

Termodinámica y Mecánica Estadística II

Notas de Clase 2002

Sergio A. Cannas

1 El Ensamble Gran Canónico

Hemos visto que dos situaciones físicas diferentes para las cuales la maximización de la entropía de Gibbs, sujeta a diferentes vínculos, nos permite encontrar la distribución de probabilidad de equilibrio. Supongamos por simplicidad un sistema cuántico de N partículas, cuya densidad de probabilidad de equilibrio es un operador $\hat{\rho}$ tal que la probabilidad de encontrar el sistema en un autoestado estado $|E, l\rangle$ de energía E , donde l es algún otro número cuántico, viene dada por

$$P_l = \langle E, l | \hat{\rho} | E, l \rangle$$

donde $l = 1, 2, \dots, M(E)$ y donde $M(E)$ es el número de autoestados con la misma energía E . Sea

$$S = -k_B \text{Tr} [\hat{\rho} \ln \hat{\rho}] = -k_B \sum_{l=1}^{M(E)} P_l \ln (P_l) \quad (1)$$

ya que sabemos que $\hat{\rho}$ es función del Hamiltoniano del sistema $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{H})$.

En un sistema cerrado la energía es constante y por lo tanto la densidad de equilibrio se obtiene maximizando la entropía (1) sujeta al único vínculo de normalización

$$\text{Tr} (\hat{\rho}) = \sum_{l=1}^{M(E)} P_l = 1 \quad (2)$$

Esto nos lleva al *ensemble microcanónico*, en el cual todos los microestados con la misma energía E son equiprobables:

$$P_l = \frac{1}{M(E)} \quad (3)$$

Reemplazando en la Ec.(1) obtenemos la expresión para la entropía

$$S = k_B \ln (M(E)) \quad (4)$$

de donde podemos obtener la temperatura mediante la expresión termodinámica

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

y de la misma manera pueden derivarse las restantes variables termodinámicas.

Si el sistema no es cerrado, pero se encuentra en contacto con un reservorio a temperatura constante T , la energía ya no será constante ya que el sistema intercambia calor con el reservorio. En este caso al vínculo (2) debemos añadir el vínculo

$$U \equiv \langle \hat{H}_N \rangle = \text{Tr} (\hat{H}_N \hat{\rho}) = \sum_l E_l P_l = cte \quad (5)$$

donde ahora la suma corre sobre todos los diferentes autovalores del Hamiltoniano de N partículas \hat{H}_N . La maximización de la entropía (1) sujeta a los vínculos (2) y (5) nos lleva a la expresión:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \hat{H}_N} \quad (6)$$

$$P_l = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E_l} \quad (7)$$

con

$$Z_N = \text{Tr} (e^{-\beta \hat{H}_N}) = \sum_l e^{-\beta E_l} \quad (8)$$

Esta distribución define el *ensamble canónico*, en el cual

$$F \equiv -\frac{1}{\beta} \ln (Z_N) \quad (9)$$

nos dá la energía libre de Helmholtz del sistema, de la cual pueden derivarse todas las ecuaciones de estado. Hemos visto además que en el *límite termodinámico* $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ con $N/V = cte$ las ecuaciones de estado derivadas de ambos ensembles son equivalentes.

Supongamos ahora un sistema *abierto*, el cual puede intercambiar tanto partículas como energía con el medio ambiente en el cual se encuentra inserto. Si el sistema se encuentra en equilibrio con el medio ambiente, el número de partículas no será mas constante, pero podemos asumir tanto su energía media como su densidad media, esto es, el número medio de partículas permanece constante. Así, al maximizar la entropía de Gibbs debemos añadir a los dos vínculos anteriores que:

