

4. El Ensemble Gran Canónico

A pesar de que los ensembles microcanónico y canónico dan resultados equivalentes (en el límite termodinámico), puede argumentarse que conceptualmente el ensemble canónico brinda una representación mas cercana a las situaciones físicas reales. En los experimentos resulta imposible aislar completamente un sistema. Mas aún, uno nunca mide directamente la energía total de un sistema macroscópico: solo accedemos a ella a través de mediciones indirectas. Por el contrario, la temperatura es un parámetro facilmente medible y controlable. La equivalencia entre ensembles nos permite entonces desarrollar una intuición física, en relación mas directa con la situación física real, sin tener que pasar por una construcción teórica relativamente artificial.

En la misma línea argumental, podemos considerar poco físico especificar el número de partículas de un sistema macroscópico, ya que resulta imposible en la práctica conocer esta cantidad con precisión. Lo único que podemos determinar en un experimento es el número promedio de partículas, cantidad a la cual accedemos también de manera indirecta. Esta es una de las motivaciones para introducir un nuevo ensemble, el **ensemble gran canónico**, en el cual el sistema puede tener un número arbitrario de partículas, siendo únicamente su promedio especificado por las condiciones externas. La situación es enteramente análoga a la del ensemble canónico, en el cual la energía media del sistema está determinada por la temperatura del reservorio con el cual se encuentra en contacto.

Como veremos, los resultados obtenidos en este nuevo ensemble resultan equivalentes a los obtenidos en el ensemble canónico y microcanónico en el límite termodinámico. Así, mas allá de cualquier interpretación física, cabe resaltar que el uso de uno u otro ensemble en aplicaciones concretas de la teoría depende mas de conveniencias de cálculo que de consideraciones físicas. Como veremos, ciertos cálculos muy complicados en un ensemble pueden resultar casi triviales en otro. Así, la elección del ensemble apropiado puede resultar crucial a la hora de aplicar la teoría a problemas particulares.

4.1. Formulación general: relación con la termodinámica

Supongamos entonces un sistema que puede intercambiar tanto partículas como energía con el medio ambiente en el cual se encuentra inserto. El medio ambiente actúa entonces a la vez como reservorio de temperatura y de partículas. Vamos a suponer que el volumen del sistema se mantiene constante, de manera que pensamos que el sistema se encuentra separado del reservorio por paredes rígidas pero permeables⁹.

Si el sistema se encuentra en equilibrio con el reservorio, el número de partículas no será mas constante, pero podemos asumir que tanto su energía media como su densidad media, esto es, el número medio de partículas, permanecen constantes. Los estados accesibles del sistema son en este caso los autoestados de la energía para una partícula, para dos partículas, etc.. De esta manera, el espacio de Hilbert estará constituido por la suma directa de los espacios de Hilbert de una, dos, tres, etc. partículas. Dichos subespacios pueden ser caracterizados definiendo un operador número de partículas \hat{N} , tal que cualquier estado con un número bien definido de partículas N es autoestado de \hat{N} con autovalor N .

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.

Sea $|E_l^N, N\rangle$ es autoestado de \hat{H}_N con autovalor E_l^N entonces

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

⁹Que existan o no realmente este tipo de paredes no afecta los resultados de la teoría. En ultima instancia, podemos considerarlas como una idealización conveniente.

y

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

donde el índice l corre sobre todos los autoestados del Hamiltoniano \hat{H}_N . Si \hat{H} conmuta con \hat{N} , entonces $\hat{\rho}$ también lo hace y por lo tanto también puede expresarse como la suma directa de operadores densidad con número bien definido de partículas.

El número máximo de partículas puede estar acotado o nó, dependiendo del problema. En el caso de partículas con un volumen atómico finito, existirá un número máximo N_{max} que podremos alojar en un volumen V . En ese caso, los elementos de matriz de $\hat{\rho}$ deberán ser cero en cualquier subespacio con $N > N_{max}$. En el caso de partículas puntuales $N_{max} = \infty$. Asumamos por simplicidad este último caso. Si trabajamos en la base de autoestados de la energía $|E_l^N, N\rangle$, el operador densidad será diagonal y sus autovalores serán

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

(de aquí en más omitiremos el doble subíndice para simplificar la notación). Tenemos entonces que $\sum_l \rho_l^N$ nos da la probabilidad de que el sistema contenga N partículas.

