles con dicho macroestado. La idea básica de la Física Estadística consiste en asociar a todo macroestado un conjunto de microestados accesibles al mismo. Dicho conjunto de microestados se suele denominar una *colectividad de Gibbs*. Como es prácticamente

imposible saber en qué microestado se encuentra realmente el sistema, consideramos que todos ellos son posibles (siempre claro está que sean compatibles con dicho macroestado) pero sujetos a una distribución de probabilidades.

Definimos así una *densidad de probabilidad* $\rho(\{q_i\}, \{p_i\}, t)$ en el espacio de las fases de modo que

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}; t) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$$

representa la probabilidad de que en el instante t el sistema se encuentre en un punto del espacio fásico con coordenadas comprendidas entre q_1 y $q_1 + dq_1$, q_2 y $q_2 + dq_2$, ..., q_f y $q_f + dq_f$ y con momentos comprendidos entre p_1 y $p_1 + dp_1$, p_2 y $p_2 + dp_2$, ..., p_f y $p_f + dp_f$. Por comodidad, se suele introducir la notación compacta

$$q \equiv \{q_i\}, \quad p \equiv \{p_i\}, \quad dq \equiv dq_1 dq_2 \dots dq_f, \quad dp \equiv dp_1 dp_2 \dots dp_f,$$

de forma que

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}; t) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \equiv \rho(q, p; t) dq dp.$$

La densidad de probabilidad tiene la condición de normalización

$$\int dq dp \rho(q, p; t) = 1. \quad (1.6)$$

La función ρ ha de anularse para aquellos valores de q , p y t que lleven a un microestado no compatible con el macroestado en que se encuentre el sistema en el instante t . Como hemos dicho antes, ese conjunto de réplicas macroscópicamente idénticas o equivalentes las llamamos colectividad de Gibbs.

La siguiente cuestión interesante es ¿cómo establecer la conexión entre magnitudes macroscópicas y microscópicas? Dicha conexión es directa cuando la variable dinámica en cuestión puede definirse a nivel microscópico. El punto de conexión inicial es el de identificar la *energía interna* (tal como se define en Termodinámica) con la *energía mecánica total* (la que poseen las partículas a escala microscópica). Esto ya impone una condición sobre el modelo mecánico asociado: si obedece el Primer Principio de la Termodinámica, debe ser *conservativo* y las fuerzas a considerar deben derivar de un potencial.

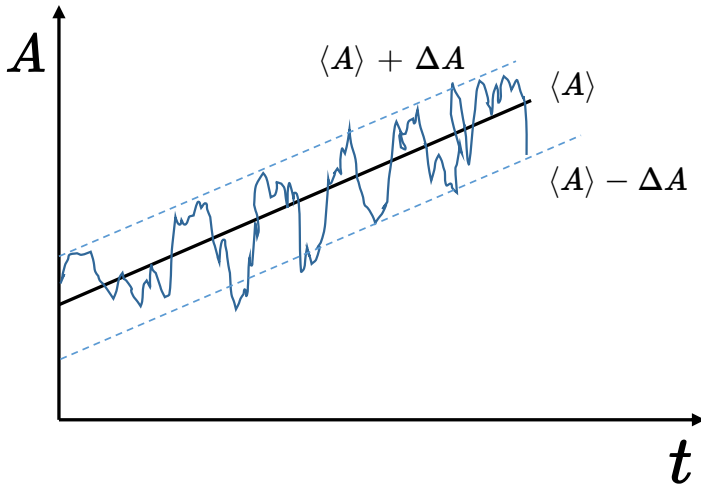


Figura 1.1: Descripción termodinámica (línea regular denotada por $\langle A \rangle$) y descripción estadística (línea irregular). Las líneas discontinuas muestran de forma cualitativa el tamaño de las fluctuaciones medido a partir del desplazamiento cuadrático medio ΔA .

Sea $A(q, p)$ una variable dinámica (o sea, puede definirse a nivel de partícula). A cada macroestado le corresponde un número muy grande de microestados con valores de (q, p) distintos y por lo tanto de $A(q, p)$. ¿Cuál es la relación entre el valor de $A(q, p)$ en cada uno de los microestados con el valor de A a escala macroscópica?

Primer postulado: *El valor de la variable macroscópica A coincide con el valor medio de $A(q, p)$ evaluado con la densidad de probabilidad $\rho(q, p; t)$:*

$$\langle A(t) \rangle \equiv \bar{A}(t) = \int dq dp A(q, p) \rho(q, p; t). \quad (1.7)$$

De acuerdo con esta interpretación, resulta que la magnitud macroscópica es una cantidad aleatoria que oscila o *fluctúa* entorno a su valor medio. Las oscilaciones del valor de una magnitud macroscópica alrededor de su valor medio reciben el nombre de *fluctuaciones*. La figura 1.1 ilustra este hecho donde la curva irregular proporciona la variación de $A(q, p)$ (descripción estadística) mientras que la Termodinámica sustituye esta curva irregular por la línea continua de $\langle A(t) \rangle$. La Física Estadística no permite calcular la curva irregular, pero sí permite al menos caracterizarla ya que delimita las

desviaciones de $A(t)$ respecto su valor medio $\langle A(t) \rangle$. La magnitud de dichas fluctuaciones viene dada por la desviación cuadrática media:

$$\Delta A(t) = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}, \quad \langle A^2 \rangle = \int dq dp A^2(q, p) \rho(q, p; t). \quad (1.8)$$

La desviación ΔA es una medida de la separación del valor de $A(t)$ respecto de su valor medio $\langle A(t) \rangle$. La identificación de $\langle A \rangle$ con el resultado de una magnitud macroscópica está sólo justificada si $\Delta A \ll \langle A \rangle$. En ese caso, calculando $\langle A(t) \rangle$ tendremos una verdadera ley física para la magnitud A ya que podremos predecir casi con toda certeza su verdadero valor. Si por el contrario, ΔA no es despreciable frente a $\langle A \rangle$, entonces no podemos predecir el valor de A que se obtendría en una medida. Lo que tendríamos en ese caso es simplemente una ley estadística para los valores medios.

1.3. COLECTIVIDAD MICROCANÓNICA: PRINCIPIO DE IGUALDAD DE PROBABILIDADES A PRIORI

En lo que sigue a lo largo de este manual supondremos sistemas que están en equilibrio; en este caso la densidad ρ no depende del tiempo. Como vamos a ver en breve, estudiaremos colectividades en equilibrio partiendo de ciertos postulados. Dichos postulados serán justificados en la medida que las predicciones teóricas concuerden con la experiencia.

Consideremos un sistema cerrado, es decir, un sistema que no puede intercambiar ni materia ni energía con sus alrededores, con lo que la energía E y el número de partículas N permanecen constantes. Es nuestro punto de partida. En esta situación es lógico pensar que todos los microestados accesibles descansen sobre la hipersuperficie $H(q, p) = E \equiv \text{cte}$, de modo que $\rho = 0$ para los puntos que no pertenezcan a dicha hipersuperficie.

Segundo Postulado: *A un estado de equilibrio macroscópico de un sistema aislado le corresponde una descripción microscópica en el que todos los microestados accesibles al sistema sean igualmente probables.*

Este postulado es el famoso postulado de *igualdad de probabilidades a priori* de la Física Estadística Clásica. Es obvio que este postulado no está basado en primeros principios y es necesario para poder definir una densidad de probabilidad en el caso particular de sistemas aislados. Es realmente el punto de partida de la Física Estadística de sistemas en equilibrio. Ahora

bien, es también evidente que existen varias razones a favor del anterior postulado:

- Desde el punto de vista de la Mecánica no existe ninguna razón para pensar que un microestado sea preferente a los demás.
- Este postulado se mantiene en el tiempo si el sistema está en equilibrio.
- Los resultados obtenidos a partir de este postulado están de acuerdo con la Termodinámica.

Supongamos que consideremos un sistema aislado cuya energía está comprendida entre E y $E + \Delta E$, con $\Delta E \rightarrow 0$ (clásicamente ΔE puede ser tan pequeño como se quiera). De acuerdo con el postulado de igualdad de probabilidades a priori, $\rho(q, p)$ ha de ser constante en todos los microestados en los que $H(q, p)$ esté comprendido en ese intervalo y cero fuera de él. Teniendo en cuenta las propiedades de la distribución delta de Dirac $\delta(x - a)$, entonces parece lógico definir $\rho(q, p)$ en la forma

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta [H(q, p) - E], \quad (1.9)$$

donde $\Omega(E)$ es un factor de normalización definido a partir de (1.6) como

$$\Omega(E) = \int dq dp \delta [H(q, p) - E]. \quad (1.10)$$

La función $\Omega(E)$ se denomina función de estructura o densidad de estados. Dicha función proporciona una medida del número de microestados situados sobre la hipersuperficie $H(q, p) = E$ compatibles con las condiciones que delimitan el sistema. Nótese que la integral en (1.10) está en principio extendida a todo el espacio fásico. Sin embargo, las restricciones impuestas por los parámetros externos se encuentran incluidas en el hamiltoniano $H(q, p)$. Así por ejemplo, si las partículas están encerradas en un volumen V debe haber un término de energía potencial infinita que imposibilite la existencia de partículas fuera del sistema.

La colectividad descrita por la densidad ρ dada por la ecuación (1.9) se denomina colectividad **microcanónica**. Es una colectividad estacionaria ya que ρ es sólo función de H que no depende de t . Como comentábamos antes, Ω debe depender en general de los parámetros externos (responsables de

imponer las ligaduras) y del número de partículas. Para un sistema termodinámico clásico, $\Omega(E, V, N)$. Veremos posteriormente que el conocimiento de ρ permitirá la conexión con la Termodinámica.

Introduzcamos ahora otra magnitud importante. Sea E_0 el valor más bajo de la energía del sistema para un valor dado de los parámetros externos. En este caso, introducimos la magnitud $\Gamma(E)$ como

$$\Gamma(E) = \int_{E_0}^E dE' \Omega(E'). \quad (1.11)$$

Es fácil ver el significado geométrico de $\Gamma(E)$. Veámoslo. Por definición,

$$\Gamma(E) = \int_{E_0}^E dE' \int dq dp \delta[H(q, p) - E'] = \int dq dp \int_{E_0}^E dE' \delta[H(q, p) - E']. \quad (1.12)$$

La integral sobre E' puede evaluarse teniendo en cuenta la propiedad de la delta de Dirac:

$$\int_{x_1}^{x_2} dx f(x) \delta(x - a) = \begin{cases} f(a), & \text{si } x_1 < a < x_2 \\ 0, & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (1.13)$$

De acuerdo con (1.13), la ecuación (1.12) se puede escribir como

$$\Gamma(E) = \int_{E_0 \leq H(q, p) \leq E} dq dp. \quad (1.14)$$

Así, $\Gamma(E)$ representa el volumen del espacio fásico comprendido entre las hipersuperficies $H(q, p) = E_0$ y $H(q, p) = E$. Por otra parte, el volumen comprendido entre E y $E + \Delta E$ ($\Delta E \ll E$) viene dado por

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma(E) \equiv \Gamma(E + \Delta E) - \Gamma(E) &= \int_E^{E+\Delta E} dE' \Omega(E') \\ &\simeq \Omega(E) \int_E^{E+\Delta E} dE' = \Omega(E)\Delta E, \end{aligned} \quad (1.15)$$

donde hemos tenido en cuenta que $\Delta E \ll E$. En el límite en que $\Delta E \rightarrow 0$, por definición de derivada parcial, la ecuación (1.15) puede escribirse como

$$\boxed{\Omega(E) = \frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E}}. \quad (1.16)$$

Nótese que en esta derivada los parámetros externos se mantienen constantes.

1.3.1. Gas monoatómico ideal

Como aplicación de lo anterior veamos el caso de un gas monoatómico ideal. Es decir, consideramos un conjunto de N partículas puntuales (sin grados internos de libertad) que no interaccionan entre sí. Dado que las partículas sólo poseen energía cinética, el hamiltoniano del gas ideal puede escribirse en la forma

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}. \quad (1.17)$$

De acuerdo con (1.14), la función Γ viene dada por

$$\Gamma(E) = \int_{0 \leq H \leq E} d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N d^3\mathbf{p}_1 \cdots d^3\mathbf{p}_N, \quad (1.18)$$

donde se han usado coordenadas cartesianas por no existir ningún tipo de ligaduras entre las partículas. Al ser el hamiltoniano independiente de las posiciones, podemos integrar cada elemento de volumen $d^3\mathbf{r}_i$ de forma independiente por lo cual la integración en el espacio de posiciones viene dado simplemente por

$$\int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N = V^N,$$

siendo V el volumen que encierra el gas. La integración en el espacio de momentos se puede reescribir como

$$\int_{0 \leq H \leq E} d^3\mathbf{p}_1 \cdots d^3\mathbf{p}_N = \int_{0 \leq \sum_i p_i^2 \leq 2mE} d^3\mathbf{p}_1 \cdots d^3\mathbf{p}_N \equiv \chi(E).$$

Nótese que $\sum_i p_i^2 = 2mE$ define en el espacio de $f = 3N$ dimensiones de las componentes de la cantidad de movimiento una hipersfera de radio $(2mE)^{1/2}$. Así, $\chi(E)$ define el volumen de dicha hipersfera. Si C_N es el volumen de la hipersfera de radio unidad en $3N$ dimensiones, entonces el volumen de una hipersfera de radio R es $C_N R^{3N}$. En consecuencia,

$$\chi(E) = C_N (2mE)^{3N/2}. \quad (1.19)$$

La constante C_N la determinaremos explícitamente más adelante; por ahora su valor no es relevante para el objetivo de esta subsección. Así, de acuerdo con los resultados anteriores, $\Gamma(E)$ viene dado por

$$\Gamma(E) = C_N V^N (2mE)^{3N/2}, \quad (1.20)$$

por lo que

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} = \frac{3N}{2} C_N V^N (2m)(2mE)^{\frac{3N}{2}-1} \\ &\simeq 3N C_N V^N m (2mE)^{\frac{3N}{2}} = 3Nm\Gamma(E),\end{aligned}\quad (1.21)$$

donde hemos tenido en cuenta que $N \gg 1$ por lo que $\frac{3N}{2} - 1 \simeq \frac{3N}{2}$. El resultado (1.21) muestra que $\Omega(E) \propto E^{3N/2}$. De esta forma, Ω crece muy rápidamente con la energía E .

Aunque el resultado anterior se ha obtenido en el caso de un gas ideal, dicho resultado puede extenderse más allá del caso ideal con bastante generalidad. De este modo, podemos establecer una dependencia cualitativa en la forma

$$\Gamma(E) \propto E^{\alpha f}, \quad (1.22)$$

donde α es un número del orden de la unidad. En el caso de un gas ideal, $\alpha = \frac{1}{2}$ y $f = 3N$. De acuerdo con (1.22),

$$\Omega(E) = \frac{\alpha f}{E} \Gamma(E) \longrightarrow \ln \Omega(E) = \ln \Gamma(E) + \ln f - \ln(E/\alpha) \simeq \ln \Gamma(E), \quad (1.23)$$

ya que $f \gg \ln f$. La igualdad $\ln \Omega = \ln \Gamma$ es característica de todos los sistemas con un número suficientemente grande de grados de libertad.

Sin embargo, Γ tiene dimensiones de volumen fásico por lo que la relación (1.23) no tiene sentido desde el punto de vista del análisis dimensional. Por ello, y para que el argumento del logaritmo sea adimensional, volvamos a redefinir Γ . Para ello supongamos que dividimos el espacio de las fases en celdillas de volumen h_0^f , donde h_0 tiene dimensiones de acción o momento angular. La interpretación física de h_0 la veremos cuando introduzcamos las estadísticas cuánticas en el capítulo 4 ya que identificaremos h_0 con la constante de Planck. Con la introducción de h_0 , definimos ahora $\Gamma(E)$ como

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h_0^f} \int_{E_0 \leq H(q,p) \leq E} dq dp. \quad (1.24)$$

Así, $\Gamma(E)$ representa el número de celdillas comprendidas entre las hiper-superficies $H = E_0$ y $H = E$. Si suponemos que todos los puntos pertenecientes a una misma celdilla definen el mismo microestado (al fin y al cabo,

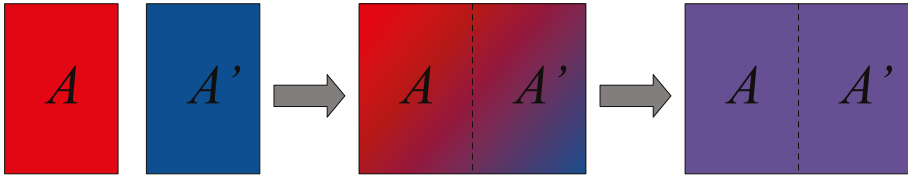


Figura 1.2: Los sistemas A y A' están inicialmente aislados. Posteriormente se ponen en contacto térmico de modo que el sistema $A + A'$ siga estando aislado. Después de un transitorio en el que A y A' interactúan térmicamente, los dos subsistemas alcanzan el equilibrio térmico.

en mecánica clásica h_0 puede tomarse tan pequeña como se quiera), entonces $\Gamma(E)$ representa el número de microestados con energías entre E_0 y E . Conviene ahora pues redefinir $\Omega(E)$ como

$$\Omega(E) = \frac{1}{h_0^f} \int dq dp \delta [H(q, p) - E], \quad (1.25)$$

de modo que se siga cumpliendo la relación (1.16). Con esta nueva definición, $\Omega(E)\Delta E$ es el número de microestados con energías entre E y $E + \Delta E$, lo que justifica que ahora $\Omega(E)$ represente la densidad de estados. Con estas nuevas definiciones, la densidad de probabilidad de la colectividad microcanónica pasa a ser

$$\rho(q, p) = \frac{1}{h_0^f \Omega(E)} \delta [H(q, p) - E]. \quad (1.26)$$

1.4. CONEXIÓN ENTRE LA MECÁNICA ESTADÍSTICA Y LA TERMODINÁMICA

Consideremos dos sistemas A y A' que están aislados y que se encuentran ambos en equilibrio. Pongamos después ambos sistemas en contacto (véase figura 1.2) de modo que pueden intercambiar energía. Ambos sistemas considerados conjuntamente (sistema $A + A'$) constituyen un sistema aislado.

- Si los parámetros externos de ambos sistemas (por ejemplo, el volumen) permanecen constantes durante la interacción, decimos entonces que la interacción es puramente *térmica*. La energía puesta en juego es el *calor*.

- Si los dos sistemas están térmicamente aislados pero interactúan variando sus parámetros externos, la interacción es puramente *mecánica*. La energía puesta en juego es el *trabajo*.

En general, si ambos tipos de interacción están presentes, tendremos la relación

$$\Delta\langle H \rangle = Q - W, \quad (1.27)$$

donde Q es el calor absorbido por A ($-Q$ si lo hubiera cedido) y W es el trabajo realizado por A ($-W$ si se hubiera ejercido sobre el sistema A). En la ecuación (1.27), $\Delta\langle H \rangle$ es la variación de la energía media de A entre dos estados de equilibrio (antes y después del contacto con A'). Puesto que $A + A'$ es un sistema aislado, entonces

$$\Delta\langle H' \rangle + \Delta\langle H \rangle = 0 \implies Q' = -Q, \quad W' = -W. \quad (1.28)$$

En otras palabras, el calor absorbido por A es igual al calor cedido por A' mientras que el trabajo realizado por A es igual al trabajo realizado sobre A' . Si identificamos $\langle H \rangle$ con la variación de energía interna, entonces

$$\Delta\bar{E} = Q - W. \quad (1.29)$$

Esta ecuación no es más que el Primer Principio de la Termodinámica; esta relación aparece como una consecuencia natural de la conservación de la energía del sistema. Nótese que en Termodinámica no se identifica la energía interna con ningún tipo de energía mecánica.

En todo el razonamiento anterior únicamente hemos considerado los estados inicial y final de equilibrio. Pero, ¿qué ocurre con los estados intermedios? Estos no son de equilibrio, por lo que nos salimos del marco de la Mecánica Estadística del equilibrio. Para sortear este problema, utilizamos un argumento muy frecuente también en la Termodinámica. La idea consiste en suponer que las interacciones que experimenta cada sistema son lo suficientemente *lentas* para que en la evolución de un estado de equilibrio a otro el sistema se pueda considerar en equilibrio en todo instante. Son los llamados procesos *cuasiestáticos* en los que la evolución del sistema pueda considerarse como una sucesión de estados de equilibrio. Es claro que son procesos ideales, que requieren un tiempo de experimentación infinito. Pero son muy útiles (tanto para la Termodinámica como para la Mecánica Estadística) ya que nos permiten estudiar la evolución de un sistema de un estado de equilibrio a otro.

En lo que sigue, y mientras no se diga lo contrario, se supondrán siempre procesos cuasiestáticos.

Sean $X \equiv \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$ los parámetros externos que definen el estado del sistema. El hamiltoniano debe depender en general de dichos parámetros externos: $H(q, p; X)$. Supongamos que variamos *uno* de los parámetros externos una cantidad infinitesimal, es decir, variamos X_α una cantidad dX_α . De esta forma, X_α cambia a $X_\alpha + dX_\alpha$ estando el sistema térmicamente aislado (proceso *adiabático*). Es evidente que cada uno de los microestados accesibles modificará su energía, por lo que

$$dH = \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} dX_\alpha. \quad (1.30)$$

¿Cómo cambia la energía del sistema macroscópico? El cambio vendrá dado por

$$d\bar{E} \equiv \langle dE \rangle \equiv d\langle H \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \right\rangle dX_\alpha, \quad (1.31)$$

donde en la primera identidad hemos identificado el valor medio de la variación de la energía con la variación de su valor medio. Nótese además que el promedio en la relación (1.31) debe calcularse sobre el conjunto de microestados. Ya que el proceso es cuasiestático podremos suponer en todo instante una situación de equilibrio. Por otro lado, dado que el proceso es adiabático, la variación de energía interna se traduce únicamente en trabajo:

$$d\bar{E} = -dW, \quad dW = -\left\langle \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \right\rangle dX_\alpha. \quad (1.32)$$

Hay que recordar que dW no es una diferencial exacta ya que W (de igual modo que Q) no es una función de estado. Definamos Y_α como la fuerza generalizada conjugada del parámetro externo o coordenada generalizada X_α :

$$Y_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \implies \boxed{dW = \langle Y_\alpha \rangle dX_\alpha}. \quad (1.33)$$

Si se varían varios parámetros externos,

$$dW = \sum_{\alpha} \langle Y_\alpha \rangle dX_\alpha. \quad (1.34)$$

Si se tratara de una variación finita:

$$W = \sum_{\alpha} \int_{X_{\alpha, \text{inicial}}}^{X_{\alpha, \text{final}}} \langle Y_\alpha \rangle dX_\alpha. \quad (1.35)$$

Es importante señalar que los resultados (1.32) y (1.33) son independientes de la colectividad utilizada. De hecho, es evidente que la colectividad microcanónica no podrá usarse en los estados intermedios ya que cada uno de los microestados modificará de manera distinta su energía. Eso es debido al hecho de que el valor de $\partial H/\partial X_\alpha$ dependerá del punto fásico en que se calcule. Al final de la interacción todos los microestados no tendrán el mismo valor de la energía.

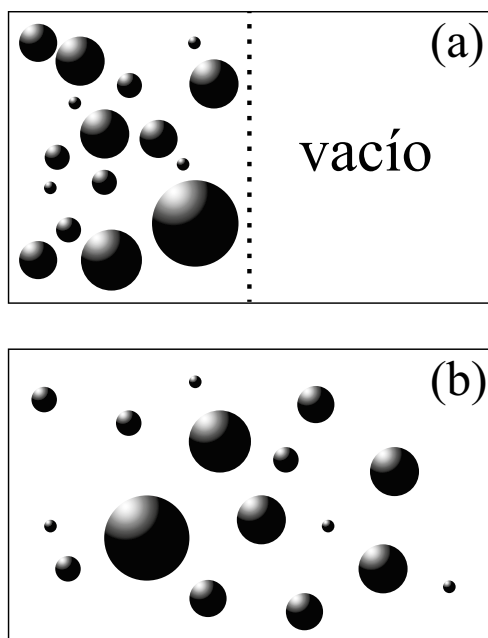


Figura 1.3: Panel (a): Sistema de dos compartimentos en el que en la parte izquierda hay gas y el de la derecha está inicialmente vacío. La pared que divide ambos subsistemas está fija. Panel (b): Quitamos la pared de modo que el gas ocupa todo el volumen accesible.

1.5. REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD

De acuerdo con el segundo postulado de la Mecánica Estadística, a un sistema aislado en equilibrio le corresponde una distribución que asigna la misma probabilidad a todos los microestados accesibles. Microestados accesibles en un sistema aislado significa que son microestados con un valor dado

de la energía y compatibles con las *ligaduras* o condiciones impuestas en el sistema. Relacionamos esto con el concepto de reversibilidad e irreversibilidad. Los razonamientos van a ser muy cualitativos y basados en un ejemplo ilustrativo.

Consideremos el sistema aislado de la figura 1.3. Dicho sistema está dividido por una pared *fija* en dos compartimentos: en el de la izquierda se encuentran las moléculas de un cierto gas y el de la derecha está inicialmente vacío. En esta situación (panel (a) de la figura 1.3) sólo son accesibles aquellos microestados en el que las partículas del gas ocupan la parte izquierda. Si el sistema globalmente está aislado y en equilibrio, entonces tiene una energía constante E . En esta situación, la Mecánica Estadística asigna la misma probabilidad a todos los microestados accesibles y su número viene dado por $\Omega_1(E)$.

Supongamos ahora que eliminamos la ligadura (quitamos la pared que divide a los dos compartimentos; panel (b) de la figura 1.3). En esta nueva situación, el número de microestados accesibles *aumenta* ya que cierto número de microestados que antes eran inaccesibles ahora lo son. En otras palabras, hay una región del espacio fásico (compartimento de la derecha) que ahora es compatible con las condiciones del sistema. Además, los microestados que antes de quitar el tabique eran accesibles, ahora lo van a seguir siendo. Por todo ello, es evidente que

$$\Omega_2(E) \geq \Omega_1(E), \quad (1.36)$$

con E fija ya que el sistema antes y después de quitar la pared está aislado.

En el caso de que $\Omega_2(E) > \Omega_1(E)$, la colectividad microcanónica inicial no puede seguir describiendo la situación final de equilibrio, ya que asignaba probabilidad nula a microestados que ahora son accesibles. De este modo, en la nueva situación de equilibrio todos los microestados accesibles (nuevos+antiguos) son *igualmente* probables. Así, la probabilidad de que el sistema se encuentre ahora en alguno de los microestados accesibles al estado inicial es Ω_1/Ω_2 .

Supongamos que volvemos a introducir la ligadura (colocamos la pared). Es claro que el sistema no vuelve al estado inicial de manera espontánea. Para ello habría que actuar sobre el sistema desde el exterior lo cual no es factible por ser un sistema aislado. De todo ello emerge una idea cualitativa clara: todo sistema aislado tiende a ocupar espontáneamente todo el espacio fásico que le es accesible. Por ello, el número de microestados con probabilidad

no nula tiende a aumentar. La disminución del espacio fásico ha de lograrse intercambiando energía con el exterior. De este modo, podemos concluir que:

- Si $\Omega_2(E) > \Omega_1(E)$, el proceso realizado es *irreversible*; no se puede volver al estado inicial sin intercambio de energía.
- Si $\Omega_2(E) = \Omega_1(E)$, el proceso realizado es *reversible*; la eliminación de la ligadura no altera el número de microestados accesibles y el sistema sigue estando en equilibrio.

Es importante recordar que el concepto de reversibilidad e irreversibilidad sólo se puede aplicar a sistemas aislados, tal como de hecho sucede en la Termodinámica.

1.6. INVARIANCIA ADIABÁTICA DEL VOLUMEN FÁSICO

Consideremos de nuevo un proceso *adiabático* (sólo se intercambia energía en forma de trabajo mecánico). Supongamos que un parámetro externo X_α pasa de X_α a $X_\alpha + dX_\alpha$. En ese caso, la variación de energía media $d\bar{E}$ viene dada por la ecuación (1.31). Obtengamos la variación del volumen fásico $\Gamma(E, X)$ debido a ese cambio en el parámetro externo X_α . Si X_α cambia a $X_\alpha + dX_\alpha$ y E cambia a $E \rightarrow E + dE$ (donde identificaremos en lo que sigue $d\bar{E}$ con dE), tenemos que

$$d\Gamma(E, X) = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_{X_\alpha} dE + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial X_\alpha} \right)_E dX_\alpha = \Omega(E, X) dE + \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial X_\alpha} \right)_E dX_\alpha, \quad (1.37)$$

donde se ha supuesto que los parámetros externos X_β ($\beta \neq \alpha$) se mantienen constantes. Para el cálculo del segundo término vamos a utilizar la propiedad matemática (regla de Leibniz):

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\mu} \int_{X_0(\mu)}^{X_1(\mu)} dx F(x, \mu) &= \int_{X_0(\mu)}^{X_1(\mu)} dx \frac{\partial}{\partial \mu} F(x, \mu) + \frac{dX_1(\mu)}{d\mu} F(X_1(\mu), \mu) \\ &\quad - \frac{dX_0(\mu)}{d\mu} F(X_0(\mu), \mu). \end{aligned} \quad (1.38)$$

De acuerdo con (1.24), el volumen fásico se define como

$$\Gamma(E, X) = h_0^{-f} \int_{E_0(X)}^E dE' \int dq dp \delta[H(q, p; X) - E'], \quad (1.39)$$

donde hemos tenido en cuenta que en general E_0 puede depender de los parámetros externos X . Calculemos la derivada $\partial\Gamma/\partial X_\alpha$:

$$\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial X_\alpha}\right)_E = h_0^{-f} \int_{E_0}^E dE' \int dqdp \frac{\partial}{\partial X_\alpha} \delta(H - E') - h_0^{-f} \frac{\partial E_0}{\partial X_\alpha} \int dqdp \delta(H - E_0), \quad (1.40)$$

donde hemos omitido los argumentos de $H(q, p; X)$ por sencillez. Por otro lado,

$$\frac{\partial}{\partial X_\alpha} \delta[H(q, p; X_\alpha) - E'] = \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \frac{\partial}{\partial H} \delta(H - E') = -\frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \frac{\partial}{\partial E'} \delta(H - E'). \quad (1.41)$$

De esta forma, la primera integral en la relación (1.40) queda como

$$-\int_{E_0}^E dE' \frac{\partial}{\partial E'} \int dqdp \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \delta(H - E') = \int dqdp \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} [\delta(H - E_0) - \delta(H - E)]. \quad (1.42)$$

Sustituyendo (1.42) en la ecuación (1.40) tenemos el resultado

$$\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial X_\alpha}\right)_E = -h_0^{-f} \int dqdp \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \delta(H - E) + h_0^{-f} \int dqdp \delta(H - E_0) \left[\frac{\partial H}{\partial X_\alpha} - \frac{\partial E_0}{\partial X_\alpha} \right]. \quad (1.43)$$

La segunda integral en (1.43) se anula ya que sólo se extiende a la región del espacio fásico donde $H(q, p; X) = E_0$. Si utilizamos ahora la definición (1.26) para la densidad $\rho(q, p)$ del colectivo microcanónico, la ecuación (1.43) puede escribirse como

$$\boxed{\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial X_\alpha}\right)_E = -\Omega(E, X) \int dqdp \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \rho(q, p; X_\alpha) = -\Omega(E, X) \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \right\rangle.} \quad (1.44)$$

Esta expresión es válida incluso si el proceso no es adiabático. Teniendo en cuenta (1.44), la relación (1.37) se puede escribir como

$$\boxed{d\Gamma(E, X) = \Omega(E, X) \left[dE - \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \right\rangle dX_\alpha \right].} \quad (1.45)$$

En el caso de un proceso adiabático, si se varía sólo el parámetro externo X_α entonces

$$dE = -dW = \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} \right\rangle dX_\alpha. \quad (1.46)$$

Así, de acuerdo con la relación (1.32), se debe simplemente cumplir la identidad

$$\boxed{d\Gamma(E, X) = 0} \quad (1.47)$$

en un proceso *adiabático*.

- El volumen fásico es un *invariante* en un proceso en que se varía cuasiestáticamente un parámetro externo en un sistema aislado (INVARIANCIA ADIABÁTICA DEL VOLUMEN FÁSICO).

Podemos enunciar este resultado de una forma algo más rigurosa: Si un sistema *térmicamente aislado* experimenta una variación cuasiestática de sus parámetros externos ($X \rightarrow X'$), de modo que la energía media pasa de \bar{E} a \bar{E}' , entonces el número de microestados con la condición

$$E_0(X) \leq H(q, p; X) \leq \bar{E}$$

es igual al número de microestados con la condición

$$E_0(X') \leq H(q, p; X') \leq \bar{E}'.$$

En Termodinámica la única magnitud que es invariante en un proceso adiabático cuasiestático es la entropía S . Ello, unido al hecho de que la entropía (al igual que Ω o Γ) nunca disminuye en un sistema aislado, lleva a anticipar que la conexión entre la Termodinámica y la Mecánica Estadística dentro del contexto del colectivo microcanónico es a través de la relación entre S y Γ .

1.7. ENTROPÍA Y TEMPERATURA ABSOLUTA

La dependencia del logaritmo neperiano del volumen fásico Γ con respecto a la energía E y los parámetros externos X_α viene dada por la ecuación (1.45). En el caso de un proceso general, cuando variamos diversos parámetros externos tenemos la relación

$$dE = dQ - \sum_{\alpha} \langle Y_{\alpha} \rangle dX_{\alpha} \implies dE + \sum_{\alpha} \langle Y_{\alpha} \rangle dX_{\alpha} = dQ, \quad (1.48)$$

donde hemos hecho uso de la identidad

$$\langle Y_{\alpha} \rangle = - \left\langle \frac{\partial H}{\partial X_{\alpha}} \right\rangle.$$

Por lo tanto, de acuerdo con (1.45),

$$d\Gamma = \Omega dQ = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E}\right)_X dQ \implies \boxed{d \ln \Gamma = \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}\right)_X dQ.} \quad (1.49)$$

En la relación (1.49), la derivada del $\ln \Gamma$ con respecto a E ha de realizarse manteniendo todos los parámetros externos $X \equiv \{X_1, X_2, \dots\}$ constantes. El primer miembro en la ecuación (1.49) es una diferencial exacta. Por tanto, el segundo miembro también lo debe ser. En este caso, como dQ no es diferencial exacta, entonces dQ admite el factor integrante

$$\left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}\right)_X.$$

En Termodinámica, el calor posee un factor integrante ($1/T$), siendo la entropía S la función de estado correspondiente (o magnitud cuya diferencial es exacta):

$$dS = \frac{1}{T} dQ. \quad (1.50)$$

Comparando las ecuaciones (1.49) y (1.50) parece consistente para un sistema aislado en equilibrio hacer las siguientes identificaciones:

$$\text{entropía} \implies \boxed{S(E, X) = k_B \ln \Gamma(E, X).} \quad (1.51)$$

$$\text{temperatura} \implies \boxed{T = \left[k_B \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}\right)_X \right]^{-1}.} \quad (1.52)$$

En las ecuaciones (1.51) y (1.52), el valor de la constante k_B dependerá de las unidades en que se mida T . Dicha constante se obtendrá después cuando estudiemos las propiedades termodinámicas del gas ideal.

Es importante notar que la identificación de S sobre la base de un factor integrante para dQ no es única. Como después veremos dicha identificación verifica todas las condiciones exigibles a la entropía (en particular, la aditividad). Es habitual por otra parte introducir el parámetro de temperatura $\beta = 1/k_B T$, por lo que (1.52) se puede escribir de forma más compacta como

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}\right)_X. \quad (1.53)$$

Combinando las relaciones (1.51) y (1.53), obtenemos la conocida relación termodinámica

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_X. \quad (1.54)$$

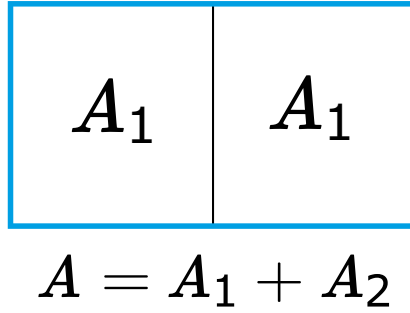


Figura 1.4: Sistema aislado A dividido en dos subsistemas A_1 y A_2 en contacto a través de una pared diaterma rígida.

Además, la ecuación (1.45) nos lleva a la denominada ecuación fundamental de la Termodinámica

$$TdS = dE + dW = dE + \sum_{\alpha} \langle Y_{\alpha} \rangle dX_{\alpha}, \quad dS = \frac{dE}{T} + \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \langle Y_{\alpha} \rangle dX_{\alpha}. \quad (1.55)$$

De esta ecuación obtenemos la ecuación (1.54) y la relación

$$\langle Y_{\alpha} \rangle = T \left(\frac{\partial S}{\partial X_{\alpha}} \right)_E = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial X_{\alpha}} \right)_E. \quad (1.56)$$

Puesto que $\ln \Gamma \simeq \ln \Omega$, todas las relaciones anteriores siguen siendo válidas si se sustituye $\ln \Gamma(E, X)$ por $\ln \Omega(E, X)$. En particular, tenemos las definiciones equivalentes

$$S(E, X_{\alpha}) = k_B \ln \Omega(E, X), \quad \beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_X, \quad \langle Y_{\alpha} \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial X_{\alpha}} \right)_E. \quad (1.57)$$

1.8. ADITIVIDAD DE LA ENTROPÍA

Una vez vista la identificación (1.51) que acabamos de hacer para la entropía S parece lógico preguntarse si dicha identificación es consistente con una de las propiedades más importantes de S : su *aditividad* o en otras palabras, que sea una magnitud extensiva. Ello significa que si un sistema termodinámico A se descompone en N subsistemas (macroscópicos) cuyas entropías son S_1, S_2, \dots, S_N , entonces la entropía del sistema total A es $S = \sum_{i=1}^N S_i$.

Consideremos un sistema A dividido en dos subsistemas A_1 y A_2 (véase figura 1.4). Supongamos que el sistema global $A = A_1 + A_2$ está aislado, pero A_1 y A_2 están en contacto a través de una pared diaterma rígida. Dicha pared permite la interacción térmica entre A_1 y A_2 , pero no permite la interacción mecánica. Por conveniencia utilizaremos la siguiente notación para los subsistemas A_1 y A_2 :

	Subsistema A_1	Subsistema A_2
Energía	E_1	E_2
grados de libertad	f_1	f_2
coordenadas y momentos	$q^{(1)}, p^{(1)}$	$q^{(2)}, p^{(2)}$
Hamiltoniano	$H_1(q^{(1)}, p^{(1)})$	$H_2(q^{(2)}, p^{(2)})$

En el caso del sistema global $A = A_1 + A_2$ usaremos la notación:

	Sistema $A = A_1 + A_2$
Energía	$E = E_1 + E_2$
grados de libertad	$f = f_1 + f_2$
coordenadas y momentos	$q^{(1)}, p^{(1)}, q^{(2)}, p^{(2)}$
Hamiltoniano	$H(q^{(1)}, p^{(1)}, q^{(2)}, p^{(2)})$

El hamiltoniano del sistema global tendrá en general la forma

$$H(q^{(1)}, p^{(1)}, q^{(2)}, p^{(2)}) = H_1(q^{(1)}, p^{(1)}) + H_2(q^{(2)}, p^{(2)}) + H_{12}(q^{(1)}, p^{(1)}, q^{(2)}, p^{(2)}), \quad (1.58)$$

donde H_{12} representa la parte del hamiltoniano asociada a la energía de interacción entre A_1 y A_2 . Es obvio que H_{12} es la parte del hamiltoniano responsable del intercambio de energía entre los dos subsistemas. Vamos a admitir que desde un punto de vista cualitativo H_{12} puede despreciarse frente a H_1 y H_2 . En realidad es como si cada uno de los dos subsistemas fuera conservativo. Esta aproximación (despreciar la energía de interacción H_{12} en sistemas macroscópicos) es justificable siempre que las fuerzas de interacción sean de *corto alcance*. En este caso, $\langle H_1 \rangle$ y $\langle H_2 \rangle$ son proporcionales a los volúmenes V_1 y V_2 de A_1 y A_2 , respectivamente, y $\langle H_{12} \rangle$ al área de la superficie de separación S entre ambos subsistemas. En el caso de sistemas macroscópicos, $V_i \gg S$, por lo que es asumible la anterior aproximación. La Termodinámica para sistemas con energía de interacción que involucren fuerzas de largo alcance está aún por desarrollar.

Puesto que el sistema global A está aislado, se le puede aplicar la colectividad microcanónica. Por ello, la densidad de probabilidad $\rho(q^{(1)}, p^{(1)}, q^{(2)}, p^{(2)})$

viene dada por

$$\rho(q^{(1)}, p^{(1)}, q^{(2)}, p^{(2)}) = \frac{h_0^{-f}}{\Omega(E)} \delta \left[H_1(q^{(1)}, p^{(1)}) + H_2(q^{(2)}, p^{(2)}) - E \right]. \quad (1.59)$$

Es claro que entre todos los microestados accesibles de A están aquellos microestados en los que las energías E_1 y E_2 pueden tomar *cualquier* valor con la condición de que $E = E_1 + E_2$. Ello no significa que cualquier valor de E_1 (o $E_2 = E - E_1$) sea igualmente probable. Obtengamos dicha densidad de probabilidad.

¿Cuál es la densidad de probabilidad $\rho_1(q^{(1)}, p^{(1)})$ de que el sistema A_1 se encuentre en el microestado $(q^{(1)}, p^{(1)})$ *independientemente* de cuál sea el estado de A_2 ? Dicha probabilidad se obtendrá a partir de (1.59) integrando para todos los $(q^{(2)}, p^{(2)})$ que lleven a un hamiltoniano $H = H_1 + H_2 = E$:

$$\begin{aligned} \rho_1(q^{(1)}, p^{(1)}) &= \int dq^{(2)} dp^{(2)} \rho(q^{(1)}, p^{(1)}, q^{(2)}, p^{(2)}) \\ &= \frac{h_0^{-f}}{\Omega(E)} \int dq^{(2)} dp^{(2)} \delta \left[H_1(q^{(1)}, p^{(1)}) + H_2(q^{(2)}, p^{(2)}) - E \right]. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Si ahora introducimos la cantidad

$$\Omega_2(E_2) = h_0^{-f_2} \int dq^{(2)} dp^{(2)} \delta \left[H_2(q^{(2)}, p^{(2)}) - E_2 \right], \quad (1.61)$$

entonces la expresión (1.60) se puede reescribir como

$$\rho_1(q^{(1)}, p^{(1)}) = h_0^{-f_1} \frac{\Omega_2 \left[E - H_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \right]}{\Omega(E)}. \quad (1.62)$$

En otras palabras, ρ_1 es proporcional al cociente entre el número de microestados de A_2 con energía $E - H_1$ y el número total de microestados de A . Es el resultado esperado.

Sea $\omega_1(E_1)dE_1$ la probabilidad de que el sistema A_1 tenga una energía comprendida entre E_1 y $E_1 + dE_1$. Dicha probabilidad se obtendrá integrando $\rho_1(q^{(1)}, p^{(1)})dq^{(1)}dp^{(1)}$ a todos los microestados de A_1 que lleven a un hamil-

toniano $H_1 = E_1$:

$$\begin{aligned}
 \omega_1(E_1)dE_1 &= \int_{E_1 \leq H_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \leq E_1 + dE_1} dq^{(1)} dp^{(1)} \rho_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \\
 &= \frac{h_0^{-f_1}}{\Omega(E)} \int_{E_1 \leq H_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \leq E_1 + dE_1} dq^{(1)} dp^{(1)} \Omega_2(E - H_1) \\
 &= \frac{h_0^{-f_1}}{\Omega(E)} \Omega_2(E - E_1) \int_{E_1 \leq H_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \leq E_1 + dE_1} dq^{(1)} dp^{(1)} \\
 &= \frac{\Omega_2(E - E_1)\Omega_1(E_1)}{\Omega(E)} dE_1, \tag{1.63}
 \end{aligned}$$

donde en el último paso se han tenido en cuenta las ecuaciones (1.15) y (1.24). De acuerdo con la ecuación (1.63), obtenemos el resultado

$$\boxed{\omega_1(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)}}. \tag{1.64}$$

Como vemos, $\omega_1(E_1)$ es proporcional al cociente entre el número de microestados de A en los que A_1 tiene una energía E_1 y el número total de microestados de A .

Analicemos el resultado (1.64) para un sistema macroscópico. En ese caso, $\omega_1(E_1)$ es el producto de una función $\Omega_1(E_1)$ que *crece* muy rápidamente con E_1 por otra función $\Omega_2(E - E_1)$ que *decrece* muy rápidamente al aumentar E_1 :

$$\Omega_1(E_1) \sim E_1^{\alpha_1 f_1}, \quad \Omega_2(E - E_1) \sim (E - E_1)^{\alpha_2 f_2}, \quad \omega_1(E_1) \sim E_1^{\alpha_1 f_1} (E - E_1)^{\alpha_2 f_2},$$

donde α_1 y α_2 son números del orden de la unidad. En consecuencia, $\omega_1(E_1)$ debe presentar un máximo muy agudo entorno a un cierto valor (valor más probable \tilde{E}_1).

Veamos un ejemplo ilustrativo que muestra lo anterior. Supongamos la función

$$F_n(x) = \frac{(2n+1)!}{(n!)^2} x^n (1-x)^n, \quad 0 \leq x \leq 1, \quad n \geq 1.$$

Es evidente que $F_n(x)$ es el producto de una función que crece muy rápidamente con x por otra que decrece muy rápidamente con x . Está normalizada a la unidad y presenta un máximo en $x = 1/2$:

$$F_n\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{(2n+1)!}{2^{2n}(n!)^2}.$$

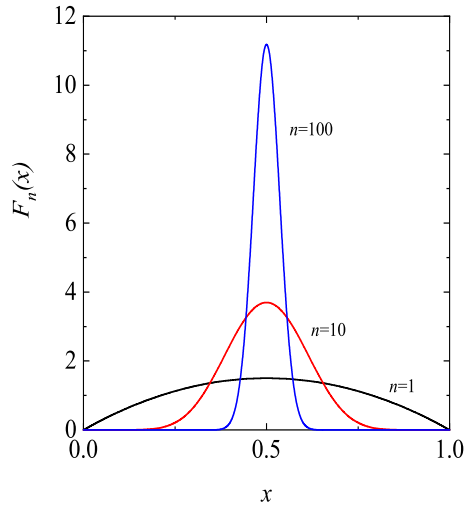


Figura 1.5: Representación gráfica de la función $F_n(x)$ para $n = 1$, $n = 10$ y $n = 100$. Dicha función presenta un máximo en $x = \frac{1}{2}$.

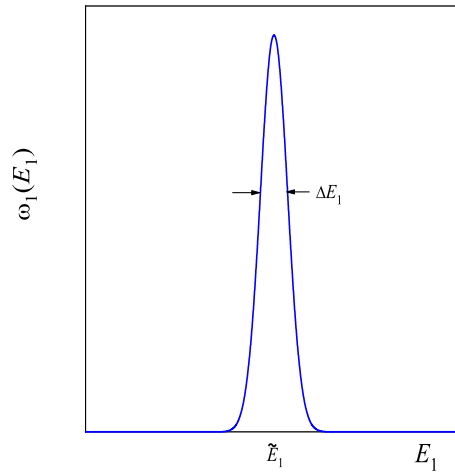


Figura 1.6: Representación gráfica de la densidad de probabilidad $\omega_1(E_1)$ definida por la ecuación (1.64).

La figura 1.5 representa la función $F_n(x)$ para distintos valores de n . Es claro que a medida que n se hace más grande, $F_n(x)$ se vuelve más puntiaguda alrededor de $x = \frac{1}{2}$. Así, es evidente que si $n \sim f$, $F_n(x)$ se asemejará prácticamente a una delta de Dirac centrada en $x = \frac{1}{2}$.

En conclusión, $\omega_1(E_1)$ presentará un máximo muy agudo alrededor de la energía más probable \tilde{E}_1 . Es el comportamiento representado en la figura 1.6, donde para esta distribución,

$$\frac{\Delta E_1}{\tilde{E}_1} \ll 1. \quad (1.65)$$

¿Cuáles son las consecuencias físicas del comportamiento de la distribución de probabilidad de la energía $\omega_1(E_1)$? Pues que al pasar a una descripción macroscópica, el sistema A_1 tendrá “siempre” una energía \tilde{E}_1 y el sistema A_2 tendrá la energía $\tilde{E}_2 = E - \tilde{E}_1$, a pesar de que ambos no se encuentran estrictamente aislados. Pero dado que las fluctuaciones de E_1 entorno a \tilde{E}_1 son despreciablemente pequeñas, podemos suponer que A_1 y A_2 están aislados y asignarles entropías dadas por

$$S_1 = k_B \ln \Gamma_1(\tilde{E}_1), \quad S_2 = k_B \ln \Gamma_2(\tilde{E}_2). \quad (1.66)$$

La aditividad de la entropía exige que

$$S = S_1 + S_2 \implies \ln \Gamma(E) = \ln \Gamma_1(\tilde{E}_1) + \ln \Gamma_2(\tilde{E}_2). \quad (1.67)$$

Para comprobar que efectivamente la relación (1.67) es correcta, vemos claramente que el área bajo la campana en la figura 1.6 se puede sustituir por el área de un rectángulo de base $a\Delta E_1$ y altura \tilde{E}_1 . Aquí, a es un número del orden de la unidad. Entonces, de acuerdo con esta aproximación

$$\int \omega_1(E_1) dE_1 \approx (a\Delta E_1)\omega_1(\tilde{E}_1) = 1.$$

Por otra parte, de acuerdo con (1.64),

$$\omega_1(\tilde{E}_1) = \frac{\Omega_1(\tilde{E}_1)\Omega_2(\tilde{E}_2)}{\Omega(E)}. \quad (1.68)$$

Teniendo en cuenta estas dos últimas expresiones, podemos escribir que

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega_1(\tilde{E}_1) + \ln \Omega_2(\tilde{E}_2) + \ln(a\Delta E_1). \quad (1.69)$$

Pero sabemos que $\ln \Omega_i(\tilde{E}_i) \sim f_i \ln \tilde{E}_i$ ($i = 1, 2$) y $\Delta E_1 \ll \tilde{E}_1$, por lo que $\ln(a\Delta E_1) \ll \ln \Omega_i(\tilde{E}_i)$. Así,

$$\ln \Omega(E) \simeq \ln \Omega_1(\tilde{E}_1) + \ln \Omega_2(\tilde{E}_2), \quad \text{o bien,} \quad \boxed{\ln \Gamma(E) \simeq \ln \Gamma_1(\tilde{E}_1) + \ln \Gamma_2(\tilde{E}_2)}. \quad (1.70)$$

La relación (1.70) prueba la aditividad de la entropía en sistemas macroscópicos.

Por otra parte, como el máximo de la distribución $\omega_1(E_1)$ está en $E_1 = \tilde{E}_1$, entonces de acuerdo con (1.68) tenemos que

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1} = 0 = \left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1} + \left(\frac{\partial E_2}{\partial E_1} \right) \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\tilde{E}_2}. \quad (1.71)$$

Como $E_2 = E - E_1$, $\partial E_2 / \partial E_1 = -1$, y la ecuación (1.71) lleva al resultado

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\tilde{E}_2}}. \quad (1.72)$$

Evidentemente la relación (1.72) sigue siendo correcta si sustituimos Ω_i por Γ_i . Si utilizamos el colectivo microcanónico para describir los estados de equilibrio de A_1 y A_2 , obtenemos la igualdad

$$\beta_1 = \beta_2, \quad \boxed{T_1 = T_2}. \quad (1.73)$$

La condición (1.74) no es más que la condición de equilibrio entre dos sistemas que están en contacto térmico. En conclusión, si nos encontramos en la situación en que la distribución de probabilidad $\omega_1(E_1)$ lleva a que $E_1 \neq \tilde{E}_1$ ($E_2 \neq \tilde{E}_2$) entonces $\beta_1 \neq \beta_2$ y ambos sistemas no están en equilibrio térmico. Sin embargo, sólo cuando la energía $E_1 \neq \tilde{E}_1$ es *altamente improbable* (con lo cual podemos decir que $E_1 = \tilde{E}_1$) podemos afirmar que ambos sistemas están en equilibrio térmico.

Veamos el razonamiento anterior con algo más de detalle. Supongamos que inicialmente A_1 y A_2 están en equilibrio y aislados con energías E_1 y $E_2 = E - E_1$. Sus entropías son, respectivamente,

$$S_1 = k_B \ln \Gamma_1(E_1), \quad S_2 = k_B \ln \Gamma_2(E_2). \quad (1.74)$$

En un instante dado los ponemos en contacto térmico. Es evidente que cada subsistema ahora no estará en equilibrio, por lo que su energía cambiará en el

tiempo. No obstante, como cada subsistema está inicialmente en equilibrio, podemos asignarle la entropía:

$$S = S_1 + S_2 = k_B \ln \Gamma_1(E_1) + k_B \ln \Gamma_2(E_2).$$

Ambos subsistemas empiezan a interactuar variando E_1 y E_2 . El equilibrio final se alcanza cuando $\beta_1 = \beta_2$, lo que corresponde a que la distribución $\omega_1(E_1)$ adopta la forma de la figura 1.6 (distribución muy picuda entorno a su valor máximo \tilde{E}_1). En ese momento, $\ln \omega_1(\tilde{E}_1) \geq \ln \omega_1(E_1)$, o equivalentemente,

$$\ln \Omega_1(\tilde{E}_1) + \ln \Omega_2(E - \tilde{E}_1) \geq \ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E - E_2). \quad (1.75)$$

La desigualdad (1.75) lleva a que

$$\boxed{S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2) \geq S_1(E_1) + S_2(E_2)}. \quad (1.76)$$

En conclusión, la entropía total es *máxima* cuando el sistema total está en equilibrio. Es importante notar que todo lo que hemos dicho es aplicable si el sistema total se puede dividir en subsistemas de modo que cada uno de ellos se encuentra en equilibrio. En cualquier otro caso, la conclusión anterior no es correcta.

1.9. INTERACCIÓN GENERAL

Vamos a generalizar los resultados de la sección 1.8 al caso en que los dos subsistemas interactúen también mecánicamente. En este caso, la pared de separación entre ambos subsistemas además de permitir el intercambio de energía, puede también desplazarse de modo que el volumen de cada subsistema (además de la energía) es también un parámetro estadístico. Así, los volúmenes V_1 y V_2 pueden tomar cualquier valor siempre que $V = V_1 + V_2$. Haciendo el mismo tipo de razonamientos que los hechos en la sección 1.8, es fácil ver que la densidad de probabilidad $\omega_1(E_1, V_1)dE_1dV_1$ de encontrar el sistema A_1 con una energía entre E_1 y $E_1 + dE_1$ y con un volumen entre V_1 y $V_1 + dV_1$ viene dada por

$$\omega_1(E_1, V_1)dE_1dV_1 = \frac{\Omega_1(E_1, V_1)\Omega_2(E - E_1, V - V_1)}{\Omega(E, V)}dE_1dV_1. \quad (1.77)$$

Análogamente a lo que sucede con la dependencia de Ω_i con la energía E_i , la función Ω_i crece muy rápidamente con V_i ($\Omega_i \propto V_i^N$ para el gas ideal). Por tanto, ω_1 presenta un máximo muy agudo para $E_1 = \tilde{E}_1$ y $V_1 = \tilde{V}_1$:

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_1(E_1, V_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1, V_1=\tilde{V}_1} = 0, \quad \left(\frac{\partial \ln \omega_1(E_1, V_1)}{\partial V_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1, V_1=\tilde{V}_1} = 0. \quad (1.78)$$

Del mismo modo anterior, la primera condición lleva a que $\beta_1 = \beta_2$. La segunda condición puede escribirse como

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial V_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1, V_1=\tilde{V}_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2, V_2)}{\partial V_2} \right)_{E_2=\tilde{E}_2, V_2=\tilde{V}_2}}. \quad (1.79)$$

De acuerdo a la tercera relación in (1.57), la ecuación (1.79) lleva a que

$$\beta_1 p_1 = \beta_2 p_2 \implies \boxed{p_1 = p_2}, \quad (1.80)$$

donde se ha tenido en cuenta que la presión p es la fuerza generalizada del volumen V . La ecuación (1.80) no es más que la condición de equilibrio mecánico. Así, si dos sistemas macroscópicos están en equilibrio entre sí cuando interactúan con transferencia de trabajo y calor, entonces el valor de la temperatura y de las fuerzas generalizadas medias (presión) en ambos subsistemas debe ser el mismo (equilibrios térmico y mecánico).

1.10. GAS IDEAL MONOATÓMICO. PARADOJA DE GIBBS

Calculemos las propiedades termodinámicas del gas ideal monoatómico. En la subsección 1.3.1 determinamos el volumen fásico $\Gamma(E)$ del gas ideal, el cual viene dado por

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h_0^{3N}} C_N V^N (2mE)^{3N/2}, \quad (1.81)$$

donde C_N es el volumen de una hipersfera de radio 1 en un espacio de $3N$ dimensiones. El valor de C_N es necesario calcularlo explícitamente en esta sección para obtener toda la termodinámica del gas ideal.