$$\langle N \rangle = \text{Tr} (\hat{N} \hat{\rho}) = cte \quad (10)$$

donde \hat{N} es el operador número total de partículas. El espacio de Hilbert de un sistema con un número indefinido de partículas contiene como subespacios todos los espacios de Hilbert del mismo con números totales de partículas N bien definidos. Estos estados son autoestados del operador número total de partículas \hat{N} . En otras palabras, podemos pensar el espacio de Hilbert como la *suma directa* de los espacios de estados con números definidos de partículas. Vamos a *asumir* que el operador Hamiltoniano \hat{H} no mezcla estados de subespacios con diferentes números de partículas, es decir, que conmuta con \hat{N} . Esto significa la matriz que lo representa en una base de autoestados de \hat{N} tendrá una estructura diagonal en bloques. En otras palabras, si \hat{H}_N es el hamiltoniano de N partículas, \hat{H} será la suma directa de \hat{H}_0 , \hat{H}_1 , etc. Si $|E_l^N, N\rangle$ es autoestado de \hat{H}_N con autovalor E_l^N entonces

$$\hat{H} |E_l^N, N\rangle = E_l^N |E_l^N, N\rangle$$

y

$$\hat{N} |E_l^N, N\rangle = N |E_l^N, N\rangle$$

La probabilidad de encontrar el sistema en el microestado $|E_l^N, N\rangle$ va a estar dada por

$$P_l^N = \langle E_l^N | \hat{\rho} | E_l^N \rangle$$

Tenemos entonces que

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l P_l^N = 1 \quad (11)$$

$$U \equiv \langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}(\hat{H} \hat{\rho}) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l^N P_l^N = cte \quad (12)$$

$$\langle N \rangle = \text{Tr}(\hat{N} \hat{\rho}) = \sum_{N=0}^{\infty} N \sum_l P_l^N = cte \quad (13)$$

donde la suma en l corre sobre todos los autovalores E_l^N con N constante. Tenemos entonces que $\sum_l P_l^N$ nos da la probabilidad de que el sistema contenga N partículas.

La entropía (1) tendrá entonces la forma

$$S = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l P_l^N \ln(P_l^N) \quad (14)$$

Introduciendo multiplicadores de Lagrange para cada uno de los vínculos anteriores, la maximización de la entropía (14) al producir variaciones independientes δP_l^N en los autovalores de $\hat{\rho}$ tenemos que

$$\delta \left[\sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \left\{ \alpha_0 P_l^N + \alpha_E E_l^N P_l^N + \alpha_N N P_l^N - k_B P_l^N \ln(P_l^N) \right\} \right] = 0 \quad (15)$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \delta P_l^N \left\{ (\alpha_0 - k_B) + \alpha_E E_l^N + \alpha_N N - k_B \ln(P_l^N) \right\} = 0 \quad (16)$$

de donde

$$-k_B \ln(P_l^N) + (\alpha_0 - k_B) + \alpha_E E_l^N + \alpha_N N = 0 \quad (17)$$

Dado que esto vale para cada uno de los autovalores de $\hat{\rho}$, \hat{H} y \hat{N} tenemos la igualdad entre operadores

$$-k_B \ln(\hat{\rho}) + (\alpha_0 - k_B) \hat{I} + \alpha_E \hat{H} + \alpha_N \hat{N} = 0 \quad (18)$$

de donde

$$\hat{\rho} = e^{(\alpha_0/k_B - 1)} \exp\left(\frac{\alpha_E}{k_B} \hat{H} + \frac{\alpha_N}{k_B} \hat{N}\right) \quad (19)$$

A fin de identificar los multiplicadores de Lagrange multiplicamos primero la ecuación anterior por $\hat{\rho}$ y tomamos traza, con lo cual la condición de normalización nos da que

$$\mathcal{Z} \equiv e^{(1 - \alpha_0/k_B)} = \text{Tr} \exp\left(\frac{\alpha_E}{k_B} \hat{H} + \frac{\alpha_N}{k_B} \hat{N}\right) \quad (20)$$

donde la ecuación anterior *define* la *función gran partición* \mathcal{Z} . Para determinar los multiplicadores α_E y α_N multiplicamos la Ec.(18) por $\hat{\rho}$ y tomamos traza, de donde

$$S + \alpha_E U + \alpha_N \langle N \rangle - k_B \ln(\mathcal{Z}) \quad (21)$$