Para el cálculo de C_N haremos uso de las integrales:

$$\int_0^\infty dx x^n e^{-\alpha x^2} = \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right), \quad (1.82)$$

donde se ha introducido la función Gamma de Euler

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} dx x^{n-1} e^{-x}. \quad (1.83)$$

Si n es un número entero positivo, entonces

$$\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \left(\frac{n-1}{2}\right)!$$

En general,

$$\Gamma(z) = (z-1)\Gamma(z-1), \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}.$$

Por otro lado, la integral gaussiana n -múltiple I_n viene dada por

$$\begin{aligned} I_n &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dx_2 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n e^{-(x_1^2+x_2^2+\cdots+x_n^2)} \\ &= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 e^{-x_1^2} \right)^n = \left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \right]^n = \pi^{n/2}. \end{aligned} \quad (1.84)$$

En un espacio de n dimensiones, la integral I_n se puede reescribir como

$$I_n = \int d^n \mathbf{r} e^{-r^2},$$

donde \mathbf{r} es un vector de n componentes. Llamemos S_n al área de una hipersfera de radio 1. El volumen de una corteza esférica de radio r y espesor dr es $S_n r^{n-1} dr$. En el caso tridimensional ($n = 3$), $S_3 = 4\pi$. De esta forma, dado que e^{-r^2} depende del vector \mathbf{r} sólo a través de su módulo, entonces I_n puede evaluarse introduciendo el área S_n :

$$I_n = S_n \int_0^{\infty} dr r^{n-1} e^{-r^2} = S_n \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = S_n \frac{1}{2} \left(\frac{n}{2} - 1\right)!$$

Así,

$$S_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2} - 1\right)!}.$$

Con todo ello, el volumen de una hipersfera de radio 1 es

$$C_n = \int d^n \mathbf{r} = S_n \int_0^1 dr r^{n-1} = \frac{S_n}{n} = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}\right)!}. \quad (1.85)$$

En el caso particular $n = 3N$,

$$C_N = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}. \quad (1.86)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (1.81) y (1.86), el volumen fásico $\Gamma(E, V, N)$ para un gas ideal es

$$\Gamma(E, V, N) = \frac{1}{h_0^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} V^N (2mE)^{3N/2}. \quad (1.87)$$

El logaritmo neperiano de Γ es

$$\ln \Gamma = -3N \ln h_0 + \ln \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln(2mE).$$

Independientemente del valor de C_N , se obtienen las relaciones

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial E}\right)_{V, N} = \frac{3N}{2E}, \quad \boxed{E = \frac{3}{2} N k_B T}, \quad (1.88)$$

$$\beta p = \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial V}\right)_{E, N} = \frac{N}{V}, \quad \boxed{pV = N k_B T}. \quad (1.89)$$

La ecuación (1.88) puede interpretarse como que a cada grado de libertad le corresponde una energía igual a $\frac{1}{2} k_B T$. Este es un caso particular del llamado teorema de equipartición de la energía, que veremos en el capítulo 2. Por otro lado, si la ecuación (1.89) la comparamos con la ecuación de Clapeyron de los gases ideales ($pV = nRT$), podemos determinar entonces el valor de la constante k_B :

$$k_B = \frac{nR}{N} = \frac{nR}{nN_A} = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}{6,023 \times 10^{23}} = 1,380 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}, \quad (1.90)$$

donde n es el número de moles y N_A es el número de Avogadro. La constante k_B se denomina *constante de Boltzmann*.

Determinemos ahora la entropía del gas ideal:

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \ln \Gamma(E, V, N) \\ &= k_B \left[-3N \ln h_0 + \ln \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln(2mE) \right]. \end{aligned} \quad (1.91)$$

Para calcular S usamos la aproximación de Stirling para el logaritmo neperiano del factorial de un número n muy grande (del orden del número de Avogadro)

$$\ln n! \approx n \ln n - n. \quad (1.92)$$

De este modo,

$$\ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \approx \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2},$$

y la entropía S se puede escribir como

$$S = Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln(\pi e) + \ln \frac{(2mk_B T)^{3/2} V}{h_0^3} \right], \quad (1.93)$$

donde hemos hecho uso del resultado $\ln(2mE) = \ln(3N/2) + \ln(2mk_B T)$.

Sin embargo, desafortunadamente la expresión (1.93) no es compatible con el hecho de que la entropía debe ser una magnitud extensiva (o sea, no es una magnitud aditiva). Dicho problema conceptual lo pone de manifiesto la llamada *paradoja de Gibbs*. Para ver si efectivamente (1.93) es aditiva o no, supongamos que a temperatura constante aumentamos V y N en un factor α : $V \rightarrow V' = \alpha V$ y $N \rightarrow N' = \alpha N$. En este caso, si la entropía fuera aditiva $S \rightarrow S' = \alpha S$. Sin embargo, si hacemos los cambios $V \rightarrow V' = \alpha V$ y $N \rightarrow N' = \alpha N$ en (1.93) obtenemos el resultado

$$S' = \alpha S + \alpha N k_B \ln \alpha, \quad (1.94)$$

en lugar de $S' = \alpha S$.

El origen de la paradoja está asociado a algo inherente a la Mecánica Clásica: considerar a las partículas idénticas como *distinguibles*. Ello hace que por ejemplo dos microestados que únicamente se diferencian en que algunas partículas aparecen intercambiadas se consideren como distintos. Es un concepto demasiado “fino” de microestado. Una forma de resolver la paradoja de Gibbs es redefiniendo la entropía en términos de aquellos microestados que son realmente distintos. Es decir, redefinimos la entropía manteniendo intactas las definiciones de Γ y Ω . Así, si $\Gamma(E, V, N)$ [definido en (1.24)] representa el número de microestados como el volumen fásico dividido por h_0^f , entonces el número de microestados distintos será $\Gamma(E, V, N)/N!$. Por tanto, la definición correcta de entropía es

$$S(E, V, N) = k_B \ln \frac{\Gamma(E, V, N)}{N!}. \quad (1.95)$$

Con la definición (1.95), en el caso del gas ideal, deberíamos restar el término $\ln N! \approx N \ln N - N$ a la expresión (1.93). Eso lleva a la nueva expresión

$$S = Nk_B \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{(2m\pi k_B T)^{3/2} (V/N)}{h_0^3} \right]. \quad (1.96)$$

Si hacemos ahora el cambio $V \rightarrow V' = \alpha V$ y $N \rightarrow N' = \alpha N$ en (1.96), el cociente V/N permanece invariante, por lo que $S' = \alpha S$ y la entropía es aditiva. Nótese que esta redefinición de la entropía sólo afecta a la dependencia de S con respecto a N . La dependencia respecto a E y V sigue siendo la misma que antes de redefinir la entropía. Por ello, la propiedad de aditividad que vimos en las secciones 1.8 y 1.9 se verificaba porque estudiamos la interacción entre subsistemas que sólo intercambiaban energía mediante calor y trabajo pero no intercambiaban partículas.

1.11. CONDICIONES DE EQUILIBRIO EN SISTEMAS QUE INTERCAMBIAN PARTÍCULAS

Con la nueva definición de entropía resulta imprescindible obtener las condiciones de equilibrio general para el caso de subsistemas que intercambian partículas además de interactuar térmica y mecánicamente. Así, supongamos dos subsistemas A_1 y A_2 que interactúan de forma general. La probabilidad de encontrar el subsistema A_1 con N_1 partículas *seleccionadas* con energía E_1 y volumen V_1 vendrá dada por

$$\omega'_1(E_1, V_1, N_1) = \frac{\Omega_1(E_1, V_1, N_1)\Omega_2(E - E_1, V - V_1, N - N_1)}{\Omega(E, V, N)}, \quad (1.97)$$

donde

$$\Omega_1(E_1, V_1, N_1) = \frac{1}{h_0^{3N_1}} \int dq^{(1)} dp^{(1)} \delta[H_{N_1}(q^{(1)}, p^{(1)}) - E_1], \quad (1.98)$$

$$\Omega_2(E_2, V_2, N_2) = \frac{1}{h_0^{3N_2}} \int dq^{(2)} dp^{(2)} \delta[H_{N_2}(q^{(2)}, p^{(2)}) - E_2], \quad (1.99)$$

donde $E_2 = E - E_1$, $V_2 = V - V_1$ y $N_2 = N - N_1$. Si seleccionamos otro conjunto de N_1 partículas distintas de las anteriores, la probabilidad $\omega'_1(E_1, V_1, N_1)$

va a ser la misma. Ahora bien, como todas las partículas son idénticas (y por tanto indistinguibles), parece razonable preguntarse cuál es la probabilidad de encontrar N_1 partículas *cualesquiera* con energía E_1 y volumen V_1 . Esa probabilidad será igual a la suma de las probabilidades correspondientes a cada uno de los distintos grupos de N_1 partículas que podamos formar con un grupo de N partículas dadas. Todos esos grupos tienen la misma probabilidad $\omega'_1(E_1, V_1, N_1)$. ¿Cuántos grupos podemos formar? Su número es el coeficiente binomial

$$\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}.$$

De este modo, la probabilidad $\omega_1(E_1, V_1, N_1)$ de encontrar N_1 partículas *cualesquiera* vendrá dada por

$$\begin{aligned} \omega_1(E_1, V_1, N_1) &= \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \omega'_1(E_1, V_1, N_1) \\ &= \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \frac{\Omega_1(E_1, V_1, N_1) \Omega_2(E - E_1, V - V_1, N - N_1)}{\Omega(E, V, N)}. \end{aligned} \quad (1.100)$$

Del igual forma que en el caso anterior, ω_1 es una función muy aguda (picuda) alrededor de $E_1 = \tilde{E}_1$, $V_1 = \tilde{V}_1$, y $N_1 = \tilde{N}_1$. Las tres condiciones de máximo llevan a las identidades

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1, V_1=\tilde{V}_1, N_1=\tilde{N}_1} = 0, \quad (1.101)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial V_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1, V_1=\tilde{V}_1, N_1=\tilde{N}_1} = 0, \quad (1.102)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \omega_1(E_1, V_1, N_1)}{\partial N_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1, V_1=\tilde{V}_1, N_1=\tilde{N}_1} = 0. \quad (1.103)$$

Las condiciones (1.101) y (1.102) llevan a los resultados ya conocidos de que $\beta_1 = \beta_2$ y $p_1 = p_2$. La tercera condición lleva a que

$$\beta_1 \mu_1 = \beta_2 \mu_2 \implies \boxed{\mu_1 = \mu_2}, \quad (1.104)$$

donde

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln \frac{\Gamma}{N!} \quad (1.105)$$

es el *potencial químico*. En el caso de un gas ideal,

$$\mu = -k_B T \ln \frac{(V/N) \left(\frac{4}{3} \pi m E/N \right)^{3/2}}{h_0^3}. \quad (1.106)$$

PROBLEMAS DE EVALUACIÓN

1.1. Calcular el volumen $\Gamma(E)$ accesible del espacio fásico para:

- Una partícula puntual de masa m que se mueve libremente en el segmento $[0, L]$ con una energía menor o igual que E .
- Un oscilador armónico de energía menor o igual que E .
- Una partícula relativista de energía menor o igual que E moviéndose en una región tridimensional de volumen V . En este último apartado conviene recordar que el volumen de una hipersfera n -dimensional de radio R es

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} R^n.$$

1.2. Se considera un oscilador armónico clásico cuyo hamiltoniano viene dado por

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2,$$

y cuya función de densidad de probabilidad es

$$\rho(q, p) = \frac{1}{h_0} \frac{\delta[H(q, p) - E]}{\Omega(E)}.$$

- Calcular la constante de normalización $\Omega(E)$ de la densidad microcanónica.
 - Calcular el volumen $\Gamma(E)$ del espacio fásico con energía menor que E .
 - Calcular la densidad de probabilidad de la coordenada q e interpretar el resultado en términos del tiempo que pasa la partícula en el intervalo $(q, q + dq)$.
- 1.3. Un sistema bidimensional $V = L^2$ está formado por un conjunto de partículas no interaccionantes y distinguibles. La energía de una partícula es

$$\epsilon(m_x, m_y) = A \frac{m_x + m_y}{L},$$

donde A es una constante y los números m_x y m_y toman valores naturales distintos de cero.

- a) Calcular el número de estados $\Omega(E)$ accesibles al sistema con energía total E y N partículas.
- b) Aproximando el espectro de energía discreto por uno continuo, probar que la densidad de energía monoparticular es $g(\epsilon) = V\epsilon/A^2$.
- c) Mediante la fórmula de Stirling, obtener la energía del sistema $E(N, V, T)$ y sus límites de baja y alta temperatura.
- d) Deducir la ecuación de estado $p(N, V, T)$.
- 1.4. Se tiene un sistema de N osciladores armónicos distinguibles con frecuencias $\omega_1, \dots, \omega_N$. Utilizar el formalismo microcanónico para calcular la entropía $S(E, N)$ a partir del volumen $\Gamma(E, N)$ del espacio de las fases con energía igual o inferior a E . Demostrar que $E = Nk_B T$.
- 1.5. Sea un gas ideal clásico de N partículas puntuales confinadas en un volumen V con energía E . Probar que el número de microestados accesibles al sistema macroscópico caracterizado por los parámetros (N, V, E) es proporcional a V^N . A partir de la expresión para la entropía $S = k_B \ln(\Gamma/N!)$, probar que el sistema satisface la ecuación de estado de los gases ideales. Finalmente, determinar el número de estados $\Omega(E)\Delta E$ con energía entre E y $E + \Delta E$ a partir de los estados accesibles de una partícula libre en una caja cúbica.

Solución de los problemas de evaluación

Solución 1.1

El volumen del espacio fásico comprendido entre las hipersuperficies $H(q, p) = E_0$ y $H(q, p) = E$ viene dado por

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h_0^f} \int_{E_0 \leq H(q,p) \leq E} dq dp. \quad (\text{p.1.1.1})$$

Esta expresión será particularizada para cada uno de los casos a), b) y c).

- a) En el primero de ellos tenemos una partícula de masa m moviéndose libremente en el colectivo microcanónico por lo que

$$H(q, p) = \frac{p^2}{2m} \equiv E \Rightarrow p = \pm\sqrt{2mE}. \quad (\text{p.1.1.2})$$

Como la energía es menor o igual que E , el volumen fásico accesible será

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h_0} \int_{-\sqrt{2mE}}^{\sqrt{2mE}} dp \int dq = \frac{1}{h_0} 2\sqrt{2mE} \int dq. \quad (\text{p.1.1.3})$$

Teniendo ahora en cuenta que la partícula se mueve en el segmento $[0, L]$,

$$\Gamma(E) = \frac{2}{h_0} \sqrt{2mE} \int_0^L dx = \frac{2}{h_0} \sqrt{2mE} (L - 0) = \frac{2L\sqrt{2mE}}{h_0}. \quad (\text{p.1.1.4})$$

- b) El hamiltoniano de un oscilador armónico con frecuencia ω viene dado por

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} (p^2 + m^2 \omega^2 q^2) \equiv E \Rightarrow \left(\frac{p}{\sqrt{2mE}} \right)^2 + \left(\frac{q}{\sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}} \right)^2 = 1. \quad (\text{p.1.1.5})$$

Por lo que, si la energía ϵ del oscilador está comprendida entre 0 y E , entonces el volumen fásico será igual al espacio limitado por la elipse de semiejes $\sqrt{2mE}$ y $\sqrt{2E/m\omega^2}$ en la que $\epsilon = E$. De esta forma,

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h_0} \pi \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} = \frac{2\pi E}{h_0 \omega}. \quad (\text{p.1.1.6})$$

- c) La energía de una partícula relativista de masa m es

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2 \Rightarrow p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{E^2}{c^2} - m^2 c^2, \quad (\text{p.1.1.7})$$

donde c es la velocidad de la luz. Entonces, en el espacio de momentos, la partícula se encuentra en una esfera de radio $\sqrt{E^2/c^2 - m^2 c^2}$. Haciendo uso de la fórmula para el volumen n -dimensional de radio R , $V_n(R) = \pi^{n/2} R^n \Gamma(n/2 + 1)^{-1}$, y dado que la integral espacial es igual al volumen V , tenemos para el caso tridimensional

$$\Gamma(E) = \frac{V}{h_0^3 \Gamma(\frac{3}{2} + 1)} \left(\frac{E^2}{c^2} - m^2 c^2 \right)^{3/2} = \frac{4\pi V}{3h_0^3} \left(\frac{E^2}{c^2} - m^2 c^2 \right)^{3/2}. \quad (\text{p.1.1.8})$$

Solución 1.2

- a) La condición de normalización de la densidad microcanónica viene dada por

$$\int dq dp \rho(q, p) = \frac{1}{h_0 \Omega(E)} \int dq dp \delta[H(q, p) - E] = 1. \quad (\text{p.1.2.1})$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{h_0} \int dq dp \delta[H(q, p) - E] \\ &= \frac{1}{h_0} \int dq dp \delta\left[\frac{1}{2m}(p^2 + m^2 \omega^2 q^2) - E\right] \\ &= \left| \begin{array}{l} x^2 = \frac{p^2}{2mE} \\ y^2 = \frac{\omega^2 m}{2E} q^2 \end{array} \right| = \frac{1}{h_0} \sqrt{2mE} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \\ &\times \int dx \int dy \delta[(x^2 + y^2 - 1) E] \\ &= \left| \begin{array}{l} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{array} \right| = \frac{2E}{h_0 \omega} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\infty dr r \delta[E(r^2 - 1)] \\ &= \left| \begin{array}{l} z = E(r^2 - 1) \\ dz = 2r E dr \end{array} \right| = \frac{2E}{h_0 \omega} 2\pi \int_{-E}^\infty dz \frac{\delta(z)}{2E} = \frac{2\pi}{h_0 \omega}. \end{aligned} \quad (\text{p.1.2.2})$$

- b) Este apartado se resolvió en el problema 1.1; el resultado es

$$\Gamma(E) = \frac{2\pi}{h_0 \omega} E. \quad (\text{p.1.2.3})$$

Vemos que se cumple la relación $\Omega(E) = \partial_E \Gamma(E)$.

- c) Para calcular la densidad de probabilidad en la coordenada q integramos en todo el espacio de momentos:

$$\begin{aligned}
 \rho(q) &= \int dp \rho(q, p) = \frac{\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \delta \left[\frac{1}{2m} (p^2 + m^2 \omega^2 q^2) - E \right] \\
 &= \left| \begin{array}{l} x = \frac{p^2}{2m} \\ dx = \frac{1}{2m} 2p dp \end{array} \right| = \frac{\omega}{2\pi} \sqrt{\frac{m}{2}} \int dx \frac{1}{\sqrt{x}} \delta \left[x - \left(E - \frac{m\omega^2 q^2}{2} \right) \right] \\
 &= \frac{\omega}{2\pi} \sqrt{\frac{m}{2(E - m\omega^2 q^2/2)}}. \tag{p.1.2.4}
 \end{aligned}$$

Aquí, $\rho(q) dq$ es la probabilidad de encontrar la partícula entre q y $q + dq$. Esta probabilidad será igual a la fracción de tiempo con respecto al período del oscilador que pasa la partícula en $(q, q + dq)$, es decir, $\rho(q) dq = dt/T$, donde dt es el tiempo que pasa la partícula en $(q, q + dq)$ y $T = 2\pi/\omega$ es el período. De esta forma, $\rho(q) dq = (\omega/2\pi) dt$. Ahora bien,

$$\begin{aligned}
 \dot{q} = \frac{dq}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \Rightarrow dt = \frac{m}{p} dq = \frac{m}{\sqrt{2m}} \frac{1}{\sqrt{E - m\omega^2 q^2/2}} dq \\
 \Rightarrow \frac{\omega}{2\pi} dt &= \frac{\omega}{2\pi} \sqrt{\frac{m}{2(E - m\omega^2 q^2/2)}} dq. \tag{p.1.2.5}
 \end{aligned}$$

Esta expresión coincide con $\rho(q) dq$.

Solución 1.3

a) El estado del sistema viene dado por los números

$$\{m_{x,1}, m_{y,1}; m_{x,2}, m_{y,2}; \dots; m_{x,N}, m_{y,N}\}. \tag{p.1.3.1}$$

Si la energía es $E = \ell A/L$ con $\ell \in \mathbb{N}^+$, entonces $\Omega(E, N)$ es el conjunto de números $\{m_{x,1}, m_{y,1}; \dots; m_{x,N}, m_{y,N}\}$ tales que

$$m_{x,1} + m_{y,1} + m_{x,2} + m_{y,2} + \dots + m_{x,N} + m_{y,N} = \ell. \tag{p.1.3.2}$$

O, equivalentemente,

$$(m_{x,1} - 1) + (m_{y,1} - 1) + \dots + (m_{x,N} - 1) + (m_{y,N} - 1) = \ell - 2N. \tag{p.1.3.3}$$

Es decir, es el conjunto de números $\{n_{x,1}, n_{y,1}; \dots; n_{x,N}, n_{y,N}\}$ tales que

$$n_{x,1} + n_{y,1} + \dots + n_{x,N} + n_{y,N} = \ell - 2N, \quad (\text{p.1.3.4})$$

con $n_{x,i}, n_{y,i} = 0, 1, \dots$ para $i = 1, \dots, N$. Por tanto, $\Omega(E, N)$ coincide con el número de combinaciones con repetición de $m = 2N$ elementos tomados de n en n ($n = \ell - 2N$):

$$\Omega(E, N) = \binom{n+m-1}{n} \equiv \binom{n+m-1}{m-1} = \binom{\ell-1}{2N-1}. \quad (\text{p.1.3.5})$$

Teniendo en cuenta que $\ell = EL/A$, tenemos que

$$\Omega(E, N) = \frac{(EL/A - 1)!}{(2N - 1)! (EL/A - 2N)!} \underset{\substack{\ell \gg 1 \\ N \gg 1}}{\simeq} \frac{(EL/A)!}{(2N)! (EL/A - 2N)!}. \quad (\text{p.1.3.6})$$

- b) $g(\epsilon)d\epsilon$ es el número de estados monoparticulares con energía comprendida entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$, siendo $d\epsilon$ el valor más pequeño entre niveles de energía: $d\epsilon = A/L$. En el límite continuo, $d\epsilon \ll \epsilon_{\min}$ o, de igual manera, $A/L \ll \epsilon_{\min}$ (L suficientemente grande).

Tomando un ϵ adecuado, el número de estados $g(\epsilon)d\epsilon$ es $\Omega(\epsilon, 1) = L\epsilon/A - 1 \simeq L\epsilon/A$. Así,

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{L\epsilon}{A} \Rightarrow g(\epsilon) = \frac{L^2\epsilon}{A^2} = \frac{V\epsilon}{A^2}. \quad (\text{p.1.3.7})$$

- c) Supongamos que $\ell - 2N \gg 1$ con $N \gg 1$. Entonces, usando la aproximación de Stirling $\ln N! \simeq N \ln N - N$,

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \simeq k_B [\ell! - \ln 2N! - \ln(\ell - 2N)!] \\ &\simeq k_B [\ell \ln \ell - \ell - 2N \ln 2N + 2N - (\ell - 2N) \ln(\ell - 2N) + \ell - 2N] \\ &= k_B [\ell \ln \ell - 2N \ln 2N - (\ell - 2N) \ln(\ell - 2N)]. \end{aligned} \quad (\text{p.1.3.8})$$

Una vez obtenida la entropía, la temperatura T del sistema se obtiene a partir de la entropía S mediante la relación

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial \ell} \right)_{V,N} \left(\frac{\partial \ell}{\partial E} \right)_{V,N} \simeq k_B \frac{L}{A} [\ln \ell - \ln(\ell - 2N)] \\ &= k_B \frac{L}{A} \ln \frac{\ell}{\ell - 2N} = -k_B \frac{L}{A} \ln \left(1 - \frac{2N}{\ell} \right) = -k_B \frac{L}{A} \ln \left(1 - \frac{2NA}{EL} \right). \end{aligned} \quad (\text{p.1.3.9})$$

Despejando en la ecuación (p.1.3.9), la energía del sistema $E(N, V, T)$ resulta

$$E = \frac{2NA}{L} \frac{1}{1 - e^{-\beta A/L}}. \quad (\text{p.1.3.10})$$

- En el límite de altas temperaturas:

$$T \gg \frac{A}{k_B L} \Rightarrow e^{-\frac{A}{k_B T L}} \simeq 1 - \frac{A}{k_B T L} \Rightarrow E \simeq 2Nk_B T. \quad (\text{p.1.3.11})$$

- En el límite de bajas temperaturas:

$$T \ll \frac{A}{k_B L} \Rightarrow e^{-\frac{A}{k_B T L}} \ll 1 \Rightarrow E \simeq \frac{2NA}{L}. \quad (\text{p.1.3.12})$$

d) La ecuación de estado se puede obtener de la relación

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S}. \quad (\text{p.1.3.13})$$

De la expresión de $S = S(\ell, N)$, si S es constante a N constante, entonces $\ell \equiv \text{cte}$. De este modo,

$$p = -\ell A \frac{\partial V^{-1/2}}{\partial V} = \frac{1}{2} \ell A V^{-3/2} = \frac{E}{2V}. \quad (\text{p.1.3.14})$$

Solución 1.4

El hamiltoniano de un sistema de N osciladores armónicos independientes viene dado por

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} (p_i^2 + m_i^2 \omega_i^2 q_i^2). \quad (\text{p.1.4.1})$$

En este caso, el volumen fásico accesible con energía menor que E es

$$\begin{aligned}\Gamma(E) &= \frac{1}{h_0^N} \int_{0 \leq H \leq E} dq dp = \left| \begin{array}{l} x_i = \sqrt{\frac{m_i}{2E}} \omega_i q_i \\ y_i = \frac{1}{\sqrt{2m_i E}} p_i \end{array} \right| \\ &= \frac{1}{h_0^N} \left(\prod_{i=1}^N \frac{2E}{\omega_i} \right) \int_{0 \leq x_1^2 + \dots + y_N^2 \leq 1} dx dy \quad (\text{p.1.4.2}) \\ &= \frac{(2E)^N}{h_0^N \prod_{i=1}^N \omega_i} \frac{\pi^{2N/2}}{\Gamma\left(\frac{2N}{2} + 1\right)} = \frac{(2\pi E)^N}{h_0^N N! \prod_{i=1}^N \omega_i},\end{aligned}$$

donde se ha tenido en cuenta que el volumen de una esfera $2N$ -dimensional de radio 1 es

$$V_{2N} = \frac{\pi^{2N/2}}{\Gamma\left(\frac{2N}{2} + 1\right)}.$$

De acuerdo con la fórmula de Boltzmann, la entropía del sistema viene dada por

$$S = k_B \ln \Gamma(E) = k_B \left[N \ln(2\pi E) - \ln N! - \sum_{i=1}^N \ln \omega_i - N \ln h_0 \right]. \quad (\text{p.1.4.3})$$

Para expresar la energía en función de la temperatura hacemos uso de la relación

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N. \quad (\text{p.1.4.4})$$

Finalmente, sustituyendo la expresión (p.1.4.3) de la entropía en la ecuación (p.1.4.4) obtenemos la identidad

$$\frac{1}{T} = \frac{Nk_B}{E} \Rightarrow E = Nk_B T. \quad (\text{p.1.4.5})$$

Solución 1.5

En primer lugar, calculemos $\Gamma(E) = h_0^{-3N} \int_{0 \leq H \leq E} dq dp$, donde en este caso

$$H(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 & \text{si } q_i \in V \ \forall i = 1, \dots, N \\ \infty & \text{si } q_i \notin V \text{ para algún } i \end{cases}. \quad (\text{p.1.5.1})$$

Entonces,

$$\begin{aligned}
 \Gamma(E) &= \frac{V^N}{h_0^{3N}} \int_{0 \leq \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 \leq E} d^3 \mathbf{p}_1 \cdots d^3 \mathbf{p}_N = \left| \begin{array}{l} x_i = \frac{1}{\sqrt{2mE}} p_i \\ dx_i = \frac{1}{\sqrt{2mE}} dp_i \end{array} \right| \\
 &= \frac{V^N}{h_0^{3N}} (2mE)^{3N/2} \int_{0 \leq \sum_i x_i^2 \leq E} d^3 \mathbf{x}_1 \cdots d^3 \mathbf{x}_N \\
 &= \frac{V^N}{h_0^{3N}} (2mE)^{3N/2} \Omega_{3N} \int_0^1 dr r^{3N-1} = \frac{2}{3N} \frac{V^N}{h_0^{3N}} (2mE)^{3N/2} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)},
 \end{aligned} \tag{p.1.5.2}$$

donde

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

es el ángulo sólido en un espacio de d dimensiones. Para calcular la ecuación de estado, hacemos uso de la relación

$$p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}. \tag{p.1.5.3}$$

Además, de la expresión $S = k_B \ln(\Gamma/N!)$, como $\Gamma = \Gamma(VE^{3/2}, N)$, si S es constante a N constante, entonces $VE^{3/2} \equiv \text{cte}$. Por lo tanto,

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} (VE^{3/2}) \right]_{N,V} = 0 \Rightarrow \frac{3}{2} pV = E. \tag{p.1.5.4}$$

Por otra parte,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3N}{2} k_B \frac{1}{E}. \tag{p.1.5.5}$$

De acuerdo con las ecuaciones (p.1.5.4) y (p.1.5.5),

$$pV = Nk_B T. \tag{p.1.5.6}$$

El número de estados $\Omega(E, N)\Delta E$ con energía entre E y $E + \Delta E$ vendrá dado por

$$\Omega(E, N)\Delta E = \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} \Delta E = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2m\pi E)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \frac{\Delta E}{E}. \tag{p.1.5.7}$$

Para una partícula ($N = 1$):

$$\Omega(E, 1)\Delta E = \frac{2V\pi}{h^3} (2mE)^{3/2} \frac{\Delta E}{E}. \quad (\text{p.1.5.8})$$

Finalmente,

$$\Omega(E, N)\Delta E = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \left[\frac{\sqrt{\pi}E}{2\Delta E} \Omega(E, 1) \right]^N \frac{\Delta E}{E}. \quad (\text{p.1.5.9})$$

CAPÍTULO 2

COLECTIVIDAD CANÓNICA

2.1. COLECTIVIDAD CANÓNICA: FUNCIÓN DE PARTICIÓN

Consideremos dos sistemas A_1 y A_2 que están en contacto *térmico*. En estas condiciones, en la sección 1.8 del capítulo 1 vimos que la densidad de probabilidad de que el sistema A_1 estuviera en el punto fásico $(q^{(1)}, p^{(1)})$ venía dada por la ecuación (1.62):

$$\rho_1(q^{(1)}, p^{(1)}) = h_0^{-f_1} \frac{\Omega_2[E - H_1(q^{(1)}, p^{(1)})]}{\Omega(E)}. \quad (2.1)$$

Sin embargo, también vimos que dicha probabilidad era prácticamente nula si al punto fásico $(q^{(1)}, p^{(1)})$ le correspondía una energía $E_1 = H_1(q^{(1)}, p^{(1)})$ muy distinta de la energía más probable \tilde{E}_1 . La energía \tilde{E}_1 se obtiene a partir de la condición

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\tilde{E}_2}. \quad (2.2)$$

Esta condición lleva a que las temperaturas de ambos sistemas deben ser iguales en el equilibrio térmico ($\beta_1 = \beta_2$). Desde un punto de vista cualitativo, sabemos que $\Omega_i(E_i) \sim E_i^{\alpha_i f_i}$, donde α_i es un número del orden de la unidad y f_i son los grados de libertad del sistema A_i . De acuerdo con esto, se tiene que

$$\frac{\partial \ln \Omega_i(E_i)}{\partial E_i} \sim \frac{\alpha_i f_i}{E_i}, \quad (2.3)$$

por lo que de acuerdo con la ecuación (2.2),

$$\frac{\alpha_1 f_1}{\tilde{E}_1} \sim \frac{\alpha_2 f_2}{\tilde{E}_2} \implies \frac{\tilde{E}_1}{\tilde{E}_2} \sim \frac{f_1}{f_2}. \quad (2.4)$$

Supongamos ahora que el número de grados de libertad de A_2 es mucho mayor que los de A_1 ($f_1 \ll f_2$). Puede ser por ejemplo la interacción térmica entre un vaso de agua y el río Guadiana; es claro que uno espera que las propiedades termodinámicas del río no cambien debido al contacto térmico con el vaso de agua. Otro ejemplo puede ser el estudio de las propiedades de unas pocas moléculas de un gas (puede ser incluso una) que están inmersas en un mol de moléculas del mismo gas. Entonces, como $f_1 \ll f_2$, de acuerdo con (2.3),

$$\tilde{E}_1 \ll \tilde{E}_2 \implies \tilde{E}_2 \simeq E. \quad (2.5)$$

Por tanto, para los puntos del espacio fásico en que $\rho_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \neq 0$ se ha de cumplir que $H_1(q^{(1)}, p^{(1)}) \ll E$. Esto nos permite desarrollar la función $\ln \Omega_2(E - H_1)$ en potencias de H_1 y quedarnos a primer orden en H_1 :

$$\ln \Omega_2(E - H_1) \simeq \ln \Omega_2(E) - \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=E} H_1 + \dots \quad (2.6)$$

Ahora bien, en rigor el parámetro de temperatura común $\beta = \beta_1 = \beta_2$ se define a partir de la derivada del $\ln \Omega_2$ respecto a E_2 cuando $E_2 = \tilde{E}_2$. Sin embargo, como $\tilde{E}_2 \simeq E$, entonces

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=E}. \quad (2.7)$$

Este resultado puede interpretarse diciendo que el parámetro de temperatura del sistema grande A_2 permanece prácticamente invariante al ponerlo en contacto térmico con un sistema A_1 con muchísimos menos grados de libertad sea cual sea la cantidad de energía intercambiada. Se dice entonces que el sistema A_2 actúa como *foco o baño térmico* del sistema A_1 . Nótese que el concepto de foco térmico es relativo ya que por ejemplo una piscina con agua puede considerarse un foco con respecto a una taza de agua contenida en ella, pero no con respecto de otra piscina de dimensiones análogas. Además, el sistema A_1 puede ser de tamaño microscópico (f_1 muy pequeño), con tal de que la interacción entre A_1 y A_2 se pueda despreciar y la energía del sistema

completo $A = A_1 + A_2$ sea la suma de las energías de cada uno de ellos (aditividad de la energía).

En conclusión, si $f_1 \ll f_2$, tomando antilogaritmos en la ecuación (2.6) tenemos que

$$\Omega_2(E - H_1) \simeq \Omega_2(E_2)e^{-\beta H_1}. \quad (2.8)$$

De este modo, de acuerdo con la ecuación (2.1), la densidad ρ_1 tiene la expresión

$$\rho(q, p) = \frac{1}{h_0^f} \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta H(q, p)}. \quad (2.9)$$

Hemos omitido aquí el subíndice 1 ya que nos vamos a centrar de ahora en adelante en el sistema A_1 . Hemos introducido además la llamada *función de partición* $Z(\beta)$, cuyo definición puede obtenerse a partir de la condición de normalización $\int dqdp \rho(q, p) = 1$:

$$Z(\beta) = \frac{1}{h_0^f} \int dqdp e^{-\beta H(q, p)}. \quad (2.10)$$

La ecuación (2.9) define la densidad de probabilidad *canónica* y la colectividad correspondiente es la llamada *colectividad canónica*. Describe un conjunto de sistemas en contacto con un foco térmico a la temperatura conocida T .

Dado que en el colectivo canónico, la energía es un parámetro estadístico, resulta natural determinar su distribución de probabilidades $\omega(E)$. Dicha distribución se puede obtener a partir de $\rho(q, p)$ integrando para todos los puntos fásicos que llevan a un hamiltoniano $H(q, p) = E$:

$$\begin{aligned} \omega(E)dE &= \int_{E \leq H \leq E+dE} dqdp \rho(q, p) = \frac{1}{h_0^f Z} e^{-\beta E} \int_{E \leq H \leq E+dE} dqdp \\ &= \frac{e^{-\beta E}}{Z} \Omega(E)dE, \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde en el último paso hemos tenido en cuenta que $\Gamma(E + dE) - \Gamma(E) = \Omega(E)dE$. Así, obtenemos la expresión de $\omega(E)$ dada por

$$\omega(E) = \frac{\Omega(E)e^{-\beta E}}{\int dE \Omega(E)e^{-\beta E}}. \quad (2.12)$$

De la condición de normalización $\int dE \omega(E) = 1$, obtenemos de la ecuación (2.11) la relación entre $\Omega(E)$ y $Z(\beta)$:

$$\boxed{Z(\beta) = \int dE \Omega(E) e^{-\beta E}.} \quad (2.13)$$

Ahora bien, es claro que de acuerdo con (2.12), $\omega(E)$ es el producto de una función rápidamente creciente con E [$\Omega(E)$] y una función rápidamente decreciente con E ($e^{-\beta E}$). Así, aunque la energía del sistema no sea constante, es evidente que $\omega(E)$ será una función con un máximo muy agudo entorno a una cierta energía \bar{E} (energía más probable).

2.2. CÁLCULO DE VALORES MEDIOS Y FLUCTUACIONES A PARTIR DE LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN

Sea $A(q, p)$ una cierta variable dinámica arbitraria. El valor medio de dicha variable sobre la colectividad canónica viene dada por

$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle = \frac{1}{h_0^f Z(\beta)} \int dqdp A(q, p) e^{-\beta H(q, p)}. \quad (2.14)$$

En particular, si $A(q, p) = H(q, p)$ tenemos que la energía media $\bar{E} = \langle H \rangle$ viene dada por

$$\boxed{\langle H \rangle = \frac{1}{h_0^f Z} \int dqdp H e^{-\beta H} = -\frac{1}{h_0^f Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int dqdp e^{-\beta H} = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_X.} \quad (2.15)$$

Con el objetivo de analizar las fluctuaciones ΔE de la energía, calculemos la derivada del valor medio $\langle A \rangle$ con respecto a β a parámetros externos constantes:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle A \rangle &= -\frac{1}{h_0^f Z(\beta)} \int dqdp A(q, p) H(q, p) e^{-\beta H(q, p)} \\ &\quad - \frac{1}{h_0^f [Z(\beta)]^2} \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} \int dqdp A(q, p) e^{-\beta H(q, p)} \\ &= -\langle AH \rangle - \langle A \rangle \frac{1}{Z} \frac{\partial Z(\beta)}{\partial \beta} = -\langle AH \rangle + \langle A \rangle \langle H \rangle. \end{aligned} \quad (2.16)$$

La desviación cuadrática media ΔE de la energía se define como

$$\Delta E = \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}. \quad (2.17)$$

Por tanto, si en la ecuación (2.16), hacemos $A(q, p) = H(q, p)$, entonces

$$\boxed{\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -(\Delta E)^2}. \quad (2.18)$$

Introduzcamos la capacidad calorífica a parámetros externos constantes:

$$C_X = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_X = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_X \frac{\partial \beta}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} (\Delta E)^2. \quad (2.19)$$

Así, de acuerdo con la relación (2.19),

$$\boxed{\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{T \sqrt{k_B C_x}}{\langle E \rangle}}. \quad (2.20)$$

Si las energías son aditivas, $\langle E \rangle \propto N$, por lo que $C_X \propto N$ y así se concluye que

$$\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \propto N^{-1/2} \rightarrow 0 \quad \text{si} \quad N \rightarrow \infty. \quad (2.21)$$

En conclusión, para sistemas macroscópicos, la distribución canónica es extremadamente aguda alrededor del valor medio $\langle E \rangle$ (cuyo valor está en general muy próximo al valor más probable \tilde{E}). De este modo, a pesar de que en la distribución canónica el valor de la energía no está totalmente especificado (es una variable aleatoria o estadística), en el caso de sistemas macroscópicos la energía del sistema está muy bien determinada ya que sus fluctuaciones son muy pequeñas.

El resultado (2.20) nos permite describir un sistema termodinámico tanto con la colectividad microcanónica como con la canónica. En el primer colectivo fijamos la energía del sistema y se da sentido estadístico a la temperatura, mientras que en el segundo fijamos la temperatura y damos entonces un sentido estadístico a la energía. Ambos colectivos son complementarios uno de otro. Sin embargo, esta importante diferencia conceptual puede ignorarse en el caso del cálculo de valores medios siempre claro está de que se trate de sistemas macroscópicos ($N \rightarrow \infty$). Así, si consideramos un sistema aislado

con $E_1 = \text{cte}$, la distribución microcanónica puede reemplazarse (si el sistema es macroscópico) por una distribución canónica donde el parámetro de temperatura β se ajusta para que el valor medio de energía de dicha distribución coincida con el valor E_1 . Así, usar una u otra distribución depende de las complicaciones matemáticas inherentes al problema. Generalmente se suele utilizar la colectividad canónica por ser más sencilla desde el punto de vista matemático.

Es importante resaltar en este punto que la distribución canónica es válida incluso si el sistema tiene dimensiones moleculares con tal de que se satisfaga la aditividad de la energía (o sea, se pueda despreciar la energía de interacción entre ambos subsistemas). Lo que ocurre es que en ese caso (donde N no tiende a infinito) no es lícito establecer una equivalencia entre las colectividades canónica y microcanónica.

Seguimos ahora calculando los valores medios más importantes y expresándolos en términos de la función de partición $Z(\beta)$. Ya vimos antes que \bar{E} y $(\Delta E)^2$ se pueden escribir como derivadas de Z . Veamos ahora el valor medio de la fuerza generalizada $\langle Y_\alpha \rangle$ asociada al parámetro externo X_α . Sabiendo que $Y_\alpha = -\partial H/\partial X_\alpha$ tenemos que

$$\langle Y_\alpha \rangle = -\frac{1}{h_0^f Z} \int dq dp \frac{\partial H}{\partial X_\alpha} e^{-\beta H} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial X_\alpha} \frac{1}{h_0^f} \int dq dp e^{-\beta H} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X_\alpha} \right)_\beta. \quad (2.22)$$

En particular, en el caso de un sistema termodinámico

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_\beta. \quad (2.23)$$

Mostremos ahora una importante propiedad de la función de partición Z . Supongamos un sistema A compuesto por dos subsistemas A_1 y A_2 débilmente interaccionantes de modo que el hamiltoniano de interacción H_{12} es despreciable frente a H_1 y H_2 :

$$H(q^{(1)}, p^{(1)}, q^{(2)}, p^{(2)}) = H_1(q^{(1)}, p^{(1)}) + H_2(q^{(2)}, p^{(2)}). \quad (2.24)$$

La función de partición del sistema completo es

$$\begin{aligned} Z &= h_0^{-(f_1+f_2)} \int dq^{(1)} dp^{(1)} \int dq^{(2)} dp^{(2)} e^{-\beta H(q^{(1)}, p^{(1)}, q^{(2)}, p^{(2)})} \\ &= Z_1 Z_2 \implies \boxed{\ln Z = \ln Z_1 + \ln Z_2}. \end{aligned} \quad (2.25)$$

En consecuencia, ya que $\bar{E} = -\partial \ln Z / \partial \beta$, entonces la energía es aditiva ($\bar{E} = \bar{E}_1 + \bar{E}_2$) como era de esperar.

2.3. CONEXIÓN CON LA TERMODINÁMICA

Establezcamos ahora la conexión entre el colectivo canónico y la Termodinámica. Puesto que $Z \equiv Z(\beta, X)$, entonces

$$d \ln Z = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{X_\alpha} d\beta + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X_\alpha} \right)_{\beta} dX_\alpha. \quad (2.26)$$

Supongamos como siempre que la variación de β y X_α se hace de forma cuasiestática de modo que el sistema puede considerarse durante la evolución siempre en equilibrio y descrito por la colectividad canónica. En este caso,

$$d \ln Z = -\bar{E} d\beta + \beta \sum_{\alpha} \langle Y_\alpha \rangle dX_\alpha,$$

de modo que la derivada de la combinación $\ln Z + \beta \bar{E}$ se puede escribir como

$$d(\ln Z + \beta \bar{E}) = \beta \left[d\bar{E} + \sum_{\alpha} \langle Y_\alpha \rangle dX_\alpha \right] = \beta (d\bar{E} + dW) = \beta dQ. \quad (2.27)$$

Es obvio que dado que $dS = dQ/T$ podemos entonces identificar la entropía como

$$S = k_B (\ln Z + \beta \bar{E}). \quad (2.28)$$

Sin embargo, de modo análogo a como sucede en el colectivo microcanónico, la expresión (2.28) no nos proporciona la dependencia correcta de S con respecto al número de partículas N . Ello llevaría de nuevo a la paradoja de Gibbs. De ahí que de nuevo tenemos que modificar ligeramente las expresiones de Z o de S para conseguir la aditividad de S . En el caso del colectivo microcanónico, introdujimos el factor $N!$ en la definición de S sin cambiar la expresión de ρ (o de Γ y Ω). Aquí, lo que vamos a hacer es dejar la expresión (2.28) para S y redefinir ρ y Z como

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-\beta H(q,p)}}{h_0^f N! Z} = \frac{e^{-\beta H(q,p)}}{\int dq dp e^{-\beta H(q,p)}}, \quad (2.29)$$

$$Z(\beta, X, N) = \frac{1}{h_0^f N!} \int dqdp e^{-\beta H(q,p)}. \quad (2.30)$$

En el caso de tratarse de una mezcla con N_1 partículas de la especie 1, N_2 partículas de la especie 2, \dots , N_s partículas de la especie s la expresión de Z es

$$Z(\beta, X, \{N_i\}) = \frac{1}{h_0^f N_1! N_2! \dots N_s!} \int dqdp e^{-\beta H(q,p)}. \quad (2.31)$$

En este punto es importante preguntarse si la definición (2.28) de S es consistente para sistemas macroscópicos con la del colectivo microcanónico dada por

$$S(E, X, N) = k_B \ln \frac{\Omega(E, X, N)}{N!}. \quad (2.32)$$

De acuerdo con la relación (2.13) (y teniendo en cuenta la introducción del factor $N!$ en la definición (2.30) de Z), tenemos la identidad

$$Z = \frac{1}{N!} \int dE \Omega(E) e^{-\beta E} \simeq \frac{\Omega(\bar{E})}{N!} e^{-\beta \bar{E}} (a \Delta E), \quad (2.33)$$

donde en el último paso hemos tenido en cuenta de nuevo que la función $\Omega(E) e^{-\beta E}$ tiene un pico muy agudo alrededor de \bar{E} . Puesto que $a \sim 1$, entonces $\ln(a \Delta E) \ll \ln \Omega(\bar{E})$ y así para sistemas macroscópicos

$$\ln Z = \ln \frac{\Omega(\bar{E})}{N!} - \beta \bar{E} \implies \ln Z + \beta \bar{E} = \ln \frac{\Omega(\bar{E})}{N!}, \quad (2.34)$$

lo cual prueba la equivalencia entre las definiciones de entropía en los colectivos microcanónico y canónico.

Veamos ahora que la introducción del factor $N!$ en Z no altera el hecho de que la entropía sea aditiva (o equivalentemente, el hecho de que $\ln Z$ lo sea). Consideremos dos sistemas abiertos A_1 y A_2 que pueden intercambiar energía y partículas. Las funciones de partición de ambos sistemas vienen dadas por

$$\ln Z_1 = \ln \frac{\Omega_1(\bar{E}_1, \bar{N}_1)}{\bar{N}_1!} - \beta \bar{E}_1, \quad \ln Z_2 = \ln \frac{\Omega_2(\bar{E}_2, \bar{N}_2)}{\bar{N}_2!} - \beta \bar{E}_2, \quad (2.35)$$

mientras que la función de partición del sistema completo $A = A_1 + A_2$ se define como

$$\ln Z = \ln \frac{\Omega(E, N)}{N!} - \beta E, \quad (2.36)$$

donde $E = \bar{E}_1 + \bar{E}_2$ y $N = \bar{N}_1 + \bar{N}_2$. En el caso de sistemas débilmente interaccionantes, demostramos en el capítulo 1 que

$$\omega_1(E_1, N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \frac{\Omega_1(E_1, N_1)\Omega_2(E - E_1, N - N_1)}{\Omega(E, N)}. \quad (2.37)$$

De la condición de normalización, tenemos que

$$\begin{aligned} \Omega(E, N) &= \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \int dE_1 \Omega_1(E_1, N_1)\Omega_2(E - E_1, N - N_1) \\ &\simeq \frac{N!}{\bar{N}_1!(N - \bar{N}_1)!} \Omega_1(\bar{E}_1, \bar{N}_1)\Omega_2(E - \bar{E}_1, N - \bar{N}_1) \\ &\quad \times (a_E \Delta E_1)(a_N \Delta N_1). \end{aligned} \quad (2.38)$$

De acuerdo con (2.38), tenemos finalmente que

$$\ln \frac{\Omega(E, N)}{N!} = \ln \frac{\Omega_1(\bar{E}_1, \bar{N}_1)}{\bar{N}_1!} + \ln \frac{\Omega_2(\bar{E}_2, \bar{N}_2)}{\bar{N}_2!}, \quad (2.39)$$

lo cual implica de acuerdo con (2.34) que

$$\ln Z = \ln Z_1 + \ln Z_2. \quad (2.40)$$

Introduzcamos ahora la función de energía libre o de Helmholtz F :

$$F(T, X, N) = \bar{E} - TS = \bar{E} - k_B T (\ln Z + \beta \bar{E}) = -k_B T \ln Z(T, X, N), \quad (2.41)$$

por lo que

$$\boxed{Z = e^{-\beta F}}. \quad (2.42)$$

Teniendo en cuenta la relación termodinámica fundamental

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (2.43)$$

podemos definir S , p , y μ como

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B \left(\frac{\partial}{\partial T} T \ln Z\right)_{V,N} = k_B \ln Z + k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad (2.44)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (2.45)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (2.46)$$

2.4. GAS IDEAL MONOATÓMICO

Obtengamos las propiedades del gas ideal monoatómico de N partículas en equilibrio encerradas en un volumen V y a la temperatura T a partir del colectivo canónico. De acuerdo con la ecuación (2.30), la función de partición Z viene dada por

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h_0^{3N} N!} \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int d^3 \mathbf{r}_N \int d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int d^3 \mathbf{p}_N \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \right) \\ &= \frac{1}{h_0^{3N} N!} V^N \left[\int d^3 \mathbf{p}_1 e^{-\beta p_1^2 / 2m} \right]^N. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Identificando

$$\zeta = \frac{V}{h_0^3} \int d^3 \mathbf{p}_1 e^{-\beta p_1^2 / 2m} \quad (2.48)$$

como la función de partición de una partícula, la función Z del sistema completo se puede escribir como

$$Z = \frac{\zeta^N}{N!}. \quad (2.49)$$

Integrando en el espacio de momentos,

$$\int d^3 \mathbf{p}_1 e^{-\beta p_1^2 / 2m} = 4\pi \int_0^\infty dp_1 p_1^2 e^{-\beta p_1^2 / 2m} = 2\pi \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{-3/2}.$$

Así, la función de partición monoparticular ζ viene dada por

$$\zeta = \frac{V}{h_0^3} \left(2\pi m k_B T \right)^{3/2}. \quad (2.50)$$

Es ahora fácil probar las siguientes relaciones:

$$pV = Nk_B T, \quad \bar{E} = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad (2.51)$$

$$S = Nk_B \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{(2m\pi k_B T)^{3/2} (V/N)}{h_0^3} \right], \quad (2.52)$$

$$\mu = -k_B T \ln \frac{(V/N) (2\pi m k_B T)^{3/2}}{h_0^3}. \quad (2.53)$$

Los resultados (2.51)–(2.53) coinciden con los obtenidos con la colectividad microcanónica, lo que confirma la equivalencia entre ambas colectividades a nivel de valores medios.

2.5. TEOREMA DE EQUIPARTICIÓN GENERALIZADO

Este teorema generaliza el resultado de $\bar{E} = \frac{3}{2} N k_B T$ obtenido para el gas ideal. Denotemos aquí por x_i cualquier coordenada q o momento p generalizado. El objetivo es calcular el valor medio

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle \quad (2.54)$$

utilizando la colectividad canónica. Aunque este teorema también se puede demostrar en el contexto del colectivo microcanónico, la demostración es mucho más sencilla a partir del colectivo canónico. De acuerdo con la densidad de probabilidad (2.29), el valor medio (2.54) viene dado por

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{h_0^f ZN!} \int dx_1 \dots dx_{2f} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H}. \quad (2.55)$$

Ahora bien,

$$\begin{aligned} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} &= -\frac{1}{\beta} x_i \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} x_i e^{-\beta H} - e^{-\beta H} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \right) \\ &= -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} x_i e^{-\beta H} - \delta_{ij} e^{-\beta H} \right). \end{aligned} \quad (2.56)$$

Consideremos únicamente la integración respecto de x_j en (2.55) utilizando la identidad (2.56):

$$\int dx_j x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} e^{-\beta H} = -\frac{1}{\beta} \left(\left[x_i e^{-\beta H} \right]_{x_j=\pm\infty} - \delta_{ij} \int dx_j e^{-\beta H} \right), \quad (2.57)$$

donde hemos supuesto variables x_i cuyos límites sean $\pm\infty$. Esto descarta por ejemplo a las coordenadas de tipo angular donde estos resultados no son aplicables. El primer término del miembro de la derecha en (2.57) es nulo ya que $e^{-\beta H}$ va a cero más rápidamente que cualquiera de las variables x_j . Si no fuera así la distribución canónica no estaría normalizada o sus valores medios no estarían bien definidos (podrían tender a infinito). Por ello, de acuerdo con la ecuación (2.57), el promedio (2.54) resulta ser

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{h_0^f Z N!} \frac{1}{\beta} \delta_{ij} \int dx_1 \dots dx_{2f} e^{-\beta H} = k_B T \delta_{ij}. \quad (2.58)$$

En la deducción de la ecuación (2.58) se ha hecho uso de la identidad

$$\frac{1}{h_0^f Z N!} \int dx_1 \dots dx_{2f} e^{-\beta H} = \int dq dp \rho(q, p) = 1.$$

La ecuación (2.58) corresponde al llamado *teorema de equipartición generalizado*. Como dijimos antes, este mismo resultado puede también obtenerse a partir del colectivo microcanónico. En el caso de que $x_i = x_j = q_i$, entonces

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T, \quad \text{Teorema del virial.} \quad (2.59)$$

Por otro lado, en el caso de que $x_i = x_j = p_i$, entonces

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = k_B T, \quad \text{Teorema de equipartición.} \quad (2.60)$$

Veamos el significado físico en el caso del teorema de equipartición:

$$\sum_{i=1}^f p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \sum_{i=1}^f \dot{q}_i p_i = H + L = (T + V) + (T - V) = 2T, \quad (2.61)$$

donde L es el lagrangiano, T es la energía cinética y V es la energía potencial. De este modo,

$$\frac{1}{2} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

es la contribución a la energía cinética asociada al grado de libertad i -ésimo. De acuerdo con el teorema de equipartición (2.60) resulta que

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = f \left(\frac{1}{2} k_B T \right). \quad (2.62)$$

Así, en valor medio, la energía cinética se reparte por igual entre todos los grados de libertad, correspondiéndole a cada uno de ellos un valor de $\frac{1}{2}k_B T$.

Por otro lado, en Mecánica Clásica, el virial se define como

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^f q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^f q_i \dot{p}_i. \quad (2.63)$$

El teorema del virial afirma que el virial también se reparte por igual entre los grados de libertad, correspondiéndole $-\frac{1}{2}k_B T$ a cada uno de ellos.

Veamos alguna aplicación sencilla del teorema de equipartición generalizado. Por ejemplo, muchos sistemas físicos admiten una transformación canónica en el que el hamiltoniano toma la forma

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^f A_i q_i^2 + \sum_{i=1}^f B_i p_i^2. \quad (2.64)$$

Es el caso por ejemplo de un sistema de osciladores armónicos. A partir de (2.64) podemos obtener la relación

$$\sum_{i=1}^f \left(p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 2H,$$

por lo que

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \left(\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle + \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle \right) = \frac{1}{2} f 2k_B T = f k_B T. \quad (2.65)$$

Cada grado de libertad contribuye con $k_B T$ a la energía media total. En el caso del gas ideal,

$$\langle H \rangle = \langle T \rangle = \frac{f}{2} k_B T. \quad (2.66)$$

Este resultado es válido incluso si las moléculas son poliatómicas y tienen grados internos de libertad.

2.6. APLICACIONES A SISTEMAS IDEALES: FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES DE MAXWELL–BOLTZMANN

Veamos ahora algunas aplicaciones sencillas de la colectividad canónica a sistemas ideales. Consideremos un gas ideal en equilibrio a la temperatura T . Supongamos que el gas está constituido por moléculas (no necesariamente monoatómicas, por lo que pueden tener grados internos de libertad) de diferentes especies. Consideremos una *molécula dada* del gas. Llamemos \mathbf{r}_1 y \mathbf{p}_1 a la posición y cantidad de movimiento de su centro de masas y $(q_1^{\text{int}}, p_1^{\text{int}})$ al conjunto de coordenadas y momentos generalizados asociados a sus grados internos de libertad (rotación y vibración). El hamiltoniano de esta molécula es

$$H_1 = \frac{p_1^2}{2m_1} + H_1^{\text{int}}(q_1^{\text{int}}, p_1^{\text{int}}), \quad (2.67)$$

donde H_1^{int} representa la energía interna de rotación y vibración de los átomos que componen la molécula respecto de su centro de masas. El hamiltoniano H_1^{int} es independiente de la posición \mathbf{r}_1 .

El sistema se encuentra en equilibrio a la temperatura T . Fijemos nuestra atención en una sola molécula. El hamiltoniano completo del sistema es la suma de cada uno de los hamiltonianos anteriores para todas las moléculas. Esta aditividad de la energía permite aplicar la colectividad canónica tomando la molécula como sistema y el resto de moléculas como foco térmico. Así, la densidad de probabilidad en el espacio de las fases de una molécula vendrá dada por

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, q_1^{\text{int}}, p_1^{\text{int}}) \propto e^{-\beta H_1} = e^{-\beta p_1^2/2m_1} e^{-\beta H_1^{\text{int}}}. \quad (2.68)$$

Ahora nos preguntamos cuál es la probabilidad de encontrar el centro de masas de la molécula entre \mathbf{r}_1 y $\mathbf{r}_1 + d^3\mathbf{r}_1$ y con cantidad de movimiento entre \mathbf{p}_1 y $\mathbf{p}_1 + d^3\mathbf{p}_1$, con independencia de los grados internos de libertad. Esta probabilidad se obtendrá integrando la densidad de probabilidad ρ_1 respecto de $(q_1^{\text{int}}, p_1^{\text{int}})$:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{p}_1 &= \int dq_1^{\text{int}} \int dp_1^{\text{int}} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, q_1^{\text{int}}, p_1^{\text{int}}) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{p}_1 \\ &= C_1 e^{-\beta p_1^2/2m_1} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{p}_1, \end{aligned} \quad (2.69)$$

donde C_1 es independiente de los grados internos de libertad. Si multiplicamos $\mathcal{P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{p}_1$ por el número total de moléculas N_1 del tipo que

estamos considerando en el sistema, entonces obtendremos el número medio de moléculas de esa clase que están en dicho intervalo de posiciones y cantidades de movimiento. Suprimiendo el subíndice 1, definimos la *función de distribución de velocidades de una molécula* $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ como

- $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \equiv$ número medio de moléculas cuyo centro de masas está entre \mathbf{r} y $\mathbf{r} + d^3\mathbf{r}$ y se mueve con velocidad comprendida entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d^3\mathbf{v}$.

De acuerdo con esta definición, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ es el número medio de moléculas que por unidad de volumen tienen velocidades comprendidas entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d^3\mathbf{v}$. A partir de la definición anterior podemos escribir la identidad

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = N\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{v})d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = Ce^{-\beta mv^2/2}d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}, \quad (2.70)$$

donde hemos tenido en cuenta la ecuación (2.69). La constante C se puede determinar por normalización:

$$\int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = N \implies C = \frac{N}{V} \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2}. \quad (2.71)$$

De este modo, la función de distribución de velocidades vendrá dada por

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \equiv f(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta mv^2/2}, \quad (2.72)$$

donde $n = N/V$ es la densidad numérica de moléculas. La ecuación (2.72) define la función de distribución de velocidades de Maxwell–Boltzmann (MB). Esta distribución no depende de \mathbf{r} (*homogeneidad* o invariancia traslacional) y depende de \mathbf{v} sólo a través de su módulo (*isotropía* o invariancia rotacional).

Es importante señalar que la distribución de MB para una partícula no sólo es válida para un gas ideal sino también para cualquier otro sistema homogéneo fluido. Veámoslo. Consideremos la densidad de probabilidad del colectivo canónico

$$\rho(\{ \mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, q_i^{\text{int}}, p_i^{\text{int}} \}) = \frac{e^{-\beta H}}{h_0^f N! Z}, \quad (2.73)$$

donde

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\{\mathbf{r}_i\}) + H^{\text{int}}(\{q_i^{\text{int}}, p_i^{\text{int}}\}). \quad (2.74)$$

Aquí, V es la energía potencial de interacción entre las moléculas. La invariancia traslacional implica que $V(\{\mathbf{r}_i\}) = V(\{\mathbf{r}_i + \mathbf{a}\})$, donde \mathbf{a} es una cantidad constante arbitraria. La densidad de probabilidad de una molécula es

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) &= \int d^3\mathbf{r}_2 \cdots \int d^3\mathbf{r}_N \int d^3\mathbf{p}_2 \cdots \int d^3\mathbf{p}_N \int dq^{\text{int}} \int dp^{\text{int}} \\ &\times \rho(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, q_i^{\text{int}}, p_i^{\text{int}}\}) \propto e^{-\beta p_1^2/2m} \int d^3\mathbf{r}_2 \cdots \int d^3\mathbf{r}_N \\ &\times e^{-\beta V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}, \end{aligned} \quad (2.75)$$

donde se ha integrado en las coordenadas asociadas a los grados internos de libertad y en las cantidades de movimiento. Consideremos la integral en las posiciones

$$\begin{aligned} I &\equiv \int d^3\mathbf{r}_2 \cdots \int d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} = \int d^3\mathbf{r}_2 \cdots \int d^3\mathbf{r}_N \\ &\times e^{-\beta V(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{a}, \dots, \mathbf{r}_N + \mathbf{a})} = \int d^3\mathbf{r}'_2 \cdots \int d^3\mathbf{r}'_N e^{-\beta V(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N)}, \end{aligned} \quad (2.76)$$

donde $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}$. De acuerdo con la ecuación (2.76), es evidente que I no debe depender de \mathbf{r}_1 para que se verifique dicha igualdad. De ahí queda probado que $\mathcal{P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1) \propto e^{-\beta p_1^2/2m}$ de modo análogo al caso ideal.

La diferencia entre el caso ideal y el general es que en el primero no existen correlaciones espaciales de modo que

$$f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) = f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1)f(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2), \quad (\text{fluido ideal}), \quad (2.77)$$

donde

- $f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{v}_1 d^3\mathbf{v}_2 \equiv$ número medio de parejas tales que una de ellas está entre \mathbf{r}_1 y $\mathbf{r}_1 + d^3\mathbf{r}_1$ con velocidad entre \mathbf{v}_1 y $\mathbf{v}_1 + d^3\mathbf{v}_1$, mientras que la otra está entre \mathbf{r}_2 y $\mathbf{r}_2 + d^3\mathbf{r}_2$ y se mueve con velocidad \mathbf{v}_2 y $\mathbf{v}_2 + d^3\mathbf{v}_2$.

En el caso de un fluido *no ideal*,

$$f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \neq f(\mathbf{r}_1, \mathbf{v}_1)f(\mathbf{r}_2, \mathbf{v}_2), \quad (\text{fluido no ideal}). \quad (2.78)$$

Esta desigualdad es debida a las posibles correlaciones espaciales existentes en el caso de un fluido real.

2.6.1. Distribuciones marginales

A partir de la distribución de MB se pueden obtener otras distribuciones marginales. Dado que $f(\mathbf{v})$ depende del vector \mathbf{v} , podemos en primer lugar considerar la función de distribución $g(v_x)$ asociada a la componente x de la velocidad. Para ello basta con integrar $f(\mathbf{v})$ para cualquier v_y y v_z :

$$\begin{aligned} g(v_x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(\mathbf{v}) \\ &= n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m v_x^2/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y e^{-\beta m v_y^2/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z e^{-\beta m v_z^2/2} \\ &= n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{1/2} e^{-\beta m v_x^2/2}. \end{aligned} \quad (2.79)$$

Obtenemos una distribución de Gauss centrada en el origen ya que

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x v_x g(v_x) = 0. \quad (2.80)$$

Esta integral es cero ya que es el producto de un función impar en v_x por una función par en v_x . Por otro lado,

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x v_x^2 g(v_x) = \frac{k_B T}{m}. \quad (2.81)$$

Este resultado está de acuerdo con el teorema de equipartición ya que $\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$. Así, la varianza de $g(v_x)$ es $\sqrt{k_B T/m}$. Es obvio que el mismo resultado se obtiene con $g(v_y)$ y $g(v_z)$. Por tanto, tenemos que $f(\mathbf{v}) \propto g(v_x)g(v_y)g(v_z)$. Este hecho expresa la independencia estadística de las componentes de la velocidad.

Debido a que $f(\mathbf{v})$ depende del vector \mathbf{v} sólo a través de su módulo $|\mathbf{v}| = v$, resulta interesante obtener la distribución de módulos de velocidad $F(v)$:

- $F(v)dv \equiv$ número medio de moléculas que por unidad de volumen tienen una velocidad cuyo módulo está comprendido entre v y $v + dv$.

La distribución $F(v)$ se obtendrá a partir de $f(\mathbf{v})$ integrando para todos los valores de los ángulos polar y azimutal θ y ϕ . Así, dado que

$$f(\mathbf{v})dv_x dv_y dv_z = f(\mathbf{v})v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi,$$

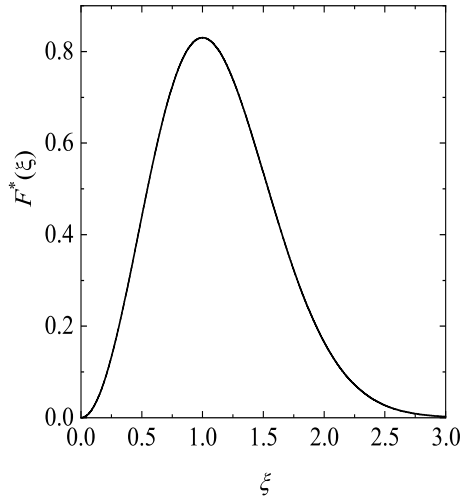


Figura 2.1: Distribución adimensional $F^*(\xi)$ de la distribución de Maxwell-Boltzmann del módulo de velocidad $\xi = (m\beta/2)^{1/2}v$.

entonces

$$F(v)dv = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi f(\mathbf{v})v^2 dv = 4\pi v^2 f(\mathbf{v})dv.$$

De este modo, $F(v)$ viene dada por

$$F(v) = 4\pi n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} v^2 e^{-\beta mv^2/2}. \quad (2.82)$$

A efectos de representar la distribución $F(v)$, es conveniente introducir la velocidad adimensional $\xi = (m\beta/2)^{1/2}v$. En la figura 2.1 se representa la distribución adimensional

$$F^*(\xi) = n^{-1} \left(\frac{2}{m\beta} \right)^{1/2} F(v) = 4\pi^{-1/2} \xi^2 e^{-\xi^2}.$$

Es claro que el máximo de la distribución $F^*(\xi)$ está en $\xi = 1$, lo cual equivale a que la velocidad más probable \tilde{v} sea

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (2.83)$$

Además, es fácil mostrar que la velocidad media y la velocidad cuadrática media de $F(v)$ vienen dadas, respectivamente, por

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (2.84)$$

De acuerdo con estos resultados, $\tilde{v} < \langle v \rangle < \sqrt{\langle v^2 \rangle}$. De forma más cuantitativa,

$$\frac{\langle v \rangle}{\tilde{v}} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \simeq 1,128, \quad \frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}{\tilde{v}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \simeq 1,224. \quad (2.85)$$

2.7. APLICACIONES A SISTEMAS IDEALES: TEORÍA CLÁSICA DEL PARAMAGNETISMO

Una sustancia paramagnética es aquella que en presencia de una inducción magnética \mathbf{B} adquiere un momento magnético total *paralelo* al campo. Ese momento magnético, por unidad de volumen, define la imanación de la sustancia \mathbf{M} . En ausencia de campo, $\mathbf{M} = \mathbf{0}$. El origen del paramagnetismo radica en que el campo externo \mathbf{B} produce un momento de fuerzas que tiende a alinear paralelamente los dipolos magnéticos de los átomos o moléculas con el campo \mathbf{B} . La intensidad \mathbf{H} del campo se define como

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \simeq \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}, \quad (2.86)$$

donde $\mu_0 = 1,26 \times 10^{-6} \text{m} \cdot \text{Kg} \cdot \text{c}^{-2}$ es la permeabilidad magnética del vacío.

La ecuación de estado de la sustancia magnética es una ecuación de la forma $\mathbf{M} \equiv \mathbf{M}(H, T)$. Para campos débiles y altas temperaturas (temperatura ambiente), se observa que la ecuación de estado toma la forma empírica

$$\mathbf{M} = C \frac{\mathbf{H}}{T}. \quad (2.87)$$

Esta ley empírica es la ley de Curie y C es la constante de Curie. Nos proponemos aquí obtener la ecuación de estado de un sistema paramagnético ideal utilizando el colectivo canónico.

Consideremos un modelo de *gas ideal paramagnético* como un conjunto de dipolos magnéticos iguales, no interaccionantes entre sí. Cada dipolo posee un momento magnético $\boldsymbol{\mu}$, siendo todos ellos iguales en módulo. En la figura

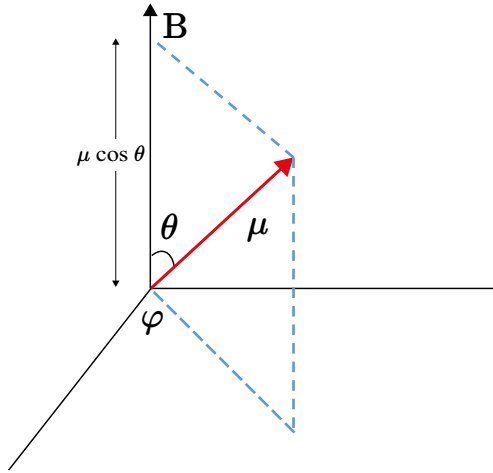


Figura 2.2: Orientación relativa del dipolo magnético μ respecto al campo magnético \mathbf{B} .

2.2 se muestra la orientación del dipolo μ respecto al campo magnético \mathbf{B} . En una teoría clásica (donde todas las orientaciones de μ son posibles), la energía magnética del dipolo en presencia de una inducción magnética \mathbf{B} viene dada por

$$\epsilon = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta. \quad (2.88)$$

Al despreciar la interacción entre los dipolos, podemos centrar nuestra atención en uno de ellos y considerar al resto como un foco térmico a la temperatura T . De esta forma podemos aplicar la colectividad canónica. La probabilidad $\mathcal{P}(\theta, \varphi)d\Omega$ de que la orientación del dipolo μ respecto del campo \mathbf{B} esté comprendida dentro del elemento de ángulo sólido $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ alrededor de la dirección (θ, φ) se obtendrá integrando la distribución canónica respecto de todos los valores de las restantes variables físicas. De este modo,

$$\mathcal{P}(\theta, \varphi)d\Omega \propto e^{-\beta\epsilon} d\Omega,$$

por lo que podemos escribir que

$$\mathcal{P}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\mathcal{N}(\gamma)} e^{\gamma \cos \theta}, \quad \gamma \equiv \beta\mu B = \frac{\mu B}{k_B T}. \quad (2.89)$$

La cantidad $\mathcal{N}(\gamma)$ se determina por la condición de normalización:

$$\int d\Omega \mathcal{P}(\theta, \varphi) = 1. \quad (2.90)$$

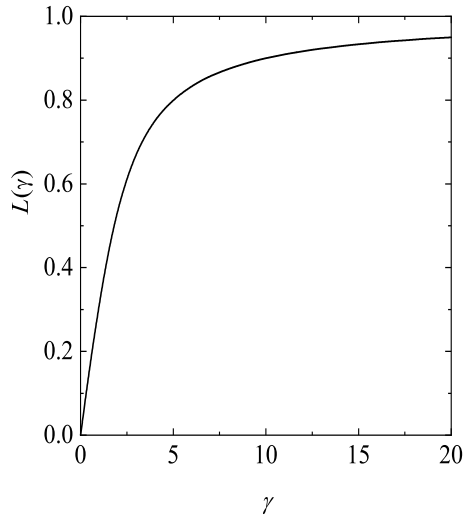


Figura 2.3: Representación gráfica de la función de Langevin definida en la ecuación (2.94).

La integral angular en (2.90) es

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{\gamma \cos \theta} = 2\pi \int_{-1}^{+1} dx e^{\gamma x} = \frac{2\pi}{\gamma} (e^\gamma - e^{-\gamma}) = \frac{4\pi}{\gamma} \sinh \gamma,$$

donde $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2$. Así, teniendo en cuenta este resultado, $\mathcal{N}(\gamma)$ viene dada por

$$\mathcal{N}(\gamma) = \int d\Omega e^{\gamma \cos \theta} = \frac{4\pi}{\gamma} \sinh \gamma. \quad (2.91)$$

Nótese que la cantidad adimensional γ es el cociente entre la energía magnética máxima μB (cuando todos los dipolos están orientados paralelamente al campo) y la energía de agitación térmica $k_B T$ (en la que los dipolos están orientados en cualquier dirección del espacio). Dependiendo de la intensidad del campo y/o la temperatura externa dominará un efecto sobre el otro.

El valor medio del momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ se puede calcular a partir de la expresión (2.89) de $\mathcal{P}(\theta, \varphi)$:

$$\langle \mu_x \rangle = \mu \langle \sin \theta \cos \varphi \rangle = 0, \quad \langle \mu_y \rangle = \mu \langle \sin \theta \sin \varphi \rangle = 0, \quad (2.92)$$

donde se ha tenido en cuenta que \mathbf{B} es paralelo al eje z (véase figura 2.2) y que las integrales en φ se anulan por ser funciones impares en $\sin \varphi$ y $\cos \varphi$.

La componente z de $\boldsymbol{\mu}$ viene dada por

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \langle \cos \theta \rangle = \mu \int d\Omega \cos \theta \mathcal{P}(\theta, \varphi) = \frac{\mu}{\mathcal{N}} \int d\Omega \cos \theta e^{\gamma \cos \theta} = \mu \frac{\partial \ln \mathcal{N}}{\partial \gamma}, \quad (2.93)$$

donde se ha hecho uso de la primera identidad de la ecuación (2.91). De acuerdo a la expresión explícita de $\mathcal{N}(\gamma)$, tenemos que

$$\ln \mathcal{N} = \ln(4\pi) - \ln \gamma + \ln \sinh \gamma,$$

por lo que

$$\frac{\partial \ln \mathcal{N}}{\partial \gamma} = -\frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\sinh \gamma} \cosh \gamma = \coth \gamma - \frac{1}{\gamma} \equiv L(\gamma). \quad (2.94)$$

La función adimensional $L(\gamma)$ se denomina *función de Langevin*. De acuerdo con las ecuaciones (2.93) y (2.94), llegamos al resultado

$$\boxed{\langle \mu_z \rangle = \mu L(\gamma)}. \quad (2.95)$$

La función de Langevin está representada en la figura 2.3. Estudiemos su comportamiento para valores grandes ($\gamma \gg 1$) y pequeños ($\gamma \ll 1$) de γ . En el primer caso ($\gamma \gg 1$), $\coth \gamma \rightarrow 1$, $1/\gamma \rightarrow 0$, de modo que $L(\gamma) \rightarrow 1$. Por otro lado, cuando $\gamma \ll 1$

$$\begin{aligned} \coth \gamma &= \frac{\cosh \gamma}{\sinh \gamma} \simeq \frac{1 + \gamma^2/2 + \dots}{\gamma + \gamma^3/6 + \dots} = \frac{1}{\gamma} \frac{1 + \gamma^2/2 + \dots}{1 + \gamma^2/6 + \dots} \\ &\simeq \frac{1}{\gamma} (1 + \gamma^2/2)(1 - \gamma^2/6) \simeq \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{1}{3}\gamma^2\right), \end{aligned} \quad (2.96)$$

por lo que la función de Langevin se comporta como $L(\gamma) \simeq \gamma/3$.

La imanación (momento magnético por unidad de volumen) es

$$\boxed{M = n \langle \mu_z \rangle = n \mu L \left(\mu \frac{\mu_0 H}{k_B T} \right)}. \quad (2.97)$$

En el límite de campos magnéticos muy intensos y/o bajas temperaturas ($\gamma \gg 1$), $L(\gamma) \rightarrow 1$, por lo que

$$\boxed{M = n \mu}. \quad (2.98)$$

Es decir, se alcanza la *imanación por saturación*: todos los dipolos se orientan paralelamente al campo. La energía de agitación térmica es muy pequeña en comparación con la magnética y los dipolos se alinean con el campo fácilmente. El otro límite interesante corresponde a campos débiles y/o altas temperaturas ($\gamma \ll 1$), donde $L(\gamma) \simeq \gamma/3$, por lo que

$$M = \frac{1}{3} n \mu^2 \mu_0 \frac{H}{k_B T} \equiv C \frac{H}{T}. \quad (2.99)$$

Es decir, se reobtiene la ley de Curie (2.87) con una expresión microscópica de la constante C dada por

$$C = \frac{1}{3} \frac{\mu_0}{k_B} n \mu^2. \quad (2.100)$$

PROBLEMAS DE EVALUACIÓN

2.1. El objetivo de este problema es demostrar el teorema de equipartición generalizado en el colectivo microcanónico.

a) Para ello, demostrar en primer lugar que

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{h_0^f \Omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \mathcal{F}(E),$$

siendo

$$\mathcal{F}(E) = \int_0^E dE' \int dq dp x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \delta[E' - H(q, p)].$$

b) Probar las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(E) &= \int_{H < E} dq dp x_i \frac{\partial}{\partial x_j} (H - E) = \int_{H < E} dq dp (E - H) \delta_{ij} \\ &= \int_0^E dE' \int dq dp (E - H) \delta(E' - H) \delta_{ij}, \end{aligned}$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker.

c) Utilizando la última ecuación en b), probar finalmente el teorema de equipartición.

2.2. La función de partición de un gas ideal es $Z = \zeta^N / N!$, siendo ζ la función de partición de una partícula. El potencial químico se calcula como $\mu = -k_B T (\partial \ln Z / \partial N)$.

a) Un gas ideal de N átomos de masa m se contiene en un volumen V a la temperatura T . Calcular ζ y μ en ese gas.

b) Un gas con N' partículas débilmente interactivas, adsorbidas en una superficie de área $A = V^{2/3}$ sobre la que pueden moverse libremente, puede formar un gas ideal bidimensional. La energía de una partícula adsorbida es entonces $(p^2/2m) - \epsilon_0$, siendo \mathbf{p} su cantidad de movimiento y ϵ_0 la energía de enlace que mantiene a un átomo sobre la superficie. Calcular la función ζ' y el potencial químico μ' de este gas adsorbido.

- c) Estando el vapor tridimensional y el gas bidimensional a la misma temperatura, aplicar la condición de equilibrio para determinar el número medio de partículas adsorbidas por área $n' = N'/A$ en función de T y $n = N/V$.
- 2.3. Un gas ideal monoatómico formado por N partículas está en equilibrio a una temperatura T ocupando un volumen V . En la mitad del recipiente del sistema las partículas tienen una energía potencial constante U_0 , mientras que en la otra mitad la energía potencial es nula.
- Calcular la función de partición del sistema.
 - Calcular la energía potencial media por partícula.
 - Calcular la capacidad calorífica a volumen constante. Analizar los límites de temperatura grandes y pequeñas.
- 2.4. Un gas ideal clásico con N partículas de masa m en equilibrio térmico está contenido en un recipiente cilíndrico infinitamente alto de sección σ en el seno de un campo gravitatorio uniforme. Calcular la función de partición, energía media, capacidad calorífica y concentración de partículas a una altura z (fórmula barométrica). ¿El resultado coincide con el dado por el teorema de equipartición generalizado?
- 2.5. Un gas de N discos duros de diámetro σ se mueve en el intervalo $[0, \infty)$. El disco más a la derecha está sometido a una fuerza F dirigida hacia el origen de coordenadas.
- Calcular la función de partición del sistema.
 - En el límite $N \gg 1$, calcular la capacidad calorífica del gas.
 - En el límite $N \gg 1$, determinar la posición media del disco más a la derecha.
- 2.6. ¿Qué fracción de las moléculas de un gas tienen componentes x de la velocidad comprendidas entre $-\tilde{v}$ y $+\tilde{v}$, siendo \tilde{v} la velocidad más probable de las moléculas? Expresar el resultado con ayuda de la función error $\text{Erf}(x)$, definida como

$$\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dy e^{-y^2}.$$

Solución de los problemas de evaluación

Solución 2.1

a) Por la definición de valor medio en el colectivo microcanónico

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{1}{h_0^f \Omega(E)} \int dq dp x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \delta(E - H) \\ &= \frac{1}{h_0^f \Omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \underbrace{\int_0^E dE' \int dq dp x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \delta(E' - H)}_{\mathcal{F}(E)}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.1.1})$$

En la última igualdad se ha aplicado la regla de Leibniz para la derivada bajo el signo integral:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \int_{a(x)}^{b(x)} dy f(x, y) &= f(x, b(x)) \frac{d}{dx} b(x) - f(x, a(x)) \frac{d}{dx} a(x) \\ &\quad + \int_{a(x)}^{b(x)} dy \frac{\partial}{\partial x} f(x, y). \end{aligned} \quad (\text{p.2.1.2})$$

b)

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(E) &= \int dq dp x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \int_0^E dE' \delta[E' - H(q, p)] \\ &= \int_{H < E} dq dp x_i \frac{\partial}{\partial x_j} (H - E). \end{aligned} \quad (\text{p.2.1.3})$$

Aquí hemos hecho uso de la propiedad de la delta de Dirac:

$$\int_a^b dx f(x) \delta(x - x') = \begin{cases} f(x') & \text{si } a < x' < b \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}. \quad (\text{p.2.1.4})$$

Además, en la ecuación (p.2.1.3) se ha tenido en cuenta que $\partial_{x_j} E = 0$. Integrando por partes en la ecuación (p.2.1.3), obtenemos el resultado

$$\mathcal{F}(E) = - \int_{H < E} dq dp (H - E) \delta_{ij}, \quad (\text{p.2.1.5})$$

donde se ha supuesto que el hamiltoniano H es cuadrático en q y p de tal forma que la integral de superficie en la región definida por $H < E$ se realiza sobre el contorno donde $H - E = 0$. Insertando de nuevo la delta de Dirac,

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(E) &= \int dq dp (E - H) \delta_{ij} \int_0^E dE' \delta(E' - H) \\ &= \int_0^E dE' \int dq dp (E - H) \delta(E' - H) \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.1.6})$$

c) Recurriendo nuevamente a la regla de Leibniz,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E} \mathcal{F}(E) &= \int dq dp (E - H) \delta(E - H) \delta_{ij} + \int_0^E dE' \int dq dp \\ &\quad \times \delta(E' - H) \delta_{ij} = h_0^f \Gamma(E) \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.1.7})$$

Finalmente, sustituyendo la identidad (p.2.1.7) en la ecuación (p.2.1.1), obtenemos el resultado final

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{\Gamma(E)}{\Omega(E)} \delta_{ij} = \left(\frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} \right)^{-1} \Gamma(E) \delta_{ij} = \delta_{ij} \left(\frac{\partial \ln \Gamma(E)}{\partial E} \right)^{-1} \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\beta} = k_B T \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.1.8})$$

Así, queda demostrado el teorema de equipartición generalizado en el colectivo microcanónico.

Solución 2.2

a) Tenemos un gas ideal de N partículas de masa m en equilibrio a una temperatura T (foco térmico sin intercambio de partículas \rightarrow coleccionalidad canónica). Sabemos que las partículas en el gas ideal no interactúan o interactúan muy débilmente de manera que la energía potencial del hamiltoniano puede ser despreciada frente a la cinética. Esto es, $H_N = \sum_{i=1}^N p_i^2/2m$.

En los gases ideales, la función de partición puede expresarse de la forma $Z = \zeta^N/N!$, donde el factorial refleja que hemos considerado partículas indistinguibles. Vamos a comprobar este resultado.

En la colectividad canónica, la función de partición para un sistema de N partículas indistinguibles en un volumen V a una temperatura T con hamiltoniano $H_N(q, p)$ viene dada por

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{h_0^f N!} \int dq dp e^{-\beta H_N(q, p)} \\ &= \frac{1}{h_0^{3N} N!} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.2.1})$$

El hamiltoniano y, por lo tanto, el integrando son independientes de las coordenadas espaciales por lo que la integración en las mismas resulta en un volumen V por cada una de las partículas. Esto es,

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{h_0^{3N} N!} V^N \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} \\ &= \frac{1}{h_0^{3N} N!} V^N \left[\int d^3 \mathbf{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^N, \end{aligned} \quad (\text{p.2.2.2})$$

donde la última igualdad puede llevarse a cabo gracias a la forma del hamiltoniano, es decir, la integración en el espacio de momentos también resulta en el producto de N veces la integral $\int d^3 \mathbf{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}$. Así queda demostrado que $Z = \zeta^N / N!$, donde

$$\zeta = \frac{V}{h_0^3} \int d^3 \mathbf{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}. \quad (\text{p.2.2.3})$$

El próximo paso es integrar la función de partición monoparticular. Para ello, consideraremos coordenadas esféricas. En ese caso, como el integrando depende del vector \mathbf{p} sólo a través de su módulo p , la integral se puede escribir como

$$\zeta = \frac{V}{h_0^3} \Omega_3 \int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta \frac{p^2}{2m}}, \quad (\text{p.2.2.4})$$

donde $\Omega_d = 2\pi^{d/2} / \Gamma(\frac{d}{2})$ es el ángulo sólido en d dimensiones. Para continuar con la integral, hacemos el cambio $\xi \rightarrow \beta p^2 / 2m$ de tal forma que podamos hacer uso de la función gamma de Euler.¹ Finalmente, la función de partición monoparticular nos queda

¹Realmente no es necesario pasar a la función Γ ya que este tipo de integrales gaussianas suelen estar tabuladas. Sin embargo, conviene saber resolverlas puesto que aparecen constantemente en Física Estadística.

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{V}{h_0^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \int_0^\infty d\xi \sqrt{\xi} e^{-\xi} \\ &= \frac{V}{h_0^3} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{V}{h_0^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.2.5})$$

Una vez identificada la función de partición $Z = \zeta^N/N!$, podemos proceder al cálculo del potencial químico μ :

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln \frac{\zeta^N}{N!}. \quad (\text{p.2.2.6})$$

Asumiendo que tenemos un número lo suficientemente grande de partículas, aplicamos la fórmula de Stirling, $\ln N! \simeq N \ln N - N$, para obtener el resultado

$$\mu \underset{N \gg 1}{\simeq} -k_B T \partial_N (N \ln \zeta - N \ln N + N) = -k_B T \ln \frac{\zeta}{N}. \quad (\text{p.2.2.7})$$

Haciendo uso de la expresión obtenida para ζ en la ecuación (p.2.2.5), el potencial químico viene dado por

$$\mu \simeq -k_B T \ln \left[\left(\frac{2m\pi k_B T}{h_0^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right]. \quad (\text{p.2.2.8})$$

- b) La manera de proceder en este apartado es similar a la anterior. Sin embargo, ahora el sistema está sometido a ciertas ligaduras. El hamiltoniano del gas en este caso viene dado por

$$H'_{N'} = \sum_{i=1}^{N'} \left(\frac{p_i^2}{2m} - \epsilon_0 \right) = \sum_{i=1}^{N'} \frac{p_i^2}{2m} - N' \epsilon_0 \quad (\text{p.2.2.9})$$

Considerando las partículas como indistinguibles, la función de partición para estas N' partículas en un área A a una temperatura T' viene dada por

$$\begin{aligned} Z'(T', A, N') &= \frac{1}{h_0^{f} N'!} \int dq dp e^{-\beta' H'_{N'}(q,p)} \\ &= \frac{1}{h_0^{2N'} N'!} \int d^2 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^2 \mathbf{r}_{N'} \int d^2 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^2 \mathbf{p}_{N'} \\ &\quad \times e^{-\beta' \left(\sum_{i=1}^{N'} \frac{p_i^2}{2m} - N' \epsilon_0 \right)}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.2.10})$$

El hamiltoniano y, por lo tanto, el integrando son independientes de las coordenadas espaciales por lo que la integración en las mismas resulta en un área A por cada una de las partículas N' :

$$\begin{aligned} Z'(T', A, N') &= \frac{1}{h_0^{2N'} N'!} A^{N'} \int d^2 \mathbf{p}_1 \cdots d^2 \mathbf{p}'_{N'} e^{-\beta' \sum_{i=1}^{N'} \frac{p_i^2}{2m} + \beta' N' \epsilon_0} \\ &= \frac{1}{h_0^{2N'} N'!} A^{N'} \left[\int d^2 \mathbf{p} e^{-\beta' \frac{p^2}{2m} + \beta' \epsilon_0} \right]^{N'} \equiv \frac{\zeta'^{N'}}{N'!} \end{aligned} \quad (\text{p.2.2.11})$$

El siguiente paso es integrar la función de partición monoparticular ζ' . Como hicimos para el gas tridimensional, consideramos la integración en coordenadas esféricas por sencillez

$$\zeta' = \frac{A}{h_0^2} \Omega_2 \int_0^\infty dp p e^{-\beta' \frac{p^2}{2m}} e^{\beta' \epsilon_0} = \frac{A}{h_0^2} 2\pi e^{\beta' \epsilon_0} \int_0^\infty dp p e^{\beta' \frac{p^2}{2m}}. \quad (\text{p.2.2.12})$$

Realizando nuevamente el cambio de coordenadas $\xi \rightarrow \beta' p^2/2m$, tenemos

$$\frac{A}{h_0^2} \frac{2\pi m}{\beta'} e^{\beta' \epsilon_0} \int_0^\infty d\xi e^{-\xi} = \frac{A}{h_0^2} \frac{2\pi m}{\beta'} e^{\beta' \epsilon_0}. \quad (\text{p.2.2.13})$$

A continuación, teniendo en cuenta la expresión (p.2.2.7), el potencial químico para el gas bidimensional toma la forma

$$\mu' = -k_B T' \ln \frac{\zeta'}{N'} = -k_B T' \ln \left[\frac{2m\pi k_B T'}{h_0^2} \frac{A}{N'} e^{\beta' \epsilon_0} \right]. \quad (\text{p.2.2.14})$$

- c) La condición de equilibrio de dos sistemas que intercambiaban partículas entre sí es

$$\beta\mu = \beta'\mu'. \quad (\text{p.2.2.15})$$

Como las temperaturas T y T' son ahora iguales, se tiene que en el equilibrio $\mu = \mu'$. Por lo tanto, a partir de las expresiones (p.2.2.7) y (p.2.2.14) podemos despejar $n' = N'/A$ en función de T y N/V :

$$\begin{aligned} \mu = \mu' &\Rightarrow \ln \left[\left(\frac{2m\pi k_B T}{h_0^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] = \ln \left[\frac{2m\pi k_B T}{h_0^2} \frac{A}{N'} e^{\beta\epsilon_0} \right] \\ &\Rightarrow \left(\frac{2m\pi k_B T}{h_0^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} = \frac{2m\pi k_B T}{h_0^2} \frac{A}{N'} e^{\beta\epsilon_0}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.2.16})$$

De acuerdo con esta ecuación, $n' = N'/A$ viene dado por

$$n' = \frac{h_0 n}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} e^{\beta \epsilon_0}. \quad (\text{p.2.2.17})$$

Solución 2.3

a) Tenemos un gas ideal de N partículas indistinguibles en equilibrio a una temperatura T y ocupando un volumen V . Como el sistema está en contacto con un foco térmico a la temperatura T y presenta paredes cerradas (no intercambia partículas), consideramos la colectividad canónica. A diferencia del problema 2.2, ahora el hamiltoniano presenta un término adicional al término cinético habitual en gases ideales. En este caso, además, el potencial V_0 depende de la posición de la partícula, lo que distingue este apartado del 2.2.b. La dependencia de V_0 con las coordenadas de las partículas es

$$V_0(\mathbf{q}_i) = \begin{cases} U_0 & \text{si } \mathbf{q}_i \in R_1 \\ 0 & \text{si } \mathbf{q}_i \in R_2 \\ \infty & \text{si } \mathbf{q}_i \notin R_1 \cup R_2 \end{cases}, \quad (\text{p.2.3.1})$$

donde R_1 y R_2 son las regiones con potencial U_0 y 0, respectivamente. Con el potencial identificado, el hamiltoniano del sistema toma la forma

$$H_N(q, p) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V_0(q_i) \right]. \quad (\text{p.2.3.2})$$

La función de partición canónica para un sistema de N partículas indistinguibles en un volumen V a una temperatura T con hamiltoniano $H_N(q, p)$ viene dada por

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{h_0^f N!} \int dq dp e^{-\beta H_N(q, p)} & (\text{p.2.3.3}) \\ &= \frac{1}{h_0^{3N} N!} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N \\ &\quad \times e^{-\beta \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}_i) \right]} \\ &= \frac{1}{h_0^{3N} N!} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N V_0(\mathbf{r}_i)} \\ &\quad \times \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}. & (\text{p.2.3.4}) \end{aligned}$$

La integral en el espacio de momentos se resolvió en el problema 2.2.a. El resultado es

$$\int d^3\mathbf{p}_1 \cdots \int d^3\mathbf{p}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}. \quad (\text{p.2.3.5})$$

Nos centramos en la integral en el espacio de posiciones. Como el potencial V_0 es una función constante a trozos, integramos por intervalos

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots \int d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N V_0(\mathbf{r}_i)} &= \int_{R_2} d^3\mathbf{r}_1 \cdots \int d^3\mathbf{r}_N + \int_{R_1} d^3\mathbf{r}_1 \\ &\cdots \int d^3\mathbf{r}_N e^{-N\beta U_0}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.3.6})$$

Por el enunciado sabemos que el volumen de las regiones R_1 y R_2 es la mitad del volumen total V . Así, el resultado final de la integral en posiciones es

$$\int d^3\mathbf{r}_1 \cdots \int d^3\mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N V_0(\mathbf{r}_i)} = \left[\frac{V}{2} (1 + e^{-\beta U_0}) \right]^N. \quad (\text{p.2.3.7})$$

Con esto, la función de partición queda

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{2} \left(\frac{2\pi m}{\beta h_0^2} \right)^{3/2} (1 + e^{-\beta U_0}) \right]^N. \quad (\text{p.2.3.8})$$

b) La energía media del sistema viene dada por

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (\text{p.2.3.9})$$

A partir de la expresión (p.2.3.8) de la función de partición Z , obtenemos el resultado

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{3N}{2} \ln \beta + N \ln (1 + e^{-\beta U_0}) \right] = N \left[\frac{3}{2} k_B T + \frac{U_0 e^{-\beta U_0}}{1 + e^{-\beta U_0}} \right]. \quad (\text{p.2.3.10})$$

Dividiendo por N esta expresión obtenemos la energía media por partícula

$$\bar{e} \equiv \frac{\bar{E}}{N} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{U_0}{1 + e^{\beta U_0}}. \quad (\text{p.2.3.11})$$

Podemos separar en la expresión (p.2.3.11) las contribuciones cinéticas y potenciales de la energía media \bar{e} :

$$\bar{e} = \bar{t} + \bar{u}. \quad (\text{p.2.3.12})$$

Finalmente, haciendo uso del teorema de equipartición generalizado, la energía potencial media por partícula queda

$$\bar{u} = \frac{U_0}{1 + e^{\beta U_0}}. \quad (\text{p.2.3.13})$$

Una vía alternativa para calcular la energía media por partícula es haciendo uso directamente de la definición de valor medio

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \frac{1}{h_0^3 \zeta} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} V_0(\mathbf{q}) e^{-\beta \mathcal{H}_1(\mathbf{q}, \mathbf{p})} = \frac{\int_{R_1} d\mathbf{q} U_0 e^{-\beta U_0}}{\int d\mathbf{q} e^{-\beta U_0}} \\ &= \frac{\frac{V}{2} U_0 e^{-\beta U_0}}{\frac{V}{2} (1 + e^{-\beta U_0})} = \frac{U_0}{1 + e^{\beta U_0}}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.3.14})$$

c) La capacidad calorífica a volumen constante se define como

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V. \quad (\text{p.2.3.15})$$

Teniendo en cuenta la expresión (p.2.3.10) de la energía media \bar{E} , tenemos el resultado

$$C_V = N \left[\frac{3}{2} k_B + \frac{k_B e^{\beta U_0}}{(1 + e^{\beta U_0})^2} \frac{U_0^2}{(k_B T)^2} \right] = N k_B \left[\frac{3}{2} + (\beta U_0)^2 \frac{e^{\beta U_0}}{(1 + e^{\beta U_0})^2} \right]. \quad (\text{p.2.3.16})$$

Límites de alta y baja temperatura:

- Para T grande ($e^{\beta U_0} \ll 1$): $C_V \simeq \frac{3}{2} N k_B (1 + \mathcal{O}((\beta U_0)^2))$.
- Para T pequeña ($e^{\beta U_0} \gg 1$): $C_V \simeq \frac{3}{2} N k_B (1 + \mathcal{O}((\beta U_0)^2 e^{-\beta U_0}))$.

En ambos casos, $C_V \simeq 3/2 N k_B$. La razón es que, para bajas temperaturas, todo el gas está en la región de menor energía potencial (gas ideal convencional) y, para temperaturas altas, el potencial no influye apenas sobre el movimiento del gas y este se distribuye más o menos de manera homogénea.

Solución 2.4

La principal novedad de este problema es la aparición de un término de energía potencial gravitatoria en el hamiltoniano:

$$H_N(q, p) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + mgz_i \right), \quad (\text{p.2.4.1})$$

donde z_i hace referencia a la altura de la partícula i -ésima. Con este hamiltoniano, la función de partición Z se calcula como

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \frac{1}{h_0^f N!} \int dq dp e^{-\beta H_N(q, p)} \\ &= \frac{1}{h_0^{3N} N!} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N \\ &\quad \times e^{-\beta \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + mgz_i \right]} \\ &= \frac{1}{h_0^{3N} N!} \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N mgz_i} \int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N \\ &\quad \times e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.4.2})$$

La integral en el espacio de momentos se resolvió en el problema 2.2.a. El resultado es

$$\int d^3 \mathbf{p}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{p}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}. \quad (\text{p.2.4.3})$$

Nos centramos en la integral en el espacio de posiciones. El potencial mgz_i es una función únicamente dependiente de la tercera coordenada espacial por lo que la integración en x e y nos dará la sección σ del recipiente cilíndrico. De esta manera,

$$\int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N mgz_i} = \left[\sigma \int_0^\infty dz e^{-\beta mgz} \right]^N = \left(\frac{\sigma}{\beta mg} \right)^N. \quad (\text{p.2.4.4})$$

Finalmente, la función de partición Z queda

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h_0^2} \right)^{3N/2} \left(\frac{\sigma}{mg} \right)^N \beta^{-5N/2}. \quad (\text{p.2.4.5})$$

Conociendo la función de partición Z , podemos calcular fácilmente la energía media. Esta se define como

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (\text{p.2.4.6})$$

Haciendo uso de la expresión (p.2.4.5), nos queda

$$\bar{E} = \frac{5}{2}Nk_B T = N(\langle T \rangle + \langle V \rangle) = N\left(\frac{3}{2}k_B T + k_B T\right) = \frac{5}{2}Nk_B T, \quad (\text{p.2.4.7})$$

donde se ha hecho uso del teorema de equipartición generalizado en el último paso. La igualdad (p.2.4.7) prueba la consistencia del resultado con el obtenido a partir del teorema de equipartición generalizado. Una vez tenemos la expresión para la energía media \bar{E} , la obtención de la capacidad calorífica (en este caso a sección constante) es trivial

$$C_\sigma = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_\sigma = \frac{5}{2}Nk_B. \quad (\text{p.2.4.8})$$

Por último, solo nos queda calcular la probabilidad de encontrar partículas a una altura z . Como las partículas son indistinguibles y no interaccionantes, la concentración de partículas a una altura z , que denominaremos $n(z)$, será igual al número de partículas N por la densidad de probabilidad de encontrar una partícula en z . Esta densidad de probabilidad viene dada por

$$\mathcal{P}(z) = \frac{1}{h_0^3 \zeta} \int d^3 \mathbf{p} \int dx \int dy e^{-\beta H_1(\mathbf{q}, \mathbf{p})}. \quad (\text{p.2.4.9})$$

La única integral que tiene ζ que no está en el numerador de $\mathcal{P}(z)$ es la dada en la ecuación (p.2.4.4) (a excepción de la integración en x e y que resulta en la sección σ). Por lo tanto, la densidad de probabilidad queda

$$\mathcal{P}(z) = \beta mg e^{-\beta mgz}. \quad (\text{p.2.4.10})$$

Así,

$$n(z) = \frac{Nmg}{k_B T} e^{-\beta mgz} \rightarrow \text{fórmula barométrica.} \quad (\text{p.2.4.11})$$

Solución 2.5

- a) Tenemos un gas ideal de N partículas distinguibles en equilibrio. Puesto que no conocemos la naturaleza de la fuerza que actúa sobre el disco más a la derecha, para calcular la función de partición consideramos la colectividad canónica. La dependencia de V_0 con las coordenadas de las partículas es

$$V_0(q_i) = \begin{cases} \infty & \text{si } |q_i - q_j| < \sigma \text{ para algún } i \neq j \\ Fq_N & \text{si } i = N \end{cases} . \quad (\text{p.2.5.1})$$

Con el potencial identificado, el hamiltoniano del sistema toma la forma

$$H_N(q, p) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V_0(q_i) \right]. \quad (\text{p.2.5.2})$$

La función de partición canónica para un sistema de N partículas distinguibles moviéndose en un intervalo L a una temperatura T con hamiltoniano $\mathcal{H}_N(q, p)$ viene dada por

$$\begin{aligned} Z(T, L, N) &= \frac{1}{h_0^f} \int dq dp e^{-\beta H_N(q, p)} \\ &= \frac{1}{h_0^N} \int dx_1 \cdots \int dx_N \int dp_1 \cdots \int dp_N \\ &\quad \times e^{-\beta \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + V_0(x_i) \right]} \\ &= \frac{1}{h_0^N} \int dx_1 \cdots \int dx_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N V_0(x_i)} \int dp_1 \cdots \int dp_N \\ &\quad \times e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.5.3})$$

La integral en el espacio de momentos se resolvió en el problema 17.a. El resultado es

$$\int dp_1 \cdots \int dp_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{N/2}. \quad (\text{p.2.5.4})$$

Nos centramos ahora en la integral en el espacio de las posiciones. Nótese que el potencial V_0 es una función que, para la coordenada i -ésima, depende de las posiciones $j = i - 1, i + 1$. Así, se anula la posibilidad de tener una partícula a menos de un diámetro de distancia

de las vecinas. Por ello, es conveniente integrar por intervalos:

$$\int dx_1 \cdots \int dx_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N V_0(x_i)} = \int_{+\sigma/2}^{\infty} dx_1 \int_{x_1+\sigma}^{\infty} dx_2 \cdots \int_{x_{N-1}+\sigma}^{\infty} dx_N \times e^{-\beta F x_N}, \quad (\text{p.2.5.5})$$

donde se ha considerado que sobre la partícula N -ésima actúa la fuerza F . Haciendo las integrales espaciales en (p.2.5.5), obtenemos el resultado

$$\begin{aligned} & \int dx_1 \cdots \int dx_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N V_0(x_i)} \\ &= \int_{+\sigma/2}^{\infty} dx_1 \int_{x_1+\sigma}^{\infty} dx_2 \cdots \int_{x_{N-2}+\sigma}^{\infty} dx_{N-1} \frac{1}{\beta F} e^{-\beta F(\sigma+x_{N-1})} \\ &= \left(\frac{1}{\beta F} e^{-\beta F \sigma} \right)^{N-1} \int_{+\sigma/2}^{\infty} dx_1 e^{-\beta F x_1} = \frac{1}{(\beta F)^N} (e^{-\beta F \sigma})^{N-1} e^{-\beta F \frac{\sigma}{2}} \\ &= \frac{e^{-\beta(N-\frac{1}{2})F\sigma}}{(\beta F)^N}. \end{aligned} \quad (\text{p.2.5.6})$$

De este modo la función de partición Z se puede escribir como

$$Z = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h_0^2} \right)^{N/2} \frac{e^{-\beta(N-\frac{1}{2})F\sigma}}{(\beta F)^N} \xrightarrow{N \gg 1} \left(\frac{\sqrt{2\pi}}{h_0 F} \right)^N \beta^{-\frac{3N}{2}} e^{-N\beta F \sigma}. \quad (\text{p.2.5.7})$$

- b) Para calcular la capacidad calorífica necesitamos conocer la energía media del sistema. Esta se define como

$$\begin{aligned} \bar{E} &= - \left(\frac{\ln \partial Z}{\partial \beta} \right)_{N,F} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{3N}{2} \ln \beta - N\beta F \sigma \right) \\ &= N \left(\frac{3}{2} k_B T + F \sigma \right) \equiv \langle \text{energía cinética} \rangle + \langle \text{energía potencial} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{p.2.5.8})$$

De esta forma,

$$C_F = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_F = \frac{3N}{2} k_B. \quad (\text{p.2.5.9})$$

c) Por la definición de valor medio:

$$\begin{aligned}\langle x_N \rangle &= \frac{1}{Z} \int dx_1 \cdots dp_N x_N e^{-\beta H_N} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial F} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial F} (-N \ln F - N\beta F\sigma). \quad (\text{p.2.5.10})\end{aligned}$$

Realizando la derivada y simplificando se obtiene

$$\langle x_N \rangle = N\sigma \left(\frac{k_B T}{F\sigma} + 1 \right). \quad (\text{p.2.5.11})$$

Solución 2.6

Para encontrar la fracción de moléculas con componente x de la velocidad entre $-\tilde{v}$ y \tilde{v} , debemos integrar la distribución marginal $g(v_x)$ dada en (2.79) entre esos límites:

$$P = \frac{1}{n} \int_{-\tilde{v}}^{\tilde{v}} dv_x g(v_x) = 2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_0^{\sqrt{\frac{2k_B T}{m}}} dv_x e^{-mv_x^2/2k_B T}, \quad (\text{p.2.6.1})$$

donde se ha usado el resultado $\tilde{v} = \sqrt{2k_B T/m}$. Realizando el cambio de variable $y = \sqrt{m/2k_B T} v_x$, obtenemos

$$\begin{aligned}P &= 2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \int_0^1 dy e^{-y^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^1 dy e^{-y^2} \\ &= \text{Erf}(1) \simeq 0.843. \quad (\text{p.2.6.2})\end{aligned}$$

CAPÍTULO 3

COLECTIVIDAD GRAN CANÓNICA

3.1. COLECTIVIDAD GRAN CANÓNICA: FUNCIÓN DE PARTICIÓN GENERALIZADA

La discusión de la paradoja de Gibbs nos ha puesto de manifiesto que una descripción completa y consistente de un sistema macroscópico en equilibrio exige tener en cuenta la dependencia respecto al número de partículas. De este modo conviene generalizar la colectividad canónica al caso de sistemas abiertos, en los que el número de partículas del sistema no es fijo y es un parámetro estadístico.

Así pues consideremos un sistema *aislado* A dividido en dos subsistemas A_1 y A_2 . Supongamos que dichos subsistemas pueden intercambiar energía y partículas. Vimos en la sección 1.11 del capítulo 1 que la densidad de probabilidad de encontrar N_1 partículas *cualesquiera* en el sistema A_1 es

$$\rho_1(N_1; q^{(1)}, p^{(1)}) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \frac{1}{h_0^{f_1}} \frac{\Omega_2(E - H_1, N - N_1)}{\Omega(E, N)}. \quad (3.1)$$

A partir de dicha densidad de probabilidad se puede obtener la probabilidad de encontrar el sistema A_1 con N_1 partículas cualesquiera y con energía comprendida entre E_1 y $E_1 + dE_1$:

$$\omega_1(E_1, N_1) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \frac{\Omega_1(E_1, N_1)\Omega_2(E - E_1, N - N_1)}{\Omega(E, N)}. \quad (3.2)$$

Como ya hemos señalado en los temas anteriores, las funciones $\Omega_i(E_i, N_i)/N_i!$ además de crecer muy rápidamente con la energía E_i , crecen también muy

rápidamente con el número de partículas N_i . Por ello, $\omega_1(E_1, N_1)$ presenta un máximo muy agudo en $E_1 = \tilde{E}_1$ y $N_1 = \tilde{N}_1$. Las condiciones de máximo llevan a las identidades

$$\left(\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right)_{E_1=\tilde{E}_1, N_1=\tilde{N}_1} = \left(\frac{\partial}{\partial E_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right)_{E_2=E-\tilde{E}_1, N_2=N-\tilde{N}_1}, \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right)_{E_1=\tilde{E}_1, N_1=\tilde{N}_1} = \left(\frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right)_{E_2=E-\tilde{E}_1, N_2=N-\tilde{N}_1}. \quad (3.4)$$

La identidad (3.3) lleva a que $\beta_1 = \beta_2$ mientras que la (3.4) lleva a que $\mu_1 = \mu_2$.

Del mismo modo que hicimos en el capítulo 2 para el colectivo canónico, supongamos ahora que el sistema A_1 es mucho más pequeño que el sistema A_2 ($f_1 \ll f_2$), de forma que $\tilde{E}_1 \ll \tilde{E}_2 \simeq E$ y $\tilde{N}_1 \ll \tilde{N}_2 \simeq N$. Análogamente a como razonamos en el caso del colectivo canónico, estamos interesados en estudiar aquellos microestados donde la densidad de probabilidad no es despreciable. Esos microestados están caracterizados por un número de partículas $N_1 \ll N$ y una energía $H_1 \ll E$. De acuerdo con esto, en la ecuación (3.1), podemos desarrollar en serie $\ln[\Omega_2(E - H_1, N - N_1)/(N - N_1)!]$ en potencias de H_1 y N_1 y quedarnos a primer orden del desarrollo:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Omega_2(E - H_1, N - N_1)}{(N - N_1)!} &\simeq \ln \frac{\Omega_2(E, N)}{N!} \\ &\quad - \left(\frac{\partial}{\partial E_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{(N - N_1)!} \right)_{E_2=E, N_2=N} H_1 \\ &\quad - \left(\frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{(N - N_1)!} \right)_{E_2=E, N_2=N} N_1 + \dots \\ &= \ln \frac{\Omega_2(E, N)}{N!} - \beta H_1 - \alpha N_1 + \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

La primera derivada en (3.5) define la temperatura β de A_2 , mientras que la segunda define el parámetro $\alpha = -\beta\mu$. En rigor, estas definiciones deberían efectuarse para $N_2 = \tilde{N}_2$ y $E_2 = \tilde{E}_2$; sin embargo en la práctica no existe ninguna diferencia entre evaluarlas como en (3.5) o hacerlo de forma rigurosa ya que $\tilde{N}_2 \simeq N$ y $\tilde{E}_2 \simeq E$.

En conclusión, A_2 se comporta no sólo como un *foco térmico* (su temperatura no se ve afectada al ponerse en contacto térmico con otro sistema, cualquiera que sea la energía puesta en juego), sino que además lo hace como un *foco de partículas* (su potencial químico no cambia cualesquiera que sea el número de partículas intercambiadas). De esta forma, tomando antilogaritmos en la ecuación (3.5) tenemos el resultado

$$\frac{\Omega_2(E - H_1, N - N_1)}{(N - N_1)!} \simeq \frac{\Omega_2(E, N)}{N!} e^{-\beta H_{N_1} - \alpha N_1}, \quad (3.6)$$

donde H_{N_1} corresponde al hamiltoniano asociado a N_1 partículas. Con el resultado (3.6), la densidad de probabilidad $\rho(N; q, p)$ del sistema A_1 (una vez que prescindimos del subíndice 1) es

$$\rho(N; q, p) = \frac{1}{h_0^f N! Q} e^{-\beta(H_N - \mu N)}. \quad (3.7)$$

La densidad de probabilidad (3.7) define la colectividad *gran canónica* (macrocanónica o canónica generalizada). La constante Q se determina por la condición de normalización

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int dqdp \rho(N; q, p) = 1, \quad (3.8)$$

lo cual lleva a la expresión

$$Q(\beta, \alpha, X) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N! h_0^f} \int dqdp e^{-\beta H_N}. \quad (3.9)$$

La ecuación (3.9) define la *gran función de partición* (o función de partición generalizada) Q . En la expresión (3.9),

$$e^{\beta\mu} = e^{-\alpha} \equiv z, \quad (3.10)$$

donde z es la fugacidad. De este modo,

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N, \quad (3.11)$$

donde Z_N es la función de partición de N partículas.

De la misma forma que en el colectivo canónico, se puede probar a partir de la definición (3.7) de $\rho(N; q, p)$ que la densidad de probabilidad de energía $\omega(E, N)$ es

$$\omega(E, N) = \frac{1}{N!Q} \Omega(E, N) e^{-\beta(E - \mu N)}. \quad (3.12)$$

Es claro que $\omega(E, N)$ presentará un máximo agudo en $E = \bar{E}$ y $N = \bar{N}$. Volveremos sobre este punto más adelante.

Para finalizar esta sección, resulta conveniente escribir la expresión de ρ y Q para el caso de una mezcla de s componentes (s diferentes tipos de partículas). Las expresiones son

$$\rho(\{N_i\}; q, p) = \frac{1}{N_1! \cdots N_s! h_0^f Q} e^{-\beta H(q, p) - \sum_i^s \alpha_i N_i}. \quad (3.13)$$

$$Q = \frac{1}{h_0^f} \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_s=0}^{\infty} \frac{e^{-\sum_i^s \alpha_i N_i}}{N_1! \cdots N_s!} \int dq dp e^{-\beta H(q, p)}. \quad (3.14)$$

En estas ecuaciones hay que entender que el hamiltoniano depende del número de partículas de cada especie, es decir, $H(q, p) \equiv H_{N_1 + \cdots + N_s}(q, p)$ y que

$$(q, p) \equiv (q_1, \cdots, q_{N_1}, q_{N_1+1}, \cdots, q_{N_1+N_2}, q_{N_1+N_2+1}, \cdots; p_1, \cdots, p_{N_1}, p_{N_1+1}, \cdots),$$

$$f \equiv f_1 + f_2 + \cdots f_s.$$

3.2. CÁLCULO DE VALORES MEDIOS Y FLUCTUACIONES

Sea $A_N(q, p)$ una variable dinámica que involucre a N partículas. El valor medio en la colectividad gran canónica es

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp A_N(q, p) \rho(N; q, p) \\ &= \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h_0^f N!} \int dq dp A_N(q, p) e^{-\beta H_N(q, p)}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

En particular, la energía media y el número medio de partículas vienen dadas por

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle \equiv \bar{E} &= \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h_0^f N!} \int dq dp H_N(q, p) e^{-\beta H_N(q, p)} \\
 &= \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h_0^f N!} \int dq dp \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta H_N(q, p)} \\
 &= -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, X} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, X}, \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle N \rangle \equiv \bar{N} &= \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h_0^f N!} N \int dq dp e^{-\beta H_N(q, p)} \\
 &= -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, X} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, X}. \quad (3.17)
 \end{aligned}$$

Es importante señalar que en la ecuación (3.16) la derivada parcial ha de efectuarse a α constante y no a potencial químico constante. De modo análogo, se pueden probar las siguientes relaciones:

$$\langle Y \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial X} \right)_{\alpha, \beta}, \quad (3.18)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \langle A \rangle \right)_{\alpha, X} = -\langle (A - \langle A \rangle)(H - \langle H \rangle) \rangle, \quad (3.19)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \langle A \rangle \right)_{\beta, X} = -\langle (A - \langle A \rangle)(N - \langle N \rangle) \rangle. \quad (3.20)$$

En el caso de que $A = H$ o $A = N$, tenemos los casos particulares

$$(\Delta E)^2 = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, X} = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta^2} \right)_{\alpha, X}, \quad (3.21)$$

$$(\Delta N)^2 = -\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, X} = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \alpha^2} \right)_{\beta, X}, \quad (3.22)$$

$$\left\langle (N - \langle N \rangle)(H - \langle E \rangle) \right\rangle = - \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, X} = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, X} = \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \alpha \partial \beta} \right)_{\beta, X}. \quad (3.23)$$

Vimos en el caso de la colectividad canónica que la ecuación (3.21) llevaba a que las fluctuaciones de la energía con respecto a su valor medio tendían a cero cuando $\bar{N} \rightarrow \infty$:

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = T \frac{\sqrt{k_B C_X}}{\bar{E}} \sim \bar{N}^{-1/2}. \quad (3.24)$$

La ecuación (3.22) nos permitirá estimar la magnitud de las fluctuaciones del número medio de partículas. Pero antes de hacer esa estimación conviene hacer la conexión con la Termodinámica.