Si multiplicamos la Ec. anterior por T y comparamos con la transformada de Legendre de la energía con respecto a S y a $\langle N \rangle$:

$$TS + \alpha_E TU + \alpha_N T \langle N \rangle - k_B T \ln(\mathcal{Z}) \quad (22)$$

$$\Omega = U - TS - \mu \langle N \rangle \quad (23)$$

vemos que podemos identificar $\alpha_E = -1/T$, $\alpha_N = \mu/T$ y

$$\Omega(\mu, T) = -k_B T \ln(\mathcal{Z}(\mu, T)) \quad (24)$$

Ω se conoce como *el potencial gran canónico* y la ecuación anterior nos da la ecuación fundamental para el ensemble gran canónico. Con estas identificaciones tenemos finalmente las expresiones:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = e^{-\beta \Omega(T, V, \mu)} = \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (25)$$

y

$$\rho = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (26)$$

donde hemos incluido ahora explícitamente el volumen del sistema y de aquí en más omitiremos el sombrero en la notación de los operadores.

Finalmente para completar la identificación de la expresión (24) con la transformada de Legendre de la energía debemos verificar que la misma sea consistente con las relaciones termodinámicas derivadas. Para ello calculemos a partir de la Ec.(24) la derivada

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial T} = k_B \ln(\mathcal{Z}) + k_B \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} = k_B T \ln(\mathcal{Z}) - \frac{1}{T \mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \quad (27)$$

donde hemos usado que

$$\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta}$$

de la definición de \mathcal{Z} tenemos que

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -\text{Tr} \left[e^{-\beta(H - \mu N)} (H - \mu N) \right] \quad (28)$$

de donde

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial T} = k_B \ln(\mathcal{Z}) + \frac{1}{T} U - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle \quad (29)$$

Pero teníamos de la expresión variacional que

$$k_B \ln(\mathcal{Z}) = -\frac{1}{T} U + \frac{\mu}{T} \langle N \rangle + S$$

de donde verificamos la relación

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (30)$$

Con un cálculo semejante podemos verificar tambien que

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (31)$$

Por otra parte tenemos las siguientes relaciones para la energía interna a partir de la Ec.(28):

$$U(T, V, \mu) = - \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle = \frac{\partial(\beta \Omega)}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle \quad (32)$$

Usando la ecuación de Euler $U = TS - PV + \mu N$ tenemos que

$$\Omega = -PV \quad \rightarrow \quad P = -\frac{\Omega}{V} \quad (33)$$

En el ensamble gran canónico la energía media y el número medio de partículas son constantes para T y μ fijos. No obstante, dado que el sistema puede intercambiar energía y partículas con el medio externo, existirán fluctuaciones con respecto a estos valores medios. Es importante entonces conocer la magnitud de estas fluctuaciones. A fin de calcular las fluctuaciones en el número medio de partículas podemos escribir la condición de normalización de la siguiente manera

$$\text{Tr} \rho = \text{Tr} e^{\beta(\Omega(T,\mu) - H + \mu N)} = 1 \quad (34)$$

Derivando respecto de μ tenemos

$$\text{Tr} \left[\left(\beta \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + \beta N \right) e^{\beta(\Omega(T,\mu) - H + \mu N)} \right] = 0 \quad (35)$$

$$\beta \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + \beta \text{Tr} \left[N e^{\beta(\Omega(T,\mu) - H + \mu N)} \right] = 0 \quad (36)$$