3.3. CONEXIÓN CON LA TERMODINÁMICA

Para establecer la conexión con la Termodinámica, calculemos la derivada del $\ln Q$ en el caso de un proceso cuasiestático:

$$\begin{aligned} d \ln Q &= \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, X} d\beta + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, X} d\alpha + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial X} \right)_{\beta, \alpha} dX \\ &= -\bar{E} d\beta - \bar{N} d\alpha + \beta \bar{Y} dX. \end{aligned} \quad (3.25)$$

A partir de esta ecuación podemos obtener la relación

$$d(\ln Q + \beta \bar{E} + \alpha \bar{N}) = \beta d\bar{E} + \alpha d\bar{N} + \beta \bar{Y} dX = \beta (d\bar{E} - \mu d\bar{N} + \bar{Y} dX). \quad (3.26)$$

Teniendo en cuenta que en el caso de un sistema abierto el intercambio de energía puede provenir de la realización de un trabajo, de un intercambio de partículas y de una transferencia de calor, entonces

$$dQ = d\bar{E} - \mu d\bar{N} + \bar{Y} dX = T dS. \quad (3.27)$$

Así, comparando las ecuaciones (3.26) y (3.27), parece lógico definir la entropía como

$$S = k_B (\ln Q + \beta \bar{E} + \alpha \bar{N}). \quad (3.28)$$

Podemos fácilmente ver que esta identificación de la entropía es equivalente a la del colectivo canónico. Para verificarlo, consideremos la expresión (3.11)

para la gran función de partición Q . Tomando el ejemplo del gas ideal ($Z_N = \zeta^N/N!$), podemos afirmar que la función de partición Z_N es una función que crece muy rápidamente con N . De ahí que Q es el producto de una función rápidamente creciente con N (Z_N) por otra rápidamente decreciente con N ($e^{-\alpha N}$). Por ello presenta un máximo muy agudo alrededor de $N = \bar{N} \simeq \tilde{N}$:

$$Q \simeq e^{-\alpha \bar{N}} Z_{\bar{N}}(a\Delta N), \quad a \sim 1.$$

Así,

$$\ln Q \simeq -\alpha \bar{N} + \ln Z_{\bar{N}} \implies S = k_B (\ln Z_{\bar{N}} + \beta \bar{E}), \quad (3.29)$$

donde hemos tenido en cuenta la relación (3.28) en el último paso. La expresión (3.29) coincide con la expresión (2.28) del colectivo canónico.

Consideremos ahora la función de Gibbs o de entalpía libre G definida como

$$G = \bar{E} - TS + \bar{Y}X. \quad (3.30)$$

Tomando diferenciales en ambos miembros de (3.30), llegamos a la identidad

$$\begin{aligned} dG &= d\bar{E} - TdS - SdT + Xd\bar{Y} + \bar{Y}dX \\ &= d\bar{E} - d\bar{E} + \mu d\bar{N} - \bar{Y}dX - SdT + Xd\bar{Y} + \bar{Y}dX \\ &= -SdT + Xd\bar{Y} + \mu d\bar{N}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

De esta ecuación obtenemos la relación

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial \bar{N}} \right)_{T, \bar{Y}}. \quad (3.32)$$

La función de Gibbs $G(T, \bar{Y}, \bar{N})$ es una magnitud extensiva. Sin embargo, la única variable extensiva de la cual depende es \bar{N} . Por ello G ha de ser una función homogénea de primer grado en las variables extensivas independientes de las que depende, es decir, G debe ser una función homogénea de \bar{N} . Así, según el teorema de Euler, $G(\lambda \bar{N}) = \lambda G(\bar{N})$, por lo que G debe tener la forma

$$G = \frac{\partial G}{\partial \bar{N}} \bar{N} = \mu \bar{N}, \quad (3.33)$$

por lo que $\mu = G/\bar{N}$ es la función de Gibbs por partícula. Combinando las ecuaciones (3.30) y (3.33), obtenemos la llamada ecuación de Euler:

$$TS = \bar{E} - G + \bar{Y}X = \bar{E} - \mu \bar{N} + \bar{Y}X. \quad (3.34)$$

Aplicando la ecuación de Euler (3.34) a la ecuación (3.28), obtenemos la relación

$$\bar{E} - \mu\bar{N} + \bar{Y}X = k_{\text{B}}T (\ln Q + \beta\bar{E} + \alpha\bar{N}) \implies \boxed{\bar{Y}X = k_{\text{B}}T \ln Q.} \quad (3.35)$$

La ecuación (3.35) permite obtener directamente la ecuación de estado.

3.3.1. Gas ideal

En el caso del gas ideal,

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{\zeta^N}{N!} = e^{z\zeta} \rightarrow \ln Q = z\zeta = e^{-\alpha}\zeta = \beta\bar{p}V, \quad (3.36)$$

de acuerdo con (3.35). Teniendo en cuenta la expresión (2.50) de ζ , obtenemos para $\ln Q$ la expresión

$$\boxed{\ln Q(\beta, \alpha, V) = e^{-\alpha} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{V}{h_0^3}.} \quad (3.37)$$

A partir de (3.37), es fácil obtener las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = -\ln Q \implies \bar{N} = \ln Q \implies \bar{p}V = \bar{N}k_{\text{B}}T, \quad (3.38)$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = -\frac{3}{2\beta} \ln Q = -\frac{3}{2}\bar{N}k_{\text{B}}T \implies \bar{E} = \frac{3}{2}\bar{N}k_{\text{B}}T. \quad (3.39)$$

Como era de esperar, las ecuaciones (3.38) y (3.39) son idénticas a las obtenidas en los colectivos microcanónico y canónico. Por otro lado, de acuerdo a la ecuación (3.28), la entropía S viene dada por

$$S = k_{\text{B}} \left(\ln Q + \beta\bar{E} + \alpha\bar{N} \right) = k_{\text{B}} \left(\bar{N} + \frac{3}{2}\bar{N} + \alpha\bar{N} \right) = \bar{N}k_{\text{B}} \left(\frac{5}{2} + \alpha \right). \quad (3.40)$$

Dado que el parámetro $\alpha = -\beta\mu$ está fijado en el colectivo gran canónico, su valor viene dado por ejemplo en el colectivo canónico por la ecuación (2.53):

$$\alpha = \ln \frac{(V/\bar{N}) (2\pi m k_{\text{B}}T)^{3/2}}{h_0^3}. \quad (3.41)$$

Sustituyendo (3.41) en la ecuación (3.40), obtenemos para S la expresión

$$S = \bar{N}k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{(V/\bar{N})(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h_0^3} \right]. \quad (3.42)$$

Esta ecuación como también era de esperar coincide con la obtenida previamente en los colectivos microcanónico y canónico.

3.4. Fluctuaciones en el número de partículas

Veamos primero ahora el potencial termodinámico que está directamente relacionado con Q . Ninguno de los candidatos usuales es apropiado, ya que

$$S(E, V, N); E(S, V, N); H(S, p, N); F(T, V, N); G(T, p, N),$$

mientras que Q depende de T, V y μ . Por ello, definimos el *gran potencial termodinámico*

$$\boxed{B(T, X, \mu) = F - \mu\bar{N} = \bar{E} - TS - \mu\bar{N}.} \quad (3.43)$$

A partir de (3.43),

$$dB = d\bar{E} - SdT - TdS - \mu d\bar{N} - \bar{N}d\mu = -SdT - \bar{Y}dX - \bar{N}d\mu, \quad (3.44)$$

donde la relación (3.27) se ha utilizado en la última igualdad. La ecuación (3.44) nos lleva a las definiciones

$$S = - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{X, \mu}, \quad \bar{Y} = - \left(\frac{\partial B}{\partial X} \right)_{T, \mu}, \quad \bar{N} = - \left(\frac{\partial B}{\partial \mu} \right)_{T, X}. \quad (3.45)$$

De acuerdo con la ecuación de Euler (3.34), la ecuación (3.43) se puede reescribir como

$$B = \bar{E} - \mu\bar{N} - (\bar{E} - \mu\bar{N} + \bar{Y}X) = -\bar{Y}X \implies \boxed{B = -k_B T \ln Q.} \quad (3.46)$$

La relación $Q = e^{-\beta B}$ es análoga a la obtenida en el canónico $Z = e^{-\beta F}$.

Ahora ya estamos en condiciones de evaluar la varianza $(\Delta N)^2$. De acuerdo con la relación (3.22),

$$(\Delta N)^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = - \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}, \quad (3.47)$$

donde hemos particularizado para un sistema hidrostático ($X = V$). El objetivo es escribir el segundo miembro de (3.47) en términos de magnitudes físicas accesibles a nivel experimental. En primer lugar, dado que la derivada de \bar{N} respecto a μ se hace con T y V constantes, entonces

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \bar{p}}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \quad (3.48)$$

Por otro lado, de acuerdo con la segunda identidad de la ecuación (3.45), obtenemos la relación

$$\left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial B}{\partial \mu}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial V}\right)_{T,\mu}. \quad (3.49)$$

Si $\bar{N} \equiv \bar{N}(T, V, \mu)$, como T y μ son intensivas mientras que \bar{N} y V son extensivas, entonces por el teorema de Euler

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial V}\right)_{T,\mu} V, \quad \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \frac{\bar{N}}{V} \equiv n, \quad (3.50)$$

donde n es la densidad numérica de partículas. La otra derivada en (3.48) se puede obtener a partir de la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \bar{p}}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial V}\right)_{T,\bar{N}} \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{N}}\right)_{T,\bar{p}} = -1,$$

y de la definición de compresibilidad isoterma

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{p}}\right)_{T,\bar{N}} > 0.$$

De este modo,

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \bar{p}}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial V}\right)_{T,\bar{p}} \left(\frac{\partial V}{\partial \bar{p}}\right)_{T,\bar{N}} = nV\kappa_T. \quad (3.51)$$

Combinando las ecuaciones (3.50) y (3.51), obtenemos el resultado final

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \bar{N}n\kappa_T, \quad (3.52)$$

por lo que

$$(\Delta N)^2 = nk_{\text{B}}T\bar{N}\kappa_T. \quad (3.53)$$

De este modo, las fluctuaciones en el número de partículas relativas a su valor medio vienen dadas por

$$\boxed{\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \sqrt{nk_{\text{B}}T\kappa_T\bar{N}^{-1/2}}}. \quad (3.54)$$

Así, en general, $\Delta N/\bar{N} \rightarrow 0$ cuando $\bar{N} \rightarrow \infty$. Así, para sistemas macroscópicos, el colectivo gran canónico se hace equivalente al colectivo canónico. Para ello se necesita que κ_T (que es intensivo) sea finito. Vemos además como las fluctuaciones en densidad están relacionadas con la compresibilidad del sistema.

Una situación interesante corresponde a que nos encontremos cerca del punto crítico en la transición líquido-vapor. En esa región, $\kappa_T \rightarrow \infty$, y las fluctuaciones en densidad se hacen muy importantes. Dichas fluctuaciones se manifiestan a escala macroscópica en fenómenos como la denominada *opalescencia crítica*.

PROBLEMAS DE EVALUACIÓN

3.1. Considérese el gran potencial termodinámico como $B = B(z, T, V)$ donde $z = e^{\beta\mu}$. Demostrar las siguientes igualdades:

$$\text{a) } \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{z, V} = - \left(S + \bar{N} k_B \ln z \right),$$

$$\text{b) } \left(\frac{\partial B}{\partial V} \right)_{z, T} = -\bar{p},$$

$$\text{c) } \left(\frac{\partial B}{\partial z} \right)_{T, V} = - \frac{\bar{N} k_B T}{z},$$

$$\text{d) } \bar{E} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} (\beta B) \right)_{z, V}.$$

3.2. a) Calcular la función de partición macrocanónica de una mezcla de gases ideales clásicos.

b) Obtener la ecuación de estado para la presión como función de las densidades parciales $\bar{n}_i = \bar{N}_i/V$ (ley de Dalton).

c) En el caso de una mezcla binaria, calcular la entropía de mezcla, es decir, el cambio de entropía al pasar de dos gases separados con la misma presión \bar{p} y temperatura T a los dos juntos sin variar \bar{p} ni T en un volumen $V = V_1 + V_2$.

3.3. Sea un gas ideal clásico cuya función de partición canónica de una partícula puede escribirse como $\zeta(T, V) = V f(T)$ siendo f una función independiente del volumen. Expresar en función de $f(T)$

a) La función de partición macrocanónica Q y el gran potencial termodinámico B .

b) La ecuación de estado, la energía libre de Helmholtz, la energía media, la entropía y la capacidad calorífica.

c) Demostrar que la probabilidad P_N de que el sistema tenga N partículas sigue una distribución de Poisson de la forma $P_N = e^{-\lambda} \lambda^k / k!$.

d) Particularizar las expresiones encontradas al caso de un gas ideal no relativista.

- 3.4. Calcular la función de partición macrocanónica de un gas ideal en el límite relativista ($H = cp$). Calcular, asimismo, la ecuación de estado, la entropía, la energía libre de Helmholtz, la energía media, la entalpía y las capacidades caloríficas a presión y volumen constantes.
- 3.5. El hamiltoniano de un sistema de partículas de masa m es

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right]$$

El sistema está en equilibrio a la temperatura T y con volumen V .

- Calcular la función de partición macrocanónica Q .
- Demostrar que la ecuación de estado es la de un gas ideal con independencia de la forma del potencial U .

Solución de los problemas de evaluación

Solución 3.1

El gran potencial B se define como

$$B(T, \mu, V) = F(T, \mu, \bar{N}) - \mu \bar{N}(T, \mu, V), \quad (\text{p.3.1.1})$$

siendo $F = \bar{E} - TS$ la energía libre de Helmholtz. Tomando diferenciales en ambos miembros de la ecuación (p.3.1.1) obtenemos la identidad

$$dB = d\bar{E} - TdS - SdT - \mu d\bar{N} - \bar{N}d\mu. \quad (\text{p.3.1.2})$$

Usando el primer principio de la Termodinámica ($d\bar{E} = TdS - \bar{p}dV + \mu d\bar{N}$), obtenemos la expresión

$$dB = -SdT - \bar{p}dV - \bar{N}d\mu. \quad (\text{p.3.1.3})$$

Ahora, expresamos el potencial químico en términos de la función z como

$$\mu = k_B T \ln z, \quad (\text{p.3.1.4})$$

de modo que su diferencial es

$$d\mu = k_B \ln z dT + \frac{k_B T}{z} dz. \quad (\text{p.3.1.5})$$

Sustituyendo la relación (p.3.1.5) en la ecuación (p.3.1.3), obtenemos finalmente el resultado

$$dB = - (S + \bar{N}k_B \ln z) dT - \bar{p}dV - \bar{N} \frac{k_B T}{z} dz. \quad (\text{p.3.1.6})$$

A partir de esta ecuación se obtienen las identidades

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{z,V} = - (S + \bar{N}k_B \ln z), \quad \left(\frac{\partial B}{\partial V} \right)_{z,T} = -\bar{p}, \quad \left(\frac{\partial B}{\partial z} \right)_{T,V} = -\bar{N} \frac{k_B T}{z}. \quad (\text{p.3.1.7})$$

Para demostrar la última igualdad, utilizamos la identidad (p.3.1.7):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial(\beta B)}{\partial \beta} \right)_{z,V} &= B + \beta \left(\frac{\partial B}{\partial \beta} \right)_{z,V} = B - T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{z,V} = B + TS + T\bar{N}k_B \ln z \\ &= F - \mu\bar{N} + TS + \bar{N}\mu = \bar{E} - TS + TS. \end{aligned} \quad (\text{p.3.1.8})$$

De este modo,

$$\left(\frac{\partial(\beta B)}{\partial \beta} \right)_{z,V} = \bar{E}. \quad (\text{p.3.1.9})$$

Solución 3.2

a) El hamiltoniano de una mezcla binaria de gases ideales viene dado por

$$H(q, p) = H_{N_1}(q, p) + H_{N_2}(q, p) = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{p_i^2}{2m_1} + \sum_{i=N_1+1}^N \frac{p_i^2}{2m_2}, \quad (\text{p.3.2.1})$$

donde hemos supuesto que las especies 1 y 2 tienen N_1 y N_2 partículas (indistinguibles), respectivamente. La función de partición macrocanónica para una mezcla binaria viene dada por

$$Q(T, V, \mu_i) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} z_1^{N_1} z_2^{N_2} Z_1(T, N_1, V) Z_2(T, N_2, V), \quad (\text{p.3.2.2})$$

donde $z_i = e^{\beta\mu_i}$ es la fugacidad de la especie i ($i = 1, 2$) y Z_i es la función de partición canónica del gas ideal de la especie i . Esta función de partición canónica ya se calculó en el problema 2.2.a con el resultado

$$Z_i = \frac{(V\lambda_i^{-3})^{N_i}}{N_i!}, \quad \text{donde } \lambda_i = \frac{h_0}{\sqrt{2\pi m_i k_B T}}. \quad (\text{p.3.2.3})$$

Así,

$$\begin{aligned} Q &= \left[\sum_{N_1}^{\infty} z_1^{N_1} \left(\frac{(V\lambda_1^{-3})^{N_1}}{N_1!} \right) \right] \left[\sum_{N_2}^{\infty} z_2^{N_2} \left(\frac{(V\lambda_2^{-3})^{N_2}}{N_2!} \right) \right] \\ &= \exp \left[V (z_1 \lambda_1^{-3} + z_2 \lambda_2^{-3}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{p.3.2.4})$$

En general, para k especies

$$Q = \exp \left[V \sum_{i=1}^k z_i \lambda_i^{-3} \right]. \quad (\text{p.3.2.5})$$

- b) Para calcular la ecuación de estado hacemos uso del gran potencial termodinámico $B = -k_B T \ln Q$. Con las relaciones que demostramos en la ecuación (3.45), obtenemos los resultados

$$\begin{aligned} \bar{p} &= - \left(\frac{\partial B}{\partial V} \right)_{T, \mu_i} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left(V \sum_{i=1}^k z_i \lambda_i^{-3} \right) = k_B T \sum_{i=1}^k z_i \lambda_i^{-3}, \\ \bar{N}_i &= - \left(\frac{\partial B}{\partial \mu_i} \right)_{T, V} = z_i V \lambda_i^{-3}. \end{aligned} \quad (\text{p.3.2.6})$$

Con todo esto se demuestra que la ecuación de estado es

$$\bar{p} = k_B T \sum_{i=1}^k \frac{\bar{N}_i}{V} = k_B T \sum_{i=1}^k n_i. \quad (\text{p.3.2.7})$$

- c) Inicialmente, para los dos gases separados

$$S_0 = S_1 + S_2 = - \left(\frac{\partial B_1}{\partial T} \right)_{\mu_1, V_1} - \left(\frac{\partial B_2}{\partial T} \right)_{\mu_2, V_2}, \quad (\text{p.3.2.8})$$

donde se ha hecho uso de la relación entre el gran potencial y la entropía demostrada en (3.45). Así,

$$\begin{aligned} S_0 &= \left(-\frac{\mu_1}{T} + \frac{5}{2}k_B\right) \underbrace{z_1 V_1 \lambda_1^{-3}}_{N_1} + \left(-\frac{\mu_2}{T} + \frac{5}{2}k_B\right) \underbrace{z_2 V_2 \lambda_2^{-3}}_{N_2} \quad (\text{p.3.2.9}) \\ &= -\frac{1}{T} (N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2) + \frac{5}{2} (N_1 + N_2) k_B. \end{aligned}$$

Finalmente, haciendo uso de la expresión del potencial químico $\mu_i = k_B T \ln(n \lambda_i^3)$,

$$S_0 = -k_B [N_1 \ln(n \lambda_1^3) + N_2 \ln(n \lambda_2^3)] + \frac{5}{2} (N_1 + N_2) k_B. \quad (\text{p.3.2.10})$$

En esta última expresión se ha tenido en cuenta que $n \equiv n_1 = n_2 = p/k_B T$ al estar los dos gases a la misma presión y temperatura. Para la entropía de mezcla procedemos de igual manera que con S_0 , resultando

$$S_f = -k_B [N_1 \ln(n'_1 \lambda_1^3) + N_2 \ln(n'_2 \lambda_2^3)] + \frac{5}{2} (N_1 + N_2) k_B, \quad (\text{p.3.2.11})$$

donde $n'_i = N_i/(V_1 + V_2)$. Así,

$$\Delta S = S_f - S_0 = -k_B (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2), \quad (\text{p.3.2.12})$$

siendo $x_i = N_i/N$ la fracción molar de la especie i .

Solución 3.3

- a) La función de partición macrocanónica se puede escribir formalmente como

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z(N) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N), \quad (\text{p.3.3.1})$$

donde z es la fugacidad y $Z(N)$ representa la función de partición canónica de un sistema de N partículas. Considerando el gas ideal, la función de partición $Z(N)$ se puede escribir como $Z(N) = \zeta^N/N!$. De esta forma, la ecuación (p.3.3.1) viene dada por

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} z^N \zeta^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (z\zeta)^N = \exp(z\zeta), \quad (\text{p.3.3.2})$$

donde la función de partición monoparticular ζ está definida como

$$\zeta = Vf(T). \quad (\text{p.3.3.3})$$

Así, la función de partición macrocanónica y el gran potencial termodinámico $B = -k_B T \ln Q$ se pueden expresar como

$$Q = \exp(zVf(T)), \quad B = -k_B T zVf(T). \quad (\text{p.3.3.4})$$

- b) Para calcular la ecuación de estado hacemos uso del gran potencial termodinámico $B = -k_B T \ln Q$. Con las relaciones que demostramos en la ecuación (3.45) obtenemos los resultados:

$$\left. \begin{aligned} \bar{p} &= - \left(\frac{\partial B}{\partial V} \right)_{T, \mu} = k_B T z f(T) \\ \bar{N} &= - \left(\frac{\partial B}{\partial \mu} \right)_{T, V} = z V f(T) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \bar{p} = \frac{N k_B T}{V}. \quad (\text{p.3.3.5})$$

La energía libre de Helmholtz se calcula a partir del gran potencial B de la forma

$$\begin{aligned} F &= \bar{E} - TS = B + \mu \bar{N} = -k_B T z V f(T) + \mu \bar{N} \\ &= k_B T (-z V f(T) + \beta \mu \bar{N}) = k_B T \left(-\bar{N} + \bar{N} \ln \frac{\bar{N}}{V f(T)} \right) \\ &= \bar{N} k_B T \left(\ln \frac{\bar{N}}{V f(T)} - 1 \right), \end{aligned} \quad (\text{p.3.3.6})$$

donde se ha hecho uso de la relación $\bar{N} = z V f(T)$ demostrada en la ecuación (p.3.3.5). A continuación, calculamos la energía media:

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{z, V} = -z V \frac{\partial f(T)}{\partial \beta} = z V k_B T^2 f'(T) = \bar{N} k_B T^2 \frac{d \ln f(T)}{dT}. \quad (\text{p.3.3.7})$$

Con la ecuación (p.3.3.7), la capacidad calorífica a volumen constante viene dada por

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \bar{N} k_B \left[2T \frac{d \ln f(T)}{dT} + T^2 \frac{d^2 \ln f(T)}{dT^2} \right]. \quad (\text{p.3.3.8})$$

Finalmente, mediante la relación entre el gran potencial y la entropía, se deduce la expresión

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\mu, V} = \frac{1}{T} (\bar{E} - F) = \bar{N} k_B \left[T \frac{d \ln f(T)}{dT} - \ln \frac{\bar{N}}{V f(T)} + 1 \right] \\ &= \bar{N} k_B \left[\frac{d}{dT} (T \ln f(T)) - \ln \frac{\bar{N}}{V} + 1 \right]. \end{aligned} \quad (\text{p.3.3.9})$$

- c) La densidad de probabilidad de encontrar N partículas cualesquiera en la colectividad canónica generalizada es

$$\rho(N; q, p) = \frac{1}{N!} \frac{1}{Q} e^{-\beta(H(q,p) - \mu N)}. \quad (\text{p.3.3.10})$$

Si queremos particularizar para una energía E , tendremos que integrar la relación (p.3.3.10) para todos los valores de q y p que hacen $H(q, p) = E$. El resultado es

$$\omega(N, E) = \Omega(N, E) \frac{1}{Q} e^{-\beta(E - \mu N)}, \quad (\text{p.3.3.11})$$

donde $\Omega(N, E)$ es el número de microestados con energía E y N partículas. Para obtener la probabilidad de que el sistema tenga N partículas, integramos $\omega(N, E)$ para todos los valores de la energía. De esta forma,

$$P_N = \frac{1}{Q} z^N \int dE \Omega(N, E) e^{-\beta E} = \frac{1}{Q} z^N Z. \quad (\text{p.3.3.12})$$

Con el dato del enunciado $\zeta = Vf(T)$,

$$\left. \begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} V^N f^N \\ Q &= \exp(zVf) \end{aligned} \right\} \Rightarrow P_N = \frac{(zVf)^N}{N!} e^{-zVf} = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}}. \quad (\text{p.3.3.13})$$

- d) Para un gas ideal no relativista en tres dimensiones sabemos que

$$f = \lambda^{-3}; \quad \lambda = \frac{h_0}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (\text{p.3.3.14})$$

Así,

$$F = \bar{N}k_B T \left[\ln \left(\frac{\bar{N}\lambda^3}{V} \right) - 1 \right], \quad \bar{E} = \frac{3}{2}\bar{N}k_B T \quad (\text{p.3.3.15})$$

$$C_V = \frac{3}{2}\bar{N}k_B, \quad S = \bar{N}k_B \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{\bar{N}\lambda^3}{V} \right) \right]. \quad (\text{p.3.3.16})$$

Solución 3.4

La función de partición macrocanónica se puede escribir formalmente como

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z(N) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N), \quad (\text{p.3.4.1})$$

donde z es la fugacidad y $Z(N)$ representa la función de partición canónica de un sistema de N partículas. Considerando el gas ideal, podemos expresar $Z(N) = \zeta^N/N!$ y, de esta forma, la ecuación (p.3.4.1) resulta

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} z^N \zeta^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (z\zeta)^N = \exp(z\zeta), \quad (\text{p.3.4.2})$$

donde la función de partición monoparticular ζ viene dada por¹

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{1}{h_0^3} \int d^3\mathbf{q} d^3\mathbf{p} e^{-\beta cp} = \frac{V}{h_0^3} 4\pi \int_0^{\infty} dp p^2 e^{-\beta cp} \\ &= \frac{4\pi V}{h_0^3} \left[\frac{\partial}{\partial(\beta c)} \right]^2 \frac{1}{\beta c} = \frac{8\pi V}{(h_0\beta c)^3}. \end{aligned} \quad (\text{p.3.4.3})$$

A partir de aquí se tiene,

$$Q = \exp \left[\frac{8\pi V}{(h_0\beta c)^3} z \right]. \quad (\text{p.3.4.4})$$

Para calcular las magnitudes termodinámicas recurrimos al gran potencial B . Este se define como

$$B = \bar{E} - TS - \mu\bar{N}. \quad (\text{p.3.4.5})$$

¹Esta integral se resuelve de manera similar a las realizadas en el colectivo canónico. Aquí utilizamos el “truco” de derivar bajo el signo integral.

Si comparamos (p.3.4.5) con la expresión para la entropía

$$S = k_B (\ln Q + \beta \bar{E} - \beta \mu \bar{N}),$$

se deduce

$$B = -\frac{1}{\beta} \ln Q = -\frac{8\pi Vz}{(h_0c)^3} \beta^{-4}. \quad (\text{p.3.4.6})$$

En el ejercicio 3.2 se comprobó que

$$dB = -SdT - \bar{p} - \bar{N}d\mu, \quad (\text{p.3.4.7})$$

por tanto

$$\left. \begin{aligned} \bar{p} &= -\left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -\left(\frac{\partial B}{\partial V}\right)_{T,z} = \frac{8\pi z}{(h_0c)^3} \beta^{-4} \\ \bar{N} &= -\left(\frac{\partial B}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{8\pi Vz}{(h_0c)^3} \beta^{-3} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \bar{p} = \frac{\bar{N}k_B T}{V}. \quad (\text{p.3.4.8})$$

Por otro lado, de (p.3.4.7) y de la expresión de \bar{N} se deduce la ecuación para la entropía:

$$\left. \begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{\mu,V} = 4\frac{8\pi zV}{(h_0c)^3} k_B \beta^{-3} - \frac{8\pi Vz}{(hc)^3} \mu \beta^{-4} \frac{1}{k_B T^2} = 4k_B \bar{N} - \frac{\mu}{T} \bar{N} \\ \mu &= k_B T \ln \left(\frac{(h_0c\beta)^3 \bar{N}}{8\pi V} \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{p.3.4.9})$$

$$\Rightarrow S = k_B \bar{N} \left[4 - \ln \left(\frac{(h_0c\beta)^3 \bar{N}}{8\pi V} \right) \right]. \quad (\text{p.3.4.10})$$

A partir de aquí, la energía libre de Helmholtz, la energía media y la entalpía se obtienen de manera trivial:

$$\begin{aligned} F = \bar{E} - TS = B + \mu \bar{N} &= -k_B T \bar{N} + k_B T \bar{N} \ln \left(\frac{(h_0c\beta)^3 \bar{N}}{8\pi V} \right) \\ &= k_B T \bar{N} \left[\ln \left(\frac{(h_0c\beta)^3 \bar{N}}{8\pi V} \right) - 1 \right], \quad (\text{p.3.4.11}) \end{aligned}$$

$$\bar{E} = F + TS = 3k_B T \bar{N}, \quad (\text{p.3.4.12})$$

$$H = \bar{E} + \bar{p}V = 3k_B T \bar{N} + k_B T \bar{N} = 4k_B T \bar{N}. \quad (\text{p.3.4.13})$$

Por último, usando relaciones termodinámicas, obtenemos

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3k_B \bar{N}, \quad C_{\bar{p}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\bar{p}} = 4k_B \bar{N}. \quad (\text{p.3.4.14})$$

Solución 3.5

a) La función de partición macrocanónica se puede escribir formalmente como

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z(N) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N), \quad (\text{p.3.4.1})$$

donde z es la fugacidad y $Z(N)$ representa la función de partición canónica de un sistema de N partículas. Considerando el gas ideal, $Z(N) = \zeta^N / N!$ y, de esta forma, la ecuación (p.3.4.1) resulta

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} z^N \zeta^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (z\zeta)^N = \exp(z\zeta). \quad (\text{p.3.4.2})$$

En este caso la función de partición monoparticular viene dada por

$$\zeta = \frac{1}{h_0^3} \int d\mathbf{p} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \int d\mathbf{r} e^{-\beta U(\mathbf{r})} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h_0^2} \right)^{3/2} \int d\mathbf{r} e^{-\beta U(\mathbf{r})}, \quad (\text{p.3.4.3})$$

donde desconocemos la función $U(\mathbf{r})$ pero sabemos que la integral en posiciones debe existir. En el apartado siguiente veremos que no es necesaria conocer esta función para determinar la ecuación de estado.

b) Haciendo uso de la ecuación (3.35) tenemos

$$\bar{p}V = k_B T \ln Q = k_B T z\zeta = -B. \quad (\text{p.3.4.4})$$

Por otro lado, sabemos que

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial B}{\partial \mu} \right)_{T,V} = z\zeta. \quad (\text{p.3.4.5})$$

De donde se deduce que

$$\bar{p}V = \bar{N} k_B T. \quad (\text{p.3.4.6})$$

Esta ecuación es independiente de la forma del potencial $U(\mathbf{r})$.

CAPÍTULO 4

ESTADÍSTICAS CUÁNTICAS

4.1. NOCIONES ELEMENTALES DE MECÁNICA CUÁNTICA

Es evidente que en la Mecánica Estadística juegan un papel muy importante las leyes que rigen el comportamiento de las partículas. Aunque históricamente la Mecánica Estadística comenzó su desarrollo partiendo de la base de que el comportamiento mecánico de las partículas del sistema venía dado por la Mecánica Clásica, había fenómenos en la naturaleza que no estaban bien descritos por la teoría clásica. Sin embargo, a principios del siglo XX surge la Mecánica Cuántica como consecuencia de las pruebas experimentales de que el movimiento de las partículas elementales no se rige por las leyes de la Mecánica Clásica. Al desarrollarse esta teoría, la llamada Mecánica Estadística Cuántica resolvió gran parte de las dificultades anteriores.

Es evidente que aunque en muchos casos la Mecánica Clásica proporciona una buena aproximación al problema, la formulación correcta de la Mecánica Estadística debe hacerse en el marco de las ideas mecánico-cuánticas. Con efectos sólo de fijar ideas haremos en lo que sigue una breve revisión de los postulados de la Mecánica Cuántica.

- El estado de un sistema con f grados de libertad está descrito por una *función de onda* $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_f; t)$. Está normalizada a la unidad

$$\int dq_1 \cdots dq_f \|\Psi(q_1, q_2, \dots, q_f; t)\|^2 = 1,$$

donde $\|\Psi\|^2 = \Psi\Psi^*$ es la densidad de probabilidad de que en el instante t el sistema tenga coordenadas generalizadas entre q_1 y $q_1 + dq_1$, q_2 y $q_2 + dq_2, \dots, q_f$ y $q_f + dq_f$. Además, Ψ^* denota el complejo conjugado de Ψ . De esta forma, la descripción cuántica no es determinista, es decir, no nos asigna una posición única del sistema sino una distribución de probabilidades para las distintas posiciones finales.

- A toda magnitud física A medible se le asocia un observable \hat{A} , es decir, un operador lineal *hermítico* cuyas autofunciones constituyen un conjunto completo de funciones (base del espacio vectorial). De esta forma, se define el problema de autovalores a y autofunciones Ψ_a del operador \hat{A} como

$$\hat{A}\Psi_a = a\Psi_a.$$

- Los únicos resultados posibles de una medida de la magnitud A son los autovalores del operador \hat{A} (cuyo espectro puede ser continuo o discreto).
- Si el sistema se encuentra en el estado representado por la función de onda Ψ y se mide la magnitud A , la probabilidad de que el resultado de la medida sea el autovalor a es

$$\mathcal{P}(a) = \|\langle \Psi_a | \Psi \rangle\|^2 = \left\| \int dq_1 \cdots dq_f \Psi_a^*(q_1, \dots, q_f; t) \Psi(q_1, \dots, q_f; t) \right\|^2.$$

En consecuencia, si $\Psi = \Psi_{a'}$ es una autofunción de \hat{A} , entonces $\mathcal{P}(a) = \delta_{a,a'}$. Es decir, sólo en ese caso se sabe con certeza que el resultado de la medida es a' .

- El valor medio de la magnitud A (valor esperado) es

$$\langle A \rangle = \sum_i a_i \mathcal{P}(a_i) = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \int dq_1 \cdots dq_f \Psi^* \hat{A} \Psi.$$

Si llamamos $(\Delta A)^2 \equiv \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$, puede demostrarse que

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4} \langle C \rangle^2,$$

donde $C = -i[\hat{A}, \hat{B}]$. Aquí, hemos introducido el conmutador de A y B : $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$. La anterior relación es la forma general del *principio de incertidumbre de Heisenberg*.

- Dada una magnitud física cuya forma clásica es $A(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$, el operador asociado al correspondiente observable cuántico es $\hat{A} = A(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla; t)$, donde $\hbar = h/2\pi$ y h es la constante de Planck. Esta es una forma de expresar el llamado *principio de correspondencia*. En particular, el observable que representa el hamiltoniano de una partícula es

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \implies \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}),$$

donde $U(\mathbf{r})$ es la energía potencial de interacción.

- La función de onda Ψ evoluciona en el tiempo de acuerdo con la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi.$$

Los *estados estacionarios* son aquellos descritos por una función de onda de la forma

$$\Psi = e^{-iEt/\hbar}\Psi_E,$$

siendo Ψ_E una autofunción de \hat{H} : $\hat{H}\Psi_E = E\Psi_E$. En los estados estacionarios los valores esperados de cualquier magnitud no evolucionan en el tiempo:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \langle \Psi_E | \hat{A} | \Psi_E \rangle.$$

4.2. PARTÍCULAS IDÉNTICAS EN MECÁNICA CUÁNTICA

En Mecánica Cuántica, debido al principio de incertidumbre que impide conocer con precisión de forma simultánea la posición y velocidad de una partícula, carece de sentido la identidad individual de cada una de las partículas. Ello hace que aparezcan hechos específicos muy importantes que no poseen análogos clásicos. Se trata pues de efectos que son puramente cuánticos.

Ello lleva a introducir el llamado *principio de identidad de partículas*:

- En un sistema de partículas *idénticas* sólo son posibles aquellos estados que no cambian cuando se intercambian entre sí dos partículas idénticas. En otras palabras, lo que realmente importa no son qué partículas están en cada estado de partícula sino *cuántas* partículas hay en cada estado de partícula.

Veamos las consecuencias de este principio. Consideremos un sistema de N partículas idénticas. Supongamos que ξ_i representa el conjunto de coordenadas (incluyendo las internas) de la partícula i . En otras palabras, ξ_i representa el estado cuántico de partícula i . Como todas las partículas son idénticas, si la partícula 1 la coloco en el estado cuántico ξ_2 y la partícula 2 la coloco en el estado cuántico ξ_1 , entonces las funciones de onda $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$ y $\Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N)$ deben diferir solo en un factor de fase φ :

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = e^{i\varphi} \Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N), \quad (4.1)$$

donde φ es real. Si ahora intercambiamos de nuevo las coordenadas (o estados cuánticos) de 1 y 2, tendremos la identidad

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = e^{2i\varphi} \Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N), \quad (4.2)$$

y por tanto

$$e^{2i\varphi} = 1 \longrightarrow e^{i\varphi} = \pm 1. \quad (4.3)$$

Por tanto, hay dos posibilidades ante el intercambio de dos partículas:

$$\boxed{\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = \Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N) \implies \text{función de onda } \textit{simétrica}} \quad (4.4)$$

$$\boxed{\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = -\Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N) \implies \text{función de onda } \textit{antisimétrica}} \quad (4.5)$$

En 1940, Pauli demostró que el primer caso (4.4) corresponde a un sistema de *bosones* (partículas con espín entero), mientras que el segundo caso (4.5) corresponde a un sistema de *fermiones* (partículas con espín semientero).

Consideremos un sistema de fermiones en el que dos partículas (1 y 2) se encuentran en el mismo estado cuántico ($\xi_1 = \xi_2$). En ese caso, por ser la función de onda antisimétrica

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = -\Psi(\xi_2, \xi_1, \dots, \xi_N) = -\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N), \quad (4.6)$$

por ser $\xi_1 = \xi_2$. En consecuencia, para un sistema de fermiones

$$\boxed{\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N) = 0, \quad \text{si } \xi_1 = \xi_2.} \quad (4.7)$$

El resultado (4.7) constituye el famoso *principio de exclusión de Pauli*: dos o más fermiones no pueden encontrarse en el mismo estado cuántico.

4.3. ESTADOS ESTACIONARIOS DE UNA PARTÍCULA LIBRE

Resolvamos la ecuación de Schrödinger para determinar los estados *estacionarios* de una partícula libre de masa m encerrada en una caja de aristas L_x , L_y y L_z . Admitamos que la partícula sólo posee energía de traslación. El resultado que vamos a obtener va a ser utilizado en temas posteriores de ahí que resulta importante su cálculo.

En las condiciones anteriores, la ecuación de autovalores del hamiltoniano es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_E(\mathbf{r}) = E\Psi_E(\mathbf{r}). \quad (4.8)$$

La ecuación en derivadas parciales (4.8) está sujeta a las condiciones de frontera

$$\Psi_E(0, L_y, L_z) = \Psi_E(L_x, 0, L_z) = \Psi_E(L_x, L_y, 0) = \Psi_E(L_x, L_y, L_z) = 0. \quad (4.9)$$

Apliquemos el método de separación de variables para resolver la ecuación diferencial (4.8). En este caso, suponemos que $\Psi_E(\mathbf{r})$ factoriza en el producto de tres funciones de la forma

$$\Psi_E(\mathbf{r}) = X(x)Y(y)Z(z). \quad (4.10)$$

Al sustituir (4.10) en (4.8) se obtienen tres ecuaciones diferenciales ordinarias para cada grado de libertad:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X}{dx^2} = E_x X, \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y}{dy^2} = E_y Y, \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z}{dz^2} = E_z Z, \quad (4.11)$$

donde $E_x + E_y + E_z = E$.

La solución general de la primera ecuación en (4.11) viene dada por

$$X(x) = A \sin(k_x x) + B \cos(k_x x), \quad k_x = \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}. \quad (4.12)$$

Las condición de frontera $X(0) = 0$ lleva a que $B = 0$, mientras que $X(L_x) = 0$ hace que $k_x L_x = n_x \pi$, o bien,

$$\boxed{k_x = n_x \frac{\pi}{L_x}}, \quad (4.13)$$

donde $n_x = 1, 2, 3, \dots$. Es claro que si el problema fuera unidimensional, el espectro sería *no degenerado*: fijando el valor (discreto) de la energía E_x , la función de onda propia $X(x)$ sería única. Sin embargo, en el caso tridimensional,

$$\Psi_E(\mathbf{r}) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \quad (4.14)$$

donde $k_x = \pi n_x / L_x$, $k_y = \pi n_y / L_y$ y $k_z = \pi n_z / L_z$. De acuerdo con las ecuaciones (4.11), la energía total E viene dada por

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (4.15)$$

El espectro de energía es ahora *degenerado* ya que combinaciones distintas de los números cuánticos n_x , n_y , n_z pueden llevar al mismo valor de E . De acuerdo con la ecuación (4.15), la separación entre dos niveles de energía consecutivos es muy pequeña cuando estamos considerando un recipiente macroscópico.

Planteamos ahora la siguiente pregunta:

- ¿Cuántos estados estacionarios existen con una energía comprendida entre E y $E + \Delta E$?

En realidad el problema consiste en encontrar todos los posibles valores de n_x , n_y y n_z que lleven a ese intervalo de energía. Este es un problema matemáticamente muy difícil de resolver. Para simplificar el problema, supongamos que $E_0 \ll \Delta E \ll E$, donde E_0 es el valor de la energía del estado fundamental. En ese caso, dado que la separación entre dos niveles de energía consecutivos es muy pequeña, podemos suponer que tenemos una distribución *continua* de energía. En esta aproximación, podemos preguntarnos ¿cuántos estados estacionarios pueden encontrarse con una energía comprendida entre E y $E + dE$?

De la ecuación (4.15), obtenemos la relación

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad (4.16)$$

donde $k_i = \pi n_i / L_i$. Dado que n_x , n_y y n_z son enteros positivos, entonces k_x , k_y y k_z toman valores discretos positivos muy próximos entre sí. Por ello, determinar el número de estados estacionarios con energía en un determinado

intervalo es equivalente a preguntarse en el espacio (k_x, k_y, k_z) el número de puntos tales que el módulo k está comprendido entre k y $k + \Delta k$. Esto en realidad corresponde a un octante de la corteza esférica comprendida entre las esferas de radios k y $k + \Delta k$. Así, por ejemplo fijados n_y y n_z , el número posible de valores de n_x entre n_x y $n_x + \Delta n_x$ es

$$\Delta n_x = \frac{L_x}{\pi} \Delta k_x.$$

De este modo, el número posible de valores de los tres números cuánticos n_x , n_y y n_z en el intervalo comprendido entre \mathbf{k} y $\mathbf{k} + d^3\mathbf{k}$ viene dado por

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{L_x L_y L_z}{\pi^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{V}{\pi^3} k^2 \Delta k \sin \theta \Delta \theta \Delta \varphi. \quad (4.17)$$

Si consideramos el paso al límite del continuo ($\Delta k \rightarrow dk$), entonces el número de estados con vector de onda \mathbf{k} con módulo comprendido entre k y $k + dk$ se obtendrá de (4.17) integrando para todo θ y φ y dividiendo por 8 (recordar que los n_i son positivos):

$$\mathcal{N}(k)dk = \frac{1}{8} \frac{V}{\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{2} \frac{V}{\pi^2} k^2 dk. \quad (4.18)$$

Ahora sólo nos queda transformar la distribución en k a distribución de energías E . De acuerdo con la relación (4.15),

$$\mathcal{N}(k)dk = \mathcal{N}(E)dE, \quad dE = \frac{\hbar^2}{m} k dk,$$

por lo que tenemos la identidad

$$\mathcal{N}(E) \frac{\hbar^2}{m} k dk = \frac{1}{2} \frac{V}{\pi^2} k^2 dk. \quad (4.19)$$

A partir de (4.19) obtenemos finalmente la expresión

$$\boxed{\mathcal{N}(E) = \frac{V}{\sqrt{2}\hbar^3\pi^2} m^{3/2} E^{1/2}.} \quad (4.20)$$

Es importante recordar que en la expresión (4.20) no se ha tenido en cuenta el grado de degeneración de cada estado de partícula debido al espín. Por tanto, cuando usemos la expresión (4.20) para fermiones y bosones deberemos multiplicarla por el factor de degeneración $g = 2s + 1$, donde s es el número de espín.

4.4. COLECTIVIDADES CUÁNTICAS

Los principios generales de la Mecánica Estadística Clásica siguen siendo válidos cuando la descripción mecánica de las partículas que constituyen el sistema es cuántica. Sin embargo, aparecen ahora peculiaridades en la construcción de los colectivos que son inherentemente cuánticos. Como hemos visto anteriormente, uno de ellos es el asociado al principio de identidad de partículas por lo que sólo son posibles aquellos estados que no cambian cuando se intercambian entre sí dos partículas idénticas. Por otro lado, el estado del sistema se especifica ahora mediante una función de onda en lugar de un punto del espacio de las fases.

Por otra parte, de modo análogo a lo que sucede en el caso clásico, el número de parámetros que definen el estado macroscópico del sistema es mucho menor que el necesario para definir el estado microscópico. De esta forma, igual que en el contexto clásico, conocido el estado macroscópico existe una infinidad de funciones de onda del sistema compatibles con la especificación macroscópica. Ello de nuevo lleva a introducir una colectividad de sistemas para representar el estado macroscópico.

Por todo ello, en Mecánica Estadística Cuántica existen dos causas totalmente *independientes* que introducen el carácter probabilístico de la teoría. La primera de ellas es de origen intrínsecamente cuántico y proviene del hecho de que aunque se conociera perfectamente la función de onda del sistema no sabríamos con certeza el resultado de la medida sobre el mismo de una cierta magnitud física (a no ser claro está que la función de onda fuera autofunción del operador asociado a la magnitud física en cuestión). El segundo elemento estocástico de la teoría es el que introducen los propios postulados de la Mecánica Estadística.

4.4.1. Colectividad Microcanónica

Sea un sistema aislado en equilibrio con energía comprendida entre E y $E + \Delta E$ (recordamos que la Mecánica Cuántica impide una especificación absoluta de la energía durante un tiempo de observación *finito*). Al igual que en el caso clásico, el colectivo microcanónico se introduce a partir del postulado de “igualdad de probabilidades a priori”: todos los estados estacionarios accesibles tienen la misma probabilidad. Como el sistema está limitado a una cierta región del espacio, el espectro de energía es discreto por lo que los estados cuánticos accesibles R pueden enumerarse: $R = 1, 2, \dots$ (distribución

discreta de probabilidades). A cada estado R le corresponde una energía E_R . Por tanto, de acuerdo al postulado anterior, la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado cuántico R es

$$P_R = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E)}, & E \leq E_R \leq E + \Delta E, \\ 0, & \text{en caso contrario.} \end{cases} \quad (4.21)$$

Aquí, $\Omega(E)$ representa el número de estados estacionarios con una energía comprendida entre E y $E + \Delta E$. Nótese que no se afirma que todos los valores de energía son equiprobables, ya que los valores más probables son los que tengan mayor degeneración. Así, todos los resultados clásicos pueden trasladarse al caso cuántico mediante el cambio

$$\frac{1}{h_0^f N!} \int dq dp \longrightarrow \sum_R$$

De este modo las fórmulas de conexión con la Termodinámica siguen siendo las mismas que en el caso clásico:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{X_\alpha, N}, \quad \langle Y_\alpha \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial X_\alpha} \right)_{E, N}, \quad (4.22)$$

$$\mu = -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{X_\alpha, E}, \quad S(E, X_\alpha, N) = k_B \ln \Omega(E, X_\alpha, N). \quad (4.23)$$

4.4.2. Colectividad Canónica

La colectividad canónica sigue las mismas pautas que en el caso clásico. Es decir, consideremos un sistema aislado formado por dos subsistemas que están interaccionando térmicamente. En el equilibrio térmico, aunque la energía de cada subsistema es un parámetro estadístico, en la práctica cada subsistema se encuentra en un estado estacionario (o sea tiene un valor de energía definido, de lo contrario la probabilidad para cualquier otro valor de la energía es despreciable). Si suponemos que el número de grados de libertad de un subsistema es mucho mayor que el otro (foco térmico) se puede finalmente obtener la probabilidad P_R de que el subsistema más pequeño tenga energía E_R :

$$P_R = \frac{e^{-\beta E_R}}{Z(\beta)}, \quad Z(\beta) = \sum_R e^{-\beta E_R}, \quad (4.24)$$

donde $Z(\beta)$ es la función de partición cuántica. La suma anterior se extiende sobre todos los estados cuánticos y *no* a los valores de energía (puede haber degeneración en la energía).

Igual que en el caso clásico, la conexión con la Termodinámica viene dada por las relaciones

$$S = k_B (\ln Z + \beta \bar{E}), \quad (4.25)$$

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{X,N}, \quad \langle Y \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial X} \right)_{\beta,N}. \quad (4.26)$$

4.4.3. Colectividad Gran Canónica

Razonando de modo análogo al caso clásico, la probabilidad de que un sistema a la temperatura T y con potencial químico μ se encuentre en un estado R al que corresponden N_R partículas es

$$P_R = \frac{e^{-\alpha N_R - \beta E_R}}{Q(\alpha, \beta)}, \quad Q(\alpha, \beta) = \sum_R e^{-\alpha N_R} e^{-\beta E_R}, \quad (4.27)$$

donde $Q(\alpha, \beta)$ es la gran función de partición cuántica. En la definición de Q la suma se extiende a todos los posibles estados con cualquier número de partículas. La conexión con la Termodinámica se lleva a cabo por las relaciones

$$S = k_B (\ln Q + \beta \bar{E} + \alpha \bar{N}), \quad pV = k_B T \ln Q, \quad (4.28)$$

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{X,\alpha}, \quad \bar{Y} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial X} \right)_{\alpha,\beta}, \quad \bar{N} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta,X}. \quad (4.29)$$

4.5. GAS CUÁNTICO IDEAL. FUNCIÓN DE PARTICIÓN

Calculemos en esta sección la función de partición de un gas cuántico ideal. Van a aparecer aspectos peculiares asociados a la indistinguibilidad de las partículas. Usaremos por ahora una notación en la que las letras mayúsculas se referirán a propiedades del sistema completo mientras que las letras

minúsculas se referirán a las propiedades de una partícula. De este modo, R representa el estado cuántico del sistema completo, E_R denota la energía del sistema completo en el estado R y N_R representa el número de partículas del sistema completo en el estado R . De forma análoga, r se refiere al estado cuántico de una partícula, ϵ_r es la energía de una partícula en el estado r y N_r es el número de partículas que se encuentran en el estado r .

Debido al principio de identidad de partículas, el estado cuántico R de un sistema de partículas idénticas queda totalmente especificado sabiendo el número de partículas n_r (números de ocupación) que se encuentran en cada estado r . En otras palabras, importa cuantas partículas hay en r y no cuales. De esta forma,

$$E_R = \sum_r n_r \epsilon_r, \quad N_R = \sum_r n_r. \quad (4.30)$$

Si utilizamos el colectivo canónico, entonces la función de partición es

$$Z_N = \sum_R^{(N)} e^{-\beta E_R} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r}, \quad (4.31)$$

con la condición de ligadura $\sum_r n_r = N$. Es importante indicar que la suma se extiende a todos los estados R en los que el sistema tiene N partículas (conviene recordar que el sistema está cerrado en dicha colectividad por lo que el número de partículas es fijo). Ese hecho hace complicado el cálculo de Z_N debido a la ligadura $\sum_r n_r = N$.

Por todo ello, conviene utilizar el colectivo gran canónico donde no hay limitación al número de partículas de cada estado R . En este caso,

$$Q = \sum_R e^{-\alpha N_R} e^{-\beta E_R}, \quad (4.32)$$

donde ahora el sumatorio se extiende a todos los estados posibles con cualquier número de partículas. Escribamos la ecuación (4.32) de forma más explícita. Teniendo en cuenta la ecuación (4.32), la gran función de partición

Q puede escribirse como

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\alpha \sum_r n_r} e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r} \\
 &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \left[e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1) n_1} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_2) n_2} \dots \right] \\
 &= \left[\sum_{n_1} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1) n_1} \right] \left[\sum_{n_2} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_2) n_2} \right] \dots \\
 &= \left[\sum_{n_1=0}^{n_{\text{máx}}} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_1) n_1} \right] \left[\sum_{n_2=0}^{n_{\text{máx}}} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_2) n_2} \right] \dots \\
 &= \prod_r \sum_{\ell=0}^{n_{\text{máx}}} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r) \ell}. \tag{4.33}
 \end{aligned}$$

El límite superior de la suma para la variable muda ℓ dependerá de si el gas está constituido por fermiones o bosones. Mientras que en el primer caso $n_{\text{máx}} = 1$, en el segundo no hay ningún tipo de limitación para $n_{\text{máx}}$ (o sea, $n_{\text{máx}} = \infty$).

Antes de particularizar la expresión (4.33) a fermiones o bosones, obtengamos algunas propiedades generales. En particular, el número medio de partículas en un estado r es

$$\begin{aligned}
 \langle n_r \rangle &= \frac{1}{Q} \sum_R n_r e^{-\alpha N_R} e^{-\beta E_R} \\
 &= \frac{1}{Q} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots n_r e^{-\alpha \sum_s n_s} e^{-\beta \sum_s n_s \epsilon_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial \epsilon_r}. \tag{4.34}
 \end{aligned}$$

Las otras propiedades termodinámicas vienen dadas por

$$\langle N \rangle = \sum_r \langle n_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \sum_r \frac{\partial \ln Q}{\partial \epsilon_r} = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha}, \tag{4.35}$$

$$\langle Y \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial X} = \frac{1}{\beta} \sum_r \frac{\partial \ln Q}{\partial \epsilon_r} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial X} = -\sum_r \frac{\partial \epsilon_r}{\partial X} \langle n_r \rangle, \tag{4.36}$$

donde en la ecuación (4.36) se ha tenido en cuenta que Q depende de X a través de los niveles energéticos ϵ_r [véase ecuación (4.15)].

Supongamos que la energía de las partículas es únicamente de traslación. En ese caso, de acuerdo con la ecuación (4.15), la solución de la ecuación de Schrödinger es

$$\begin{aligned} \epsilon_r \equiv \epsilon_{n_x, n_y, n_z} &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (4.37)$$

donde se ha supuesto una caja cúbica por sencillez ($V = L^3$) ya que las propiedades termodinámicas no dependen de la forma del recipiente. De acuerdo con la ecuación (4.37),

$$\frac{\partial \epsilon_r}{\partial V} = -\frac{2}{3} \frac{\epsilon_r}{V}, \quad (4.38)$$

por lo que la ecuación de estado general puede obtenerse a partir de la ecuación (4.36):

$$\bar{p} = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \sum_r \langle n_r \rangle \epsilon_r = \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V}. \quad (4.39)$$

4.6. ESTADÍSTICAS DE FERMI-DIRAC Y BOSE-EINSTEIN

La expresión (4.33) la vamos a particularizar en esta sección al caso de fermiones y bosones. En el primer caso $n_{\text{máx}} = 1$ mientras que $n_{\text{máx}} = \infty$ en el segundo caso.

4.6.1. Estadística de Fermi-Dirac

En el caso de la estadística de Fermi-Dirac (FD), la gran función de partición Q_{FD} viene dada por

$$Q_{\text{FD}} = \prod_r \sum_{\ell=0}^1 e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r) \ell} = \prod_r [1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r)}], \quad (4.40)$$

por lo que

$$\ln Q_{\text{FD}} = \sum_r \ln [1 + e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r)}]. \quad (4.41)$$

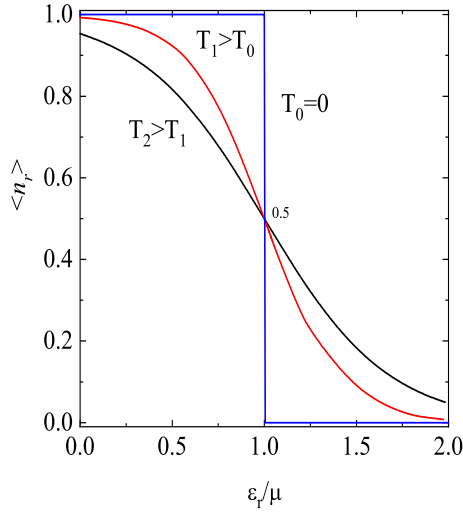


Figura 4.1: Distribución de Fermi–Dirac para distintas temperaturas. Las temperaturas T_1 y T_2 están definidas de modo que $\beta_1\mu = 5$ y $\beta_2\mu = 3$, respectivamente.

El número medio de fermiones en el estado r es

$$\langle n_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q_{\text{FD}}}{\partial \epsilon_r} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_r + \alpha} + 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}. \quad (4.42)$$

La ecuación (4.42) define la estadística de Fermi–Dirac (FD). De acuerdo con (4.42), $0 \leq \langle n_r \rangle \leq 1$, como era de esperar de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli.

Si fijamos el número medio de partículas, entonces la condición $\langle N \rangle = \sum_r \langle n_r \rangle$ nos puede permitir calcular el potencial químico $\mu(T)$. En el contexto de la estadística de FD, $\mu(T)$ se denomina *nivel de Fermi* y el valor de μ en $T = 0$ es $\mu(T = 0) \equiv \mu_0$, y se le denomina *energía de Fermi*.