Derivando nuevamente respecto de μ tenemos

$$\beta \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} + \beta \text{Tr} \left[N \beta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + N \right) e^{\beta(\Omega(T,\mu) - H + \mu N)} \right] = 0 \quad (37)$$

$$\beta \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} + \beta^2 \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \text{Tr} [N \rho] + \beta^2 \text{Tr} [N^2 \rho] = 0 \quad (38)$$

Usando la Ec.(31) tenemos

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = -k_B T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (39)$$

de donde la desviación fraccional en el número de partículas se comporta como

$$\frac{\sqrt{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}}{\langle N \rangle} \sim \langle N \rangle^{-1/2}$$

A medida que el número de partículas se incrementa el tamaño de las fluctuaciones se vuelve cada vez mas pequeño comparado con la magnitud del número de partículas. Con un cálculo semejante al utilizado en el ensamble canónico puede mostrarse tambien que

$$\frac{\sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}}{\langle E \rangle} \sim \langle N \rangle^{-1/2}$$

Vemos que en el límite termodinámico la mayoría de los microestados probables tienen el mismo número de partículas y la misma energía, con lo cual los tres ensambles resultan equivalentes.

2 Gases Ideales Cuánticos

Cuando un conjunto de partículas idénticas forman un gas las mismas deben ser consideradas, desde el punto de vista cuántico, como indistinguibles. A bajas temperaturas las partículas ocupan estados de baja energía cinética (esto es, de bajo momento) y por lo tanto su longitud de onda de DeBroglie es grande. Si además tenemos alta densidad la superposición entre los los paquetes de onda será grande y la estadística de las partículas jugará un papel crucial en la determinación de las propiedades termodinámicas del gas. Todas las partículas conocidas obedecen solo dos estadísticas cuánticas posibles: Bose-Einstein (BE) y Fermi-Dirac (FD). A bajas temperaturas y altas densidades las partículas que obedecen cada estadística se comportan de manera completamente diferente, debido a que las diferentes estadísticas introducen diferentes tipos de correlaciones entre partículas, aún en el caso en que las fuerzas entre ellas sea despreciable. A altas temperaturas estos efectos cuánticos son despreciables y todos los gases ideales se comportan de la misma manera, independientemente de su estadística.

El tratamiento analítico de sistemas de partículas idénticas resulta mas sencillo en el ensamble gran canónico debido a que no tenemos en el cálculo ninguna restricción en el número de partículas. Esto es solo materia de conveniencia, ya que como vimos los diferentes ensambles son equivalentes.

La función gran partición para un gas de partículas indistinguibles tiene la forma

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = e^{-\beta\Omega(T, V, \mu)} = \text{Tr } e^{-\beta(H_0 - \mu N)} \quad (40)$$

donde H_0 es la suma de Hamiltonianos de partículas no interactuantes, todos ellos con el mismo espectro ϵ_l , donde $l = 0, 1, \dots, \infty$ denota el conjunto de números cuánticos que describen los autoestados de una partícula.

Si bien al introducir el ensamble gran canónico utilizamos la base de autoestados de la energía, la función gran partición puede ser evaluada en cualquier base conveniente, ya que la misma se define a través de una traza. Al trabajar con gases ideales resulta mas conveniente trabajar en representación *números de ocupación*, ya que en la misma resultan diagonales tanto el operador número de partículas como el operador energía cinética. Dado un autoestado en esta base $|n_0, \dots, n_l, \dots\rangle$, donde n_l denota el número de partículas en el autoestado l , los autovalores de la energía cinética y el número de partículas vienen dados por

$$H_0 = \sum_{l=0}^{\infty} n_l \epsilon_l$$

$$N = \sum_{l=0}^{\infty} n_l$$

La diferencia entre partículas de Bose-Einstein y Fermi-Dirac se manifiesta en los valores que pueden tomar los números de ocupación n_l . Para partículas indistinguibles de Bose-Einstein no existe restricción en el número de partículas que pueden ocupar un mismo autoestado l . Por lo tanto la traza de la función partición debe incluir la posibilidad de que cualquier número de partículas $n_l = 0, \dots, \infty$ ocupen un mismo autoestado de momento \vec{p}_l , y esto vale para todos los autoestados. De esta manera tenemos que

$$\mathcal{Z}_{BE}(T, V, \mu) = \sum_{n_0=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_j=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{\infty}=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \sum_{l=0}^{\infty} n_l (\epsilon_l - \mu) \right\} \quad (41)$$