En el cero absoluto ($\beta \rightarrow \infty$), $\langle n_r \rangle = 1$ si $\epsilon_r < \mu_0$ mientras que $\langle n_r \rangle = 0$ si $\epsilon_r > \mu_0$. Ello significa que todos los estados con una energía menor que la de Fermi (μ_0) están *ocupados*, mientras que los de energía mayor ($\epsilon_r > \mu_0$) están *vacíos*. Al pasar a temperatura finita, los niveles con energía menor que μ (pero próxima a él) comienzan a despoblarse en beneficio de los que tienen una energía ligeramente mayor que μ . Así, a temperatura finita, $\langle n_r \rangle = \frac{1}{2}$ para $\epsilon_r = \mu$, de modo que $\langle n_r \rangle > \frac{1}{2}$ si $\epsilon_r < \mu$ y $\langle n_r \rangle < \frac{1}{2}$ si $\epsilon_r > \mu$. La figura 4.1 muestra la estadística de FD para distintas temperaturas. Nótese que ϵ_r sólo puede tomar valores discretos.

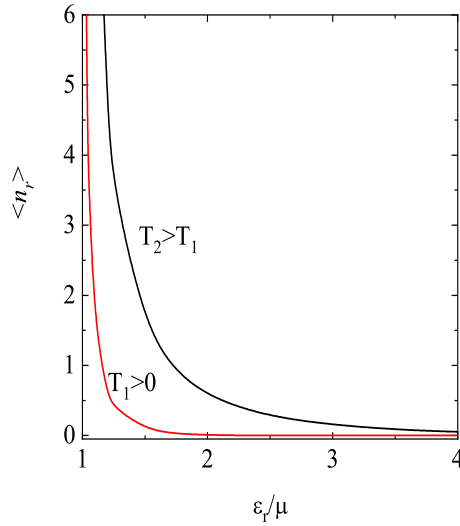


Figura 4.2: Distribución de Bose–Einstein para distintas temperaturas. Las temperaturas T_1 y T_2 están definidas de modo que $\beta_1\mu = 5$ y $\beta_2\mu = 1$, respectivamente.

4.6.2. Estadística de Bose–Einstein

En el caso de los bosones, no hay límite en los valores del número de ocupación. La estadística resultante es la de Bose–Einstein (BE) y viene definida por

$$Q_{\text{BE}} = \prod_r \sum_{\ell=0}^{\infty} e^{-(\alpha+\beta\epsilon_r)\ell}. \quad (4.43)$$

Para un valor dado de ϵ_r , la suma corresponde a la suma de los términos de una progresión geométrica indefinida de razón $e^{-(\alpha+\beta\epsilon_r)} = e^{-\beta(\epsilon_r-\mu)}$. Dado que la serie es decreciente, su suma converge si la razón es menor que la unidad, es decir,

$$e^{-\beta(\epsilon_r-\mu)} < 1 \longrightarrow \epsilon_r > \mu. \quad (4.44)$$

La condición (4.44) se verifica para todos los estados r , ya que de lo contrario el número medio de bosones no estaría acotado. Ello significa que el potencial químico del gas de bosones es inferior a la energía del estado fundamental (es decir, la energía más baja). Este hecho como veremos en el capítulo 6 tiene implicaciones físicas muy importantes.

La suma de una serie geométrica de la forma $\sum_{\ell} x^{\ell}$ con $x < 1$ es

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} x^{\ell} = \frac{1}{1-x}, \quad x < 1, \quad (4.45)$$

por lo que la expresión (4.43) de Q_{BE} puede escribirse como

$$Q_{\text{BE}} = \prod_r \frac{1}{1 - e^{-(\beta\epsilon_r + \alpha)}}. \quad (4.46)$$

De esta forma, el $\ln Q_{\text{BE}}$ es

$$\ln Q_{\text{BE}} = - \sum_r \ln \left[1 - e^{-(\beta\epsilon_r + \alpha)} \right]. \quad (4.47)$$

El número medio de bosones en el estado r viene dado por

$$\langle n_r \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q_{\text{BE}}}{\partial \epsilon_r} = \frac{1}{\beta} \frac{\beta e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}. \quad (4.48)$$

De acuerdo con la ecuación (4.48), vemos que si $\beta \equiv$ finita (o sea, si $T \neq 0$), entonces $\langle n_r \rangle \rightarrow \infty$ cuando $\epsilon_r \rightarrow \mu$. Por otro lado, si $T = 0$ ($\beta = \infty$), entonces $\langle n_r \rangle \rightarrow 0$ y todos los bosones se agrupan en el estado fundamental (recuérdese que no hay limitación en cuanto al número de bosones que caben en cada estado de energía). La figura 4.2 muestra la estadística de BE para distintas temperaturas.

4.6.3. Expresiones compactas

A la vista de las expresiones derivadas para ambas estadísticas cuánticas, es claro que dichas ecuaciones se pueden agrupar del siguiente modo:

$$\ln Q = \pm \sum_r \ln \left[1 \pm e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \right], \quad (4.49)$$

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \pm 1}, \quad (4.50)$$

$$\bar{p}V = \pm k_B T \sum_r \ln \left(1 \pm e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \right). \quad (4.51)$$

En las ecuaciones (4.49)–(4.51), los signos superiores (+) corresponden a la estadística de FD mientras que los inferiores (–) se refieren a los de la estadística de BE. El potencial químico se determina por la condición

$$\langle N \rangle = \sum_r \langle n_r \rangle = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \pm 1}. \quad (4.52)$$

4.7. LÍMITE CLÁSICO: ESTADÍSTICA DE MAXWELL–BOLTZMANN

El hecho de que el número de estados cuánticos dependa del volumen V y de la temperatura T del sistema permite analizar el comportamiento de $\langle n_r \rangle$ en dos situaciones límite. Veremos que en ambos casos la conclusión es que α es grande.

- Supongamos en primer lugar que fijamos la temperatura T y el número de partículas del gas $\langle N \rangle$ pero hacemos tender el volumen V a infinito. Es decir, $\langle N \rangle \equiv$ finito, $V \rightarrow \infty$ de modo que la densidad numérica de partículas $n = \langle N \rangle / V \rightarrow 0$. En ese límite, el número de estados cuánticos r de la partícula aumenta continuamente. Esto ocurre, por ejemplo, con el número de estados de traslación de una partícula libre en una caja tridimensional, donde ya vimos que $\mathcal{N}(\epsilon) \propto V\epsilon^{1/2}$. Por tanto, como en la ecuación (4.52) el número de sumandos es mucho mayor que el resultado de la suma (cuyo valor es $\langle N \rangle$ y es finito), entonces no le queda más remedio a cada sumando que ser mucho más pequeño que 1. En otras palabras,

$$\langle n_r \rangle \ll 1 \Rightarrow e^{\beta\epsilon_r + \alpha} \gg 1 \Rightarrow \langle n_r \rangle \simeq e^{-\beta\epsilon_r - \alpha}.$$

- Supongamos ahora que $\langle N \rangle \equiv$ finito y $V \equiv$ finito (o sea, la densidad n es fija), pero aumentamos la temperatura ($T \rightarrow \infty$ o $\beta \rightarrow 0$). En este caso, en la suma de la ecuación (4.52) los términos que más dominan son aquellos en que $\beta\epsilon_r \ll \alpha$. Por otro lado, al disminuir β , aumenta el número de esos términos ya que la anterior condición se satisface con valores mayores de ϵ_r . Lógicamente para evitar que la suma exceda de $\langle N \rangle$, entonces α ha de ser suficientemente grande para que cada término sea suficientemente pequeño. Así, de forma similar al límite anterior, $\langle n_r \rangle \simeq e^{-\beta\epsilon_r - \alpha}$.

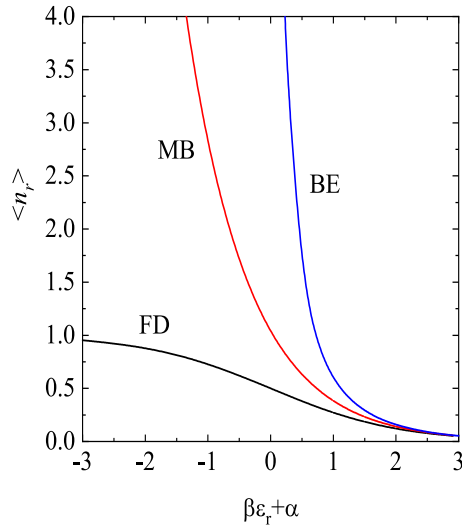


Figura 4.3: Comparación de las distribuciones de Fermi–Dirac, Bose–Einstein y Maxwell–Boltzmann.

En resumen, en el límite de bajas densidades o temperaturas altas, la expresión de $\langle n_r \rangle$ es común en las estadísticas de FD y BE. Esta estadística común se la denomina estadística de Maxwell–Boltzmann (MB). Se dice entonces que el gas ideal es *no degenerado*, mientras que si necesariamente tenemos que utilizar la estadística de FD o BE, el gas ideal se dice entonces que es *degenerado*. El parámetro α en la estadística de MB se determina por la condición

$$\langle N \rangle = \sum_r \langle n_r \rangle = e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}, \quad e^{-\alpha} = \frac{\langle N \rangle}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}}. \quad (4.53)$$

De este modo,

$$\langle n_r \rangle = \langle N \rangle \frac{e^{-\beta \epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}}. \quad (4.54)$$

La figura 4.3 muestra las gráficas de las tres estadísticas de FD, BE y MB. Es claro que a medida que el parámetro α va creciendo las estadísticas cuánticas de gases degenerados de FD y BE convergen a la estadística de MB correspondiente al límite clásico (o gas no degenerado).

En el límite clásico, la gran función de partición es

$$\ln Q_{\text{MB}} = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r - \alpha}, \quad (4.55)$$

donde se ha tenido en cuenta en la ecuación (4.49) que $\ln(1 \pm x) \simeq \pm x$ si $x \ll 1$. Entonces, de acuerdo con las ecuaciones (4.49), (4.52) y (4.53),

$$\ln Q_{\text{MB}} = \langle N \rangle, \quad \bar{p}V = \langle N \rangle k_B T. \quad (4.56)$$

Este último resultado es idéntico al obtenido en la mecánica estadística clásica (la segunda relación en (4.56) no es otra cosa que la ecuación de estado del gas ideal clásico).

4.7.1. Función de partición

Obtengamos la función de partición Z_N en la estadística de MB. La función de partición de una partícula se define como

$$\zeta = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r}. \quad (4.57)$$

La primera relación en (4.56) lleva a que

$$Q_{\text{MB}} = e^{\langle N \rangle} = e^{z\zeta} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{\zeta^N}{N!}, \quad (4.58)$$

donde $z = e^{-\alpha}$ es la fugacidad y se ha tenido en cuenta la ecuación (4.53). Si comparamos esta expresión con la general

$$Q_{\text{MB}} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} \sum_R^{(N)} e^{-\beta E_R} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N, \quad (4.59)$$

entonces podemos hacer la identificación

$$Z_N = \frac{\zeta^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left[\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right]^N. \quad (4.60)$$

Es interesante ver que la expresión (4.60) es la misma que se obtiene si se consideran las partículas *distinguibiles* y se divide por $N!$ (paradoja de Gibbs) en la definición (4.31) de Z_N :

$$Z_N = \frac{1}{N!} \sum_R^{(N)} e^{-\beta E_R} = \frac{1}{N!} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}, \quad (4.61)$$

donde $\sum_r n_r = N$. Ahora bien, como las partículas son distinguibles, fijados n_1, n_2, \dots , entonces el número de grupos que podemos formar es $N!/(n_1!n_2!\dots)$ (factor que tiene en cuenta el hecho de que las partículas son distintas). Por ello, la ecuación (4.61) se puede escribir como

$$Z_N = \frac{1}{N!} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \frac{N!}{n_1!n_2!\dots} (e^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta \epsilon_2})^{n_2} \dots \quad (4.62)$$

La suma es el desarrollo de un multinomio, por lo que obtenemos finalmente

$$Z_N = \frac{1}{N!} (e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + \dots)^N = \frac{\zeta^N}{N!}. \quad (4.63)$$

4.8. GAS IDEAL MONOATÓMICO EN EL LÍMITE CLÁSICO

Comparemos ahora las predicciones de la estadística de MB y las obtenidas en la Mecánica Estadística Clásica en el caso de una gas ideal que sólo tiene grados de libertad de traslación. En ese caso, las energías de cada estado cuántico r vienen dadas por la ecuación (4.37):

$$\epsilon_r \equiv \epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right), \quad n_x; n_y; n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (4.64)$$

Calculemos la función de partición ζ de una partícula. De acuerdo con la ecuación (4.57), la función ζ viene dada por

$$\begin{aligned} \zeta &= \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{n_x, n_y, n_z}} \\ &= \left[\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m L_x^2} n_x^2} \right] \left[\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m L_y^2} n_y^2} \right] \left[\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m L_z^2} n_z^2} \right]. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Veamos como pueden calcularse cada una de las sumas. Consideremos la primera y calculemos la variación del exponente al pasar de un término al siguiente:

$$\begin{aligned} \Delta &\equiv \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x + 1}{L_x} \right)^2 - \left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 \right] \\ &= \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{2n_x + 1}{L_x^2}. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Hagamos una estimación de Δ a temperatura ambiente ($T = 300$ K) para una masa igual a la unidad de masa atómica del orden de 10^{-22} g y una longitud macroscópica (digamos por ejemplo, $L_x = 10$ cm). Además, $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K y $\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$ J·s. En ese caso, $\Delta \simeq (2n_x + 1) \times 10^{-20}$. Por otra parte, a $T \sim 300$ K, si utilizamos el teorema de equipartición para hacer una estimación de la energía media por grado de libertad, entonces $\hbar^2 n_x^2 / m L_x^2 \sim k_B T$, por lo que $n_x \sim 10^8$. Resulta entonces que $\Delta \sim 10^{-12}$, por lo que la diferencia en (4.66) entre dos sumandos consecutivos es mucho más pequeña que cada sumando. De este modo, podemos aproximar cada sumando en (4.65) por una integral:

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} e^{-a\ell^2} \simeq \int_0^{\infty} d\ell e^{-a\ell^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} a^{-1/2}. \quad (4.67)$$

Así, de acuerdo con (4.67), la función de partición de una partícula ζ en el límite clásico viene dada por

$$\zeta = \frac{1}{8} \pi^{3/2} \left(\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \right)^{-3/2} V = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}, \quad (4.68)$$

donde $V = L_x L_y L_z$ y $h = 2\pi \hbar$ es la constante de Planck.

El resultado (4.68) se puede también obtener suponiendo niveles continuos de energía (o sea, suponiendo que los niveles discretos de energía están muy próximos entre sí). En ese caso,

$$\zeta = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \simeq \int_0^{\infty} d\epsilon e^{-\beta \epsilon} \mathcal{N}(\epsilon), \quad (4.69)$$

donde $\mathcal{N}(\epsilon) = (Vm^{3/2}/\sqrt{2\hbar^3\pi^2})\epsilon^{1/2}$. Con esta aproximación, la expresión de ζ es

$$\zeta = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\hbar^3\pi^2}} \beta^{-3/2} \int_0^{\infty} dx x^{1/2} e^{-x} = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}, \quad (4.70)$$

donde se ha tenido en cuenta la definición de la función Gamma de Euler dada en la ecuación (1.83) y que $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$.

Así pues, en resumen la función de partición Z_N resultante en el caso de un gas ideal en el límite clásico viene dada por

$$\boxed{Z_N = \frac{\zeta^N}{N!}, \quad \zeta = \frac{V}{h^3} \left(2\pi m k_B T\right)^{3/2}}. \quad (4.71)$$

Si comparamos dicha expresión con la que obtuvimos a partir del colectivo canónico en la Mecánica Estadística Clásica [ecuación (2.50)], vemos que dichas expresiones son equivalentes si $h_0 = h$. Recuérdese que h_0 tiene dimensiones de momento angular o acción y la introducimos en el contexto clásico para dividir el espacio de las fases en celdillas de volumen h_0^f . La necesidad de introducir h_0 venía por el hecho de que para sistemas macroscópicos la identidad $\ln \Gamma(E) \simeq \ln \Omega(E)$ del colectivo microcanónico fuera dimensionalmente correcta.

De acuerdo con la identificación anterior, las celdillas que introducimos en el espacio fásico para contar microestados están directamente relacionadas con el principio de incertidumbre de Heisenberg

$$\Delta x \Delta p_x \sim h.$$

De esta forma, con este razonamiento semiclásico, resulta que la mayor precisión a la hora de describir el estado del sistema correspondería a indicar que dicho estado se encuentra dentro de un volumen del espacio fásico del orden de h^{3N} . Por ello, resulta que dentro del elemento de volumen $dqdp$ hay

$$\frac{d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N d^3 \mathbf{p}_1 \dots d^3 \mathbf{p}_N}{h^{3N}}$$

estados distintos correspondientes al mismo valor de la energía.

4.9. VALIDEZ DE LA APROXIMACIÓN CLÁSICA

Escribamos la función de partición ζ de una partícula en la estadística de MB del siguiente modo

$$\zeta = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (4.72)$$

Es fácil ver primero que λ tiene dimensiones de longitud:

$$[\lambda] = \frac{ML^2T^{-1}}{\sqrt{M^2L^2T^{-2}}} = L.$$

Además la interpretación física de λ también es clara ya que $\sqrt{k_B T/m}$ es del orden de la velocidad media de una partícula. En Física Cuántica, una partícula de momento p tiene asociada una longitud de onda de de Broglie dada por

$$\lambda_B = \frac{h}{p}. \quad (4.73)$$

En una descripción clásica, con sólo grados de libertad de traslación, $p = \sqrt{2m\epsilon}$ donde ϵ es la energía cinética. De acuerdo con el teorema de equipartición, la energía cinética media por partícula es $\bar{\epsilon} = 3k_B T/2$, por lo que en este razonamiento semiclásico la longitud de onda de de Broglie es

$$\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{3mk_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi}{3}}\lambda. \quad (4.74)$$

Así, salvo un factor $\sqrt{2\pi/3}$ (que es del orden de la unidad), λ and λ_B coinciden, o sea, la longitud de onda λ es del orden de la longitud de onda de de Broglie.

Analicemos ahora las condiciones de validez de la aproximación clásica. De acuerdo con lo expuesto en la sección 4.7, las condiciones del límite clásico llevan a que

$$e^{\beta\epsilon_r + \alpha} \gg 1,$$

para todo ϵ_r . Para que esta condición se cumpla basta con exigir que $e^\alpha \gg 1$, o bien, $e^{-\alpha} \ll 1$. Por otro lado, de acuerdo con la ecuación (4.58), $\ln Q_{MB} = \langle N \rangle = e^{-\alpha}\zeta$, por lo que

$$e^{-\alpha} = \frac{\langle N \rangle}{\zeta} = \frac{\langle N \rangle}{V}\lambda^3 = n\lambda^3, \quad n = \langle N \rangle/V. \quad (4.75)$$

De esta forma, la aproximación clásica se cumple si

$$\boxed{n\lambda^3 \ll 1}. \quad (4.76)$$

En otras palabras, se cumple cuando el número medio de partículas en una esfera de radio igual a la longitud de onda de de Broglie es mucho menor que

1. Esto se consigue disminuyendo la densidad y/o disminuyendo λ (lo que es equivalente a aumentar la temperatura). La condición (4.76) la cumplen todos los gases de moléculas mono y poliatómicas en condiciones que permitan considerarles como ideales; dejan que cumplirla los gases a densidades donde las interacciones entre las partículas no pueden despreciarse. Si no se trata de un gas, sin embargo, la condición es cualitativamente válida en general y puede aplicarse este criterio a sistemas tales como el Helio líquido o el gas de electrones. Dos ejemplos interesantes son los del Helio gaseoso a 20 K y los electrones de conducción de un metal (gas de electrones) a temperatura ambiente (300 K). Mientras que en el primer caso $n\lambda^3 \sim 10^{-3}$, en el segundo caso $n\lambda^3 \sim 10^3$. Ello significa que mientras el Helio gaseoso a 20 K es no degenerado, el gas de electrones es altamente degenerado incluso a temperaturas relativamente altas (temperatura ambiente).

Obtengamos la condición (4.76) desde otro punto de vista. Si consideramos válido el teorema de equipartición, entonces el ímpetu de las partículas será del orden de $(mk_{\text{B}}T)^{3/2}$. Entonces, podemos estimar que a cada partícula le corresponde un volumen en el espacio de las fases $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ del orden de $V(mk_{\text{B}}T)^{3/2}$. El número de estados por partícula es del orden de

$$\frac{V(mk_{\text{B}}T)^{3/2}}{h^3}.$$

Es de esperar que el límite clásico sea válido cuando ese número de estados disponibles por partícula sea mucho mayor que el número de partículas del sistema (descripción continua análoga al espacio fásico) de forma que sea altamente improbable que dos partículas se encuentren en el mismo estado. Eso implica que $\langle n_r \rangle \ll 1$, por lo que la condición del límite clásico será

$$V \frac{(mk_{\text{B}}T)^{3/2}}{h^3} \gg \langle N \rangle \longrightarrow n\lambda^3 \ll 1. \quad (4.77)$$

PROBLEMAS DE EVALUACIÓN

4.1. Imaginemos un gas cuántico ideal de partículas idénticas. Supongamos que el número máximo de partículas que pueden estar en el mismo estado cuántico de partícula es m . (En el mundo real, sólo son posibles los valores $m = 1$ o $m = \infty$).

- Obtener la expresión de la gran función de partición en función de la temperatura y el potencial químico.
- Obtener los números medios de ocupación de cada nivel energético.
- Tomar el límite clásico en las expresiones anteriores. ¿A qué condiciones físicas corresponde dicho límite?
- Mostrar que en los límites $m = 1$ y $m = \infty$ el resultado del apartado b) se reduce a las distribuciones de Fermi–Dirac y Bose–Einstein, respectivamente.

4.2. Sea P_R la probabilidad de que un gas ideal cuántico en equilibrio se encuentre en un estado R tal que n_1 partículas ocupen el estado de partícula 1, n_2 partículas ocupen el estado 2, ..., n_r partículas ocupen el estado r , ... Partiendo de P_R determinar la probabilidad $p_r(n_r)$ de que n_r partículas ocupen el estado de partícula r independientemente de los números de ocupación de los restantes estados. Particularizar para las estadísticas de Fermi–Dirac y Bose–Einstein, expresando el resultado en términos del número medio de partículas en el estado r en cada caso.

4.3. Probar que

$$(\Delta n_r)^2 \equiv \langle n_r^2 \rangle - \langle n_r \rangle^2 = -k_B T \frac{\partial \langle n_r \rangle}{\partial \epsilon_r}.$$

Aplicar a las estadísticas de Fermi–Dirac, Bose–Einstein y Maxwell–Boltzmann.

4.4. Considérese un sistema de dos partículas idénticas, cada una de las cuales puede ocupar uno de tres posibles niveles, cuyas energías son $0, \epsilon$ y 2ϵ . El nivel más bajo de energía tiene una degeneración doble ($g = 2$). El sistema se encuentra en equilibrio térmico a la temperatura T . Con ayuda de un diagrama, enumerar las distintas configuraciones posibles y calcular la función de partición y la energía media si las

partículas obedecen la estadística de Maxwell–Boltzmann, Fermi–Dirac y Bose–Einstein.

- 4.5. Imaginemos que se ha descubierto un nuevo tipo de partícula indistinguible tal que en un mismo estado puede haber como máximo dos partículas. Escribir la expresión correspondiente al gran potencial termodinámico B . ¿Es este resultado equivalente al caso fermiónico en el que cada nivel de energía ϵ_r está doblemente degenerado?

Solución de los problemas de evaluación

Solución 4.1

- a) En el colectivo gran canónico, la función de partición viene dada por

$$Q = \sum_R e^{-\alpha N_r} e^{-\beta E_r}, \quad (\text{p.4.1.1})$$

donde el sumatorio se extiende a todos los estados posibles con cualquier número de partículas. Escribamos la ecuación (4.21) de forma más explícita

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta \sum_r (\epsilon_r - \mu) n_r} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots [e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1} e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu)n_2} \dots] \\ &= \left[\sum_{n_1}^{n_{\text{máx}}} e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1} \right] \left[\sum_{n_2}^{n_{\text{máx}}} e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu)n_2} \right] \dots \\ &= \prod_r \sum_{\ell=0}^{n_{\text{máx}}} e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)\ell}. \end{aligned} \quad (\text{p.4.1.2})$$

En este caso, el límite superior $n_{\text{máx}}$ viene dado en el enunciado y lo constituye el número m . Este número puede tomar los valores 1 o ∞ dependiendo de si el sistema está constituido por fermiones o bosones, respectivamente. Realizando la suma en ℓ , obtenemos el resultado

$$S_m \equiv \sum_{\ell=0}^m e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)\ell} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} + e^{-2\beta(\epsilon_r - \mu)} + \dots + e^{-m\beta(\epsilon_r - \mu)}. \quad (\text{p.4.1.3})$$

Así,

$$e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} S_m = e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} + e^{-2\beta(\epsilon_r - \mu)} + \dots + e^{-(m+1)\beta(\epsilon_r - \mu)}. \quad (\text{p.4.1.4})$$

Por lo tanto,

$$S_m - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} S_m = 1 - e^{-(m+1)\beta(\epsilon_r - \mu)} \Rightarrow S_m = \frac{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)(m+1)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}. \quad (\text{p.4.1.5})$$

Entonces,

$$Q = \prod_r \frac{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)(m+1)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}. \quad (\text{p.4.1.6})$$

Usualmente, para hacer la conexión con la Termodinámica, necesitamos conocer el logaritmo neperiano de la gran función de partición Q . Si hacemos esto, el productorio pasa a ser un sumatorio de logaritmos de la forma

$$\ln Q = \sum_r \ln \frac{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)(m+1)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)}}. \quad (\text{p.4.1.7})$$

- b) De acuerdo con la ecuación (4.34), el número medio de ocupación en el nivel r se relaciona con la función de partición como

$$\langle n_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Q}{\partial \epsilon_r}. \quad (\text{p.4.1.8})$$

Sustituyendo la expresión (p.4.1.7) en la ecuación (p.4.1.8), nos queda

$$\langle n_r \rangle = -\frac{m+1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)(m+1)} - 1} + \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}. \quad (\text{p.4.1.9})$$

- c) En la sección 4.7 se concluyó que el límite clásico venía dado por aquellos estados donde $\alpha \equiv -\beta\mu$ es lo suficientemente grande. Así, si $e^\alpha \gg 1$, entonces $e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \gg 1$. De este modo,

$$\langle n_r \rangle \simeq -(m+1)e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)(m+1)} + e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \simeq e^{-\beta(\epsilon_r - \mu)} \ll 1. \quad (\text{p.4.1.10})$$

La conclusión de este resultado es que en el límite clásico $\langle n_r \rangle \ll 1$. Para alcanzar este límite, o bien la temperatura del sistema debe ser suficiente alta (a una densidad finita dada) o bien la densidad debe ser suficientemente baja (a una temperatura finita dada). En el primer

caso ($\langle N \rangle$ y V finitos pero $T \rightarrow \infty$), teniendo en cuenta que $\alpha \gg 1$, entonces necesitamos que el número de estados cuánticos de partícula r aumente continuamente de tal manera que $\langle N \rangle = \sum_r \langle n_r \rangle$ siga siendo lo suficientemente grande. Sin embargo, al aumentar el número de sumandos, los nuevos sumandos tendrán un ϵ_r muy grande y seguirán siendo despreciables frente a los sumandos con niveles de energías más bajas. Para evitar que la suma exceda de $\langle N \rangle$, entonces α ha de ser suficientemente grande para que cada término sea suficientemente pequeño. En el segundo caso ($T \equiv$ finito, $\langle N \rangle \equiv$ finito pero $V \rightarrow \infty$), el número de estados cuánticos r de partícula aumenta continuamente. Para que la relación $\langle N \rangle = \sum_r \langle n_r \rangle$ se siga cumpliendo, entonces cada sumando debe ser mucho más pequeño que 1. Por esto, $\langle n_r \rangle \ll 1$.

- d) En las estadísticas de Fermi–Dirac (FD) y Bose–Einstein (BE), el número máximo de ocupación por nivel de energía es 1 e ∞ , respectivamente. Veamos que nuestros resultados concuerdan con esto:

- $m = 1$:

$$\begin{aligned} \langle n_r \rangle_{m=1} &= -\frac{2}{e^{2\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} + \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} & (\text{p.4.1.11}) \\ &= \frac{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}{e^{2\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1} \rightarrow \text{estadística de FD.} \end{aligned}$$

- $m = \infty$:

$$\langle n_r \rangle_{m=\infty} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} \rightarrow \text{estadística de BE.} \quad (\text{p.4.1.12})$$

Solución 4.2

La probabilidad de que un sistema a la temperatura T y con potencial químico μ se encuentre en el estado R al que corresponden N_R partículas es

$$P_R = \frac{e^{-\alpha N_R - \beta E_R}}{Q(\alpha, \beta)}, \quad \text{siendo } Q(\alpha, \beta) = \sum_R e^{-\alpha N_R - \beta E_R} \quad (\text{p.4.2.1})$$

la gran función de partición cuántica. En la ecuación (p.4.2.1),

$$N_R = \sum_r n_r, \quad E_R = \sum_r n_r \epsilon_r, \quad (\text{p.4.2.2})$$

donde n_r es el número de partículas que ocupan el estado r y ϵ_r es la energía de una partícula en dicho estado. De forma más explícita, la gran función de partición se puede escribir como

$$Q = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\alpha \sum_r n_r - \beta \sum_r n_r \epsilon_r} \quad (\text{p.4.2.3})$$

y, la probabilidad P_R ,

$$P_R = \frac{1}{Q} e^{-\alpha \sum_r n_r - \beta \sum_r n_r \epsilon_r}. \quad (\text{p.4.2.4})$$

Así, la probabilidad de tener n_r partículas en el estado r , independientemente de los números de ocupación de los estados restantes, se obtendrá considerando todas las posibles combinaciones de números de ocupación para los estados $s \neq r$ siempre que tengamos n_r en r . Es decir,

$$\begin{aligned} p_r(n_r) &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \text{excluimos } n_r P_R \\ &= \frac{1}{Q} e^{-\alpha n_r - \beta n_r \epsilon_r} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\alpha \sum_{s \neq r} n_s - \beta \sum_{s \neq r} n_s \epsilon_s}. \end{aligned} \quad (\text{p.4.2.5})$$

Además, la función de partición Q se puede factorizar en sumandos independientes de forma que tenemos

$$Q = \sum_{n_r} e^{-\alpha n_r - \beta n_r \epsilon_r} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\alpha \sum_{s \neq r} n_s - \beta \sum_{s \neq r} n_s \epsilon_s}. \quad (\text{p.4.2.6})$$

Entonces, la probabilidad p_r resulta

$$p_r(n_r) = \frac{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r) n_r}}{\sum_{n_r=0}^{n_{\max}} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r) n_r}}. \quad (\text{p.4.2.7})$$

A continuación, particularizaremos para las estadísticas de FD y BE teniendo en cuenta que el número máximo de ocupación para cada una de ellas es 1 e ∞ , respectivamente. Teniendo en cuenta esto, obtenemos los resultados:

- Fermi-Dirac:

$$p_r(n_r) = \frac{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r) n_r}}{\sum_{n_r=0}^1 e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r) n_r}} = \frac{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r) n_r}}{1 + e^{-\alpha - \beta \epsilon_r}}. \quad (\text{p.4.2.8})$$

Para la estadística de FD

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta \epsilon_r}} \Rightarrow 1 + e^{\alpha + \beta \epsilon_r} = \frac{1}{\langle n_r \rangle} \Rightarrow e^{\alpha + \beta \epsilon_r} = \frac{1 - \langle n_r \rangle}{\langle n_r \rangle}. \quad (\text{p.4.2.9})$$

De acuerdo con esta relación, podemos escribir $p_r(n_r)$ como

$$p_r(n_r) = \left(\frac{\langle n_r \rangle}{1 - \langle n_r \rangle} \right)^{n_r} \frac{1}{1 + \frac{\langle n_r \rangle}{1 - \langle n_r \rangle}} = \left(\frac{\langle n_r \rangle}{1 - \langle n_r \rangle} \right)^{n_r} (1 - \langle n_r \rangle). \quad (\text{p.4.2.10})$$

Por lo tanto, el resultado final es

$$p_r(n_r) = \langle n_r \rangle^{n_r} (1 - \langle n_r \rangle)^{1 - n_r}. \quad (\text{p.4.2.11})$$

■ Bose-Einstein:

$$p_r(n_r) = \frac{e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r)n_r}}{\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r)n_r}} = e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r)n_r} (1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon_r)}). \quad (\text{p.4.2.12})$$

Para la estadística de BE

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} - 1} \Rightarrow e^{\alpha + \beta \epsilon_r} = 1 + \frac{1}{\langle n_r \rangle} = \frac{1 + \langle n_r \rangle}{\langle n_r \rangle}. \quad (\text{p.4.2.13})$$

De acuerdo con esta relación, podemos escribir $p_r(n_r)$ como

$$p_r(n_r) = \left(\frac{\langle n_r \rangle}{1 + \langle n_r \rangle} \right)^{n_r} \left(1 - \frac{\langle n_r \rangle}{1 + \langle n_r \rangle} \right). \quad (\text{p.4.2.14})$$

Por lo tanto, el resultado final es

$$p_r(n_r) = \langle n_r \rangle^{n_r} (1 + \langle n_r \rangle)^{-(1+n_r)}. \quad (\text{p.4.2.15})$$

Solución 4.3

La varianza o dispersión para el número de partículas en un estado r es

$$(\Delta n_r)^2 \equiv \langle (n_r - \langle n_r \rangle)^2 \rangle = \langle n_r^2 \rangle - 2\langle n_r \rangle^2 + \langle n_r \rangle^2 = \langle n_r^2 \rangle - \langle n_r \rangle^2. \quad (\text{p.4.3.1})$$

Aplicando la definición de valor medio,

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{Q} \sum_R n_r^2 e^{-\beta \sum_s n_s \epsilon_s - \alpha \sum_s n_s} = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Q} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_r^2} Q. \quad (\text{p.4.3.2})$$

Además,

$$\langle n_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \ln Q. \quad (\text{p.4.3.3})$$

Insertando las ecuaciones (p.4.3.2) y (p.4.3.3) en la ecuación (p.4.3.1), la dispersión resulta

$$\begin{aligned} (\Delta n_r)^2 &= \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{1}{Q} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_r^2} Q - \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \epsilon_r} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \left(\frac{1}{Q} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} Q \right) + \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \epsilon_r} \right)^2 - \frac{1}{Q^2} \left(\frac{\partial Q}{\partial \epsilon_r} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{p.4.3.4})$$

Usando la expresión para el valor medio del número de partículas dada en (p.4.3.3), obtenemos finalmente

$$(\Delta n_r)^2 = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \langle n_r \rangle. \quad (\text{p.4.3.5})$$

Para las estadísticas de FD y BE

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} \pm 1}, \quad (\text{p.4.3.6})$$

donde el signo (+) hace referencia a la estadística de FD y el signo (−) a la de BE. De esta forma,

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \langle n_r \rangle = -\langle n_r \rangle^2 \beta e^{\alpha + \beta \epsilon_r} = -\beta \langle n_r \rangle^2 \left(\frac{1}{\langle n_r \rangle} \mp 1 \right). \quad (\text{p.4.3.7})$$

Entonces, la dispersión en el número de partículas viene dada por

$$(\Delta n_r)^2 = \langle n_r \rangle \mp \langle n_r \rangle^2. \quad (\text{p.4.3.8})$$

De este modo,

$$\frac{(\Delta n_r)^2}{\langle n_r \rangle^2} = \frac{1}{\langle n_r \rangle} \mp 1 \Rightarrow \begin{cases} \text{FD: la dispersión relativa es pequeña si } \langle n_r \rangle \lesssim 1 \\ \text{BE: la dispersión relativa es grande incluso si} \\ \quad \langle n_r \rangle \gg 1 \end{cases} \quad (\text{p.4.3.9})$$

Para el límite clásico, donde $\langle n_r \rangle \ll 1$,

$$\frac{(\Delta n_r)^2}{\langle n_r \rangle^2} = \frac{1}{\langle n_r \rangle} \Rightarrow \text{MB: la dispersión relativa es grande ya que } \langle n_r \rangle \ll 1. \quad (\text{p.4.3.10})$$

Solución 4.4

Los estados de energía accesibles al sistema son: $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$, $\epsilon_3 = \epsilon$ y $\epsilon_4 = 2\epsilon$. Así, son cuatro los estados de energía accesibles a cada partícula A y B. Para enumerar las distintas configuraciones posibles, necesitamos diferenciar cada estadística en base a sus peculiaridades. En la estadística de Maxwell–Boltzmann, donde el número de ocupación puede ser cualquiera, para el cálculo de la función de partición Z uno puede considerar a las partículas como distinguibles y dividir por $N!$; en la de Fermi–Dirac, las partículas son indistinguibles y el número de ocupación en cada nivel de energía está limitado y es, como máximo, uno; para la de Bose–Einstein, aunque las partículas también son indistinguibles, el número de ocupación es ilimitado. Así, el número máximo de posibles configuraciones es $4^2 = 16$. De esta forma, las distintas configuraciones se reflejan en la siguiente tabla:

NIVELES (ϵ_r)				E_R	ESTADOS (R)		
ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4		MB	FD	BE
AB	-	-	-	0	1	0	1
-	AB	-	-	0	1	0	1
-	-	AB	-	2ϵ	1	0	1
-	-	-	AB	4ϵ	1	0	1
A	B	-	-	0	1	1	1
A	-	B	-	ϵ	1	1	1
A	-	-	B	2ϵ	1	1	1
-	A	B	-	ϵ	1	1	1
-	A	-	B	2ϵ	1	1	1
-	-	A	B	3ϵ	1	1	1
B	A	-	-	0	1	0	0
B	-	A	-	ϵ	1	0	0
B	-	-	A	2ϵ	1	0	0
-	B	A	-	ϵ	1	0	0
-	B	-	A	2ϵ	1	0	0
-	-	B	A	3ϵ	1	0	0

Nótese que se ha tenido en cuenta que para las estadísticas de FD y BE, las partículas A y B son indistinguibles y, por lo tanto, no podemos contar sus permutaciones como nuevos estados.

De acuerdo con esta tabla, las funciones de partición canónicas

$$Z_N = \sum_R^{(N)} e^{-\beta E_R} \tag{p.4.4.1}$$

para cada estadística son:

$$\begin{aligned} Z_N^{\text{MB}} &= \frac{1}{2} (4 + 4e^{-\beta\epsilon} + 5e^{-2\beta\epsilon} + 2e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}) \\ &= \frac{1}{2} (2 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon})^2 = \frac{1}{2} \left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \right)^2 \equiv \frac{\zeta^N}{N!}, \end{aligned} \tag{p.4.4.2}$$

$$Z_N^{\text{FD}} = 1 + 2e^{-\beta\epsilon} + 2e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon}, \tag{p.4.4.3}$$

$$Z_N^{\text{BE}} = 3 + 2e^{-\beta\epsilon} + 3e^{-2\beta\epsilon} + e^{-3\beta\epsilon} + e^{-4\beta\epsilon}. \tag{p.4.4.4}$$

Las energías medias

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \tag{p.4.4.5}$$

para cada estadística vienen dadas por:

$$\langle E \rangle_{\text{MB}} = \frac{1}{Z_N} \frac{1}{2} (4e^{-\beta\epsilon} + 10e^{-2\beta\epsilon} + 6e^{-3\beta\epsilon} + 4e^{-4\beta\epsilon}) \epsilon, \tag{p.4.4.6}$$

$$\langle E \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{Z_N} (2e^{-\beta\epsilon} + 4e^{-2\beta\epsilon} + 3e^{-3\beta\epsilon}) \epsilon, \tag{p.4.4.7}$$

$$\langle E \rangle_{\text{BE}} = \frac{1}{Z_N} (2e^{-\beta\epsilon} + 6e^{-2\beta\epsilon} + 3e^{-3\beta\epsilon} + 4e^{-4\beta\epsilon}) \epsilon \tag{p.4.4.8}$$

$$\langle E \rangle_{\text{MB}} = \frac{1}{Z_N} \frac{1}{2} (4e^{-\beta\epsilon} + 10e^{-2\beta\epsilon} + 6e^{-3\beta\epsilon} + 4e^{-4\beta\epsilon}) \epsilon, \quad (\text{p.4.4.6})$$

$$\langle E \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{Z_N} (2e^{-\beta\epsilon} + 4e^{-2\beta\epsilon} + 3e^{-3\beta\epsilon}) \epsilon, \quad (\text{p.4.4.7})$$

$$\langle E \rangle_{\text{BE}} = \frac{1}{Z_N} (2e^{-\beta\epsilon} + 6e^{-2\beta\epsilon} + 3e^{-3\beta\epsilon} + 4e^{-4\beta\epsilon}) \epsilon. \quad (\text{p.4.4.8})$$

Solución 4.5

La gran función de partición cuántica se define como

$$Q = \sum_R e^{-\alpha N_R - \beta E_R}. \quad (\text{p.4.5.1})$$

De forma más explícita, sumando sobre el número de partículas n_r en el estado r para todos los estados R , la ecuación (p.4.5.1) puede escribirse como

$$Q = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta \sum_r (\mu - \epsilon_r) n_r} = \prod_r \sum_{\ell}^{n_{\max}} e^{\beta(\mu - \epsilon_r)\ell}. \quad (\text{p.4.5.2})$$

En el sistema formado por las partículas del enunciado ($n_{\max} = 2$), la expresión de Q es

$$Q = \prod_r [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_r)} + e^{2\beta(\mu - \epsilon_r)}]. \quad (\text{p.4.5.3})$$

El gran potencial termodinámico B viene dado por

$$B = -k_B T \ln Q = -k_B T \sum_r \ln [1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_r)} + e^{2\beta(\mu - \epsilon_r)}]. \quad (\text{p.4.5.4})$$

Si ahora consideramos un sistema de fermiones en el que ϵ_r está doblemente degenerado, obtenemos el resultado

$$B^{\text{F}} = -k_B T \sum_{r'} \ln (1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_{r'})}), \quad (\text{p.4.5.5})$$

donde r' indica suma sobre todos los estados independientemente de la degeneración en la energía que presente cada uno. Considerando dicha degeneración

$$B^{\text{F}} = -2k_B T \sum_r \ln (1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_r)}), \quad (\text{p.4.5.6})$$

donde ahora la suma es sobre los estados r tal que los estados degenerados se cuentan solo una vez. Como podemos comprobar, $B \neq B^{\text{F}}$ y, por lo tanto, no es lo mismo tener un sistema doblemente degenerado con una partícula como máximo en cada estado a considerar como máximo dos partículas en cada estado en un sistema sin degeneración.

CAPÍTULO 5

GAS IDEAL DE FERMÍ DEGENERADO

5.1. GAS DE FERMÍ DEGENERADO: EL GAS DE ELECTRONES

En el capítulo anterior vimos que a temperaturas suficientemente bajas y/o densidades altas, la aproximación clásica dejaba de ser correcta. En los próximos capítulos consideraremos gases ideales que están en condiciones tales que deben ser considerados como gases fuertemente *degenerados*. Sus propiedades van a ser muy distintas según que sean fermiones o bosones de ahí que los vayamos a estudiar separadamente. Consideraremos en primer lugar en este capítulo el gas de Fermi o más concretamente, un gas de electrones de conducción en un metal. Para este tipo de sistemas la degeneración es muy fuerte incluso a temperaturas ordinarias (temperatura ambiente), de modo que sus propiedades sólo pueden describirse utilizando la distribución de Fermi–Dirac (FD). Es interesante señalar de que a pesar de ser un modelo muy sencillo es capaz de describir (al menos cualitativamente) hechos experimentales tales como el efecto fotoeléctrico, el termoiónico y el llamado diamagnetismo de Landau.

La razón por la cual los electrones del metal puedan describirse mediante un modelo de gas ideal radica en el hecho de que muchas de las propiedades de los metales son debidas a efectos cuánticos más que a los detalles de las interacciones electrón-electrón o electrón-ión. Además, debido al largo alcance del potencial de Coulomb, el apantallamiento del potencial efectivo hace que bajo ciertas condiciones los electrones vean un potencial prácticamente constante.

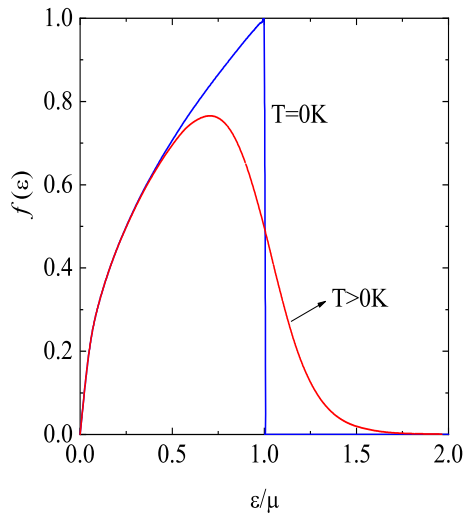


Figura 5.1: Número medio de electrones en función de la energía ϵ escalada con μ para $T = 0$ K y $T > 0$ K. Recordar que μ es función de la temperatura.

Calculemos el número medio de electrones que en un sistema de volumen V se encuentran en un determinado intervalo de energía. De acuerdo a los resultados del capítulo 4, el número medio de fermiones en un estado de partícula r viene dado por

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}. \quad (5.1)$$

Por otro lado, el número de estados de traslación en el intervalo de energía comprendido entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ viene dado por

$$\frac{V}{\sqrt{2}\hbar^3\pi^2} m^{3/2} \epsilon^{1/2}.$$

Sin embargo, este número no coincide con el número de estados de un electrón en el intervalo de energía considerado ya que la especificación del estado del electrón requiere conocer su estado de espín s (o sea, la orientación del espín). En el caso del electrón ($s = \frac{1}{2}$), son posibles dos orientaciones o estados de espín. Como estamos considerando un sistema aislado, la energía del electrón será independiente de la orientación del espín de ahí que por cada estado de traslación son posibles dos estados de espín que corresponden al mismo valor de la energía. Nótese que en el caso general, para partículas que tengan espín

s, el número de estados de espín por cada estado de traslación es $2s + 1$. Por todo ello, el número de estados electrónicos con energía entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ es

$$\mathcal{N}(\epsilon) = 2 \times \frac{V}{\sqrt{2\hbar^3\pi^2}} m^{3/2} \epsilon^{1/2} = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \epsilon^{1/2}, \quad (5.2)$$

donde hemos tenido en cuenta que $\hbar = h/(2\pi)$.

Sea $f(\epsilon)d\epsilon$ el número medio de electrones que en el sistema tienen una energía comprendida entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. Esta cantidad viene definida por

$$f(\epsilon)d\epsilon = \langle n(\epsilon) \rangle \mathcal{N}(\epsilon)d\epsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}. \quad (5.3)$$

En la ecuación (5.3) hemos considerado una distribución continua de energía debido a la proximidad de los distintos estados de energía de traslación.

La figura 5.1 muestra la dependencia de $f(\epsilon)$ con la energía ϵ (escalada con μ) para $T = 0$ K y $T > 0$ K. Es importante recordar que el nivel de Fermi μ es función de la temperatura, de ahí que la anterior figura es sólo ilustrativa. A $T = 0$ K, $\mu(T = 0) \equiv \mu_0$ es la llamada energía de Fermi. En el cero absoluto ($\beta = \infty$), entonces $f(\epsilon) \propto \sqrt{\epsilon}$ si $\epsilon/\mu \leq 1$, mientras que $f(\epsilon) = 0$ si $\epsilon/\mu > 1$. Así, en $T = 0$ K todos los estados con energía menor que μ_0 están ocupados, mientras que los de energía mayor que μ_0 están vacíos. Para $T > 0$ K, los estados próximos a μ pero por debajo se van despoblando de modo que los estados próximos a μ por arriba se van poblando con los electrones que provienen de los estados anteriores. Más allá de esta región entorno a μ , la distribución de electrones a $T \neq 0$ K prácticamente coincide con la de $T = 0$ K, como se puede apreciar en la figura 5.1.

5.2. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE FERMI

El número medio de electrones que constituyen el sistema viene dado por

$$\langle N \rangle = \sum_r \langle n_r \rangle \simeq \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}, \quad (5.4)$$

donde se ha supuesto una distribución continua de energía en la segunda identidad. La integral (5.4) es en general muy complicada de evaluar debido

al hecho de que μ depende de la temperatura T . Por otro lado, la energía media es

$$\langle E \rangle = \sum_r \langle n_r \rangle \epsilon_r \simeq \int_0^\infty d\epsilon \epsilon f(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}. \quad (5.5)$$

Consideremos las ecuaciones (5.4) y (5.5) en el caso particular de $T = 0$ K. Ello nos permitirá determinar la energía de Fermi μ_0 . A $T = 0$ K, de acuerdo con la figura 5.1, la ecuación (5.4) lleva a que

$$\langle N \rangle = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^{\mu_0} d\epsilon \epsilon^{1/2} = \frac{2}{3} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{3/2}. \quad (5.6)$$

De la ecuación (5.6) podemos obtener μ_0 como¹

$$\mu_0 = \pi^{4/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{V} \right)^{2/3}. \quad (5.7)$$

La energía media en $T = 0$ K es

$$\langle E \rangle = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^{\mu_0} d\epsilon \epsilon^{3/2} = \frac{3}{5} N \mu_0. \quad (5.8)$$

Por otro lado, de la relación general obtenida en el capítulo 4 ($pV = \frac{2}{3}\bar{E}$) para bosones o fermiones, resulta ahora la identidad

$$pV = \frac{2}{5} N \mu_0, \quad p \propto \frac{N}{V} \mu_0 \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3}. \quad (5.9)$$

Además, en $T = 0$ K, por existir sólo un estado accesible es fácil ver que la entropía es nula:

$$\begin{aligned} S &= k_B (\ln Q + \beta \bar{E} - \beta N \mu_0) \\ &= \frac{1}{T} (pV + \bar{E} - N \mu_0) = \frac{1}{T} \left(\frac{2}{5} N \mu_0 + \frac{3}{5} N \mu_0 - N \mu_0 \right) = 0. \end{aligned} \quad (5.10)$$

¹En lo que sigue sustituiremos \bar{N} por N y \bar{p} por p para agilizar la notación.

5.3. Temperatura de Fermi

Vamos ahora a considerar algunos valores numéricos de las expresiones obtenidas a fin de ver los órdenes de magnitud de las cantidades involucradas en la teoría. Veámos por ejemplo la temperatura que debiera tener un gas ideal clásico para que su energía media por partícula fuera la misma que la del gas de Fermi en el cero absoluto.

En el contexto clásico, de acuerdo con el teorema de equipartición, la energía media por partícula es igual a $\frac{3}{2}k_B T$. Por otra parte, de acuerdo con (5.8), la energía media de un electrón de conducción a $T = 0$ K es $\frac{3}{5}\mu_0$. De este modo, igualando ambas energías, obtenemos la relación

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{3}{5}\mu_0 \longrightarrow T = \frac{2}{5} \frac{\mu_0}{k_B} = \frac{2}{5} T_F, \quad (5.11)$$

donde

$$\boxed{T_F = \frac{\mu_0}{k_B}} \quad (5.12)$$

es la temperatura de Fermi.

Hagamos una estimación de T_F . Calculemos primero la energía de Fermi μ_0 en el caso de que cada átomo contribuya con un electrón de conducción. Consideremos el cobre por ejemplo. En este caso, su densidad es de 9 g/cm^3 mientras que su peso atómico es $63,5 \text{ g/mol}$. Entonces, como en 1 mol de cobre hay $6,023 \times 10^{23}$ átomos de cobre, resulta que

$$\frac{N}{V} = 9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1 \text{ mol}}{63,5 \text{ g}} \times 6,023 \times 10^{23} \frac{\text{átomos Cu}}{\text{mol}} = 8,5 \times 10^{22} \frac{\text{electrones}}{\text{cm}^3}.$$

La masa del electrón es $m=9,11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ y $\hbar = 1,05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, entonces $\mu_0 \simeq 1,12 \times 10^{-18} \text{ J} \simeq 7 \text{ eV}$ ($1 \text{ J}=6,24 \times 10^{18} \text{ eV}$). La correspondiente temperatura de Fermi es aproximadamente $T_F \simeq 8,12 \times 10^4 \text{ K}$. Análogamente, en el caso de la plata $\mu_0 \approx 5,6 \text{ eV}$ y para el sodio $\mu_0 \approx 3,1 \text{ eV}$. Los valores típicos de μ_0 oscilan entre 1 y 10 eV , mientras que los de T_F son del orden de 10^5 K .

Los valores tan altos de la temperatura de Fermi hacen que los resultados anteriores obtenidos a $T = 0 \text{ K}$ sean aplicables incluso a temperatura ambiente. Veámoslo. Si nos fijamos en la figura 5.1 (o en la figura 4.1 para la distribución de FD), a una temperatura dada la distribución de Fermi sólo difiere de la correspondiente a $T = 0 \text{ K}$ en una región alrededor del nivel de

Fermi del orden de unas pocas unidades de $k_B T$. Así, por ejemplo, si tomamos un intervalo de $5k_B T$ a ambos lados de μ , de acuerdo con la ecuación (5.1), obtenemos que si $\epsilon_r = \mu + 5k_B T$, entonces

$$\langle n_r \rangle \simeq 0,007,$$

mientras que si $\epsilon_r = \mu - 5k_B T$, entonces

$$\langle n_r \rangle \simeq 0,993.$$

O sea, a una temperatura $T > 0$ K, la distribución de Fermi difiere de la correspondiente a $T = 0$ K sólo en una región de unas pocas unidades de $k_B T$ alrededor de μ .

Dado que las expresiones (5.7) y (5.8) las obtuvimos integrando entre 0 y μ_0 y además tomando $\langle n_r \rangle = 1$, entonces para $T > 0$ K, el error relativo cometido al reemplazar la integral que define \bar{N} y \bar{E} por la correspondiente al cero absoluto es entonces del orden de

$$\frac{k_B T}{\mu_0} = \frac{T}{T_F}.$$

Como los valores de T_F son del orden de 10^5 K, entonces el cociente T/T_F es *despreciable* a temperatura ambiente ($T = 300$ K) y los resultados obtenidos en $T = 0$ K proporcionan una descripción bastante precisa de las propiedades de un gas de electrones a $T > 0$ K.

Veamos que la condición de $T \ll T_F$ es precisamente la contraria a la de gas no degenerado. En efecto, teniendo en cuenta las expresiones (5.12) de la temperatura de Fermi y (5.7) del nivel de Fermi, tenemos que

$$\frac{T}{T_F} = \frac{k_B T}{\mu_0} = \pi^{-4/3} \frac{2mk_B T}{\hbar^2} \left(\frac{V}{3N} \right)^{2/3} \ll 1 \longrightarrow \frac{1}{n\lambda^3} \ll 1, \quad (5.13)$$

donde λ es la llamada longitud de onda térmica definida en el capítulo 4. De este modo, de acuerdo con (5.13), contrariamente a lo que ocurre en un gas clásico, la condición de sistema ideal se verifica tanto mejor cuanto mayor es la densidad del gas debido al hecho de que $\mu_0 \propto n^{2/3}$ por lo que $T/T_F \rightarrow 0$. Vamos a razonar algo más esta sorprendente conclusión.

Supongamos que cada átomo contribuye con ν electrones de conducción, de manera que la carga de cada núcleo es $-\nu e$, siendo e la carga del electrón.

La energía de interacción entre un electrón y un núcleo (que es del mismo orden que la energía electrón-electrón) es del orden de

$$\frac{\nu e^2}{d},$$

donde d es la distancia media entre un electrón y un núcleo. Hagamos una estimación de la distancia d . Si hay N electrones de conducción, habrá N/ν núcleos. Luego, si d es del orden de la distancia entre dos núcleos, entonces

$$\frac{N}{\nu}d^3 \sim V, \quad d \sim \left(\frac{V}{N/\nu}\right)^{1/3}.$$

Por tanto, la energía potencial de interacción núcleo-electrón será del orden de

$$\frac{\nu e^2}{d} \sim \nu e^2 \left(\frac{N}{\nu V}\right)^{1/3}.$$

La condición de gas ideal se verifica siempre que esta energía potencial sea mucho menor que la energía cinética media del electrón. Según la ecuación (5.8), la energía cinética media del electrón es del orden de μ_0 . De esta forma, la condición para que al gas de electrones se le pueda considerar como un gas ideal es

$$\frac{\nu e^2}{d} \ll \mu_0 \implies \nu e^2 \left(\frac{N}{\nu V}\right)^{1/3} \ll \pi^{4/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{V}\right)^{2/3}.$$

Reagrupando estos términos obtenemos la condición

$$\boxed{\frac{N}{V} \gg \frac{\nu^2}{9\pi^4} \left(\frac{2me^2}{\hbar^2}\right)^3.} \quad (5.14)$$

La condición (5.14) se cumple mejor a *altas* densidades.

5.4. CAPACIDAD CALORÍFICA DEL GAS DE ELECTRONES

En esta sección evaluaremos una propiedad muy importante del gas de electrones: su capacidad calorífica C_V definida como

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V. \quad (5.15)$$

Si utilizáramos la aproximación de $T = 0$ K, entonces \bar{E} no depende de T por lo que $C_V = 0$. Dado que la anterior aproximación es bastante buena, es de esperar que C_V debe ser muy pequeño y tender a cero en el límite $T \rightarrow 0$. En todo caso, es claro que debemos ser más precisos a la hora de determinar la energía media a $T \neq 0$ K.

Es importante recordar que al pasar de $T = 0$ K a $T \neq 0$ K, los únicos electrones que modifican su energía son aquellos cuyas energías son próximas a μ y por lo tanto únicamente estos electrones son los que contribuyen a C_V . De ahí que al objeto de calcular con mayor precisión C_V es necesario considerar los electrones con energías cercanas a μ , ya que de hecho son los únicos que modifican su energía al variar la temperatura T .