En el caso de partículas indistinguibles de Fermi-Dirac el principio de exclusión de Pauli impide que dos o más partículas ocupen un mismo autoestado l , restringiendo por lo tanto los valores de los números

de ocupación n_l a los valores $n_l = 0$ y $n_l = 1$. La función gran partición para el gas de FD tiene por lo tanto la forma:

$$\mathcal{Z}_{FD}(T, V, \mu) = \sum_{n_0=0}^1 \cdots \sum_{n_j=0}^1 \cdots \sum_{n_\infty=0}^1 \exp \left\{ -\beta \sum_{l=0}^{\infty} n_l (\varepsilon_l - \mu) \right\} \quad (42)$$

Resulta finalmente ilustrativo considerar que ocurriría si tuvieramos un gas cuántico de partículas idénticas *distinguibiles*. En este caso no tendríamos ninguna restricción encuaneto a los valores posibles de los números de ocupación, pero tenemos que tomar en cuenta que, dado un conjunto de números de ocupación fijos $\{n_l\}$, el intercambio de dos partículas en dos diferentes autoestados arbitrarios l_1 y l_2 , con números de ocupación n_{l_1} y n_{l_2} corresponde a un nuevo estado, *diferente del anterior*, sin alterar los números de ocupación y por lo tanto con el mismo factor de Boltzmann. La función gran partición para un gas de partículas distinguibles tiene la forma

$$\mathcal{Z}_{dist}(T, V, \mu) = \sum_{n_0=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_j=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} \frac{N!}{n_0! \cdots n_j! \cdots n_\infty!} \exp \left\{ -\beta \sum_{l=0}^{\infty} n_l (\varepsilon_l - \mu) \right\} \quad (43)$$

donde el factor multinomial nos da el número de posibles combinaciones de partículas distinguibles correspondientes a un dado conjunto de números de ocupación $\{n_l\}$ tales que $\sum_l n_l = N$. La evaluación de la función gran partición de un gas de partículas distinguibles es sumamente engorrosa debido al factor $N!$. La misma, como veremos en seguida, se vuelve directa si removemos este factor. Esto corresponde a incluir el conteo correcto de Boltzmann, y define el sistema de partículas que se conoce como *gas de Maxwell-Boltzmann* (MB), cuya función gran partición es

$$\mathcal{Z}_{MB}(T, V, \mu) = \sum_{n_0=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_j=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} \frac{1}{n_0! \cdots n_j! \cdots n_\infty!} \exp \left\{ -\beta \sum_{l=0}^{\infty} n_l (\varepsilon_l - \mu) \right\} \quad (44)$$

A altas temperaturas se espera que los números de ocupación sean de orden $n_l \approx 1$ ó $n_l = 0$. En estas condiciones las funciones gran partición resultan equivalentes para los tres gases. Podemos pensar entonces en el gas de MB como aquel que describe el comportamiento a altas temperaturas de todos los gases ideales.