5.4.1. Estimación cualitativa de C_V

Hagamos en primer lugar una estimación cualitativa de C_V . Sea N' el número de electrones que se encuentran en estados con energías próximas a μ_0 (que suponemos del orden de μ). Las energías de estos electrones difieren de μ_0 una cantidad del orden de $k_B T$. Por otro lado, si hay N electrones con energías comprendidas entre 0 y μ_0 , el número medio de electrones por unidad de intervalo de energía es N/μ_0 . De este modo, ya que N' se extiende sobre un intervalo de energía del orden de $k_B T$, entonces

$$N' \sim \left(\frac{N}{\mu_0}\right) k_B T.$$

Cada uno de esos electrones modifica su energía una cantidad del orden de $k_B T$ por ser este el orden del intervalo de energía que separa su estado en $T = 0$ K y su estado actual a $T > 0$ K. Así, el aumento de la energía del gas de electrones al variar la temperatura es del orden de

$$\Delta \bar{E} \sim N' k_B T \sim \frac{N}{\mu_0} (k_B T)^2. \quad (5.16)$$

De este modo, teniendo en cuenta (5.16), la capacidad calorífica puede ser estimada como

$$C_V \sim \frac{N k_B^2 T}{\mu_0} = N k_B \frac{T}{T_F}. \quad (5.17)$$

5.4.2. Estimación cuantitativa de C_V

Calculemos ahora C_V de una forma más precisa. Para ello partamos de las expresiones que definen el número de electrones N y la energía media \bar{E} :

$$N = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle, \quad (5.18)$$

$$\bar{E} = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \epsilon \langle n(\epsilon) \rangle. \quad (5.19)$$

Calculemos ahora la derivada de las ecuaciones (5.18) y (5.19) con respecto a T :

$$0 = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \frac{\partial}{\partial T} \langle n(\epsilon) \rangle, \quad (5.20)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \epsilon \frac{\partial}{\partial T} \langle n(\epsilon) \rangle. \quad (5.21)$$

La diferencia entre las ecuaciones (5.21) y (5.20) (multiplicada por μ) lleva a la identidad:

$$C_V = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \frac{\partial}{\partial T} \langle n(\epsilon) \rangle. \quad (5.22)$$

De acuerdo con la ecuación (5.1),

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \langle n(\epsilon) \rangle &= \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle n(\epsilon) \rangle = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle n(\epsilon) \rangle \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \left(\epsilon - \mu - \beta \frac{\partial \mu}{\partial \beta} \right) \frac{e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{[e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1]^2}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Para evaluar la integral de la ecuación (5.21) hacemos el cambio de variable $x = \beta(\epsilon - \mu)$. En términos de la variable adimensional x , la expresión (5.23) de C_V puede escribirse como

$$C_V = \frac{1}{\beta^3} \frac{1}{k_B T^2} \int_{-\beta\mu}^\infty dx x \mathcal{N} \left(\mu + \frac{x}{\beta} \right) \left(x - \beta^2 \frac{\partial \mu}{\partial \beta} \right) \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}. \quad (5.24)$$

Es obvio que esta integral es muy complicada de evaluar. Por ello, determinemos su valor en el cero absoluto ($T \rightarrow 0$). En ese caso, $\beta \rightarrow \infty$, $\mu \rightarrow \mu_0$, y

$$-\beta^2 \frac{\partial \mu}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial \mu}{\partial T} \rightarrow 0. \quad (5.25)$$

Este último resultado lo comprobaremos después por consistencia. Con todo ello, la ecuación (5.24) en $T = 0$ K se convierte en

$$C_V = k_B^2 T \mathcal{N}(\mu_0) \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}. \quad (5.26)$$

Esta integral no es nada elemental pero está tabulada y el resultado es

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3}. \quad (5.27)$$

Por otra parte, de acuerdo con la ecuación (5.2),

$$\mathcal{N}(\mu_0) = \frac{V}{\hbar^3 \pi^2} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{1/2} = \frac{3N}{2\mu_0}, \quad (5.28)$$

donde hemos hecho uso de la ecuación (5.6) en la última identidad. Así, teniendo en cuenta las ecuaciones (5.27) y (5.28), la capacidad calorífica C_V en el orden más bajo viene dada por

$$C_V = \frac{\pi^2 N k_B^2 T}{2 \mu_0} = \frac{\pi^2 N k_B T}{2 T_F}. \quad (5.29)$$

Comparando (5.29) con la estimación cualitativa (5.17) vemos que esta última estimación difiere de la anterior sólo en un factor $\pi^2/2$.

5.4.3. Algunas propiedades termodinámicas del gas de electrones

Es evidente que la expresión (5.29) no nos garantiza que dicha expresión de C_V sea realmente el primer término de un desarrollo en serie en potencias de T/T_F . Sin embargo, desarrollos más sistemáticos y más complicados que los expuestos aquí muestran que la energía de Fermi $\mu(T)$ y la energía media \bar{E} pueden escribirse como

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right], \quad (5.30)$$

$$\bar{E} = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (5.31)$$

A partir de la ecuación (5.30), es fácil ver que

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{T=0} = 0,$$

lo cual prueba el resultado (5.25) en el orden lineal en T/T_F . Por otro lado, C_V puede calcularse a partir de (5.31) como

$$C_V = \left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{2}N\pi^2\mu_0\frac{T}{T_F^2} + \dots = \frac{\pi^2}{2}Nk_B\frac{T}{T_F} + \dots, \quad (5.32)$$

donde en la última identidad hemos tenido en cuenta que $\mu_0 = k_B T_F$. La comparación de las ecuaciones (5.32) y (5.29) muestra la consistencia de los resultados a primer orden en T/T_F . La ecuación de estado del gas de electrones es

$$p = \frac{2\bar{E}}{3V} = \frac{2}{5}\frac{N}{V}\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right]. \quad (5.33)$$

La entropía S viene dada por

$$\begin{aligned} S &= k_B (\ln Q + \beta\bar{E} - N\beta\mu) \\ &= k_B \left(\frac{2}{3}\beta\bar{E} + \beta\bar{E} - N\beta\mu\right) = \frac{1}{T} \left(\frac{2}{3}\bar{E} + \bar{E} - N\mu\right) \\ &= \frac{N}{T} \left\{ \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right] - \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \dots\right] \right\} \\ &= \frac{\pi^2}{2}Nk_B\frac{T}{T_F} + \dots \end{aligned} \quad (5.34)$$

Vemos que en primera aproximación la entropía coincide con la capacidad calorífica a volumen constante. En esa misma aproximación, las capacidades caloríficas C_p y C_V también coinciden entre sí. Vamos a verlo.

La relación de Mayer generalizada

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

combinada con la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1,$$

nos lleva a la relación

$$C_p - C_V = -T \frac{\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right]^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (5.35)$$

La ecuación (5.35) puede hacerse más explícita teniendo en cuenta por un lado la ecuación (5.33) y por otro lado que $\mu_0 \propto V^{-2/3}$ y $p \propto V^{-5/3}$. De este modo,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{\pi^2 N \mu_0 T}{3 V T_F^4} + \dots, \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= -\frac{5 p}{3 V} (1 + \dots) = -\frac{2 N \mu_0}{3 V^2} (1 + \dots). \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta estos resultados, la ecuación (5.35) se puede escribir como

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \frac{\pi^2 T}{9} \frac{N^2 \mu_0^2 / V^2 T^2 / T_F^4}{\frac{2}{3} N \mu_0 / V^2} (1 + \dots) \\ &= \frac{\pi^4}{6} N k_B \left(\frac{T}{T_F} \right)^3 + \dots \end{aligned} \quad (5.36)$$

Es decir, la diferencia entre C_p y C_V es de dos órdenes de aproximación superiores a los propios valores de C_p y C_V (que son lineales en T/T_F). De ese modo se concluye que $C_p = C_V$ en primer orden de aproximación.

PROBLEMAS DE EVALUACIÓN

5.1. Utilizar el resultado matemático

$$\int_0^\infty d\epsilon \frac{F(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} = \int_0^\mu d\epsilon F(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6} \beta^{-2} F'(\mu) + \mathcal{O}(\beta^{-4}),$$

siendo $F(\epsilon)$ una función cualquiera tal que la integral converge, para obtener los primeros términos del desarrollo del nivel de Fermi μ y de la energía media $\langle E \rangle$ de un gas de Fermi en potencias de T/T_F .

5.2. Calcular $\langle v_x \rangle$ y $\langle v_x^2 \rangle$ en un gas de Fermi en el cero absoluto.

5.3. Consideremos un gas de electrones fuera de un metal en equilibrio térmico a la temperatura T con los electrones de conducción del metal, cuya energía de Fermi y función trabajo son μ_0 y ϕ , respectivamente. A temperaturas ordinarias ($k_B T \ll \phi$), la densidad de electrones en el exterior del metal es suficientemente baja como para que el gas pueda considerarse como no degenerado. Determinar dicha densidad igualando los potenciales químicos para los electrones dentro y fuera del metal.

5.4. Supóngase que en una cierta muestra la densidad de estados de los electrones $\mathcal{N}(\epsilon)$ es igual a la constante \mathcal{N}_0 para cualquier $\epsilon > 0$. En estas condiciones,

- a) Calcular la energía de Fermi μ .
- b) Tomar el límite de gas no degenerado y obtener la densidad de electrones en ese límite. Probar que la condición de no degeneración equivale a $k_B T \gg \mu_0$.

5.5. A grandes densidades, los efectos relativistas son importantes en un gas de Fermi. Consideremos un gas de Fermi completamente degenerado (es decir, $T = 0$) en condiciones tales que la energía de las partículas es grande comparada con la energía en reposo mc (límite ultrarrelativista). En ese caso, la energía ϵ de una partícula libre está relacionada con su cantidad de movimiento p por $\epsilon = cp$. Teniendo en cuenta esto y recordando que el número de estados de una partícula con número de onda comprendido entre k y $k + dk$ es $\mathcal{N}(k)dk = g(V/2\pi^2)k^2 dk$ (donde g es la degeneración debida al espín), calcular para un gas ideal de Fermi tridimensional en el límite ultrarrelativista a $T = 0$:

- a) La energía de Fermi en función de la densidad.
- b) La energía media del gas.
- c) La presión en función de la densidad.

Solución de los problemas de evaluación

Solución 5.1

El número de electrones que constituyen el gas viene dado por

$$N = \int_0^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) = \int_0^{\infty} d\epsilon \frac{F(\epsilon)}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}, \quad (\text{p.5.1.1})$$

siendo

$$F(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \epsilon^{1/2}. \quad (\text{p.5.1.2})$$

Utilizando el resultado matemático del enunciado, la relación (p.5.1.1) viene dada por

$$N = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \left[\int_0^{\mu} d\epsilon \epsilon^{1/2} + \frac{\pi^2}{6} \beta^{-2} \frac{1}{2} \mu^{-1/2} + \dots \right]. \quad (\text{p.5.1.3})$$

Teniendo en cuenta la definición de la energía de Fermi

$$\mu_0 = \frac{3}{2} \frac{\pi^2 \hbar^3}{(2m^3)^{1/2}} \frac{N}{V}, \quad (\text{p.5.1.4})$$

la ecuación (p.5.1.3) puede escribirse como

$$\frac{2}{3} \mu_0^{3/2} = \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} \beta^{-2} \frac{1}{2} \mu^{-1/2} + \dots \quad (\text{p.5.1.5})$$

En la sección 5.4 se ha visto que el cociente $T/T_F \ll 1$, por lo que parece razonable expresar μ como un desarrollo en serie de potencias entorno $T = 0$. Esto es,

$$\mu = \mu_0 (1 + a\beta^{-1} + b\beta^{-2} + \dots), \quad (\text{p.5.1.6})$$

donde los coeficientes a y b deben determinarse consistentemente.

Por lo tanto,

$$\begin{aligned}\mu^n &= \mu_0^n (1 + a\beta^{-1} + b\beta^{-2} + \dots)^n \\ &= \mu_0^n ((1 + a\beta^{-1})^n + n(1 + a\beta^{-1})^{n-1} b\beta^{-2} + \dots). \quad (\text{p.5.1.7})\end{aligned}$$

Teniendo en cuenta el desarrollo en serie para μ , la ecuación (p.5.1.5) puede expresarse como

$$\begin{aligned}\frac{2}{3}\mu_0^{3/2} &= \frac{2}{3}\mu_0^{3/2} \left((1 + a\beta^{-1})^{3/2} + \frac{3}{2}\sqrt{1 + a\beta^{-1}} b\beta^{-2} + \dots \right) \\ &+ \frac{\pi^2}{12}\mu_0^{-1/2}\beta^{-2} ((1 + a\beta^{-1})^{-1/2} + \dots) + \mathcal{O}(\beta^{-4}). \quad (\text{p.5.1.8})\end{aligned}$$

Para que se cumpla la identidad en la ecuación (p.5.1.8), los parámetros a y b deben ser

$$a = 0, \quad b = -\frac{\pi^2}{12}\mu_0^{-2}. \quad (\text{p.5.1.9})$$

Así, sustituyendo en la ecuación (p.5.1.6), obtenemos la expresión

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right). \quad (\text{p.5.1.10})$$

Para $\langle E \rangle$,

$$F(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \epsilon^{3/2}. \quad (\text{p.5.1.11})$$

De esta forma, haciendo nuevamente uso de la ecuación (p.5.1.7), obtenemos $\langle E \rangle$ en potencias de T/T_F :

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \left[\frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{6} \frac{3}{2}\beta^{-2}\mu^{1/2} + \dots \right] \\ &= \frac{3}{2} N \mu_0^{-3/2} \left\{ \frac{2}{5}\mu_0^{5/2} \left[1 - \frac{5}{24}\pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\pi^2}{4}\beta^{-2}\mu_0^{1/2} + \dots \right\} \\ &= \frac{3}{5} N \mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (\text{p.5.1.12})\end{aligned}$$

Solución 5.2

Sea

$$f(\epsilon)d\epsilon = \frac{V}{\pi^3 \hbar^3} (2m^3)^{1/2} \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \quad (\text{p.5.2.1})$$

el número medio de electrones que en el sistema tienen una energía comprendida entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ y sea $F(v)dv$ el número de electrones por unidad de volumen con módulo de velocidad entre v y $v + dv$. Teniendo en cuenta que la distribución $f(\epsilon)d\epsilon$ está calculada únicamente para estados de traslación y que $\epsilon = \frac{1}{2}mv^2$, la relación entre ambas distribuciones es

$$\begin{aligned} F(v)dv &= \frac{1}{V} f(\epsilon)d\epsilon \Rightarrow F(v) = \frac{1}{V} f(\epsilon) \left| \frac{d\epsilon}{dv} \right| \\ &= \frac{mv}{V} f(\epsilon) = \frac{(2m\epsilon)^{1/2}}{V} f(\epsilon). \end{aligned} \quad (\text{p.5.2.2})$$

Teniendo en cuenta la ecuación (p.5.2.1), la función de distribución de velocidades $F(v)$ viene dada por

$$F(v) = \frac{m^3}{\pi^2 \hbar^3} \frac{v^2}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}. \quad (\text{p.5.2.3})$$

Ahora, asumiendo isotropía espacial, el número medio de electrones por unidad de volumen con velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d^3\mathbf{v}$ viene dado por

$$f(\mathbf{v}) = \frac{F(v)}{4\pi v^2} = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}. \quad (\text{p.5.2.4})$$

Así, para $T = 0$, la ecuación (p.5.2.4) se transforma en una función definida a trozos de la forma

$$f(\mathbf{v}) = \begin{cases} \frac{2m^3}{h^3} & \text{si } \epsilon < \mu_0 \\ 0 & \text{si } \epsilon > \mu_0 \end{cases}. \quad (\text{p.5.2.5})$$

A partir de la ecuación (p.5.2.5), obtenemos que

$$\langle v_x \rangle = 0 \quad (\text{p.5.2.6})$$

por simetría de la función de distribución, y

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3n} \int d^3\mathbf{v} v^2 f(\mathbf{v}) \\ &= \frac{1}{3n} 4\pi \int_0^{v_F} dv v^2 v^4 \frac{2m^3}{h^3} = \frac{8\pi}{15} \frac{m^3}{nh^3} v_F^5. \end{aligned} \quad (\text{p.5.2.7})$$

Por último, teniendo en cuenta que $mv_F = 2\mu_0$ y la condición de normalización

$$n = 4\pi \int_0^{v_F} dv v^2 \frac{2m^3}{h^3} = \frac{16}{3} \frac{\pi}{h^3} (2m^3)^{1/2} \mu_0^{3/2}, \quad (\text{p.5.2.8})$$

obtenemos que $\langle v_x^2 \rangle$ puede escribirse como

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{2}{5} \frac{\mu_0}{m}. \quad (\text{p.5.2.9})$$

Solución 5.3

Supongamos que la energía de los electrones de conducción W es constante. Justo por encima de esa energía, los electrones se encuentran en el exterior del metal, es decir, suficientemente cerca a escala macroscópica pero a una distancia relevante a escala microscópica. Definamos ϕ como la energía necesaria para arrancar un electrón del metal o la energía necesaria para mover un electrón desde el nivel de energía de Fermi hasta el exterior. Entonces, $\phi = W - \mu_0$, donde μ_0 es la energía de Fermi. Por lo tanto, $\mu_0 = W - \phi$.

La función de partición monoparticular para los electrones fuera del metal (no degenerados) es

$$\zeta = (2s + 1) \frac{V}{\lambda^3} = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}, \quad (\text{p.5.3.1})$$

donde se ha tenido en cuenta que para partículas que tengan espín s , el número de estados de espín por cada estado de traslación es $2s + 1$. El potencial químico para los electrones fuera del metal vendrá dado por

$$\begin{aligned} \mu &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial N} = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} \ln \frac{\zeta^N}{N!} \\ &= -k_B T [\ln \zeta - \ln N] = -k_B T \ln \left[\frac{2}{nh^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{p.5.3.2})$$

Este cálculo se ha realizado tomando el origen de energías en el nivel fundamental de los electrones fuera del metal. Si queremos igualar los potenciales químicos, debemos trasladar el origen al nivel de energía de los electrones de conducción del metal. Entonces,

$$\epsilon_r \rightarrow \epsilon'_r = \epsilon_r + W \Rightarrow \zeta' = \zeta e^{-\beta W} \Rightarrow \mu' = \mu + W. \quad (\text{p.5.3.3})$$

Igualando los potenciales químicos para electrones dentro y fuera del metal, llegamos a la expresión:

$$\begin{aligned}\mu' &= -k_B T \ln \left[\frac{2}{nh^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] + W = \mu_0 = W - \phi \\ \Rightarrow \ln \left[\frac{2}{nh^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right] &= \beta \phi \\ \Rightarrow \frac{2}{nh^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} &= e^{\beta \phi}.\end{aligned}\quad (\text{p.5.3.4})$$

Así, la densidad de electrones en el exterior es

$$n = \frac{2}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} e^{-\beta \phi}.\quad (\text{p.5.3.5})$$

Solución 5.4

a) El número de electrones que constituyen el sistema viene dado por

$$N = \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon),\quad (\text{p.5.4.1})$$

donde $f(\epsilon)d\epsilon$

$$f(\epsilon)d\epsilon = \mathcal{N}(\epsilon)\langle n(\epsilon) \rangle \equiv \mathcal{N}_0\langle n(\epsilon) \rangle\quad (\text{p.5.4.2})$$

es el número medio de electrones que en el sistema tienen una energía comprendida entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. En el cero absoluto ($\beta \rightarrow \infty$), $\langle n(\epsilon) \rangle = 1$ si $\epsilon < \mu_0$ mientras que $\langle n(\epsilon) \rangle = 0$ si $\epsilon > \mu_0$. De esta forma,

$$\langle n(\epsilon) \rangle = \Theta(\mu_0 - \epsilon),\quad (\text{p.5.4.3})$$

donde Θ es la función escalón de Heaviside. De este modo, a partir de la ecuación (p.5.4.1) podemos deducir la energía de Fermi:

$$N = \int_0^\infty d\epsilon f(\epsilon) = \mathcal{N}_0 \int_0^{\mu_0} d\epsilon = \mathcal{N}_0 \mu_0 \rightarrow \mu_0 = \frac{N}{\mathcal{N}_0}.\quad (\text{p.5.4.4})$$

b) En general, para $T \neq 0$

$$N = \int_0^\infty d\epsilon \frac{\mathcal{N}_0}{e^{\alpha + \beta \epsilon} + 1}.\quad (\text{p.5.4.5})$$

En el límite de no degeneración

$$e^\alpha \gg 1 \Rightarrow N \simeq e^{-\alpha} \mathcal{N}_0 \int_0^\infty d\epsilon e^{-\beta\epsilon} = e^{-\alpha} \mathcal{N}_0 k_B T. \quad (\text{p.5.4.6})$$

Así, la densidad de electrones en ese límite es

$$\frac{N}{V} = e^{-\alpha} \frac{\mathcal{N}_0}{V} k_B T. \quad (\text{p.5.4.7})$$

Por otro lado,

$$\frac{N}{\mathcal{N}_0} = e^{-\alpha} k_B T = \mu_0. \quad (\text{p.5.4.8})$$

De esta manera, la condición de no degeneración equivale a

$$e^\alpha = \frac{k_B T}{\mu_0} \gg 1 \Rightarrow k_B T \gg \mu_0. \quad (\text{p.5.4.9})$$

Solución 5.5

El número de estados con vector de onda \mathbf{k} con módulo entre k y $k + dk$ es

$$\mathcal{N}(k) dk = g \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk. \quad (\text{p.5.5.1})$$

Al pasar a la distribución de energías,

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(k) dk &= \mathcal{N}(\epsilon) d\epsilon = \mathcal{N}(\epsilon) c \hbar dk \\ \Rightarrow \mathcal{N}(\epsilon) &= g \frac{V}{2\pi^2} \frac{1}{c^3 \hbar^3} \epsilon^2 = g \frac{V}{c^3 \hbar^3} 4\pi \epsilon^2, \end{aligned} \quad (\text{p.5.5.2})$$

donde se ha tenido en cuenta que $\epsilon = cp$ y se ha utilizado la relación de de Broglie $p = \hbar k$.

a) El número de fermiones que constituyen el sistema es

$$N = \int_0^\infty d\epsilon \langle n(\epsilon) \rangle \mathcal{N}(\epsilon) = g \frac{4\pi V}{(hc)^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^2}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}. \quad (\text{p.5.5.3})$$

Si $T = 0$ ($\beta \rightarrow \infty$):

$$N = g \frac{4\pi V}{(hc)^3} \int_0^{\mu_0} d\epsilon \epsilon^2 = g \frac{4\pi V}{3(hc)^3} \mu_0^3. \quad (\text{p.5.5.4})$$

De la ecuación (p.5.5.4) podemos obtener μ_0 como

$$\mu_0 = \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{1/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3} hc \equiv \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{1/3} n^{1/3} hc. \quad (\text{p.5.5.5})$$

b) La energía media en $T = 0$ resulta

$$\langle E \rangle = g \frac{4\pi V}{(hc)^3} \int_0^{\mu_0} d\epsilon \epsilon^3 = g \frac{\pi V}{(hc)^3} \mu_0^4 = \frac{3}{4} N \mu_0. \quad (\text{p.5.5.6})$$

c) En el límite relativista la ecuación de Schrödinger debe ser modificada para ser compatible con la relatividad especial. Ello lleva a la ecuación de Dirac, cuya resolución queda por supuesto fuera del objetivo del presente curso. Sin embargo, a efectos del cálculo de la presión para el gas ideal de Fermi tridimensional, suponemos que la solución a la ecuación de Schrödinger de la partícula libre no relativista en una caja de volumen V sigue siendo una buena aproximación. En ese caso, la energía ϵ_r viene dada por

$$\begin{aligned} \epsilon_r &\equiv \epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m V^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (\text{p.5.5.7})$$

donde se ha supuesto una caja cúbica por sencillez ($V = L^3$) ya que las propiedades termodinámicas no dependen de la forma del recipiente. De este modo, la presión media es

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= - \sum \langle n_r \rangle \frac{\partial \epsilon_r}{\partial V} = \sum_r \langle n_r \rangle \frac{2}{3} \frac{\epsilon_r}{V} \\ &= \frac{2}{3} \frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi g} \right)^{1/3} n^{4/3} \hbar c. \end{aligned} \quad (\text{p.5.5.8})$$

CAPÍTULO 6

GAS IDEAL DE BOSE-EINSTEIN DEGENERADO

6.1. GAS DE BOSE-EINSTEIN DEGENERADO

Consideremos un gas de Bose-Einstein (BE) degenerado. En este caso, el número medio de bosones en el estado de partícula r viene dado por

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}. \quad (6.1)$$

De acuerdo a lo que vimos en el capítulo 4 sobre las estadísticas cuánticas, el potencial químico μ del gas de Bose es siempre menor o igual a la energía del estado fundamental. Ello implica que

$$\mu \leq \epsilon_r,$$

para cualquier r . Si suponemos que las partículas sólo poseen energía de traslación, entonces la energía más baja del estado de traslación es $\epsilon_0 \propto V^{-2/3}$. Así, $\epsilon_0 \rightarrow 0$ cuando $V \rightarrow \infty$, lo cual es cierto para un sistema macroscópico. Por todo ello, podemos concluir que

$$\boxed{\mu \leq 0}$$

para un gas de Bose.

Procedemos ahora de modo análogo a como lo hicimos en el gas de electrones. La idea esencial es considerar un sistema macroscópico ($V \rightarrow \infty$)

de modo que podemos suponer una distribución continua de energía. En ese caso, el número medio de bosones viene dado por

$$N = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} \simeq \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle. \quad (6.2)$$

En el caso de los bosones,

$$\mathcal{N}(\epsilon) = g \frac{V}{\sqrt{2\hbar^3 \pi^2}} m^{3/2} \epsilon^{1/2}, \quad (6.3)$$

donde $g = 2s + 1$ es el factor de degeneración asociado al número de espín s . Por tanto, el potencial químico $\mu(T)$ lo determinamos a partir de la condición de normalización:

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\sqrt{2\hbar^3 \pi^2}} m^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1}. \quad (6.4)$$

Supongamos que fijamos la densidad del gas N/V y vamos *disminuyendo* la temperatura (de modo que β *aumenta*). Es obvio que $\epsilon - \mu(T)$ debe *disminuir* para que la integral (6.4) pueda conservar su valor. Como $\epsilon - \mu = \epsilon + |\mu|$, resulta que al disminuir la temperatura disminuye el valor absoluto del potencial químico μ , o sea, μ *aumenta*. En resumen, si T disminuye entonces μ aumenta. Podemos ver esto con algo más de detalle si derivamos ambos miembros de la ecuación (6.4) con respecto a β . En ese caso, obtenemos la identidad

$$\int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2} e^{\beta(\epsilon - \mu)}}{[e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1]^2} \left(\epsilon - \mu - \beta \frac{\partial \mu}{\partial \beta} \right) = 0,$$

lo que implica que

$$\frac{\partial \mu}{\partial \beta} = \beta^{-1} (\epsilon + |\mu|) > 0. \quad (6.5)$$

Por todo lo dicho anteriormente, si vamos disminuyendo progresivamente la temperatura se debe alcanzar una temperatura T_0 para la cual μ tome el valor máximo posible, que es $\mu = 0$. Calculemos T_0 y veamos que es *finita*. Si hacemos $\beta = \beta_0$ y $\mu = 0$ en la ecuación (6.4), tenemos la identidad

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{g}{\sqrt{2\hbar^3 \pi^2}} m^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta_0 \epsilon} - 1} \\ &= g \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2\hbar^3 \pi^2}} \beta_0^{-3/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1}, \end{aligned} \quad (6.6)$$

donde en el último paso hemos hecho el cambio de variable $\beta_0 \epsilon = x$. Para el cálculo de la integral introducimos la llamada función zeta de Riemann ζ , definida como

$$\zeta(s) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-s} = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{s-1}}{e^x - 1}, \quad s > 1. \quad (6.7)$$

De esta forma, de acuerdo con la definición (6.7),

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad \zeta(3/2) \simeq 2,6124. \quad (6.8)$$

Así, teniendo en cuenta la ecuación (6.8), la relación (6.6) viene dada por

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\sqrt{2} \hbar^3 \pi^2} m^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(3/2) \beta_0^{-3/2}. \quad (6.9)$$

De la ecuación (6.9) podemos calcular T_0 , cuya expresión es finalmente

$$k_B T_0 = \frac{2 \hbar^2 \pi}{m} \left[\frac{N}{V} \frac{1}{g \zeta(3/2)} \right]^{2/3}. \quad (6.10)$$

En conclusión, la ecuación (6.4) carece de sentido si $T < T_0$ ya que entonces no existe ningún valor de $\mu(T)$ que la satisfaga.

Podemos interpretar el resultado anterior de otro modo suponiendo que ahora fijamos la temperatura T y *augmentamos* el número de partículas (para un valor dado de V). En este caso, de acuerdo con (6.4), un *aumento* de N exigirá una *disminución* de $e^{\beta(\epsilon - \mu)}$ o mejor dicho de $e^{-\beta\mu} = e^{+\beta|\mu|}$, por lo que $|\mu|$ debe ir disminuyendo. ¿Hasta cuando puede aumentar (disminuir) μ ($|\mu|$)? Hasta su valor límite, $\mu = 0$, en donde N toma su valor máximo $N = N_{\text{máx}}$. Ese valor máximo $N_{\text{máx}}$ se determina a partir de (6.4) haciendo $\mu = 0$ y $N = N_{\text{máx}}$:

$$\frac{N_{\text{máx}}}{V} = \frac{g}{\hbar^3} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \zeta(3/2) (k_B T)^{3/2}. \quad (6.11)$$

De acuerdo con esto, el número de bosones tiene una cota superior proporcional a $T^{3/2}$. En particular, en el límite $T \rightarrow 0$, no podría existir un gas ideal de bosones. Sin embargo, esto está en contradicción con el hecho de que en el cero absoluto uno espera que todos los bosones se encuentren en el estado fundamental. Entonces, **¿dónde está el origen de esta paradoja?**

6.1.1. Resolución de la paradoja

El origen de esta paradoja radica esencialmente en el paso de la distribución *discreta* de niveles energéticos a la distribución *continua*. Ello hace que

$$\mathcal{N}(\epsilon) \propto \epsilon^{1/2} \rightarrow 0, \quad \text{si } \epsilon \rightarrow 0,$$

por lo que

$$f(\epsilon) = \mathcal{N}(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle \propto \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \rightarrow 0, \quad \text{si } \epsilon \rightarrow 0.$$

En otras palabras, estamos admitiendo implícitamente que el número medio de partículas en estados con energía $\epsilon \rightarrow 0$ es nulo. Este error no es relevante en la estadística de Fermi (donde como máximo habrá un fermión) o en la de Bose a altas temperaturas, pues en ambos casos el número medio de partículas con energías nulas es mucho menor que el número total de partículas.

Sin embargo, en el gas de BE a bajas temperaturas, tener en cuenta la población de partículas en el nivel fundamental ($\epsilon \rightarrow 0$) es muy importante ya que precisamente los bosones tienden a agruparse en dicho nivel energético a temperaturas muy bajas. Por todo ello, a efectos de tener en cuenta el número de bosones N_0 en el estado fundamental, conviene escribir el número de partículas N como

$$N = N_0 + N', \quad (6.12)$$

donde N' representa el número de bosones en estados excitados. Entonces, de acuerdo con (6.1), N_0 viene dado por

$$N_0 = \frac{g}{e^{-\beta\mu} - 1}, \quad (6.13)$$

mientras que para estados de energías $\epsilon_r > 0$, podemos suponer la distribución continua (6.2) y escribir N' en la forma

$$N' = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r-\mu)} - 1} \simeq \frac{gV}{\sqrt{2}\hbar^3\pi^2} m^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon_r-\mu)} - 1}. \quad (6.14)$$

El estudio de las propiedades del gas de Bose degenerado en todo el rango de temperaturas es muy complicado ya que requiere el empleo del cálculo numérico. En lo que sigue haremos un estudio cualitativo del llamado fenómeno de condensación de BE.

6.2. CONDENSACIÓN DE BOSE-EINSTEIN

Es evidente que los razonamientos que hemos hecho antes para N pueden perfectamente trasladarse ahora a N' . Así, el valor máximo de N' a una temperatura T dada viene dado por

$$N'_{\text{máx}} = Vg\zeta(3/2) \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (6.15)$$

Por otro lado, si mantenemos la definición de la temperatura T_0 , tenemos que

$$N = Vg\zeta(3/2) \left(\frac{mk_{\text{B}}T_0}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (6.16)$$

De acuerdo con las ecuaciones (6.15) y (6.16), tenemos la relación

$$\boxed{\frac{N'_{\text{máx}}}{N} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}}. \quad (6.17)$$

Veamos ahora los distintos regímenes en los que nos podemos encontrar.

- Supongamos el gas de Bose a una cierta densidad N/V y a temperaturas suficientemente altas ($T \gg T_0$). En ese caso, de acuerdo con (6.17), $N'_{\text{máx}} \gg N$. En consecuencia, todas las partículas se encuentran en estados excitados, lo que corresponde a $|\mu| \gg 0$ y $N_0 \ll 1$. En otras palabras,

$$\boxed{T \gg T_0 \Rightarrow N' \simeq N \Rightarrow N_0 \ll N, \quad |\mu| \gg 0.} \quad (6.18)$$

- Seguimos disminuyendo la temperatura, pero manteniendo N/V constante. Entonces al alcanzar la temperatura $T = T_0$, de acuerdo con (6.17), $N'_{\text{máx}} = N$. Ahora bien, este hecho **no significa** que $\mu = 0$. Ambas cosas eran equivalentes cuando considerábamos (erróneamente) el estado fundamental. Así, aunque $N'_{\text{máx}} = N$, el potencial químico es pequeño pero *no* es ahora nulo. Como $\mu \neq 0$, tenemos que $N' < N'_{\text{máx}}$ y

$$\boxed{N_0 \sim N' < N.} \quad (6.19)$$

En otras palabras, empieza a haber un número relevante (no despreciable) de bosones en el nivel fundamental.

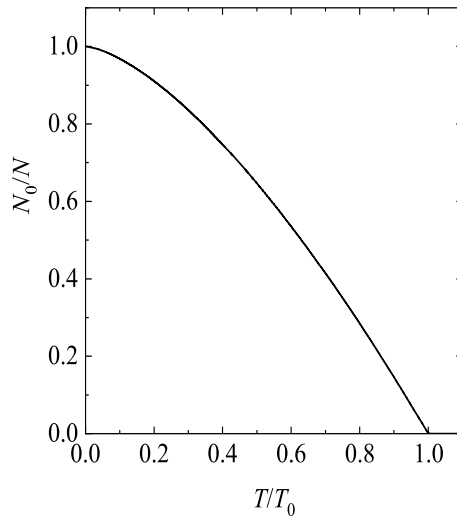


Figura 6.1: Variación del número relativo de bosones N_0/N en el estado fundamental de energía frente a la temperatura T/T_0 .

- Si seguimos disminuyendo la temperatura por debajo de T_0 ($T < T_0$), entonces $N'_{\text{máx}}$ continuará disminuyendo ($N'_{\text{máx}} < N$) y en consecuencia el número de bosones en el nivel fundamental N_0 irá aumentando. Para $T < T_0$, $N' \simeq N'_{\text{máx}}$ (porque $|\mu| \simeq 0$), por lo que

$$N_0 = N - N' \simeq N - N'_{\text{máx}} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right]. \quad (6.20)$$

A estas temperaturas el potencial químico es prácticamente nulo. Cuanto más se disminuye la temperatura, más y más partículas se agrupan en el nivel fundamental de energía.

El comportamiento de N_0/N frente a T/T_0 se representa en la figura 6.1. El fenómeno asociado a la acumulación de partículas en el estado fundamental (con $\epsilon = 0$) es el conocido como el fenómeno de la condensación de BE, siendo T_0 la temperatura de condensación.

6.3. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL GAS DE BOSONES

6.3.1. Propiedades termodinámicas del gas de bosones por debajo de la temperatura de condensación ($T < T_0$)

Como dijimos antes, el estudio de las propiedades termodinámicas del gas de Bose en todo el rango de temperaturas es muy complejo debido al hecho de que el potencial químico μ es en general una función de la temperatura T . Sin embargo, por debajo de la temperatura de condensación ($T < T_0$), se puede llevar a cabo un estudio cualitativo algo más preciso ya que en esa región μ es muy pequeño por lo que podemos tomarlo como cero ($\mu \simeq 0$). Teniendo en cuenta esta aproximación, la energía media $\langle E \rangle$ para $T < T_0$ podemos obtenerla como

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= N_0 \times 0 + \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \epsilon \langle n(\epsilon) \rangle \\
 &= g \frac{V}{\sqrt{2} \hbar^3 \pi^2} m^{3/2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta\epsilon} - 1} \\
 &= g \frac{V}{\sqrt{2} \hbar^3 \pi^2} m^{3/2} \beta^{-5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right) \\
 &= \frac{3}{2} \zeta\left(\frac{5}{2}\right) g V \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2}, \quad \zeta(5/2) \simeq 1,341. \quad (6.21)
 \end{aligned}$$

Al deducir la ecuación (6.21) se ha tenido en cuenta que $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$. La expresión (6.21) se puede reescribir en términos de la temperatura de condensación cuando se considera la definición (6.10) de T_0 . En ese caso, la ecuación (6.21) se puede escribir como

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N k_B T \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \simeq 0,770 N k_B T \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (6.22)$$

A partir de la ecuación (6.22) podemos calcular el calor específico a volumen constante C_V y la presión p :

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{15}{4} \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N k_B \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \simeq 1,925 N k_B \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}, \quad (6.23)$$

$$pV = \frac{2}{3} \langle E \rangle = \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N k_B T \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) g V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2}. \quad (6.24)$$

De acuerdo con (6.24), como $V \neq 0$, entonces

$$p = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) g \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (k_B T)^{5/2}. \quad (6.25)$$

En otras palabras, p es independiente del volumen. Esto está ligado al hecho de que las partículas que se encuentran en $\epsilon = 0$ carecen de cantidad de movimiento, por lo que no contribuyen a la presión. De hecho, sólo contribuyen a la presión las N' partículas con energías $\epsilon > 0$. Así, al duplicar el volumen por ejemplo, la presión no disminuye (como sucede en un gas ideal clásico) porque también aumenta N' ($N' \propto V$).

6.3.2. Gas de bosones débilmente degenerado para $T > T_0$

Para poder dibujar (al menos cualitativamente) la dependencia de $\langle E \rangle$ y C_V con T debemos determinar el comportamiento de dichas magnitudes en el rango $T > T_0$. Dado que el cálculo es muy complejo en ese rango de temperaturas, una posibilidad es considerar un gas débilmente degenerado, es decir, un gas donde $e^{-\alpha}$ es muy pequeño. Es importante recordar que el parámetro de degeneración $y \equiv n\lambda^3$ (donde $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$) nos determina el nivel de degeneración del gas. En particular, las estadísticas cuánticas de Fermi–Dirac y Bose–Einstein convergen a la estadística clásica de Maxwell–Boltzmann en el límite $y \rightarrow 0$.

Sin embargo, para obtener las propiedades del gas de Bose más allá de la estadística clásica, podemos suponer una degeneración débil ($e^{-\alpha} \ll 1$), desarrollar $\ln Q$ en potencias de $e^{-\alpha}$ y retener sólo la primera contribución al $\ln Q$ distinta de la asociada a la aproximación clásica. Así, en el caso de

un gas débilmente degenerado de bosones, $e^{-\alpha} \ll 1$ y $\ln Q$ puede escribirse en la forma

$$\ln Q \simeq \sum_r e^{-(\beta\epsilon_r + \alpha)} + \frac{1}{2} \sum_r e^{-2(\beta\epsilon_r + \alpha)}, \quad (6.26)$$

donde hemos tenido en cuenta que $\ln(1-x) \simeq -x - \frac{1}{2}x^2$ cuando $x \ll 1$. En el caso de un gas monoatómico (cuyos únicos grados de libertad son los de traslación), tenemos que en el límite clásico

$$\zeta = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = \frac{V}{\lambda^3}, \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (6.27)$$

De acuerdo con la relación (6.27),

$$\sum_r e^{-2\beta\epsilon_r} = \sum_r e^{-\beta'\epsilon_r} = \frac{V}{h^3} \left(2\pi m \frac{k_B T}{2}\right)^{3/2} = 2^{-3/2} \frac{V}{\lambda^3}, \quad (6.28)$$

donde $\beta' = 2\beta$. Por consiguiente, de acuerdo con las ecuaciones (6.27) y (6.28), $\ln Q$ se puede escribir como

$$\ln Q \simeq \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} + \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} \right). \quad (6.29)$$

A partir de la expresión (6.29) podemos obtener $\langle N \rangle$ y $\langle E \rangle$:

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} + \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} \right), \quad (6.30)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = -V \left(e^{-\alpha} + \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} \right) \frac{\partial}{\partial \beta} \lambda^{-3} \\ &= \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} + \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} \right). \end{aligned} \quad (6.31)$$

En esta última expresión hemos tenido en cuenta que $\lambda^{-3} \propto \beta^{-3/2}$, por lo que

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \lambda^{-3} = -\frac{3}{2} \frac{\lambda^{-3}}{\beta}. \quad (6.32)$$

De acuerdo con (6.31), se obtiene que $\ln Q = (2/3)\beta\langle E \rangle$, como era de esperar.

Queremos escribir las expresiones (6.30) y (6.31) de forma algo más explícita. Para ello queremos eliminar el término $e^{-\alpha}$ entre las dos ecuaciones

anteriores. De hecho, la ecuación (6.30) permite expresar $e^{-\alpha}$ en función de $\langle N \rangle$ mediante una ecuación de segundo grado. En lugar de resolver dicha ecuación de forma exacta, vamos a obtener las propiedades termodinámicas del gas como un desarrollo en potencias de $e^{-\alpha}$. En particular, en primera aproximación (estadística de Maxwell-Boltzmann), sabemos que

$$e^{-\alpha} = \frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3 = n \lambda^3 \equiv y,$$

donde como hemos dicho anteriormente y es el parámetro de degeneración. Cuando $y \ll 1$, suponemos que $e^{-\alpha}$ se puede desarrollar en potencias de y . Teniendo en cuenta sólo los dos primeros términos, $e^{-\alpha}$ se puede escribir como

$$e^{-\alpha} = y + ay^2, \quad (6.33)$$

donde el coeficiente a debe obtenerse de modo consistente. Para determinar a , escribamos la ecuación (6.30) en la forma

$$\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3 = y = e^{-\alpha} + \frac{e^{-2\alpha}}{2^{3/2}}. \quad (6.34)$$

Teniendo en cuenta el desarrollo en serie (6.33), la ecuación (6.34) se puede reescribir como

$$y = y + ay^2 + 2^{-3/2}y^2 \longrightarrow a = -2^{-3/2}, \quad (6.35)$$

donde se han despreciado términos de tercer orden y superiores en y . Sustituyendo en la ecuación (6.31) de la energía, podemos escribir el resultado

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \frac{1}{y} \left(y - 2^{-3/2}y^2 + 2^{-5/2}y^2 + \dots \right), \quad (6.36)$$

por lo que a primer orden en y , $\langle E \rangle$ viene dado por

$$\boxed{\langle E \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \left(1 - 2^{-5/2}y \right)}. \quad (6.37)$$

De la ecuación general del gas cuántico ideal $pV = (2/3)\langle E \rangle$, obtenemos la ecuación de estado

$$\boxed{pV = \langle N \rangle k_B T \left(1 - 2^{-5/2}y \right)}. \quad (6.38)$$

A partir de (6.36), el calor específico viene dado por

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B \left(1 + 2^{-7/2}y \right)}. \quad (6.39)$$

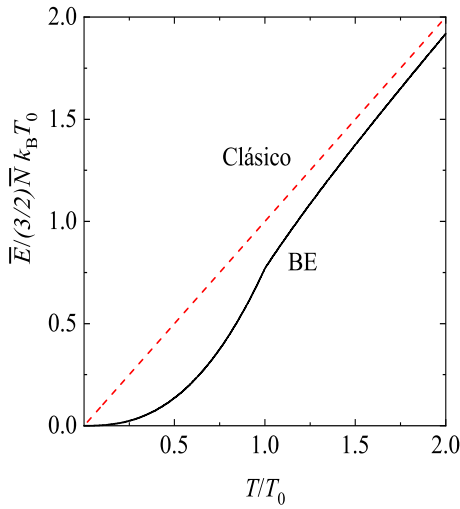


Figura 6.2: Energía de un gas ideal de Bose en función de la temperatura relativa T/T_0 . Para $T < T_0$, la energía media es proporcional a $T^{5/2}$. Para $T > T_0$, la energía media se aproxima al resultado clásico $[\bar{E}/(3/2)N\bar{k}_BT_0 = T/T_0]$ de acuerdo con la ecuación (6.37).

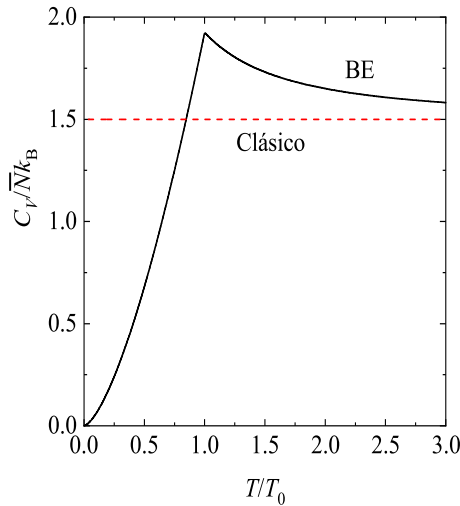


Figura 6.3: Capacidad calorífica a volumen constante de un gas ideal de Bose en función de la temperatura relativa T/T_0 . Para $T < T_0$, la capacidad calorífica es proporcional a $T^{3/2}$. Para $T > T_0$, la capacidad calorífica se aproxima al resultado clásico ($C_V/\bar{N}k_B = 3/2$) de acuerdo con la ecuación (6.39).

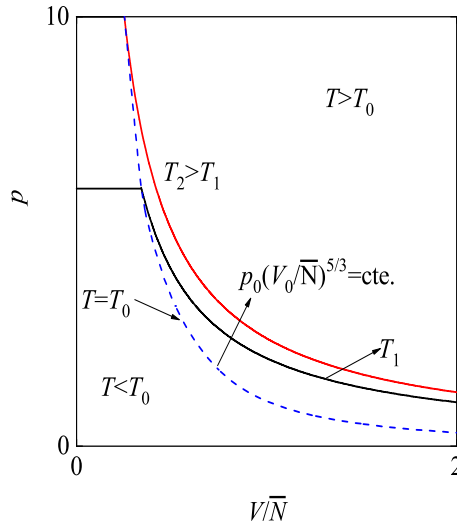


Figura 6.4: Isothermas de un gas ideal de Bose a dos temperaturas distintas $T_2 > T_1$.

6.3.3. Propiedades del gas ideal de Bose en todo el rango de temperaturas

Una vez obtenidas las propiedades termodinámicas del gas ideal de Bose para $T < T_0$ y $T > T_0$ (en este rango de forma muy cualitativa a partir de los resultados del gas *débilmente* degenerado), es interesante mostrar algunas gráficas ilustrativas al respecto. En primer lugar, la figura 6.2 muestra la dependencia de la energía media del gas de Bose con la temperatura. Cuando $T < T_0$, $\langle E \rangle \propto T^{5/2}$, mientras a temperaturas altas ($T \gg T_0$) la energía media tiende a su valor clásico ($\langle E \rangle = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T$).

Como complemento a la figura 6.2, la figura 6.3 muestra la capacidad calorífica C_V , donde $C_V \propto T^{3/2}$ para $T > T_0$, tendiendo al valor clásico de nuevo ($C_V = \frac{3}{2} \bar{N} k_B$) para $T \gg T_0$. En particular, a $T = T_0$, $C_V \simeq 1,925 \bar{N} k_B$, de acuerdo con la ecuación (6.23). Un punto importante a resaltar es que la derivada de C_V respecto de T presenta un salto *discontinuo*, como puede verse en la figura 6.3. Cálculos más precisos muestran que este salto discontinuo es *finito* y su valor es

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_{T=T_0^+} - \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_{T=T_0^-} = -3,665 \frac{N k_B}{T_0}. \quad (6.40)$$

Es importante señalar que la figura 6.3 para C_V es muy similar a la que

se obtiene experimentalmente para el He^4 líquido. Ello llevó a sugerir a F. London en 1938 que la transición de fase que presenta el He^4 líquido a una temperatura aproximada de 2,17 K podía estar relacionada con el fenómeno de la condensación de Bose–Einstein. Dicha temperatura crítica está asociada al fenómeno de la *superfluididez* (capacidad del líquido a fluir sin viscosidad). Así, si se sustituyen los datos del He^4 ($g = 1$, $m = 6,64 \times 10^{-24}$ g, y una densidad $\rho = 0,146$ g/cm³) en la ecuación (6.10), se obtiene un valor de $T_0 = 3,13$ K. Este valor es del mismo orden de magnitud que el obtenido experimentalmente. En todo caso, no era de esperar mejor acuerdo ya que el líquido He^4 no se puede tratar como un gas ideal de bosones ya que en la aparición de la superfluididez juegan un papel muy importante las interacciones entre los átomos del líquido. Lo que tal vez si es factible admitir es que la superfluididez es una manifestación macroscópica del fenómeno de la condensación de Bose–Einstein.

Una gráfica interesante es la de las isothermas de un gas ideal de Bose. De acuerdo a la ecuación (6.25), la presión p es independiente del volumen a temperaturas por debajo de la de condensación. El cambio en la forma de las isothermas tiene lugar cuando la densidad ha aumentado lo suficiente para que el correspondiente valor de T_0 supere al de la temperatura en cuestión. Si extrapolamos los resultados al límite $T \rightarrow T_0$ al objeto de hacer estimaciones, tenemos que para $T = T_0$,

$$p = \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right) \bar{N}}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right) V} k_B T_0. \quad (6.41)$$

Dado que $T_0 \propto (\bar{N}/V)^{2/3}$, entonces $p \propto (\bar{N}/V)^{5/3}$ en $T = T_0$. Por ello, la ecuación de las isothermas en $T = T_0$ es

$$p_0 \left(\frac{V_0}{\bar{N}} \right)^{5/3} = \text{cte}, \quad (6.42)$$

donde p_0 y V_0 son la presión y volumen, respectivamente, a $T = T_0$. La ecuación (6.42) sigue siendo válida cuando se realizan cálculos más exactos. La figura 6.4 ilustra (de modo cualitativo) el comportamiento de las isothermas del gas ideal de Bose. Así, a una cierta temperatura T_1 , cuando la densidad del gas es tal que $T_1 < T_0$ entonces la presión es una constante independiente de la densidad. Sin embargo, si seguimos disminuyendo la densidad (aumentamos

V/\bar{N}), entonces conseguimos primero cruzar la isoterma de $T = T_0$ [dada por (6.42)] para después ($T_1 > T_0$) tener un comportamiento dado por la ecuación (6.38) (al menos para un gas débilmente degenerado).

Aunque el fenómeno de la superfluididad evidencia de forma indirecta la existencia del fenómeno de la condensación de Bose–Einstein, no fue hasta el año 1995 donde un grupo de investigadores dirigidos por E. Cornell y C. Wieman (Universidad de Colorado, EE. UU.) obtuvieron la primera prueba experimental directa de la condensación de Bose–Einstein. El experimento se llevó a cabo en un gas diluido de átomos de rubidio Rb^{87} (átomos que son bosones). La condensación de Bose–Einstein aparece a la temperatura $T \sim 170 \text{ nK}$ ($1 \text{ nK} = 10^{-9} \text{ K}$) y con una densidad de partículas $n = N/V \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Esta es realmente una densidad muy pequeña que hace que la distancia media entre átomos sea mucho mayor que el rango efectivo de las fuerzas interatómicas. En estas condiciones resulta una muy buena aproximación considerar al gas como un gas ideal de bosones.

PROBLEMAS DE EVALUACIÓN

- 6.1. Mostrar que en un gas bidimensional de Bose–Einstein no existe condensación de Bose.
- 6.2. Consideremos un gas de Bose–Einstein altamente degenerado en condiciones tales que los efectos relativistas son importantes. En estas condiciones la energía ϵ de una partícula libre está relacionada con su cantidad de movimiento p por $\epsilon = cp$. Teniendo en cuenta que el número de estados de una partícula con número de onda comprendido entre k y $k + dk$ es $\mathcal{N}(k)dk = Ak^2dk$, donde A es una constante, determinar:
- La temperatura de condensación T_0 en el caso de que dicho sistema presente el fenómeno de la condensación de Bose–Einstein.
 - La energía media del sistema para temperaturas $T < T_0$.
- 6.3. Un gas de N bosones se encuentra encerrado en un volumen $V = L^d$ en un universo de d dimensiones. Teniendo en cuenta que los niveles energéticos de traslación de una partícula en una caja de arista L son $\epsilon = (\hbar^2\pi^2/2mL^2)(n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_d^2)$, con $n_i = 1, 2, \dots$. Probar que:
- La densidad de estados $\mathcal{N}(\epsilon)$ es proporcional a $V\epsilon^{(d-2)/2}$ en el límite de volúmenes grandes.
 - La temperatura de condensación T_0 depende de la densidad N/V como $T_0 \propto (N/V)^{2/d}$.
 - Determinar asimismo a que potencia de la temperatura es proporcional la energía media por unidad de volumen $\langle E \rangle/V$ si $T < T_0$.
- 6.4. Consideremos un gas ideal de Bose formado por partículas que tienen grados internos de libertad. Supongamos que los niveles de energía asociados con grados internos están tan separados que a temperaturas no muy altas es suficiente considerar sólo los dos niveles de energía más bajos 0 y ϵ_1 , siendo no degenerados. Por otro lado, supongamos que ϵ_1 es mucho mayor que los posibles valores de energía correspondientes a los estados de traslación. Razonar si la temperatura de condensación que se obtendría sería mayor o menor que la correspondiente a cuando no hubiera grados internos. Determinar explícitamente la temperatura de condensación del gas en cuestión. Comprobar que el resultado es consistente con lo concluido anteriormente.

- 6.5. Un sistema está constituido por partículas de espín $3/2$ débilmente interactuantes. La densidad del sistema es de 10^{27} partículas/m³, y la temperatura es tal que la cantidad de movimiento de una partícula típica es del orden de 10^{-22} Kg·m/s. ¿Es absolutamente necesario describir el sistema mediante una de las estadísticas cuánticas? ¿Cuál? Si las partículas tuvieran espín 1 y se hallaran a la misma densidad y temperatura, ¿aumentaría o disminuiría la presión? ($h = 6,631 \times 10^{-34}$ J·s).

Solución de los problemas de evaluación

Solución 6.1

En primer lugar, habrá que calcular los estados estacionarios de una partícula libre encerrada en una caja bidimensional de lados L_x, L_y y de masa m . Admitamos que la partícula sólo posee energía de traslación. En este caso, la ecuación de autovalores del hamiltoniano es

$$\hat{H}\psi_E(\mathbf{r}) = E_\psi\psi_E(\mathbf{r}) \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_E(\mathbf{r}) = E\psi_E(\mathbf{r}), \quad (\text{p.6.1.1})$$

con condiciones de contorno

$$\psi_E(\mathbf{r}) = 0, \text{ si } \begin{cases} x = 0, L_x \\ y = 0, L_y \end{cases}. \quad (\text{p.6.1.2})$$

Para resolver la ecuación (p.6.1.1) aplicamos el método de separación de variables: $\psi_E(\mathbf{r}) = X(x)Y(y)$. De esta forma,

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}X(x) &= E_x X(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}Y(y) &= E_y Y(y) \end{aligned} \right\} E_x + E_y = E. \quad (\text{p.6.1.3})$$

La solución general de la primera ecuación es

$$X(x) = A \sin k_x x + B \cos k_x x, \quad (\text{p.6.1.4})$$

donde el número de onda

$$k_x = \sqrt{\frac{2mE_x}{\hbar^2}}. \quad (\text{p.6.1.5})$$

Aplicando a la solución (p.6.1.4) las condiciones de contorno dadas en la ecuación (p.6.1.2) obtenemos

$$\begin{aligned} X(0) &= 0 \Rightarrow B = 0, \\ X(L_x) &= 0 \Rightarrow k_x L_x = n_x \pi, \quad n_x = 1, 2, \dots \Rightarrow k_x = n_x \frac{\pi}{L_x}. \end{aligned} \tag{p.6.1.6}$$

Por tanto, la función de onda bidimensional resulta ser

$$\psi_E(\mathbf{r}) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y), \tag{p.6.1.7}$$

siendo

$$k_x = n_x \frac{\pi}{L_x}, \quad k_y = n_y \frac{\pi}{L_y}. \tag{p.6.1.8}$$

De acuerdo con la expresión (p.6.1.7), el autovalor de la energía en dos dimensiones se puede expresar como

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right). \tag{p.6.1.9}$$

Por tanto, el espectro de energía es degenerado. Si los números (L_x, L_y) son muy grandes, los posibles valores de la energía están muy próximos entre sí. Por esta razón, al plantearnos cuántos estados estacionarios existen con una energía comprendida entre E y $E + \Delta E$, podemos suponer que, siendo E_0 el estado fundamental, $E_0 \ll \Delta E \ll E$. Así, podemos suponer una distribución continua de energía.

A continuación, consideremos los estados que existen con k_x entre k_x y $k_x + dk_x$. Para un valor de n_y :

$$dn_x = \frac{L_x}{\pi} dk_x. \tag{p.6.1.10}$$

Considerando las dos componentes:

$$\frac{L_x L_y}{\pi^2} dk_x dk_y = dn_x dn_y. \tag{p.6.1.11}$$

Así, para cualquier valor del ángulo polar θ , el número de estados con vector de onda \mathbf{k} con módulo entre k y $k + dk$ es

$$\mathcal{N}(k)dk = \frac{1}{4} \frac{L_x L_y}{\pi^2} 2\pi k dk, \tag{p.6.1.12}$$

donde hemos dividido por 4 para tener en cuenta el cuadrante de superficie donde $k_x \geq 0$, $k_y \geq 0$. Al pasar a la distribución de energías,

$$\mathcal{N}(k)dk = \mathcal{N}(E)dE = \mathcal{N}(E)\frac{\hbar^2}{m}kdk \Rightarrow \mathcal{N}(E) = \frac{L_x L_y m}{2\pi \hbar^2}, \quad (\text{p.6.1.13})$$

donde hemos hecho uso de la relación $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. En el límite de volúmenes grandes y despreciando el efecto de la pared, es de esperar que el resultado sea independiente de la forma geométrica del sistema. En el caso de los bosones,

$$\mathcal{N}(E) = g \frac{L_x L_y m}{2\pi \hbar^2}, \quad (\text{p.6.1.14})$$

donde $g = 2s + 1$ es el factor de degeneración asociado al espín s .