2.1 Gas ideal de Maxwell-Boltzmann

El gas de Maxwell-Boltzmann no corresponde a ningun sistema físico. El mismo se construye a partir de un modelo clásico de partículas distiguibles, pero corregido con el conteo correcto de Boltzmann, a fin de reproducir el comportamiento de altas temperaturas de los gases ideales cuánticos. Sin embargo las ecuaciones de estado son las mismas del gas ideal clásico. De esta manera aparece de forma natural el conteo correcto de Boltzmann, el cual fue introducido de manera ad hoc para resolver la paradoja de Gibbs y no tiene fundamento desde la física clásica. No obstante, resulta un ejercicio interesante derivar las ecuaciones del gas ideal a partir de este modelo usando el ensamble gran canónico, a fin tener una idea mejor de sus limitaciones al comparar sus propiedades generales con las de los gases ideales cuánticos. Precisamente la eliminación de la factor $N!$ de la Ec.(44) vuelve este problema sumamente facil de resolver, ya que la misma se factoriza de la forma:

$$\mathcal{Z}_{MB}(T, V, \mu) = \prod_{l=0}^{\infty} \left(\sum_{n_l=0}^{\infty} \frac{1}{n_l!} e^{-\beta n_l (\varepsilon_l - \mu)} \right) = \prod_{l=0}^{\infty} \left(\exp \left[e^{-\beta (\varepsilon_l - \mu)} \right] \right) \quad (45)$$

donde hemos usado el desarrollo en serie de Taylor de la función exponencial $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} (1/n!) x^n$. El potencial gran canónico resulta entonces

$$\Omega_{MB}(T, V, \mu) = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{MB}(T, V, \mu) = -k_B T \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_l - \mu)} = -k_B T \sum_{l=0}^{\infty} z e^{-\beta \epsilon_l} \quad (46)$$

donde $z = e^{\beta \mu}$ se denomina la **fugacidad**.

Vamos a restringirnos por simplicidad al caso de partículas únicamente con grados de libertad traslacionales. La generalización al caso que incluye otros grados de libertad, tales como rotacionales, spin, etc, es totalmente directa. En este caso la energía es puramente cinética. Vamos a asumir además que el gas se encuentra contenido en una caja cúbica de lado L y volumen $V = L^3$ con condiciones de contorno periódicas. Las autofunciones para una partícula en estas condiciones son ondas planas normalizadas de la forma:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

las cuales son autoestados del vector momento $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Debido a las condiciones de contorno periódicas, las componentes de los vectores de onda \vec{k} satisfacen

$$k_i = \frac{2\pi}{L} l_i$$

donde $l_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \infty$ para $i = x, y, z$. La energía de un autoestado $l \equiv (l_x, l_y, l_z)$ para partículas de masa m viene dada por

$$\epsilon_l = \frac{p_l^2}{2m} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)$$

La suma sobre autovalores corresponde en este caso a

$$\sum_{l=0}^{\infty} = \sum_{l_x=0, \pm 1, \dots} \sum_{l_y=0, \pm 1, \dots} \sum_{l_z=0, \pm 1, \dots} \quad (47)$$

Estamos interesados en el comportamiento del sistema en el **límite termodinámico** $V \rightarrow \infty$, (o bien $V \gg 1$). Los autovalores \vec{p} de una partícula conforman una malla o red infinita de puntos discretos en el espacio de momentos, donde la distancia mínima entre las coordenadas de dos puntos es

$$\Delta p_i = \hbar \Delta k_i = \frac{2\pi \hbar}{L}$$

para $i = x, y, z$. En el límite termodinámico $L \rightarrow \infty$ los puntos que representan los autoestados forman un conjunto denso y podemos reemplazar las sumas por integrales, esto es, reescribiendo la suma (47) como

$$\sum_{l=0}^{\infty} = \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \sum_{p_x=0, \pm 2\pi/L, \dots} \sum_{p_y=0, \pm 2\pi/L, \dots} \sum_{p_z=0, \pm 2\pi/L, \dots} \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \quad (48)$$

podemos aproximar

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sim \frac{V}{(2\pi \hbar)^3} \int d\mathbf{p} = \frac{4\pi V}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^{\infty} p^2 dp \quad (49)$$

donde la última igualdad vale solo si el integrando es función únicamente de $p = \|\mathbf{p}\|$. Dado que $\epsilon_l = p_l^2/2m$ tenemos que