Una vez calculados los estados estacionarios de una partícula libre en una caja bidimensional, procedemos a comprobar si existe o no condensación de Bose. Para ello, debe existir alguna temperatura finita T_0 para la que $\mu = 0$.

El número de bosones que constituyen el sistema es

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty \mathcal{N}(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle = g \frac{L_x L_y m}{2\pi \hbar^2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \\ &= g \frac{L_x L_y m}{2\pi \hbar^2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon-\mu)}} \\ &= g \frac{L_x L_y m}{2\pi \hbar^2} \sum_{\ell=1}^\infty \int_0^\infty d\epsilon e^{-\beta(\epsilon-\mu)\ell} \\ &= g \frac{L_x L_y m}{2\pi \hbar^2} k_B T \sum_{\ell=1}^\infty \frac{e^{\beta\mu\ell}}{\ell}, \end{aligned} \quad (\text{p.6.1.15})$$

donde hemos hecho uso del resultado

$$\sum_{\ell=1}^\infty e^{-a\ell} = \frac{e^{-a}}{1 - e^{-a}}. \quad (\text{p.6.1.16})$$

Si $\mu = 0$,

$$N \propto \sum_{\ell=1}^\infty \frac{1}{\ell}. \quad (\text{p.6.1.17})$$

Sin embargo, cuando $\ell \rightarrow \infty$, tenemos que

$$\sum_{\ell=1}^{5000} \frac{1}{\ell} \simeq 9,09450, \quad \sum_{\ell=1}^{50000} \frac{1}{\ell} \simeq 11,3970, \quad (\text{p.6.1.18})$$

es decir, la serie no converge. Por tanto, si $\mu = 0$, para que N esté acotado (número de partículas dado), necesariamente $\beta \rightarrow \infty$ o, equivalentemente, $T = 0$. Así, no existe ninguna temperatura *finita* T_0 para la que $\mu = 0$ y, en consecuencia, no existe condensación de Bose–Einstein en dos dimensiones.

Solución 6.2

El número de estados con vector de onda \mathbf{k} con módulo entre k y $k + dk$ es

$$\mathcal{N}(k)dk = Ak^2 dk. \quad (\text{p.6.2.1})$$

Al pasar a la distribución de energías,

$$\mathcal{N}(k)dk = \mathcal{N}(\epsilon)d\epsilon = \mathcal{N}(\epsilon)c\hbar dk \Rightarrow \mathcal{N}(\epsilon) = A\epsilon^2 \frac{1}{c^3 \hbar^3}, \quad (\text{p.6.2.2})$$

donde se ha tenido en cuenta que $\epsilon = cp$ y se ha utilizado la relación de de Broglie $p = \hbar k$.

a) El número de bosones que constituyen el sistema es

$$N = \int_0^\infty d\epsilon \langle n(\epsilon) \rangle \mathcal{N}(\epsilon) = \frac{A}{c^3 \hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^2}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}. \quad (\text{p.6.2.3})$$

Si $\mu = 0$ ($\beta \rightarrow \beta_0$):

$$\begin{aligned} N &= \frac{A}{c^3 \hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^2}{e^{\beta_0 \epsilon} - 1} = \left| \begin{array}{l} \beta_0 \epsilon = x \\ \beta_0 d\epsilon = dx \end{array} \right| \\ &= \frac{A}{c^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta_0^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{x^2}{e^x - 1} = \frac{A}{c^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta_0^3} \Gamma(3)\zeta(3). \end{aligned} \quad (\text{p.6.2.4})$$

Despejando en la ecuación (p.6.2.4), concluimos que la temperatura de condensación es

$$T_0 = \frac{c\hbar}{1,34k_B} \left(\frac{N}{A} \right)^{1/3}. \quad (\text{p.6.2.5})$$

b) Si $T < T_0$, $|\mu| \simeq 0$, y la energía media resulta

$$\langle E \rangle = N_0 \times 0 + \int_0^\infty d\epsilon \langle n(\epsilon) \rangle \mathcal{N}(\epsilon) \epsilon = \frac{A}{c^3 \hbar^3} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^3}{e^{\beta\epsilon} - 1}. \quad (\text{p.6.2.6})$$

Realizando el cambio $\beta\epsilon = x$,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{A}{c^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^4} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= \frac{A}{c^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^4} \Gamma(4) \zeta(4) = \frac{A}{c^3 \hbar^3} \frac{1}{\beta^4} \frac{\pi^4}{15}. \end{aligned} \quad (\text{p.6.2.7})$$

Solución 6.3

a) Tenemos un gas de bosones en d dimensiones. Los niveles energéticos de traslación de una partícula en una caja d -dimensional de arista L son

$$\epsilon = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left(\frac{n_1^2}{L^2} + \frac{n_2^2}{L^2} + \dots + \frac{n_d^2}{L^2} \right), \quad (\text{p.6.3.1})$$

donde

$$k^2 = \sum_{i=1}^d k_i^2, \quad k_i = \frac{\pi n_i}{L}. \quad (\text{p.6.3.2})$$

Los estados que existen con k_i entre k_i y $k_i + dk_i$, fijados los valores de $n_{j \neq i}$ son

$$dn_i = \frac{L_i}{\pi} dk_i. \quad (\text{p.6.3.3})$$

Para las d componentes:

$$\left(\frac{L}{\pi} \right)^d dk_1 dk_2 \dots dk_d = dn_1 dn_2 \dots dn_d. \quad (\text{p.6.3.4})$$

De esta manera, pasando a coordenadas hipersféricas y considerando isotropía espacial, el número de estados con vector de onda \mathbf{k} con módulo entre k y $k + dk$ es

$$\mathcal{N}(k) dk \propto L^d k^{d-1} dk = V k^{d-1} dk. \quad (\text{p.6.3.5})$$

Al pasar a la distribución de energías,

$$\begin{aligned} \mathcal{N}(k)dk &= \mathcal{N}(\epsilon)d\epsilon = \mathcal{N}(\epsilon)\frac{\hbar^2}{m}kdk \\ \Rightarrow \mathcal{N}(\epsilon) &\propto V k^{d-1} \frac{1}{k} = V k^{d-2} \propto V \epsilon^{(d-2)/2}, \end{aligned} \quad (\text{p.6.3.6})$$

donde se ha tenido en cuenta que $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m$. En el límite de volúmenes grandes y despreciando el efecto de la pared es de esperar que el resultado sea independiente de la forma geométrica del sistema.

b) El número de bosones N que constituyen el sistema viene dado por

$$N = \int_0^\infty d\epsilon \langle n(\epsilon) \rangle \mathcal{N}(\epsilon) \propto \int_0^\infty d\epsilon \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} V \epsilon^{(d-2)/2}. \quad (\text{p.6.3.7})$$

Si $\mu = 0$ ($\beta \rightarrow \beta_0$):

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &\propto \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{(d-2)/2}}{e^{\beta_0 \epsilon} - 1} = \left| \begin{array}{l} \beta_0 \epsilon = x \\ \beta_0 d\epsilon = dx \end{array} \right| \\ &= \frac{1}{\beta_0} \beta_0^{-(d-2)/2} \int_0^\infty dx \frac{x^{(d-2)/2}}{e^x - 1}. \end{aligned} \quad (\text{p.6.3.8})$$

Concluimos que

$$\frac{N}{V} \propto \beta_0^{-d/2} \Rightarrow T_0 \propto \left(\frac{N}{V} \right)^{2/d}. \quad (\text{p.6.3.9})$$

c) Si $T < T_0$, $|\mu| \simeq 0$, y la energía media resulta

$$\langle E \rangle = N_0 \times 0 + \int_0^\infty d\epsilon \langle n(\epsilon) \rangle \mathcal{N}(\epsilon) \epsilon \propto V \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{(d-2)/2+1}}{e^{\beta\epsilon} - 1}. \quad (\text{p.6.3.10})$$

Realizando el cambio $\beta\epsilon = x$, podemos calcular la dependencia de la energía media por unidad de volumen con la temperatura:

$$\begin{aligned} \frac{\langle E \rangle}{V} &\propto \beta^{-1} \beta^{-(d-2)/2-1} \int_0^\infty dx \frac{x^{(d-2)/2+1}}{e^x - 1} \\ &\propto \beta^{-(d+2)/2} \Rightarrow \frac{\langle E \rangle}{V} \propto T^{1+d/2}. \end{aligned} \quad (\text{p.6.3.11})$$

Solución 6.4

El número de bosones que constituyen el sistema sin grados de libertad internos es

$$N = \int_0^\infty d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle \equiv A \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1}, \quad (\text{p.6.4.1})$$

donde A es una constante. Si $\mu = 0$ ($\beta \rightarrow \beta_0$):

$$\begin{aligned} N &= A \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta_0 \epsilon} - 1} \left| \begin{array}{l} \beta_0 \epsilon = x \\ \beta_0 d\epsilon = dx \end{array} \right| \\ &= A \beta_0^{-3/2} \int_0^\infty dx \frac{y^{1/2}}{e^y - 1} = A \beta_0^{-3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \end{aligned} \quad (\text{p.6.4.2})$$

Así, de acuerdo con (p.6.4.2), la temperatura de condensación T_0 resulta

$$T_0 = \frac{1}{k_B} \left[\frac{N}{A \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right]^{2/3}. \quad (\text{p.6.4.3})$$

Si hay grados de libertad internos, existen más estados disponibles por partícula. Veamos de forma cualitativa que consecuencias tiene este hecho. Fijado N :

$$N \equiv \sum_r \frac{1}{e^{\beta_0 \epsilon_r} - 1} \equiv \sum_{r'} \frac{1}{e^{\beta'_0 \epsilon'_r} - 1}, \quad (\text{p.6.4.4})$$

donde r se refiere a estados de partícula cuando no hay grados internos de libertad mientras que r' se refiere a aquellos estados donde las partículas presentan grados de libertad internos. Entonces como N es fijo, puesto que $r' > r$, se tiene que cumplir que

$$\beta'_0 > \beta_0 \Rightarrow T'_0 < T_0. \quad (\text{p.6.4.5})$$

Entonces, la temperatura de condensación con grados internos de libertad debe ser menor con respecto a la que sólo considera energía de traslación. Comprobemos esta afirmación analíticamente.

Considerando un espectro continuo en la energía de traslación

$$N = A \sum_{i=0,1} \int_0^\infty d\epsilon_t \frac{\epsilon_t^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon_t + \epsilon_i - \mu)} - 1}, \quad (\text{p.6.4.6})$$

donde el índice i hace referencia a los grados de libertad internos. Para calcular la temperatura de condensación, hacemos $\mu = 0$ y $\beta \rightarrow \beta'_0$. De este modo,

$$\begin{aligned} N &= A \sum_{i=0,1} \int_0^\infty d\epsilon_t \frac{\epsilon_t^{1/2}}{e^{\beta'_0(\epsilon_t+\epsilon_i)} - 1} \\ &= A \int_0^\infty d\epsilon_t \frac{\epsilon_t^{1/2}}{e^{\beta'_0\epsilon_t} - 1} + A \int_0^\infty d\epsilon_t \frac{\epsilon_t^{1/2}}{e^{\beta'_0(\epsilon_t+\epsilon_1)} - 1}. \end{aligned} \quad (\text{p.6.4.7})$$

Calculemos cada una de las integrales por separado. En primer lugar,

$$\int_0^\infty d\epsilon_t \frac{\epsilon_t^{1/2}}{e^{\beta'_0\epsilon_t} - 1} = \beta_0'^{-3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad (\text{p.6.4.8})$$

donde se ha hecho uso del resultado dado en (p.6.4.2). Como ϵ_1 es mucho mayor que los posibles valores de energía correspondientes a los estados de traslación, entonces

$$\epsilon_1 \gg k_B T'_0 \Rightarrow e^{\beta'_0(\epsilon_t+\epsilon_1)} \gg 1. \quad (\text{p.6.4.9})$$

De este modo, la segunda integral en la ecuación (p.6.4.7) resulta

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\epsilon_t \frac{\epsilon_t^{1/2}}{e^{\beta'_0(\epsilon_t+\epsilon_1)} - 1} &\simeq e^{-\beta'_0\epsilon_1} \int_0^\infty d\epsilon_t \epsilon_t^{1/2} e^{-\beta'_0\epsilon_t} \\ &= e^{-\beta'_0\epsilon_1} \beta_0'^{-3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right). \end{aligned} \quad (\text{p.6.4.10})$$

Fijado el número de bosones N ,

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} N &= A \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \beta_0'^{-3/2} [\zeta\left(\frac{3}{2}\right) + e^{-\beta'_0\epsilon_1}] \\ N &= A \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \beta_0'^{-3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\beta_0}{\beta'_0}\right)^{-3/2} = 1 + \frac{e^{-\beta'_0\epsilon_1}}{\zeta(3/2)} \\ \Rightarrow T'_0 &= T_0 \left[1 + \frac{e^{\epsilon_1/k_B T'_0}}{\zeta(3/2)}\right]^{-2/3}. \end{aligned} \quad (\text{p.6.4.11})$$

Como $\epsilon_1 \gg k_B T'_0$,

$$T'_0 \simeq T_0 \left[1 - \frac{2}{3} \frac{e^{\epsilon_1/k_B T'_0}}{\zeta(3/2)}\right]. \quad (\text{p.6.4.12})$$

Esta ecuación se puede resolver numéricamente para obtener T'_0 . Una solución analítica aproximada se puede obtener si se aproxima en la ecuación (p.6.4.12) T'_0 por T_0 en la exponencial ($T'_0 \approx T_0$). En ese caso,

$$T'_0 \simeq T_0 \left[1 - \frac{2 e^{\epsilon_1/k_B T_0}}{3 \zeta(3/2)} \right] = T_0 [1 - 0,255 e^{\epsilon_1/k_B T_0}]. \quad (\text{p.6.4.13})$$

Comprobamos efectivamente que $T'_0 < T_0$, es decir, la temperatura de condensación del gas de Bose formado por partículas con grados de libertad internos es menor que aquel donde sólo se tienen en cuenta los estados de traslación.

Solución 6.5

La aproximación clásica se cumple cuando

$$n\lambda^3 \ll 1, \quad (\text{p.6.5.1})$$

donde

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m^2 \left(\frac{k_B T}{m}\right)}} \simeq \frac{h}{\sqrt{m^2 v_0^2}} \equiv \frac{h}{p}, \quad (\text{p.6.5.2})$$

siendo v_0 la velocidad media de una partícula. Así,

$$\left. \begin{array}{l} n = 10^{27} \text{ partículas/m}^3 \\ p = 10^{-22} \text{ kg} \cdot \text{m/s} \\ h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \end{array} \right\} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{p} = 6,63 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$\Rightarrow y \equiv n\lambda^3 = 3 \times 10^{-7} \ll 1. \quad (\text{p.6.5.3})$$

Por lo que, además de poder describir el sistema con la estadística de Fermi–Dirac por estar éste constituido por partículas de espín semientero ($3/2$), también se puede emplear la estadística de Maxwell–Boltzmann. La respuesta, por lo tanto, a la necesidad de describir el sistema con una de las estadísticas cuánticas es NO.

Consideramos ahora partículas de espín 1 de tal manera que debemos emplear la estadística de Bose–Einstein. En la sección 6.3, se demostró que la ecuación de estado para un gas de bosones débilmente degenerado ($\lambda \ll 1$) es

$$p = nk_B T (1 - 2^{-5/2} y). \quad (\text{p.6.5.4})$$

Para poder comparar las presiones al considerar espín entero o semientero, vamos a obtener la expresión análoga a la expresión (p.6.5.4) para el caso de fermiones. En un gas de Fermi débilmente degenerado, $\ln Q$ viene dado por

$$\ln Q \simeq \sum_r e^{-(\beta\epsilon_r+\alpha)} - \frac{1}{2} \sum_r e^{-2(\beta\epsilon_r+\alpha)}. \quad (\text{p.6.5.5})$$

En el caso de un gas monoatómico (cuyos grados de libertad son los de traslación), tenemos que en el límite clásico

$$\zeta = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = \frac{V}{\lambda^3}. \quad (\text{p.6.5.6})$$

De acuerdo con (p.6.5.6),

$$\zeta = \sum_r e^{-2\beta\epsilon_r} = 2^{-3/2} \frac{V}{\lambda^3}, \quad (\text{p.6.5.7})$$

por lo que $\ln Q$ puede escribirse como

$$\ln Q \simeq \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} \right). \quad (\text{p.6.5.8})$$

De acuerdo a la expresión (p.6.5.8) del $\ln Q$, $\langle N \rangle$ y $\langle E \rangle$ vienen dados por

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{3/2}} \right), \quad (\text{p.6.5.9})$$

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} \right). \quad (\text{p.6.5.10})$$

Con el objetivo de escribir las expresiones (p.6.5.9) y (p.6.5.10) de forma algo más explícita, eliminamos el término $e^{-\alpha}$ entre las dos ecuaciones. Para ello tenemos en cuenta que $e^{-\alpha} \ll 1$ y que para la estadística de Maxwell-Boltzmann

$$e^{-\alpha} = \frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3 = n \lambda^3 \equiv y. \quad (\text{p.6.5.11})$$

De esta forma, podemos expresar $e^{-\alpha}$ en potencias de y :

$$e^{-\alpha} \simeq y + ay^2, \quad (\text{p.6.5.12})$$

donde sólo términos hasta segundo orden en y han sido incluidos. El coeficiente a debe obtenerse de modo consistente. Haciendo uso de la ecuación (p.6.5.9),

$$\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda^3 = y = e^{-\alpha} - \frac{e^{-2\alpha}}{2^{3/2}}. \quad (\text{p.6.5.13})$$

De acuerdo con el desarrollo en serie (p.6.5.12), el término de la derecha en la ecuación (p.6.5.13) puede expresarse como

$$y = y + ay^2 - 2^{-3/2}y^2 \rightarrow a = 2^{-3/2}, \quad (\text{p.6.5.14})$$

donde se han despreciado términos de tercer orden y superiores en y . Sustituyendo en la ecuación (p.6.5.10) para la energía, tenemos finalmente la expresión

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T \frac{1}{y} (y + 2^{-3/2}y^2 - 2^{-5/2}y^2 + \dots) \\ &= \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T (1 + 2^{-5/2}y). \end{aligned} \quad (\text{p.6.5.15})$$

Finalmente, a partir de ecuación general del gas cuántico ideal

$$pV = \frac{2}{3} \langle E \rangle, \quad (\text{p.6.5.16})$$

obtenemos la ecuación de estado

$$p = nk_B T (1 + 2^{-5/2}y). \quad (\text{p.6.5.17})$$

Si comparamos la ecuación (p.6.5.17) con la ecuación de estado (p.6.5.4) para los bosones, podemos comprobar que, aunque inapreciable, en caso de tratarse de bosones, la presión sería menor.

CAPÍTULO 7

RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

7.1. GAS DE FOTONES EN EQUILIBRIO: LA DISTRIBUCIÓN DE PLANCK

La radiación es una de las posibles formas de propagación de la energía. Sabemos que la teoría clásica considera que la radiación está constituida por ondas electromagnéticas (transversales) que obedecen las ecuaciones de Maxwell. Esta teoría se basa en el hecho de que las ondas electromagnéticas se propagan a la velocidad de la luz y no necesitan medios materiales para propagarse. La teoría clásica de la radiación explica fenómenos como la interferencia y la difracción. Antes de pasar a una descripción cuántica de la radiación, recordemos en primer lugar los resultados obtenidos desde el punto de vista de la Mecánica Estadística Clásica.

Consideremos la radiación contenida en un recinto en equilibrio a la temperatura T . Sea $E(\omega)$ la densidad espectral de energía, es decir, $E(\omega)d\omega$ es la energía media asociada a las ondas electromagnéticas cuya frecuencia está comprendida entre ω y $\omega + d\omega$. De acuerdo con esta definición, la energía media total de la radiación contenida en el recinto es

$$E_{\text{total}} = \int_0^{\infty} d\omega E(\omega). \quad (7.1)$$

Desde el punto de vista de la Mecánica Estadística Clásica y utilizando sus técnicas, Rayleigh y Jeans obtuvieron la expresión

$$E(\omega) = V \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2. \quad (7.2)$$

Para valores pequeños de la frecuencia ω , la ecuación (7.2) está de acuerdo con los datos experimentales. Sin embargo, para valores grandes de ω , $E_{\text{total}} \rightarrow \infty$. Es la conocida “catástrofe ultravioleta”; la Mecánica Clásica es incapaz de dar una interpretación correcta de la radiación en todo el rango de frecuencias.

Por ello debemos acudir a la teoría cuántica donde se le asigna a la radiación un doble carácter, en virtud de la cual presenta tanto propiedades de partícula (efecto fotoeléctrico y efecto Compton) como ondulatorias (difracción). Consideremos una onda plana electromagnética de vector de onda \mathbf{k} y frecuencia $\omega = kc$ ($c \simeq 300.000$ km/s es la velocidad de la luz en el vacío). La parte eléctrica de la onda será de la forma

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_0 \exp \left[i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \right]. \quad (7.3)$$

Como la onda es transversal, $\boldsymbol{\varepsilon}_0 \perp \mathbf{k}$. Si \mathbf{e}_1 y \mathbf{e}_2 son dos vectores unitarios mutuamente ortogonales y perpendiculares a \mathbf{k} , entonces $\boldsymbol{\varepsilon}_0 = \varepsilon_{01}\mathbf{e}_1 + \varepsilon_{02}\mathbf{e}_2$. De ese modo, existen dos direcciones de polarización independientes.

La solución de la catástrofe ultravioleta viene de la mano de la Mecánica Cuántica, según la cual la radiación está constituida por *fotones*. Desde este punto de vista, mientras que en la descripción ondulatoria el campo electromagnético es una superposición de ondas planas, en la descripción corpuscular el campo electromagnético está compuesto por fotones. Cada fotón está caracterizado por su cantidad de movimiento \mathbf{p} y su estado de polarización (dos polarizaciones posibles). La relación entre la energía ε y la cantidad de movimiento \mathbf{p} del fotón con la frecuencia ω y el vector de onda \mathbf{k} de la onda plana correspondiente viene dada por

$$\boxed{\varepsilon = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \longrightarrow \varepsilon = pc,} \quad (7.4)$$

donde se ha tenido en cuenta que $k = \omega/c$. Las expresiones (??) se conocen como las relaciones de Einstein y de Broglie que relacionan propiedades de onda con propiedades de partícula. Así, a cada onda plana independiente se le asocia un estado de fotón independiente. La amplitud de la onda mide el número de fotones que se encuentran en el estado asociado. En particular, a cada \mathbf{p} corresponden dos estados de fotón independientes.

Las propiedades del sistema de fotones son:

1. Son partículas idénticas e indistinguibles (las ondas planas también lo son).

2. Son bosones de espín igual a 1. De este modo, el número de fotones en un estado dado es *arbitrario* (las amplitudes de las ondas electromagnéticas son también arbitrarias).
3. Los fotones (al igual que las ondas electromagnéticas) son absorbidos y emitidos por la materia por lo que su número no es constante, incluso en un sistema cerrado.
4. Los fotones no interaccionan entre sí, por lo que constituyen un sistema ideal. Esta es una consecuencia del principio de superposición de ondas electromagnéticas (las cuales obedecen una ecuación lineal) y que hace que cuando dos ondas planas se encuentran en una región del espacio no se distorsionan y actúan aditivamente.

En conclusión, el gas de fotones constituye un gas ideal de Bose.

7.2. DISTRIBUCIÓN DE PLANCK

Consideremos un gas de fotones en equilibrio en el interior de un recinto de volumen V a la temperatura T . Dicho gas se denomina *radiación del cuerpo negro*.

El hecho de que el número de fotones varíe en función del proceso que tenga lugar en el interior de dicho sistema y no de la posible interacción con otro sistema hace que el gas de fotones sea un caso muy especial de un gas de bosones. Debido a este hecho, el número medio de fotones \bar{N} no es una variable independiente sino que será función de las condiciones externas. En el colectivo canónico, estas condiciones externas son el volumen y la temperatura. En el equilibrio, siendo V y T constantes, la energía libre $(dF)_{V,T} = 0$, ya que en general se tiene que $dF = -SdT - pdV$. Supongamos que modificamos el número de partículas pero manteniendo fijos V y T . En ese caso,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} dN.$$

Ahora bien, para un gas en el equilibrio, $dF = 0$, por lo que

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T,\bar{N}} = 0 \longrightarrow \mu = 0.} \quad (7.5)$$

El potencial químico de los fotones es cero. Esta es una característica muy especial del gas de fotones. Por ello, si la energía de un fotón en un estado r es $\epsilon_r = \hbar\omega$, entonces el número medio de fotones en un estado r es

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_r} - 1}. \quad (7.6)$$

Obtengamos la expresión (7.6) a partir del colectivo canónico (sin limitación del número de fotones ya que N no es constante). En estas condiciones, la función de partición Z_F (que en el caso de los fotones es equivalente a la gran función de partición Q_F) viene dada por

$$\begin{aligned} Q_F = Z_F &= \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)} \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1\epsilon_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2\epsilon_2} \right) \dots = \prod_r \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_r}}, \end{aligned} \quad (7.7)$$

donde hemos tenido en cuenta que $\sum_{\ell} r^{\ell} = 1/(1-r)$ con $r < 1$. A partir de (7.7),

$$\ln Z = - \sum_r \ln(1 - e^{-\beta\epsilon_r}) \implies \langle n_r \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\ln Z}{\partial \epsilon_r} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_r} - 1}. \quad (7.8)$$

El siguiente paso es determinar los estados cuánticos accesibles de un fotón. El estudio es análogo al realizado en el cálculo de los estados de traslación de una partícula encerrada en una caja tridimensional. Vamos a suponer en primer lugar que la mayor de las longitudes de onda relevantes es mucho menor que las dimensiones del recinto ($\lambda \ll L$), con lo que podemos despreciar los efectos de las paredes y escoger las condiciones en los límites más convenientes para nuestros cálculos. Por ejemplo, si suponemos que imponemos condiciones de contorno periódicas, entonces,

$$\epsilon(x, y, z) = \epsilon(x + L_x, y, z) = \epsilon(x, y + L_y, z) = \epsilon(x, y, z + L_z). \quad (7.9)$$

De acuerdo con la ecuación (7.3), la condición (7.9) lleva a que

$$e^{ik_x L_x} = e^{ik_y L_y} = e^{ik_z L_z} = 1, \quad (7.10)$$

por lo que k_x , k_y y k_z deben cumplir las condiciones

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z, \quad (7.11)$$

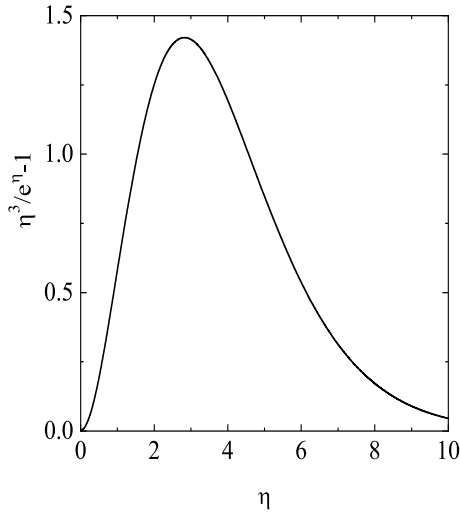


Figura 7.1: Representación gráfica de la función $\eta^3/(e^\eta - 1)$.

donde $n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Así pues, el número de ondas planas con vector de onda \mathbf{k} comprendido entre \mathbf{k} y $\mathbf{k} + d\mathbf{k}$ es

$$N(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} = 2\Delta n_x\Delta n_y\Delta n_z = 2\left(\frac{L_x}{2\pi}dk_x\right)\left(\frac{L_y}{2\pi}dk_y\right)\left(\frac{L_z}{2\pi}dk_z\right) = 2\frac{V}{(2\pi)^3}d^3\mathbf{k}, \quad (7.12)$$

donde se han tenido en cuenta las dos direcciones independientes de polarización de una onda plana. A partir de (7.12) podemos determinar el número de ondas planas con vector de onda \mathbf{k} tales que su módulo esté comprendido entre k y $k + dk$:

$$\mathcal{N}(k)dk = 4\pi k^2 N(\mathbf{k})dk = \frac{V}{\pi^2}k^2 dk. \quad (7.13)$$

Por tanto, el número de estados cuánticos de fotón con frecuencia $\omega = kc$ comprendida entre ω y $\omega + d\omega$ es

$$\mathcal{N}(\omega)d\omega = \mathcal{N}(k)dk = \frac{V}{\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega. \quad (7.14)$$

Combinando las ecuaciones (7.6) y (7.14) podemos obtener el número medio de fotones con frecuencia comprendida entre ω y $\omega + d\omega$:

$$f(\omega)d\omega = \mathcal{N}(\omega)\langle n(\omega) \rangle d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega. \quad (7.15)$$

La distribución espectral de energía resulta finalmente

$$\boxed{\bar{E}(\omega)d\omega = \hbar\omega f(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega.} \quad (7.16)$$

La ecuación (7.16) suele denominarse *fórmula de Planck para la distribución espectral de energía de la radiación del cuerpo negro*. En términos de la variable adimensional $\eta \equiv \hbar\omega/k_B T$, la fórmula de Planck puede reescribirse como

$$\bar{E}(\omega)d\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2c^3} (\beta\hbar)^{-4} \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta. \quad (7.17)$$

La figura 7.1 muestra la función $\eta^3/(e^\eta - 1)$. Dicha función presenta un máximo en $\tilde{\eta} \simeq 2.8214$. Además para valores grandes de η , $\eta^3/(e^\eta - 1) \simeq \eta^3 e^{-\eta}$.

7.2.1. Casos límite

Estudiemos ahora el comportamiento de la expresión (7.16) en distintos casos límite. En primer lugar, a una temperatura dada, en el límite de bajas frecuencias ($\omega \rightarrow 0$) se tiene que $\hbar\omega/k_B T \ll 1$, por lo que

$$\frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} = \frac{\omega^3}{1 + \beta\hbar\omega + \dots - 1} \simeq \frac{\omega^2}{\hbar\beta}.$$

Así, de acuerdo con la relación (7.16), $\bar{E}(\omega)$ se comporta como

$$\boxed{\bar{E}(\omega) \simeq \frac{V\hbar}{\pi^2c^3} \frac{\omega^2}{\hbar\beta} = k_B T \frac{V}{\pi^2c^3} \omega^2.} \quad (7.18)$$

La expresión (7.18) no es otra que la fórmula *clásica* de Rayleigh–Jeans.

Consideremos ahora el límite de frecuencias suficientemente altas a una temperatura dada. En ese caso, $\hbar\omega/k_B T \gg 1$, por lo que $e^{\beta\hbar\omega} - 1 \simeq e^{\beta\hbar\omega}$, y $\bar{E}(\omega)$ toma la forma

$$\boxed{\bar{E}(\omega) \simeq \frac{V\hbar}{\pi^2c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega/k_B T}.} \quad (7.19)$$

Es decir, en el límite de frecuencias altas $\bar{E}(\omega)$ presenta un decrecimiento exponencial, lo cual está de acuerdo con los resultados experimentales. La expresión (7.19) se suele denominar *fórmula de Wien*.

Volvamos ahora a la expresión general (7.16). La frecuencia $\tilde{\omega}$ para la que $\bar{E}(\omega)$ presenta un máximo es

$$\tilde{\omega} = \frac{k_B T}{\hbar} \tilde{\eta} \propto T.$$

De acuerdo con este resultado, se cumple la relación

$$\boxed{\frac{\tilde{\omega}_1}{T_1} = \frac{\tilde{\omega}_2}{T_2}} \quad (7.20)$$

Es la ley del desplazamiento de Wien: al aumentar la temperatura la frecuencia $\tilde{\omega}$ que hace máxima la distribución de Planck se desplaza hacia valores más altos (fenómeno denominado *corrimiento hacia el azul*).

La energía total es

$$\bar{E}_{\text{total}} = \int_0^\infty d\omega \bar{E}(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} = 3! \zeta(4) \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4, \quad (7.21)$$

donde la función zeta de Riemann $\zeta(s)$ está definida en la ecuación (6.7). La expresión (7.21) puede reescribirse como

$$\boxed{\bar{E} \equiv \frac{4\sigma}{c} VT^4}, \quad (7.22)$$

donde

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60c^2 \hbar^3} = 5,67 \times 10^{-8} \text{ Kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{K}^{-4}. \quad (7.23)$$

La ecuación (7.22) es la famosa *ley de Stefan-Boltzmann* correspondiente a la energía media de un gas de fotones en equilibrio a la temperatura T .

7.3. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Calculemos en primer lugar el número medio de fotones $\bar{N} \equiv \langle N \rangle$. Como siempre hacemos, para el cálculo de las propiedades termodinámicas, sustituiremos la suma sobre todos los estados r por una integral (extendida a todas las frecuencias posibles) de la densidad de estados $f(\omega)$. Así, el valor

medio $\langle N \rangle$ viene dado por

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_r \langle n_r \rangle \simeq \int_0^\infty d\omega f(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^2}{e^\eta - 1} \\ &\simeq 2,4041 \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3, \end{aligned} \quad (7.24)$$

donde se ha tenido en cuenta que $2\zeta(3) \simeq 2,4041$. De esta forma,

$$\boxed{\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{c\hbar} \right)^3 \propto T^3.} \quad (7.25)$$

Se puede comprobar fácilmente que

$$\boxed{\frac{\overline{E}_{\text{total}}}{N k_B T} = 2,70.} \quad (7.26)$$

Calculemos la gran función de partición Q_F del gas ideal de fotones (o función de partición Z_F dada la equivalencia entre Q_F y Z_F ya que no hay ninguna restricción sobre el número de partículas aún siendo un sistema cerrado). De acuerdo con la ecuación (7.7),

$$\begin{aligned} \ln Q_F &= - \sum_r \ln (1 - e^{-\beta \epsilon_r}) \simeq - \int_0^\infty d\omega \mathcal{N}(\omega) \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \\ &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \ln (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \\ &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} (\hbar \beta)^{-3} \int_0^\infty d\eta \eta^2 \ln (1 - e^{-\eta}). \end{aligned} \quad (7.27)$$

Integremos por partes esta última integral:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\eta \eta^2 \ln (1 - e^{-\eta}) &= \left[\frac{1}{3} \eta^3 \ln (1 - e^{-\eta}) \right]_0^\infty - \frac{1}{3} \int_0^\infty d\eta \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} \\ &= -\frac{1}{3} \Gamma(4) \zeta(4) = -\frac{\pi^4}{45}. \end{aligned} \quad (7.28)$$

Con este resultado, $\ln Q_F$ puede finalmente escribirse como

$$\boxed{\ln Q_F = \frac{\pi^2}{45} \frac{V}{c^3 \hbar^3} \left(k_B T \right)^3 = \frac{4}{3} V \frac{\sigma}{c} \frac{T^3}{k_B}.} \quad (7.29)$$

La ley de Stefan–Boltzmann (7.22) puede reobtenerse fácilmente a partir de la relación general $\bar{E} = -\partial_\beta \ln Q_F$.

Calculemos otras magnitudes termodinámicas:

$$pV = k_B T \ln Q_F = \frac{\pi^2}{45} \frac{V}{c^3 \hbar^3} (k_B T)^4 = \frac{1}{3} \langle E \rangle, \quad (7.30)$$

$$S = k_B (\ln Q_F + \beta \bar{E}) = \frac{4}{3} \frac{V \sigma}{c} T^3 + 4 \frac{V \sigma}{c} T^3 = \frac{16}{3} \frac{V \sigma}{c} T^3 = \frac{4}{3} \frac{\langle E \rangle}{T}, \quad (7.31)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = 16 \frac{V \sigma}{c} T^3 = 3S. \quad (7.32)$$

La función de energía libre de Gibbs

$$G = \langle E \rangle + pV - TS = \langle E \rangle + \frac{1}{3} \langle E \rangle - \frac{4}{3} \langle E \rangle = 0. \quad (7.33)$$

Este es el resultado esperado ya que $G = \mu \bar{N} = 0$, para el gas de fotones ($\mu = 0$). Por otra parte, en un proceso cuasiestático y adiabático, $S = \text{cte.}$, por lo que de acuerdo con la expresión (7.31), $VT^3 = \text{cte.}$ Además, de acuerdo con (7.30), $pV \propto VT^4$, con lo que la ecuación de las adiabáticas de un gas ideal de fotones viene dada por

$$\boxed{pV^{4/3} = \text{cte.}} \quad (7.34)$$

7.4. ESTUDIO DE LA RADIACIÓN EMITIDA POR UN CUERPO

Todo cuerpo es al mismo tiempo un emisor y un receptor de radiación. Definamos algunas magnitudes que caracterizan las propiedades del cuerpo en cuanto a la emisión de radiación. Consideremos en primer lugar las propiedades del cuerpo como emisor.

- EMISIVIDAD $e(\theta, \omega) d\omega d\Omega$: es la potencia emitida por unidad de área en forma de radiación de frecuencia comprendida entre ω y $\omega + d\omega$ y en una dirección dentro del elemento de ángulo sólido $d\Omega$ alrededor de una dirección de ángulo polar θ .

- PODER EMISIVO ESPECTRAL:

$$e(\omega) = \int_{\theta < \pi/2} d\Omega e(\theta, \omega).$$

- PODER EMISIVO TOTAL:

$$e = \int d\omega e(\omega).$$

Consideremos ahora las propiedades del cuerpo en cuanto a la absorción de radiación:

- INTENSIDAD DE RADIACIÓN INCIDENTE: $i(\theta, \omega)d\omega d\Omega$ es la potencia que incide sobre la unidad de área en forma de radiación de frecuencia comprendida entre ω y $\omega + d\omega$ y en una dirección dentro del elemento de ángulo sólido $d\Omega$ alrededor de una dirección de ángulo polar θ .

- INTENSIDAD ESPECTRAL:

$$i(\omega) = \int_{\theta < \pi/2} d\Omega i(\theta, \omega).$$

- INTENSIDAD TOTAL:

$$i = \int d\omega i(\omega).$$

El poder absorbente o *coeficiente de absorción* $a(\theta, \omega)$ de un cuerpo se define como el cociente entre la intensidad de radiación absorbida [que se define de manera análoga a $i(\theta, \omega)$] y la radiación incidente $i(\theta, \omega)$. Por tanto, la intensidad de radiación absorbida es $a(\theta, \omega)i(\theta, \omega)$.

Supongamos que el cuerpo se encuentra a la temperatura T en equilibrio con la radiación que lo rodea. En ese caso, es claro que la potencia neta absorbida por el cuerpo debe ser igual a la potencia neta emitida. Si admitimos que el cuerpo refleja la radiación sin variar el ángulo θ ni la frecuencia ω , y que no existe radiación transmitida, podemos aplicar el *principio de balance detallado*: $e(\theta, \omega) = a(\theta, \omega)i(\theta, \omega)$. Así,

$$\boxed{i(\theta, \omega) = \frac{e(\theta, \omega)}{a(\theta, \omega)}}. \quad (7.35)$$

La intensidad de radiación incidente $i(\theta, \omega)$ no depende de la naturaleza del cuerpo, sino de la temperatura del gas de fotones. Así pues, el cociente e/a tampoco dependerá de la naturaleza del cuerpo. Es decir, si un cuerpo es un buen emisor de radiación, entonces es también un buen absorbente, y viceversa (ley de Kirchhoff).

Aunque los razonamientos anteriores se hayan hecho en el equilibrio, las conclusiones obtenidas se refieren a propiedades intrínsecas del cuerpo y, por consiguiente, válidas fuera del equilibrio. Por otro lado, se dice que un cuerpo es *negro* cuando absorbe toda la radiación que incide sobre el mismo. Por tanto, en el caso de un cuerpo negro el coeficiente de absorción $a(\theta, \omega) = 1$. Dicha propiedad es válida sea cual sea el ángulo de incidencia y la frecuencia de la radiación. Este es un concepto ideal y que se puede llevar a cabo con una muy buena aproximación en el caso de una cavidad con un pequeño orificio y cuyas paredes internas sean de un material buen absorbente.

7.5. LEYES DE LAMBERT Y STEFAN-BOLTZMANN

Consideremos un cuerpo radiante en equilibrio a la temperatura T con el gas de fotones que le rodea. El objetivo es determinar la intensidad de radiación que incide sobre él, $i(\theta, \omega)$. Sea $f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}$ el número de fotones con vector de onda \mathbf{k} comprendido entre \mathbf{k} y $\mathbf{k} + d^3\mathbf{k}$. Esta magnitud la podemos determinar a partir de $f(\omega)d\omega$ definida en la ecuación (7.15). Por isotropía (equilibrio), $f(\mathbf{k})$ sólo puede depender del módulo de \mathbf{k} . Por tanto, se tiene la relación

$$f(\mathbf{k})4\pi k^2 dk = f(\omega)d\omega, \quad \omega = kc \longrightarrow d\omega = cdk,$$

por lo que

$$f(\mathbf{k}) = \frac{c}{4\pi k^2} f(\omega) = \frac{V}{4\pi^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar kc} - 1}. \quad (7.36)$$

El número de fotones por unidad de volumen con vector de onda entre \mathbf{k} y $\mathbf{k} + d^3\mathbf{k}$ que inciden sobre el elemento de área dS durante un intervalo de tiempo dt es (ver figura 7.2)

$$\frac{f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}}{V} c dt \cos\theta dS. \quad (7.37)$$

Cada uno de estos fotones lleva consigo una energía $\hbar\omega$. Por tanto,

$$i(\theta, \omega)d\omega d\Omega = \hbar\omega \frac{f(\mathbf{k})d^3\mathbf{k}}{V} c \cos\theta = \hbar\omega \frac{f(\mathbf{k})}{V} c k^2 \cos\theta d\Omega dk, \quad (7.38)$$

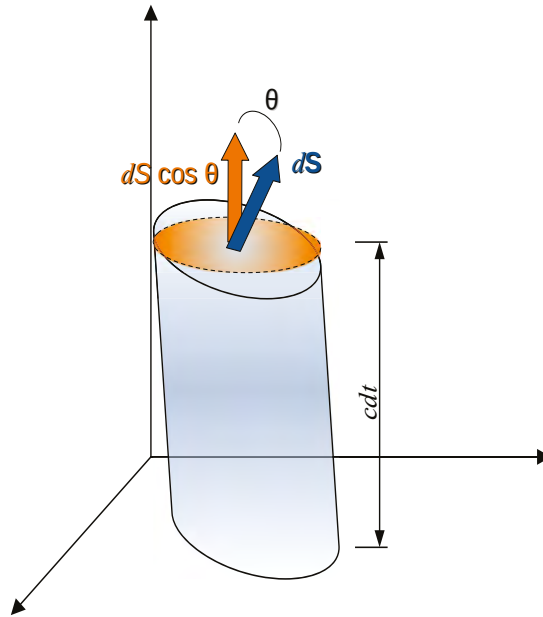


Figura 7.2: Flujo de fotones que inciden sobre dS formando un ángulo θ con la vertical en un intervalo de tiempo dt .

donde se ha tenido en cuenta que $d^3\mathbf{k} = k^2 dk d\Omega$. Pero, $dk = d\omega/c$, por lo que obtenemos las expresiones

$$i(\theta, \omega) = \frac{\hbar\omega^3}{Vc^2} \cos \theta f(\mathbf{k}), \quad (7.39)$$

$$e(\theta, \omega) = a(\theta, \omega) \frac{\hbar\omega^3}{Vc^2} \cos \theta f(\mathbf{k}). \quad (7.40)$$

Si admitimos que el cuerpo absorbe energía de forma isotrópica, el coeficiente de absorción $a(\theta, \omega)$ no depende de θ , por lo que $e(\theta, \omega) \propto \cos \theta$. Llegamos entonces a la *ley de Lambert*,

$$\frac{e(\theta_1, \omega)}{e(\theta_2, \omega)} = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}. \quad (7.41)$$

Si suponemos que $a(\theta, \omega) \equiv a(\omega)$, entonces podemos calcular el poder emisivo espectral $e(\omega)$:

$$\begin{aligned} e(\omega) &= \int_{\theta < \pi/2} d\Omega e(\theta, \omega) = a(\omega) \frac{\hbar \omega^3}{V c^2} f(\mathbf{k}) 2\pi \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cos \theta \\ &= a(\omega) \frac{\pi \hbar \omega^3}{V c^2} f(\mathbf{k}) = a(\omega) \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \end{aligned} \quad (7.42)$$

En el caso particular de un cuerpo negro $a(\omega) = 1$, la ecuación (7.42) viene dada por

$$e(\omega) = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \quad (7.43)$$

Esta ecuación recibe el nombre de *ley de Planck* para la distribución espectral del cuerpo negro. Por otro lado, si comparamos (7.15) con (7.42), obtenemos la relación

$$e(\omega) = a(\omega) \frac{1}{4} \frac{f(\omega)}{V} c \hbar \omega. \quad (7.44)$$

Si el coeficiente de absorción no depende tampoco de la frecuencia, $a(\omega) \equiv a$, el poder emisivo total será

$$e = \int_0^\infty d\omega e(\omega) = a \frac{c}{4V} \int_0^\infty d\omega f(\omega) \hbar \omega = a \frac{c}{4V} \langle E \rangle = a \sigma T^4, \quad (7.45)$$

donde se ha tenido en cuenta la ecuación (7.22). Si $a = 1$ (cuerpo negro),

$$e = \sigma T^4. \quad (7.46)$$

Esta ecuación no es más que la *ley de Stefan-Boltzmann* para la radiación del cuerpo negro.

PROBLEMAS DE EVALUACIÓN

- 7.1. En un gas de fotones $p = \frac{1}{3}u(T)$, donde $u(T)$ es la energía media de la radiación por unidad de volumen $u(T) = \langle E \rangle / V$.
- Aplicando la relación termodinámica $TdS = d\langle E \rangle + pdV$, calcular $(\partial S / \partial T)_V$ y $(\partial S / \partial V)_T$.
 - Obtener la ecuación de Stefan–Boltzmann ($u \propto T^4$) a partir de la identidad matemática $(\partial^2 S / \partial V \partial T) = (\partial^2 S / \partial T \partial V)$.
- 7.2. Calcular las fluctuaciones del número de fotones contenidos en un recinto de volumen V y en equilibrio con el mismo a la temperatura T .
- 7.3. Consideremos un gas ideal de fotones en donde las posible energías de una partícula están acotadas por ϵ_0 y el número total de estados accesibles por partícula es \mathcal{N} . En el límite de temperaturas altas ($k_B T \gg \epsilon_0$), calcular la capacidad calorífica a volumen constante.
- 7.4. Obtener la gran función de partición $Q(\beta, \alpha)$ para un gas de fotones admitiendo, por el momento, que el potencial químico no es nulo ($\alpha \neq 0$). Obtener $\langle N \rangle$ y $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ a partir de $Q(\beta, \alpha)$, haciendo $\alpha = 0$ al final de los cálculos.
- 7.5. En nuestro mundo tridimensional, la densidad de estados de frecuencia w de la radiación contenida en una cavidad es $\mathcal{N}(w) \propto Vw^\gamma$, siendo $\gamma = 2$, y la energía por unidad de volumen de la radiación es proporcional a T^α , siendo $\alpha = 4$. Obtener los valores de γ y α en un universo de n dimensiones.

Solución de los problemas de evaluación**Solución 7.1**

De acuerdo con la ecuación (7.30), la presión de un gas de fotones viene dada por $pV = \frac{1}{3}\langle E \rangle$. Si reescribimos esta relación en función de la energía media de la radiación por unidad de volumen $u(T) = \langle E \rangle / V$, obtenemos simplemente la relación

$$p = \frac{1}{3}u(T). \quad (\text{p.7.1.1})$$

- a) Insertando la ecuación (p.7.1.1) en la relación termodinámica $TdS = d\langle E \rangle + pdV$, llegamos al resultado

$$dS = \frac{1}{T}\langle E \rangle + \frac{p}{T}dV = \frac{1}{T}(udV + Vdu) + \frac{1}{3T}dV, \quad (\text{p.7.1.2})$$

donde se ha tenido en cuenta que $d\langle E \rangle = d(uV)$. Como la densidad de energía u sólo depende de la temperatura ($u = u(T)$), la relación (p.7.1.2) se puede escribir de forma más conveniente como

$$dS = \frac{1}{T} \left(udV + V \frac{du}{dT} dT \right) + \frac{1}{3T} dV. \quad (\text{p.7.1.3})$$

De esta forma,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{V}{T} \frac{du}{dT}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{4}{3} \frac{u}{T}. \quad (\text{p.7.1.4})$$

- b) A partir de las derivadas parciales dadas en la ecuación (p.7.1.4), resulta inmediato el cálculo de las derivadas cruzadas. Esto es,

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{du}{dT}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{4}{3T} \left(\frac{du}{dT} - \frac{u}{T} \right). \quad (\text{p.7.1.5})$$

Así, por el teorema de Schwarz o teorema de la igualdad de las derivadas cruzadas,

$$\frac{du}{dT} = \frac{4}{3} \left(\frac{du}{dT} - \frac{u}{T} \right). \quad (\text{p.7.1.6})$$

Agrupando términos,

$$\frac{du}{dT} = 4 \frac{u}{T} \Rightarrow \frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \Rightarrow d \ln u = d \ln T^4. \quad (\text{p.7.1.7})$$

Finalmente, tomando antilogaritmos en la expresión (p.7.1.7) se obtiene la ecuación de Stefan–Boltzmann

$$u \propto T^4. \quad (\text{p.7.1.8})$$

Solución 7.2

Imaginemos que el número de fotones contenidos en un recinto de volumen V es un parámetro determinista que se puede expresar en función del número de fotones en un estado de energía r :

$$N = \sum_r n_r. \quad (\text{p.7.2.1})$$

De acuerdo con la ecuación (p.7.2.1), uno podría pensar que el cuadrado del número de fotones se obtiene simplemente a través la relación

$$N^2 = \sum_r n_r^2. \quad (\text{p.7.2.2})$$

Sin embargo, afirmar la validez de la relación (p.7.2.2) resulta tan falso como admitir que $(a+b)^2 = a^2 + b^2$. Es decir, el cuadrado del número de partículas N^2 vendrá dado por los productos cruzados del número de partículas n_r contenidas en cada estado r . Esto es,

$$N^2 = \sum_{r,s} n_r n_s. \quad (\text{p.7.2.3})$$

Considerando nuevamente la naturaleza probabilística de N ,

$$\langle N^2 \rangle = \sum_{r,s} \langle n_r n_s \rangle. \quad (\text{p.7.2.4})$$

De esta forma, las fluctuaciones del número de fotones resultan

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \sum_{r,s} [\langle n_r n_s \rangle - \langle n_r \rangle \langle n_s \rangle]. \quad (\text{p.7.2.5})$$

Ahora bien, el número medio de fotones en un estado r es

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_r} - 1}. \quad (\text{p.7.2.6})$$

De acuerdo con la relación (7.8), la función de partición Z viene dada por

$$\ln Z = - \sum_r \ln (1 - e^{-\beta \epsilon_r}). \quad (\text{p.7.2.7})$$

De la ecuación (p.7.2.7) podemos obtener los valores medios que necesitamos. Estos son,

$$\begin{aligned}\langle n_r \rangle &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_r}, & \langle n_r \rangle \langle n_s \rangle &= \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_r} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s}, \\ \langle n_r n_s \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_R n_r n_s e^{-\beta \sum_R n_R \epsilon_R} = \frac{1}{\beta^2} \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_r \partial \epsilon_s} Z.\end{aligned}\quad (\text{p.7.2.8})$$

Por lo tanto,

$$\langle n_r n_s \rangle - \langle n_r \rangle \langle n_s \rangle = \frac{1}{\beta^2} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \epsilon_r \partial \epsilon_s} - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_r} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s} \right]. \quad (\text{p.7.2.9})$$

Reagrupando los términos dentro del corchete,

$$(\Delta N)^2 = - \sum_{r,s} \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_r} = - \sum_{r,s} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} \langle n_r \rangle. \quad (\text{p.7.2.10})$$

Si la energía de un fotón en un estado r es $\epsilon_r = \hbar \omega_r$, entonces las fluctuaciones del número de fotones son

$$(\Delta N)^2 = - \sum_r \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \langle n_r \rangle, \quad (\text{p.7.2.11})$$

donde se ha tenido en cuenta que $\partial \langle n_r \rangle / \partial \epsilon_s = 0$ si $r \neq s$.

Para calcular las propiedades termodinámicas, sustituimos la suma sobre todos los estados r por la integral de la densidad de estados $f(\omega)$. Así, el valor de las fluctuaciones $(\Delta N)^2$ resulta ser igual a

$$\begin{aligned}(\Delta N)^2 &= - \sum_r \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_r} \langle n_r \rangle \simeq - \frac{1}{\beta} \int_0^\infty d\omega \mathcal{N}(\omega) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \omega} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ &= - \frac{1}{\beta} \frac{V}{\pi^2} \frac{1}{\hbar c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \frac{\partial}{\partial \omega} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \\ &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty d\eta \eta^2 \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{1}{e^\eta - 1},\end{aligned}\quad (\text{p.7.2.12})$$

donde se ha hecho uso de la variable adimensional $\eta \equiv \hbar \omega / k_B T$. Resolviendo la integral en η ,

$$(\Delta N)^2 = \frac{2V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^\infty d\eta \frac{\eta}{e^\eta - 1} = \frac{2V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \zeta(2). \quad (\text{p.7.2.13})$$

Teniendo en cuenta la ecuación (7.25) del número medio de fotones $\langle N \rangle$, podemos expresar $(\Delta N)^2$ como

$$(\Delta N)^2 = \frac{1}{6} \frac{\pi^2}{\zeta(3)} \langle N \rangle, \quad (\text{p.7.2.14})$$

donde hemos hecho uso del resultado $\zeta(2) = \pi^2/6$. Finalmente, llegamos a la expresión para la dispersión relativa

$$\frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} \simeq 1,17 \langle N \rangle^{-1/2}. \quad (\text{p.7.2.15})$$

Solución 7.3

Sea $\mathcal{N}(\epsilon)d\epsilon$ el número de estados cuánticos de fotón con energía $\epsilon = \hbar\omega$ comprendida entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$. El número medio de fotones $\langle n_r \rangle$ en un estado r viene dado por

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_r} - 1}, \quad (\text{p.7.3.1})$$

Por otro lado, el número medio de fotones con energía comprendida entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$ es

$$f(\epsilon)d\epsilon = \mathcal{N}(\epsilon)\langle n(\epsilon) \rangle d\epsilon = \frac{\mathcal{N}(\epsilon)}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon. \quad (\text{p.7.3.2})$$

La energía total viene dada por

$$\bar{E}_{\text{total}} = \int_0^{\epsilon_0} d\epsilon \epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \langle n(\epsilon) \rangle = \int_0^{\epsilon_0} d\epsilon \frac{\epsilon \mathcal{N}(\epsilon)}{e^{\beta\epsilon} - 1}, \quad (\text{p.7.3.3})$$

donde se ha tenido en cuenta que $\mathcal{N}(\epsilon) = 0$ si $\epsilon > \epsilon_0$.

En el límite de temperaturas altas:

$$T \gg \frac{\epsilon}{k_B} \Rightarrow e^{\beta\epsilon} \simeq 1 + \frac{\epsilon}{K_B T} \quad (\text{p.7.3.4})$$

y la energía total se reduce a

$$\bar{E}_{\text{total}} = \int_0^{\epsilon_0} d\epsilon \epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \frac{k_B T}{\epsilon} = k_B T \int_0^{\epsilon_0} d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) = \mathcal{N} k_B T, \quad (\text{p.7.3.5})$$

donde

$$\mathcal{N} = \int_0^{\epsilon_0} d\epsilon \mathcal{N}(\epsilon) \quad (\text{p.7.3.6})$$

es el número medio de estados accesibles por partícula. En estas condiciones, la capacidad calorífica a volumen constante es

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \mathcal{N}k_B. \quad (\text{p.7.3.7})$$

Solución 7.4

De acuerdo con la ecuación (4.47),

$$\begin{aligned} \ln Q(\beta, \alpha) &= - \sum_r \ln (1 - e^{-\beta \epsilon_r - \alpha}) \\ &\simeq - \int_0^\infty d\omega \mathcal{N}(\omega) \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \hbar \omega}) \\ &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \ln (1 - e^{-\alpha - \beta \hbar \omega}) \\ &= - \frac{V}{\pi^2 c^3} (\hbar \beta)^{-3} \int_0^\infty d\eta \eta^2 \ln (1 - e^{-\alpha - \eta}), \quad (\text{p.7.4.1}) \end{aligned}$$

donde se ha hecho uso de la variable adimensional $\eta = \hbar \omega / k_B T$.

El objetivo del problema es obtener $\langle N \rangle$ y $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ a partir de $Q(\beta, \alpha)$. La conexión con la Termodinámica se lleva a cabo utilizando las mismas relaciones que para gases clásicos. En el caso del número de partículas, estas expresiones son las dadas por las ecuaciones (3.22) y (4.29). Es decir,

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \ln Q(\beta, \alpha)}{\partial \alpha}, \quad \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \equiv (\Delta N)^2 = \frac{\partial^2 \ln Q(\beta, \alpha)}{\partial \alpha^2}. \quad (\text{p.7.4.2})$$

Por lo tanto, el siguiente paso será realizar las correspondientes derivadas de la integral contenida en la ecuación (p.7.4.1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty d\eta \eta^2 \ln (1 - e^{-\alpha - \eta}) &= \int_0^\infty d\eta \eta^2 \frac{e^{-\alpha - \eta}}{1 - e^{-\alpha - \eta}} \\ &= \int_0^\infty d\eta \eta^2 \frac{1}{e^{\alpha + \eta} - 1} \quad (\text{p.7.4.3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \int_0^\infty d\eta \eta^2 \ln (1 - e^{-\alpha - \eta}) &= \int_0^\infty d\eta \eta^2 \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{1}{e^{\alpha + \eta} - 1} \\ &= \int_0^\infty d\eta \eta^2 \frac{\partial}{\partial \eta} \frac{1}{e^{\alpha + \eta} - 1} \\ &= -2 \int_0^\infty d\eta \frac{\eta}{e^{\alpha + \eta} - 1}. \quad (\text{p.7.4.4}) \end{aligned}$$

En el último paso se ha tenido en cuenta que

$$\lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{\eta^2}{e^{\alpha+\eta} - 1} = \lim_{\eta \rightarrow \infty} \frac{2}{e^{\alpha+\eta}} = 0, \quad (\text{p.7.4.5})$$

donde se ha aplicado la regla de L'Hôpital dos veces. Por último, insertando las ecuaciones (p.7.4.3) y (p.7.4.4) en la ecuación (p.7.4.2) y haciendo $\alpha = 0$ al final de los cálculos, obtenemos para el gas de fotones los resultados

$$\langle N \rangle = - \left. \frac{\partial \ln Q(\beta, \alpha)}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{2V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \zeta(3), \quad (\text{p.7.4.6})$$

$$\begin{aligned} (\Delta N)^2 &= \left. \frac{\partial^2 \ln Q(\beta, \alpha)}{\partial \alpha^2} \right|_{\alpha=0} = \frac{2V}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \zeta(2) \\ &= \frac{\zeta(2)}{\zeta(3)} \langle N \rangle \simeq 1,37 \langle N \rangle. \end{aligned} \quad (\text{p.7.4.7})$$

Solución 7.5

El número de ondas planas con vector de onda \mathbf{k} comprendido entre \mathbf{k} y $\mathbf{k} + d^3\mathbf{k}$ contenidas en una cavidad de volumen V es (en tres dimensiones)

$$\begin{aligned} N(\mathbf{k})d^3\mathbf{k} &= 2\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = 2 \left(\frac{L_x}{2\pi} dk_x \right) \left(\frac{L_y}{2\pi} dk_y \right) \left(\frac{L_z}{2\pi} dk_z \right) \\ &= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\mathbf{k}, \end{aligned} \quad (\text{p.7.5.1})$$

donde se han tenido en cuenta las dos direcciones independientes de polarización de una onda plana. Generalizando la relación (p.7.5.1) para n dimensiones, tenemos el resultado

$$N(\mathbf{k})d^n\mathbf{k} = 2 \left(\frac{L_1}{2\pi} dk_1 \right) \left(\frac{L_2}{2\pi} dk_2 \right) \cdots \left(\frac{L_n}{2\pi} dk_n \right) = 2 \frac{V^{(n)}}{(2\pi)^n} d^n\mathbf{k}, \quad (\text{p.7.5.2})$$

donde $V^{(n)}$ denota el volumen del sistema en un espacio de n dimensiones. A partir de la ecuación (p.7.5.2) podemos determinar el número de ondas planas con vector de onda \mathbf{k} tales que su módulo esté comprendido entre k y $k + dk$:

$$N(k)dk = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} k^{n-1} N(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{V^{(n)}}{2^{n-2}\pi^{(n+1)/2} \left(\frac{n}{2} - 1\right)!} k^{n-1} dk. \quad (\text{p.7.5.3})$$

De este modo, el número de estados de frecuencia $\omega = kc$ de la radiación contenida en la cavidad es

$$\mathcal{N}(\omega) \propto V^{(n)} \omega^{n-1} \Rightarrow \gamma = n - 1. \quad (\text{p.7.5.4})$$

Combinando las ecuaciones (7.6) y (p.7.5.4), podemos obtener el número medio de fotones con frecuencia comprendida entre ω y $\omega + d\omega$. Es decir,

$$f(\omega)d\omega = \mathcal{N}(\omega)\langle n(\omega) \rangle d\omega \propto V^{(n)} \frac{\omega^{n-1}}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (\text{p.7.5.5})$$

Con todo esto, la distribución espectral de energía resulta

$$\bar{E}(\omega)d\omega = \hbar\omega f(\omega)d\omega \propto V^{(n)} \frac{\omega^n}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (\text{p.7.5.6})$$

Finalmente, la energía media total de la radiación se consigue integrando la ecuación (p.7.5.6) en todo el espectro de frecuencias:

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{total}} &= \int_0^\infty d\omega \hbar\omega \frac{\mathcal{N}(\omega)}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \propto V \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^n}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= \left| \begin{array}{l} x = \beta\hbar\omega \\ dx = \beta\hbar d\omega \end{array} \right| = V (\hbar\beta)^{-(n+1)} \int_0^\infty dx \frac{x^n}{e^x - 1}. \quad (\text{p.7.5.7}) \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\frac{\bar{E}_{\text{total}}}{V} \propto T^{n+1} \Rightarrow \alpha = n + 1. \quad (\text{p.7.5.8})$$

CAPÍTULO 8

TEORÍA CINÉTICA ELEMENTAL

8.1. INTRODUCCIÓN

En los temas anteriores hemos desarrollado la Mecánica Estadística de sistemas macroscópicos en equilibrio. Hemos estudiado dichos sistemas tanto desde el punto de vista de la Mecánica Clásica como la Mecánica Cuántica. Uno de las conclusiones ha sido que en el equilibrio toda la información física relevante del sistema está contenida en la función de partición Z (o en la gran función de partición Q si el sistema es abierto). A partir de Z o Q se pueden en principio determinar todas las propiedades macroscópicas (o termodinámicas) del sistema.

En este capítulo nos vamos a ocupar de sistemas que están fuera del equilibrio, por lo que la densidad de probabilidad en el espacio de las fases no es *estacionaria*. Es importante indicar en este punto que en la actualidad no existe una teoría mecánico-estadística general para estados de no equilibrio. Dicho de otra forma, no existe en el estado de no equilibrio ninguna función análoga a la función de partición que nos permita obtener las propiedades físicas de interés.

Una posibilidad sería integrar formalmente la ecuación de Liouville, que es la ecuación que proporciona la evolución temporal de la densidad de probabilidad. Sin embargo, integrar dicha ecuación resulta matemáticamente muy complicado y además existen en la actualidad todavía muchas dificultades conceptuales para entender la irreversibilidad inherente de sistemas macroscópicos a partir de una ecuación puramente mecánica como es la ecuación de Liouville.

Por todo ello, como introducción a la descripción mecánico-estadística de sistemas fuera del equilibrio adoptaremos en este capítulo el punto de vista de la llamada *Teoría Cinética*: en lugar de considerar una colectividad de sistemas, tomaremos uno en particular y seguiremos con cierto detalle la dinámica de sus partículas, es decir, sus movimientos e interacciones.

El caso más sencillo de aplicación de la Teoría Cinética es el de un gas *diluido* (densidad muy baja) con partículas que interaccionan mediante fuerzas de corto alcance (siendo r_0 el alcance del potencial). Supondremos que las partículas no poseen estructura interna y la descripción es clásica (con lo cual podemos hablar de trayectorias de partículas). Con todo ello, hacemos las siguientes hipótesis:

- Suponemos que la mayor parte del tiempo cada partícula se encuentra suficientemente alejada de las demás para no notar su influencia. De este modo, la mayor parte del tiempo la partícula se va a mover como una partícula libre (en línea recta si no existe ningún campo externo). Así, la interacción entre las partículas se reduce a *colisiones* bien localizadas en el espacio y en el tiempo de modo que el tiempo medio entre colisiones es (en valor medio) mucho mayor que la duración de una colisión. Todo ello hace que podamos suponer que las colisiones son instantáneas.
- La probabilidad de que más de dos partículas se acerquen lo suficiente para poder colisionar simultáneamente es despreciable frente a la probabilidad de que sólo dos partículas interaccionen. Así pues en la dinámica de colisiones sólo consideraremos colisiones *binarias*.

En las colisiones binarias se conserva la cantidad de movimiento y la energía total del sistema. En el caso de dos partículas de igual masa, se deben cumplir las condiciones

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2, \quad v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2,$$

donde $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)$ son las velocidades antes de la colisión y $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2)$ las velocidades después de la colisión.

De esta forma, las partículas experimentan variaciones de velocidad en módulo, dirección y sentido debido a las colisiones. Es evidente también que las propiedades del sistema dependerán del número de colisiones que se produzcan. Dichas colisiones son el mecanismo mediante el cual las partículas

intercambian energía y cantidad de movimiento. En el caso de que el sistema esté inicialmente fuera de equilibrio y dejemos que evolucione libremente, las colisiones son las responsables de llevar al sistema hacia la situación final de equilibrio donde la función de distribución de velocidades es la de Maxwell–Boltzmann. Las colisiones generan un mecanismo similar al de la propagación de información de unas partes del sistema a otras.

Un ejemplo de lo anterior corresponde a la situación en que unas partes del gas se mueven con respecto a otras porque el gas se encuentra entre dos paredes plano paralelas que están en movimiento relativo. En esa situación, las colisiones son las responsables de que haya una transferencia neta de cantidad de movimiento de unas partes a otras de manera que se tiende a igualar la velocidad macroscópica del gas en todos los puntos del sistema. Otro ejemplo es el caso en que esas paredes estén en reposo pero a distinta temperatura. Debido a ello la energía cinética media (temperatura) no es la misma en todas las partes del gas. Las colisiones son las responsables de que exista una transferencia de energía que tiende a igualar las temperaturas de cada una de las partes del gas. Estos dos ejemplos son ejemplos típicos de procesos de transporte, los cuales son disipativos e irreversibles. Las propiedades microscópicas características de cada sustancia que miden la velocidad a la que se desarrollan estos procesos son los *coeficientes de transporte*. En los ejemplos anteriores, son los coeficientes de viscosidad tangencial y conductividad térmica, respectivamente, los característicos de este tipo de situaciones de no equilibrio.

8.2. FRECUENCIA DE COLISIÓN Y RECORRIDO LIBRE MEDIO

El estudio de los fenómenos de transporte es en general muy complicado y va más allá del presente manual. En este capítulo vamos a hacer una descripción muy elemental basada en la introducción de algunas magnitudes que dan cuenta del efecto medio de las colisiones. Consideremos una partícula de velocidad \mathbf{v} . Llamemos

- $P(t) \equiv$ probabilidad de que la partícula no colisione durante un intervalo de tiempo t desde la última colisión (probabilidad de supervivencia).
- $\nu dt \equiv$ probabilidad de que la partícula sufra *una* colisión (como máximo) en el intervalo de tiempo comprendido entre t y $t + dt$.

Nótese que en la primera definición no se presupone que la partícula colisione o no con otra partícula después del intervalo t . Con respecto a la segunda definición, estamos implícitamente admitiendo la existencia de un intervalo de tiempo dt tal que cada partícula colisione como máximo una vez (gas suficientemente diluido). De este modo, ν representa la probabilidad por unidad de tiempo de que la partícula sufra una colisión (*frecuencia de colisión*). En rigor, ν depende de la historia pasada de la partícula. Sin embargo, para un gas muy diluido, podemos suponer que ν no depende de cuando sufrió la partícula su última colisión, por lo que $\nu \neq \nu(t)$ aunque sí $\nu \equiv \nu(\mathbf{v})$.

Veamos la relación existente entre ν y $P(t)$. La independencia estadística de las colisiones nos permite afirmar que la probabilidad de que una partícula *no* colisione entre t y $t + dt$ es igual a la probabilidad de que no colisione en un intervalo de tiempo t multiplicada por la probabilidad de que no lo haga en un intervalo de tiempo posterior dt . Por ello, $P(t + dt)$ podrá escribirse como

$$P(t + dt) = P(t)P(dt) = P(t)(1 - \nu dt). \quad (8.1)$$

Es importante notar que en la relación (8.1) estamos suponiendo que ν es independiente de la historia anterior de la partícula por lo que las sucesivas colisiones de la partícula son sucesos estadísticamente independientes. De la relación (8.1) podemos escribir que

$$\frac{P(t + dt) - P(t)}{dt} = -\nu P(t),$$

o equivalentemente, en el límite en que $dt \rightarrow 0$

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = -\nu \implies \boxed{P(t) = e^{-\nu t}}. \quad (8.2)$$

Aquí hemos supuesto que $P(0) = 1$.

Definamos ahora

- $\mathcal{P}(t)dt \equiv$ probabilidad de que una partícula esté un intervalo de tiempo t sin colisionar y experimente *una* colisión en un dt posterior.

De acuerdo con la definición de $\mathcal{P}(t)$ se tiene la identidad

$$\boxed{\mathcal{P}(t)dt = P(t)\nu dt = \nu e^{-\nu t} dt}. \quad (8.3)$$

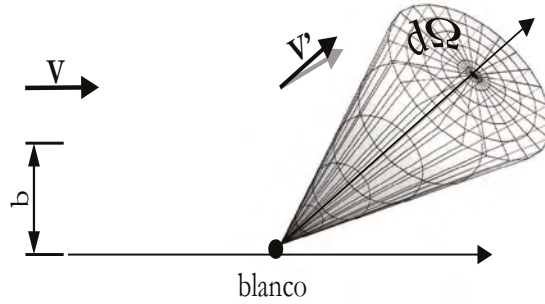


Figura 8.1: Dispersión de una partícula que se mueve con velocidad \mathbf{V} por una partícula blanco.

A partir de la distribución de probabilidad $\mathcal{P}(t)$ se pueden definir sus momentos o valores medios:

$$\langle t^n \rangle = \frac{\int_0^\infty dt t^n \mathcal{P}(t)}{\int_0^\infty dt \mathcal{P}(t)} = \frac{\int_0^\infty dt t^n e^{-\nu t}}{\int_0^\infty dt e^{-\nu t}} = \frac{n!}{\nu^n}. \quad (8.4)$$

En particular,

$$\tau = \langle t \rangle = \frac{1}{\nu} \quad (8.5)$$

es el tiempo medio entre colisiones. Es del orden del tiempo necesario para que el sistema relaje al equilibrio. De acuerdo con (8.5), ν representa el número medio de colisiones que experimenta una partícula por unidad de tiempo. De ahí su nombre de frecuencia de colisión. Por otro lado, para una partícula de velocidad v , la distancia media recorrida entre dos colisiones consecutivas es el *recorrido libre medio* ℓ :

$$\ell = v\tau. \quad (8.6)$$

8.3. SECCIÓN EFICAZ DE DISPERSIÓN

En el estudio mecánico de los procesos de colisión resulta muy útil la introducción del concepto de sección eficaz de dispersión. Consideremos una partícula blanco que está en reposo en un cierto sistema de referencia. Sobre esa partícula incide un haz de partículas con velocidad relativa \mathbf{V} , las cuales no interactúan entre sí (véase Fig. 8.1 donde b es el parámetro de impacto en el caso de una única partícula dispersada por la partícula blanco). Llamemos

Φ al flujo de partículas incidentes (número de partículas que atraviesan la unidad de área perpendicular a la dirección de propagación por unidad de tiempo).

La dirección de dispersión está caracterizada por los ángulos polar θ y azimutal φ . Sea $dN(\Omega)$ el número de partículas incidentes que son dispersadas por unidad de tiempo con velocidades comprendidas dentro del elemento de ángulo sólido $d\Omega$ alrededor de la dirección definida por los ángulos (θ, φ) . En estas condiciones, se define la sección eficaz diferencial de dispersión $\sigma(\mathbf{V}, \theta)$ como

$$dN(\Omega) = \Phi \sigma(\mathbf{V}, \theta) d\Omega. \quad (8.7)$$

La magnitud σ tiene dimensiones de superficie y queda totalmente determinada por el potencial de interacción entre la partícula incidente y la blanco y por el módulo de la velocidad relativa $|\mathbf{V}|$. El número total de partículas dispersadas por unidad de tiempo es

$$N = \int dN(\Omega) = \Phi \sigma_0, \quad (8.8)$$

donde

$$\sigma_0 = \int d\Omega \sigma(\mathbf{V}, \theta) \quad (8.9)$$

es la sección eficaz total de dispersión. En particular, en el caso de esferas duras de diámetro d , $\sigma_0 = \pi d^2$.

Con todo lo anterior, resulta instructivo hacer una estimación cualitativa de las relaciones entre sección eficaz, frecuencia de colisión y recorrido libre medio. Por sencillez, en lugar de hacer el cálculo para la velocidad \mathbf{v} , lo hacemos para la velocidad media característica $\langle v \rangle$. Denotemos por $\langle V \rangle$ al valor medio de la velocidad relativa entre dos partículas. El flujo de partículas que incide sobre una partícula viene aproximadamente dado por

$$\Phi = n \langle V \rangle. \quad (8.10)$$

El número de colisiones por unidad de tiempo es entonces

$$\nu = \Phi \sigma_0 = n \langle V \rangle \sigma_0, \quad (8.11)$$

por lo que

$$\tau = \frac{1}{n \langle V \rangle \sigma_0} \implies \ell = \frac{\langle v \rangle}{n \langle V \rangle \sigma_0}. \quad (8.12)$$

Calculemos el cociente $\langle v \rangle / \langle V \rangle$. Para ello, tenemos en cuenta que

$$\mathbf{V} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 \longrightarrow V^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2.$$

Si suponemos un medio isótropo (todos los ángulos entre \mathbf{v}_1 y \mathbf{v}_2 son posibles), entonces

$$\langle V^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle \longrightarrow \langle V \rangle \simeq \sqrt{2}\langle v \rangle,$$

donde en este último paso hemos hecho las aproximaciones $\sqrt{\langle V^2 \rangle} \simeq \langle V \rangle$ y $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \simeq \langle v \rangle$. De acuerdo con (8.12), obtenemos el resultado final

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_0}. \quad (8.13)$$

Como ejemplo ilustrativo, en el caso de un gas a temperatura ambiente, presión atmosférica y suponiendo un potencial de esferas duras con $d = 2$ Angstroms, se tiene que $\ell \sim 10^{-7}\text{m} \simeq 10^3 d$. O sea, dado que la distancia media entre colisiones es del orden de unas mil veces el diámetro de las esferas, entonces el gas anterior se puede admitir que está en condiciones de gas muy diluido.

8.4. COEFICIENTES DE TRANSPORTE

En lo que sigue, vamos a llevar a cabo un estudio elemental de los fenómenos de transporte. El objetivo es obtener expresiones sencillas para algunos coeficientes de transporte. La Teoría Cinética que vamos a desarrollar se basa en una serie de hipótesis que vamos a enumerar a continuación:

- El gas es lo *suficientemente diluido* como para que el recorrido libre medio $\ell \gg r_0$, donde r_0 es el alcance del potencial de interacción. Por ello sólo se consideran colisiones binarias.
- El gas es lo *suficientemente denso* como para que $\ell \ll L$, donde L es la dimensión lineal característica del sistema. Por tanto, las colisiones entre las partículas son mucho más frecuentes que las colisiones de éstas con las paredes del sistema.

- Las magnitudes locales densidad numérica de partículas $n(\mathbf{r}; t)$, temperatura $T(\mathbf{r}; t)$ y velocidad media $\mathbf{U}(\mathbf{r}; t)$ varían muy suavemente sobre una distancia del orden del recorrido libre medio ℓ . Ello hace que tenga sentido hablar de gradientes espaciales de dichas magnitudes.
- Aunque el sistema visto en conjunto *no* está en equilibrio, en cada punto \mathbf{r} la distribución de velocidades es próxima a la del equilibrio (*local*) con los valores de densidad, velocidad media y temperatura locales (hipótesis de equilibrio local). De acuerdo con esta hipótesis, $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \simeq f_{\text{EL}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t)$ donde

$$f_{\text{EL}}(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = n(\mathbf{r}; t) \left(\frac{m}{2\pi k_{\text{B}} T(\mathbf{r}; t)} \right)^{3/2} \times \exp \left[- \frac{m}{2k_{\text{B}} T(\mathbf{r}; t)} (\mathbf{v} - \mathbf{U}(\mathbf{r}; t))^2 \right] \quad (8.14)$$

es la distribución de equilibrio local de Maxwell–Boltzmann. La idea física detrás de esta hipótesis es admitir la existencia de dos etapas en la relajación hacia el equilibrio. En la primera etapa, el efecto dominante es el de las colisiones entre partículas que ocupan la misma región del espacio. Ello da lugar a que se alcance una situación de equilibrio particular, con una distribución cercana a la de equilibrio local. En una segunda etapa, las partículas procedentes de distintas regiones colisionan entre sí, lo que lleva a que se igualen los valores de n , \mathbf{U} y T en cada uno de los puntos del sistema de forma que f tienda a la función de distribución de equilibrio *total* de Maxwell–Boltzmann.

8.5. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

8.5.1. Análisis macroscópico

Supongamos un sistema gaseoso limitado por dos paredes planas paralelas que están a temperaturas T_1 y T_2 (véase Fig. 8.2). Estas paredes las supondremos infinitas a fin de evitar efectos de frontera. La experiencia muestra que después de un transitorio el sistema alcanza un estado estacionario donde la temperatura $T(z)$ varía en la dirección z (dado que el gradiente de temperaturas es en la dirección z). Debido a la existencia de un gradiente térmico

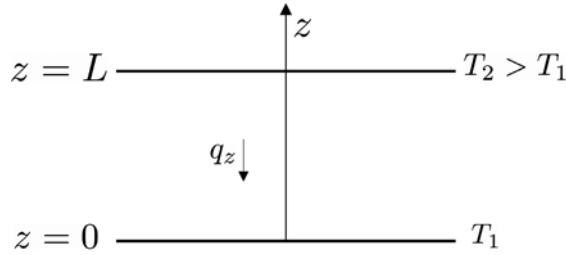


Figura 8.2: Flujo de energía (o calor) en un sistema gaseoso limitado por dos placas planas paralelas mantenidas a la temperaturas T_2 y T_1 . La figura corresponde al caso en que $T_2 > T_1$.

debe aparecer un flujo macroscópico de energía (o calor) q_z que trata de restablecer el equilibrio. Ese flujo de calor q_z (energía que en la unidad de tiempo atraviesa la unidad de área perpendicular a la dirección de propagación) va dirigido en el sentido negativo del eje z .

Como dijimos antes, si se mantienen constantes las temperaturas de las paredes, el sistema alcanza un estado *estacionario* de no equilibrio, lo cual es lógico ya que el sistema no está aislado. Es fácil ver que en el estado estacionario, $q_z \equiv \text{cte}$. Para razonarlo, supongamos que consideramos un elemento de fluido de espesor $dz = (z + dz) - z$. Si $q_z(z + dz) \neq q_z(z)$, entonces entraría más energía en una porción del sistema de la que saldría (o viceversa), por lo que la temperatura de esa porción variaría en el tiempo y el estado no sería estacionario.

El problema consiste en determinar el flujo q_z en función del gradiente de temperatura $\partial T / \partial z$. Si el gradiente $\partial T / \partial z = 0$, entonces $q_z = 0$ ya que la temperatura es uniforme y el sistema estaría en equilibrio. Ahora bien, si el módulo del gradiente térmico $|\partial T / \partial z|$ no es excesivamente grande, es de esperar que con buena aproximación $q_z \propto \partial T / \partial z$, es decir,

$$\boxed{q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}} \quad (8.15)$$

El coeficiente κ es el denominado coeficiente de conductividad térmica. La relación fenomenológica (8.15) es la llamada ley de *Fourier*. El signo menos en (8.15) se introduce para que el coeficiente κ sea definido positivo.

Es importante señalar que el flujo de calor (8.15) no está asociado con un flujo *neto* de partículas, ya que esto implicaría que el estado no fuera estacionario. La contribución al flujo de calor debido al movimiento macroscópico

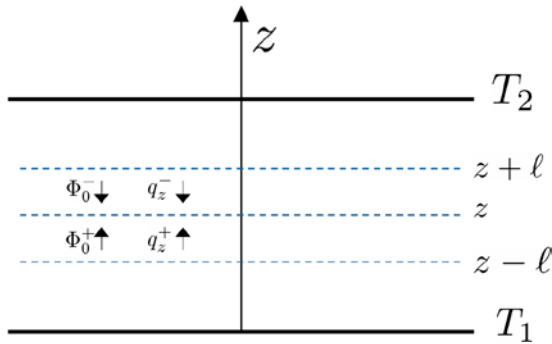


Figura 8.3: Las partículas que cruzan el plano $z \equiv \text{cte}$ han experimentado por término medio su última colisión en los planos $z + \ell$ y $z - \ell$. Nótese que la figura no está a escala ya que el espesor del gas considerado debe ser mucho más pequeño que la separación entre las paredes de modo que se puedan despreciar los efectos de pared.

de unas partes del sistema con respecto a otras es el conocido fenómeno de la *convección*. Aquí el flujo de energía está asociado únicamente a la *conducción* térmica. La ecuación de Fourier (8.15) es un ejemplo de ley fenomenológica, es decir, basada en la observación ya que no está obtenida a partir de primeros principios. El coeficiente κ es un ejemplo de coeficiente de transporte.

Debe notarse que κ puede depender de la temperatura y no valer lo mismo en todo el sistema. En ese caso, si $\kappa \neq \text{cte}$ y $q_z \equiv \text{cte}$., entonces de acuerdo con (8.15), $\partial T / \partial z \neq \text{cte}$. Sin embargo, si el gradiente térmico es muy pequeño, la variación de la temperatura es muy pequeña de un punto a otro del sistema, de modo que κ puede considerarse constante. En ese caso, $\partial T / \partial z \equiv \text{cte}$.

8.5.2. Análisis microscópico

Efectuemos ahora un análisis microscópico del anterior problema en el caso de una gas diluido. Como dijimos también antes nuestro estudio está basado en una Teoría Cinética elemental. Consideremos un plano arbitrario $z \equiv \text{cte}$. Supongamos dos planos separados del anterior por arriba y por abajo una distancia igual al recorrido libre medio ℓ (véase Fig. 8.3). El flujo de partículas Φ_0 que atraviesa el plano z es el mismo que el que atraviesa los planos $z \pm \ell$. Sin embargo, el flujo de energía no es el mismo en ambos sentidos ya que las partículas procedentes de las capas superiores tienen en promedio un mayor energía que las que provienen de las capas inferiores.

Es importante notar que la hipótesis de equilibrio local la utilizamos al dividir el sistema en capas horizontales muy delgadas a cada una de las cuáles les corresponde aproximadamente una temperatura constante $T(z)$.

Podemos suponer que, por término medio, las partículas que cruzan el plano $z \equiv \text{cte.}$ han sufrido su última colisión a una distancia ℓ del mismo. Los flujos ascendente y descendente de partículas son

$$\Phi_0^- = \frac{1}{4}n(z+\ell)\bar{v}(z+\ell), \quad \Phi_0^+ = \frac{1}{4}n(z-\ell)\bar{v}(z-\ell), \quad (8.16)$$

donde $\bar{v}(z \pm \ell)$ es el valor medio de la velocidad de las partículas en $z \pm \ell$. En el estado estacionario, el flujo neto de partículas es cero, por lo que

$$\Phi_0^- = \Phi_0^+ = \Phi_0 = \frac{1}{4}n(z)\bar{v}(z). \quad (8.17)$$

La ecuación (8.17) muestra claramente que $n(z) \neq \text{cte.}$

Cada uno de los flujos de partículas lleva asociado un flujo de energía. Así, los flujos ascendentes y descendentes de calor son

$$q_z^- = \Phi_0\bar{\epsilon}(z+\ell), \quad q_z^+ = \Phi_0\bar{\epsilon}(z-\ell), \quad (8.18)$$

donde $\bar{\epsilon}(z)$ es la energía media de las partículas que se encuentran en z . Si la dependencia de $\bar{\epsilon}$ con z es muy suave, entonces podemos desarrollar en serie de potencias de ℓ la función $\bar{\epsilon}(z \pm \ell)$ y quedarnos a primer orden. En esta aproximación, $\bar{\epsilon}(z \pm \ell)$ viene dado por

$$\bar{\epsilon}(z \pm \ell) \approx \bar{\epsilon}(z) \pm \frac{\partial \bar{\epsilon}(z)}{\partial z} \ell.$$

De esta forma, el flujo neto de calor es

$$\begin{aligned} q_z = q_z^+ - q_z^- &= \Phi_0 [\bar{\epsilon}(z-\ell) - \bar{\epsilon}(z+\ell)] \\ &\approx -2\Phi_0\ell \frac{\partial \bar{\epsilon}(z)}{\partial z} + \mathcal{O}\left(\frac{\partial^3 \bar{\epsilon}(z)}{\partial z^3}\right) \\ &\approx -\Phi_0 2\ell \frac{\partial \bar{\epsilon}(z)}{\partial z}. \end{aligned} \quad (8.19)$$

Por otro lado, sabiendo que $\bar{\epsilon} = \bar{E}/N$ (N es el número de partículas), por la hipótesis de equilibrio local tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial z} &= \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \\ &= \frac{1}{N} \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{C_V}{N} \frac{\partial T}{\partial z} = c_v \frac{\partial T}{\partial z}, \end{aligned} \quad (8.20)$$

donde c_v es el calor específico por molécula. Substituyendo (8.20) en la ecuación (8.19), reobtenemos la ley de Fourier (8.15) donde el coeficiente de conductividad térmica viene dado por

$$\kappa = \frac{1}{2} c_v \ell n \langle v \rangle. \quad (8.21)$$

La ecuación (8.21) proporciona κ en términos de parámetros moleculares. Para dar una expresión más explícita de κ , podemos considerar la relación (8.13) para ℓ y calcular $\langle v \rangle$ a partir de la distribución de Maxwell–Boltzmann:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}.$$

Substituyendo estas expresiones en la ecuación (8.21), obtenemos finalmente el resultado

$$\kappa = \frac{c_v}{2\sqrt{2}\sigma_0} \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (8.22)$$

Una conclusión importante, de acuerdo con (8.22), es que κ no depende de la densidad n , sino tan sólo de la temperatura. Esta conclusión está muy de acuerdo con datos experimentales en el caso de un gas muy diluido. Por otra parte, en el caso de un gas de esferas duras ($\sigma_0 \equiv \text{const.}$), $\kappa \propto \sqrt{T}$. En general, σ_0 tiende a disminuir al aumentar la temperatura, por lo que κ crece con T más rápidamente que $T^{1/2}$.

8.6. VISCOSIDAD TANGENCIAL

8.6.1. Análisis macroscópico

Una distribución no uniforme de velocidades $\mathbf{U}(\mathbf{r}; t)$ en un fluido origina un flujo de cantidad de movimiento. Consideremos un gas limitado entre dos placas planas paralelas, una de las cuales está en reposo mientras que la otra se mueve con la velocidad constante U_0 (véase Fig. 8.4). La experiencia muestra que si U_0 no es excesivamente grande, el flujo es laminar (y no turbulento), de manera que el campo de velocidades es estacionario y aproximadamente lineal. Macroscópicamente, es como si las capas de fluido deslizaran unas sobre otras sin mezclarse.

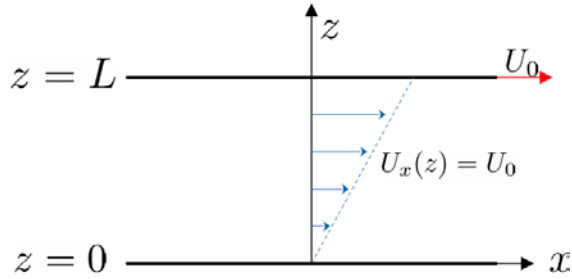


Figura 8.4: Gas entre dos placas planas paralelas en movimiento relativo: la placa situada en $z = L$ se mueve a U_0 mientras que la situada en $z = 0$ está en reposo. Sobre el eje Z se muestra la distribución de velocidades $U_x(z)$ en el régimen laminar (la línea discontinua se muestra para indicar el perfil lineal de velocidades).

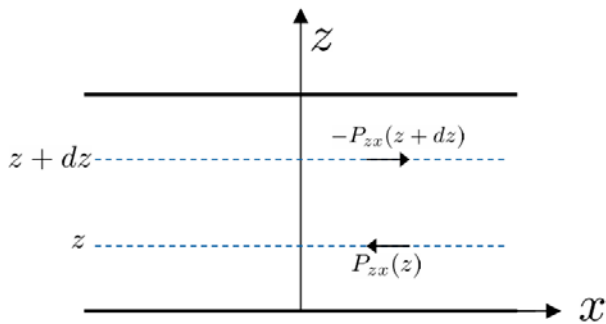


Figura 8.5: Fuerzas tangenciales que sobre una capa de fluido de espesor dz ejerce el resto del mismo.

En esta situación, cada capa del fluido (de espesor dz , véase Fig. 8.5) ejerce una fuerza negativa en el sentido del eje X sobre la capa inmediatamente superior. Lo que hace el fluido situado debajo de z es tratar de frenar dicha capa. Llamamos

- $P_{zx}(z) \equiv$ fuerza que por unidad de área en la dirección X ejerce el fluido situado por debajo del plano Z sobre el que está situado por encima del mismo.

Como el fluido de las capas inferiores se mueve más despacio, tiende a frenar al que está por arriba y así P_{zx} tendrá el sentido de la figura 8.5. Por el principio de acción y reacción es claro que el fluido que esté por arriba de $z + dz$ ejercerá una fuerza $-P_{zx}(z + dz)$. Como el estado es estacionario, la fuerza neta sobre cada capa debe ser nula:

$$P_{zx}(z) = P_{zx}(z + dz) \equiv \text{cte.}$$

La magnitud P_{zx} , que tiene dimensiones de presión, es un elemento del llamado *tensor de presiones*. Esta magnitud también puede interpretarse como el flujo de la componente x de la cantidad de movimiento a lo largo de la dirección z . Para gradientes de velocidad pequeños, la ley fenomenológica de Newton es

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial U_x}{\partial z}, \quad (8.23)$$

donde η es el coeficiente de *viscosidad tangencial*.

8.6.2. Análisis microscópico

Hagamos ahora un cálculo microscópico sencillo del elemento P_{zx} del tensor de presiones. El cálculo es muy análogo al que hicimos para el flujo de calor q_z . En el caso de la situación descrita en la figura 8.4 habrá que considerar el flujo de la componente x de la cantidad de movimiento en la dirección z . De acuerdo con la ecuación (8.19), el flujo de cantidad de movimiento vendrá dada por

$$\begin{aligned} P_{zx} &= \Phi_0 \left[m\bar{v}_x(z - \ell) - m\bar{v}_x(z + \ell) \right] \\ &\simeq -\frac{1}{4}n\langle v \rangle m 2\ell \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} = -\eta \frac{\partial U_x}{\partial z}, \end{aligned} \quad (8.24)$$

donde en el último paso hemos identificado $\bar{v}_x \equiv U_x$, donde U_x es la componente x de la velocidad macroscópica local. Así, la expresión microscópica del coeficiente de viscosidad tangencial η es

$$\eta = \frac{1}{2}n\langle v \rangle m\ell. \quad (8.25)$$

Dicha expresión puede ser más explícita teniendo en cuenta la ecuación (8.13) y que $\langle v \rangle = \sqrt{8k_B T / (\pi m)}$. En ese caso,

$$\eta = \frac{(mk_B T)^{1/2}}{\sqrt{\pi}\sigma_0}. \quad (8.26)$$

Como en el caso del coeficiente κ , η no depende de la densidad y es proporcional a \sqrt{T} para esferas duras. Por otro lado, nótese que el cociente

$$\frac{\kappa}{\eta c_v / m} = 1 \quad (8.27)$$

no depende de la temperatura. Dicho cociente define el llamado número de Prandtl Pr. Aunque los valores experimentales de Pr son superiores a la unidad, varían sin embargo muy poco con la temperatura. Ello prueba de nuevo que los resultados obtenidos a partir de la Teoría Cinética elemental son cualitativamente correctos.

PROBLEMAS DE EVALUACIÓN

- 8.1. a) ¿Cuál es la probabilidad $P(r)$ de que una partícula recorra una distancia r sin colisionar?
- b) La sección eficaz de dispersión total para una colisión electrón-molécula de aire es aproximadamente 10^{-19} m^2 . ¿A qué presión del aire alcanzarán a un ánodo el 90% de los electrones emitidos por un cátodo situado a 20 cm de distancia? Suponer que cualquier electrón dispersado fuera del haz no alcanza el ánodo.
- 8.2. Un ion de masa m y carga e se mueve en un gas diluido de moléculas con las que choca. El tiempo medio entre las colisiones que sufre el ion es τ . Supongamos que se aplica un campo eléctrico uniforme \mathcal{E} en la dirección x .
- a) ¿Cuál es la distancia media $\langle x \rangle$ que recorre el ion entre colisiones si parte de una componente x nula de la velocidad después de cada choque?
- b) ¿En qué fracción de casos recorre el ion una distancia menor que $\langle x \rangle$ antes de colisionar?
- 8.3. Suponer que la fuerza central de interacción entre las moléculas de un gas depende de la distancia r de acuerdo con la expresión $F(r) = kr^{-s}$, siendo k y s constantes positivas.
- a) Utilizar razonamientos de análisis dimensional para obtener cómo depende la sección eficaz de dispersión total σ_0 de k , la masa molecular m y la velocidad relativa V .
- b) ¿Como depende el coeficiente de viscosidad η de este gas de la temperatura T ?
- 8.4. Calcular el coeficiente de autodifusión D de un gas diluido en una mezcla de gases idénticos utilizando para ello la ley de Fick. La ley de Fick viene dada por

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z},$$

donde J_z es el flujo de partículas de la especie 1.

- 8.5. a) Los coeficientes de viscosidad de dos gases a la misma presión y temperatura son η_1 y η_2 , respectivamente. Sus pesos moleculares son M_1 y M_2 . Calcular los cocientes entre las secciones eficaces ($\sigma_0^{(1)}/\sigma_0^{(2)}$), las conductividades térmicas (κ_1/κ_2) y coeficientes de autodifusión D_1/D_2 de ambos gases.
- b) Las viscosidades a 300 K del Ar y el He son, respectivamente, $\eta_1 = 2,105 \times 10^{-4}$ poise y $\eta_2 = 1,87 \times 10^{-4}$ poise. Utilizar esta información para calcular los valores aproximados de las secciones eficaces. Si se considera que los átomos se dispersan como esferas duras, estimar los diámetros d_1 y d_2 de los átomos de Ar y He.
- 8.6. Determinar el recorrido libre medio de un gas de esferas duras en equilibrio. Para ello utilizar la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann $f_{\text{MB}}(\mathbf{v})$.

Solución de los problemas de evaluación

Solución 8.1

- a) La probabilidad de que una partícula no colisione durante un intervalo de tiempo t desde la última colisión viene dada por la ecuación (8.2):

$$P(t) = e^{-\nu t}. \quad (\text{p.8.1.1})$$

Ahora bien, para una partícula de velocidad v , la distancia media recorrida entre dos colisiones consecutivas es el recorrido libre medio $\ell = v\tau$. De este modo,

$$P(t) = e^{-\nu t/\ell}. \quad (\text{p.8.1.2})$$

Teniendo en cuenta que la distancia recorrida por una partícula con velocidad v en un tiempo t es $r = vt$, entonces

$$P(r) = e^{-r/\ell} \quad (\text{p.8.1.3})$$

es la probabilidad de que una partícula recorra una distancia r sin colisionar.

- b) Suponiendo que cualquier electrón dispersado no alcanza el ánodo, entonces se tiene que el 90 % de los electrones alcanzarán el ánodo cuando no hayan sufrido una colisión en el recorrido hacia el mismo. Es decir, este porcentaje se alcanza cuando

$$P(r) = 0,9. \quad (\text{p.8.1.4})$$

De acuerdo con la ecuación (8.13),

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma_0} = k_B T \sqrt{2} p \sigma_0, \quad (\text{p.8.1.5})$$

donde se ha hecho uso la ecuación de estado para el gas ideal

$$pV = Nk_B T. \quad (\text{p.8.1.6})$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (p.8.1.4) y (p.8.1.5),

$$e^{-r/\ell} = 0,9 \Rightarrow \frac{r}{\ell} = \ln \frac{10}{9} = \frac{r}{k_B T \sqrt{2} p \sigma_0} \Rightarrow p = \frac{k_B T}{r \sqrt{2} \sigma_0} \ln \frac{10}{9}. \quad (\text{p.8.1.7})$$

Particularizando para las condiciones del problema y suponiendo que la temperatura es la del ambiente ($T = 300 \text{ K}$), obtenemos finalmente el resultado

$$p = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 300}{0,2\sqrt{2} \times 10^{-19}} \ln \frac{10}{9} \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1,54 \times 10^{-2} \frac{\text{N}}{\text{m}^2}. \quad (\text{p.8.1.8})$$

Solución 8.2

- a) Sea $F = e\mathcal{E}$ el módulo de la fuerza eléctrica que se aplica sobre el ion de carga e en la dirección x . Entonces

$$x = \frac{1}{2} \frac{e\mathcal{E}}{m} t^2 \quad (\text{p.8.2.1})$$

es la distancia recorrida en un tiempo t cuando se parte de una componente x nula de la velocidad. Si definimos $\langle t^2 \rangle$ como el segundo momento de la probabilidad $\mathcal{P}(t)dt$ de que una partícula esté un tiempo

t sin colisionar y colisione en un dt posterior, obtenemos la distancia media recorrida entre colisiones:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{2} \frac{e\mathcal{E}}{m} \langle t^2 \rangle. \quad (\text{p.8.2.2})$$

Por otro lado,

$$\langle t^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty dt t^2 \mathcal{P}(t)}{\int_0^\infty dt \mathcal{P}(t)} = \frac{\int_0^\infty dt t^2 e^{-\nu t}}{\int_0^\infty dt e^{-\nu t}} = \frac{2}{\nu^2}. \quad (\text{p.8.2.3})$$

Así,

$$\langle x \rangle = \frac{e\mathcal{E}}{m} \tau^2. \quad (\text{p.8.2.4})$$

- b) En este caso queremos calcular la probabilidad de que el ion recorra una distancia $x \leq \langle x \rangle$ antes de colisionar. Es decir,

$$x \leq \langle x \rangle \Rightarrow \frac{1}{2} \frac{e\mathcal{E}}{m} t^2 \leq \frac{e\mathcal{E}}{m} \tau^2 \Rightarrow t \leq \sqrt{2}\tau. \quad (\text{p.8.2.5})$$

De esta forma, debemos calcular la probabilidad $P[t \leq \sqrt{2}\tau]$. Esta se define como la función de distribución acumulada para la probabilidad $\mathcal{P}(t)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\sqrt{2}\tau) &= \int_0^{\sqrt{2}\tau} dt \nu e^{-\nu t} = \left| \begin{array}{l} x = \nu t \\ dx = \nu dt \end{array} \right| \\ &= \int_0^{\sqrt{2}} dx e^{-x} = 1 - e^{-\sqrt{2}} = 0,76. \end{aligned} \quad (\text{p.8.2.6})$$

Solución 8.3

- a) Para analizar la dependencia de σ_0 con las variables k , m y V del gas, suponemos una dependencia arbitraria de la forma

$$\sigma_0 \propto k^a V^b m^c, \quad (\text{p.8.3.1})$$

donde a , b y c son exponentes desconocidos. Para determinarlos, comparamos las dimensiones a ambos lados de la ecuación (p.8.3.1):

$$\begin{aligned} [k] &= [Fr^s] = MLT^{-2}L^2 = ML^{s+1}T^{-2}, & [V] &= LT^{-1}, \\ [m] &= M, & [\sigma_0] &= L^2. \end{aligned} \quad (\text{p.8.3.2})$$

De este modo,

$$L^2 = M^a L^{a(s+1)} T^{-2a} L^b T^{-b} M^c. \quad (\text{p.8.3.3})$$

Comparando los exponentes a cada lado de la igualdad:

$$\left. \begin{array}{l} a + c = 0 \\ 2a + b = 0 \\ b + a(s + 1) = 2 \end{array} \right\} \Rightarrow a = \frac{2}{s-1}, \quad b = \frac{4}{1-s}, \quad c = \frac{s}{1-s}. \quad (\text{p.8.3.4})$$

Por lo tanto, volviendo a la ecuación (p.8.3.1)

$$\sigma_0 \propto \left(\frac{k}{mV^2} \right)^{2/(s+1)}. \quad (\text{p.8.3.5})$$

- b) La expresión microscópica del coeficiente de viscosidad tangencial η dado en la ecuación (8.25) es

$$\eta = \frac{1}{2} n \langle v \rangle m \ell \sim \frac{m \langle v \rangle}{\sigma_0}. \quad (\text{p.8.3.6})$$

Teniendo en cuenta que $\langle v \rangle = \sqrt{8k_B T / (\pi m)}$, entonces

$$\eta \propto \frac{T^{1/2}}{T^{-2/(s+1)}} = T^{\frac{s+3}{2(s-1)}}. \quad (\text{p.8.3.7})$$

Solución 8.4

La difusión consiste en el flujo de partículas de una especie de zonas del sistema de mayor concentración a las de menor en una mezcla de dos gases. Para simplificar el estudio, consideramos una mezcla binaria de gases mecánicamente equivalentes. Ello significa que los gases sólo se distinguen por una *marca* o etiqueta. Es lo que ocurre, por ejemplo, en una mezcla de átomos en estados excitados o con núcleos radiactivos. En este caso, el problema de difusión se reduce al de la autodifusión.

Sea n_1 el número de moléculas marcadas por unidad de volumen y n la densidad numérica total, que supondremos constante. Si $n_1(z)$ no es uniforme,

existe un flujo de partículas marcadas J_z de la especie 1. Si el gradiente de concentración $\partial_z n_1$ es pequeño, la ley de Fick establece una relación lineal entre el flujo y el gradiente:

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z}, \quad (\text{p.8.4.1})$$

donde D es el coeficiente de autodifusión.

Para un gas diluido, el flujo de partículas será la diferencia entre los flujos ascendentes y descendentes. Así, según la ecuación (8.16), tenemos la relación

$$J_z = \Phi_0^+ - \Phi_0^- = \frac{1}{4} n_1 (z - \ell) \bar{v} - \frac{1}{4} n_1 (z + \ell) \bar{v}, \quad (\text{p.8.4.2})$$

donde se ha considerado a la velocidad media \bar{v} constante por ser uniforme la temperatura. De acuerdo con la ecuación (8.19), el flujo de partículas vendrá dado por

$$\begin{aligned} J_z &= -\frac{1}{4} \langle v \rangle [n_1(z + \ell) - n_1(z - \ell)] \\ &\simeq -\frac{1}{4} \langle v \rangle 2\ell \frac{\partial n_1}{\partial z} = -D \frac{\partial n_1}{\partial z}. \end{aligned} \quad (\text{p.8.4.3})$$

Así, la expresión microscópica del coeficiente de autodifusión D es

$$D = \frac{1}{2} \langle v \rangle \ell, \quad (\text{p.8.4.4})$$

donde el recorrido libre medio sigue siendo el mismo ya que las moléculas marcadas colisionan entre sí y también con las demás y todas son mecánicamente equivalentes. La expresión (p.8.4.4) puede escribirse de forma más explícita teniendo en cuenta la ecuación (8.13) y que $\langle v \rangle = \sqrt{8k_B T / (\pi m)}$. De esta forma,

$$D = \frac{1}{n\sigma_0} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}. \quad (\text{p.8.4.5})$$

A contrario que el caso de los coeficientes κ y η , D depende de la densidad del gas y, además, es proporcional a \sqrt{T} para esferas duras. Por otro lado, se cumple que el cociente

$$\frac{Dmn}{\eta} = 1 \quad (\text{p.8.4.6})$$

no depende de la temperatura. Este resultado está cualitativamente de acuerdo con los datos experimentales donde $(Dmn/\eta \sim 1,5)$.

Solución 8.5

- a) La relación entre el coeficiente de viscosidad y la sección eficaz viene dada

$$\eta \sim n m \ell \langle v \rangle \sim \frac{m \langle v \rangle}{\sigma_0} \Rightarrow \sigma_0 \sim \frac{m \langle v \rangle}{\eta} \sim \frac{1}{\sqrt{m \eta}} \quad (\text{p.8.5.1})$$

Por otro lado,

$$\kappa \sim \frac{c_v \langle v \rangle}{\sigma_0}, \quad D \sim \frac{\langle v \rangle}{n \sigma_0} \quad (\text{p.8.5.2})$$

De este modo,

$$\frac{\sigma_0^{(1)}}{\sigma_0^{(2)}} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2} \frac{\eta_2}{\eta_1}, \quad \frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\sigma_0^{(1)}}{\sigma_0^{(2)}} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2} = \frac{M_1 \eta_2}{M_2 \eta_1}. \quad (\text{p.8.5.3})$$

- b) De acuerdo con la ecuación (8.26)

$$\eta = \frac{(m k_B T)^{1/2}}{\sqrt{\pi} \sigma_0} \Rightarrow \sigma_0 = \sqrt{\frac{m k_B T}{\pi}} \frac{1}{\eta}. \quad (\text{p.8.5.4})$$

Particularizando para cada uno de los gases:

$$\begin{aligned} \eta \equiv \eta_1 \Rightarrow \sigma_0^{(1)} &= \sqrt{\frac{40 \times 1,67 \times 10^{-27} \times 1,38 \times 10^{-23} \times 300}{\pi}} \\ &\times \frac{1}{2,105 \times 10^{-4}} = 4,46 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \\ \eta \equiv \eta_1 \Rightarrow \sigma_0^{(2)} &= \sigma_1 \sqrt{\frac{4}{40}} \frac{2,105}{1,87} = 1,59 \times 10^{-20} \text{ m}^2. \end{aligned} \quad (\text{p.8.5.5})$$

Considerando esferas duras,

$$d_1 = \sqrt{\frac{\sigma_0^{(1)}}{\pi}} = 1,19 \text{ \AA}, \quad d_2 = \sqrt{\frac{\sigma_0^{(2)}}{\pi}} = 0,71 \text{ \AA}. \quad (\text{p.8.5.6})$$

Solución 8.6

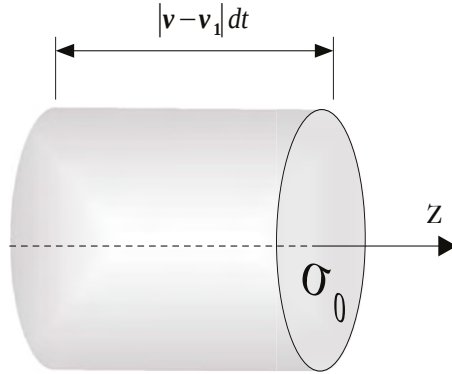


Figura p.8.6.1: Cilindro de colisión de partículas con velocidad \mathbf{v}_1 con un blanco de velocidad \mathbf{v} .

Consideremos una partícula con velocidad \mathbf{v} . Calculemos cuántas partículas con velocidad comprendida entre \mathbf{v}_1 y $\mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1$ colisionan con la anterior en un intervalo de tiempo dt . Para ello habrá que cuantificar el número medio de partículas con velocidad \mathbf{v}_1 que hay dentro del cilindro de colisión (véase figura p.8.6.1). De este modo se obtendrá el número de colisiones (medio) que experimenta cada partícula de velocidad \mathbf{v} con partículas con velocidad \mathbf{v}_1 en dt . Es decir, el número de partículas con velocidad comprendida entre \mathbf{v}_1 y $\mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1$ que colisionan (se *dispersan*) con cada partícula de velocidad \mathbf{v} en un intervalo dt es:

$$N_{\text{disp}} = \sigma_0(\mathbf{v} - \mathbf{v}_1) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1; t) d^3\mathbf{v}_1, \quad (\text{p.8.6.1})$$

donde $\sigma_0(\mathbf{v} - \mathbf{v}_1)$ es la sección eficaz de dispersión. En el caso de esferas duras de diámetro d , $\sigma_0 = \pi d^2$ (la sección eficaz no depende de la velocidad relativa de las partículas que colisionan). Admitimos que por término medio:

- El gas es lo suficientemente diluido como para que dentro de cada cilindro de colisión haya como máximo una partícula con velocidad \mathbf{v}_1 .
- Todas las partículas contenidas en el cilindro de colisión colisionan con el blanco.

El número total de colisiones que sufre la partícula de velocidad \mathbf{v} por unidad de tiempo se obtiene integrando para todas las velocidades \mathbf{v}_1 :

$$\nu(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) = \int d^3\mathbf{v}_1 \sigma_0 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1; t). \quad (\text{p.8.6.2})$$

Integrando para todas las velocidades \mathbf{v} que puede tener la partícula blanco se obtiene el valor medio de la frecuencia de colisión:

$$\bar{\nu}(\mathbf{r}; t) \equiv \langle \nu(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t) \rangle = \frac{1}{n} \int d^3\mathbf{v} \nu(\mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}; t), \quad (\text{p.8.6.3})$$

donde se ha hecho uso de la condición de normalización definida en la ecuación (2.71). De este modo, el recorrido libre medio es

$$\ell = \frac{\bar{v}}{\bar{\nu}}. \quad (\text{p.8.6.4})$$

En el caso del cálculo elemental realizado en la sección 8.3 se obtuvo que el recorrido libre medio venía dado por $\ell = 1/(\sqrt{2}n\sigma_0)$. Vamos a reobtener este resultado en el caso de un gas de esferas duras que se encuentra en equilibrio. En ese caso, la función de distribución f es la de Maxwell–Boltzmann definida como

$$f_{\text{MB}}(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m\beta}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m v^2/2}. \quad (\text{p.8.6.5})$$

El objetivo, por tanto, será el cálculo de la integral (p.8.6.3) considerando ahora un sistema homogéneo e independiente del tiempo. Teniendo en cuenta la ecuación (p.8.6.2), la frecuencia de colisión media $\nu(\mathbf{v})$ viene dada por

$$\bar{\nu} = \frac{\sigma_0}{n} \int d^3\mathbf{v} \int d^3\mathbf{v}_1 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f_{\text{MB}}(\mathbf{v}) f_{\text{MB}}(\mathbf{v}_1). \quad (\text{p.8.6.6})$$

La integral $\bar{\nu}$ puede ser calculada mediante los cambios de variables

$$\mathbf{V} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{W} = \frac{1}{2}(\mathbf{v} + \mathbf{v}_1), \quad (\text{p.8.6.7})$$

realizándose una transformación canónica ($d\mathbf{V}d\mathbf{W} = d\mathbf{v}d\mathbf{v}_1$). De acuerdo con las relaciones (p.8.6.7), las variables \mathbf{v} y \mathbf{v}_1 se pueden expresar en términos de \mathbf{V} y \mathbf{W} como

$$\mathbf{v} = \mathbf{W} + \frac{1}{2}\mathbf{V}, \quad \mathbf{v}_1 = \mathbf{W} - \frac{1}{2}\mathbf{V}. \quad (\text{p.8.6.8})$$

De esta forma, la frecuencia de colisión media \bar{v} viene dada por

$$\begin{aligned} \bar{v} &= n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 \sigma_0 \int d^3 \mathbf{W} \int d^3 \mathbf{V} V e^{-\frac{m}{2k_B T} (2W^2 + \frac{1}{2}V^2)} \\ &\propto (4\pi)^2 \int_0^\infty dW \int_0^\infty dV W^2 V^3 e^{-\frac{m}{2k_B T} (2W^2 + \frac{1}{2}V^2)}, \end{aligned} \quad (\text{p.8.6.9})$$

donde se ha tenido en cuenta el valor del ángulo sólido de una superficie tridimensional $\Omega_3 = 2\pi^{3/2}/[\Gamma(3/2)] = 4\pi$ y la relación

$$v^2 + v_1^2 = W^2 + \frac{1}{4}V^2 + \mathbf{W} \cdot \mathbf{V} + W^2 + \frac{1}{4}V^2 - \mathbf{W} \cdot \mathbf{V} = 2W^2 + \frac{1}{2}V^2. \quad (\text{p.8.6.10})$$

Para resolver la integral (p.8.6.9), hacemos uso del resultado

$$I(n) = \int_0^\infty dx x^n e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \alpha^{-(n+1)/2}, \quad (\text{p.8.6.11})$$

$$I(2) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2}, \quad I(3) = \frac{1}{2} \alpha^{-2}. \quad (\text{p.8.6.12})$$

Haciendo uso de las ecuaciones (p.8.6.11) y (p.8.6.12), la frecuencia de colisión se reduce a

$$\bar{v} = n4\sigma_0 \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} = \sqrt{2} n \sigma_0 \bar{v}, \quad (\text{p.8.6.13})$$

donde se ha tenido en cuenta que $\bar{v} = \sqrt{8k_B T/(\pi m)}$. Así, según la definición (p.8.6.4) de ℓ , obtenemos el resultado final

$$\ell = \frac{\bar{v}}{\bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma_0}. \quad (\text{p.8.6.14})$$

Este resultado (válido para un gas de esferas duras en equilibrio) coincide con el resultado general obtenido en la ecuación (8.13) mediante argumentos más elementales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] *Mecánica Estadística*, J. J. Brey, J. de la Rubia Pacheco y J. de la Rubia Sánchez, Cuadernos de la UNED (2001).
- [2] *Fundamentos de Física Estadística y Térmica*, F. Reif, Ediciones del Castillo (1974).
- [3] *Física Estadística del Equilibrio*, C. F. Tejero y M. Baus, Aula Documental de Investigación (2000).
- [4] *Manual de Física Estadística*, S. Mafé y J. de la Rubia, Servei de Publicacions de la Universitat de Valencia (1998).
- [5] *A Course in Statistical Thermodynamics*, J. Kestin and J. R. Dorfman, Academic Press (1971).
- [6] *Statistical Mechanics*, K. Huang, Wiley (1987).
- [7] *Statistical Mechanics*, R. K. Pathria and P. D. Beale, Elsevier (2011).
- [8] *Statistical Mechanics: A Survival Guide*, M. Glazer and J. Wark, Oxford University Press (2001).
- [9] *Essential Statistical Physics*, M. P. Kennett, Cambridge University Press (2020).
- [10] *100 Problemas de Física Estadística*, C. F. Tejero y J. M. Parrondo, Alianza Editorial (1996).
- [11] *Problems and Solutions on Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Y.-K. Lim, World Scientific (1990).

colecto

UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA



manu

116