$$\Omega_{MB}(T, V, \mu) = \frac{-k_B T 4\pi V z}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty p^2 e^{-\beta(p^2/2m)} dp = \frac{-k_B T 4\pi V z}{(2\pi\hbar)^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx \quad (50)$$

donde hemos usado el cambio de variable $x = p\sqrt{\beta/2m}$. Una fórmula sumamente útil es¹

$$\int_0^\infty x^m e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right) \quad (51)$$

para todo entero $m \geq 0$. Reemplazando en la Ec.(50) obtenemos finalmente la relación fundamental para el gas de Maxwell-Boltzmann

$$\Omega_{MB}(T, V, \mu) = -k_B T V z \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (52)$$

A partir de la Ec.(52) podemos calcular diferentes cantidades termodinámicas. Por ejemplo, el número medio de partículas viene dado, de la Ec.(46), por

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_{MB}}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \sum_{l=0}^{\infty} z e^{-\beta \varepsilon_l} \quad (53)$$

Tenemos además que

$$\langle N \rangle = \sum_{l=0}^{\infty} \langle n_{\mathbf{p}_l} \rangle \quad (54)$$

de donde

$$\langle n_{\mathbf{p}_l} \rangle = z e^{-\beta \varepsilon_l} \quad (55)$$

es el número medio de partículas con momento \mathbf{p}_l . Este resultado puede obtenerse directamente calculando $(1/Z_{MB}) \text{Tr } n_{\mathbf{p}_l} \exp(-\beta(H - \mu N))$. Derivando la Ec.(52) podemos obtener de manera directa

$$\langle N \rangle = V z \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{V z}{\lambda_T^3} \quad (56)$$

donde

$$\lambda_T \equiv \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{1/2} \quad (57)$$

se denomina **longitud de onda térmica**. Esta cantidad es del orden de la longitud de onda de deBroglie de una partícula de masa m y energía $k_B T$. Mas aún, es fácil ver que λ_T es aproximadamente igual a la longitud de onda de deBroglie promedio, esto es $\lambda_T \approx h/\langle |p| \rangle$ y por lo tanto nos da una medida de la dispersión del paquete de ondas de las partículas. En tanto esta longitud sea mucho menor que la distancia media entre partículas los efectos cuánticos serán irrelevantes. Sin embargo, cuando esta longitud sea del orden de la distancia media entre partículas las propiedades del gas dependerán fuertemente la naturaleza fermiónica o bosónica de las mismas.

De la Ec.(56) podemos obtener el potencial químico

¹Recordemos que $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ y $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\langle N \rangle \lambda_T^3}{V} \right) \quad (58)$$

La entropía del gas de Maxwell-Boltzmann viene dada por

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega_{MB}}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \left(\frac{5k_B}{2} - \frac{\mu}{T} \right) \frac{V z}{\lambda_T^3}. \quad (59)$$

Usando las Ecs.(56) y (58) obtenemos la ecuación de Sackur-Tetrode para la entropía

$$S = \frac{5k_B \langle N \rangle}{2} - k_B \langle N \rangle \ln \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda_T^3 \right) \quad (60)$$

la cual se obtiene en el ensamble microcanónico para un gas de partículas indistinguibles usando el conteo correcto de Boltzmann en la entropía.

Usando la Ec.(33) tenemos que

$$P = - \frac{\Omega_{MB}}{V} = \frac{k_B T z}{\lambda_T^3} = \frac{\langle N \rangle k_B T}{V} \quad (61)$$

que es el resultado esperado para un gas ideal clásico. Finalmente, de las Ecs.(32) y (61) tenemos que la energía interna viene dada por

$$U = - \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle. \quad (62)$$

Usando la Ec.(56) obtenemos entonces el resultado esperado

$$U = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T = \frac{3}{2} P V \quad (63)$$

Veremos que esta última igualdad es válida para todos los gases ideales.