Para encontrar $\hat{\rho}$ aplicamos el principio variacional de Gibbs, esto es, vamos a maximizar la entropía

$$S = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) = -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \rho_l^N \ln \rho_l^N \quad (174)$$

sujeta a los vínculos de normalización

$$\text{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \rho_l^N = 1, \quad (175)$$

energía media

$$U \equiv \langle \hat{H} \rangle = \text{Tr}(\hat{H} \hat{\rho}) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l E_l^N \rho_l^N = cte \quad (176)$$

y número medio de partículas

$$\langle N \rangle = \text{Tr}(\hat{N} \hat{\rho}) = \sum_{N=0}^{\infty} N \sum_l \rho_l^N = cte \quad (177)$$

Introduciendo multiplicadores de Lagrange para cada uno de los vínculos anteriores, la variación de la entropía (174) al producir variaciones independientes $\delta \rho_l^N$ en los autovalores de $\hat{\rho}$ viene dada por

$$\delta \left[\sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \left\{ \alpha_0 \rho_l^N + \alpha_1 E_l^N \rho_l^N + \alpha_2 N \rho_l^N - k_B \rho_l^N \ln \rho_l^N \right\} \right] = 0 \quad (178)$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_l \delta \rho_l^N \left\{ (\alpha_0 - k_B) + \alpha_1 E_l^N + \alpha_2 N - k_B \ln \rho_l^N \right\} = 0 \quad (179)$$

de donde

$$-k_B \ln \rho_l^N + (\alpha_0 - k_B) + \alpha_1 E_l^N + \alpha_2 N = 0 \quad (180)$$

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

$$-k_B \ln(\hat{\rho}) + (\alpha_0 - k_B)\hat{I} + \alpha_1\hat{H} + \alpha_2\hat{N} = 0 \quad (181)$$

de donde

$$\hat{\rho} = e^{(\alpha_0/k_B - 1)} \exp\left(\frac{\alpha_1}{k_B}\hat{H} + \frac{\alpha_2}{k_B}\hat{N}\right) \quad (182)$$

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

$$\mathcal{Z} \equiv e^{(1-\alpha_0/k_B)} = \text{Tr} \exp\left(\frac{\alpha_1}{k_B}\hat{H} + \frac{\alpha_2}{k_B}\hat{N}\right) \quad (183)$$

donde la ecuación anterior *define* la *función gran partición* \mathcal{Z} . Para determinar los multiplicadores α_1 y α_2 multiplicamos la Ec.(181) por $\hat{\rho}$ y tomamos traza, de donde

$$S + \alpha_1 U + \alpha_2 \langle N \rangle - k_B \ln \mathcal{Z} = 0 \quad (184)$$

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

$$TS + \alpha_1 T U + \alpha_2 T \langle N \rangle - k_B T \ln \mathcal{Z} = 0 \quad (185)$$

$$\Omega = U - TS - \mu \langle N \rangle \quad (186)$$

donde μ es el potencial químico, vemos que podemos identificar $\alpha_1 = -1/T$, $\alpha_2 = \mu/T$ y

$$\Omega(\mu, T) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(\mu, T) \quad (187)$$

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

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = e^{-\beta \Omega(T, V, \mu)} = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad (188)$$

y

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})} \quad (189)$$

donde hemos incluido ahora explícitamente el volumen del sistema.

En el caso clásico, la derivación es enteramente análoga. En este caso definimos una densidad de probabilidad $\rho(p, q, N)$, la cual nos da la probabilidad de que el sistema contenga N partículas con momentos y coordenadas (p, q) . Podemos pensarla como una familia discreta de funciones densidad indexadas por N , tal que densidad N -ésima es función de $6N$ variables reales, sujetas a la condición de normalización

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int \rho(p, q, N) dp dq = 1$$

donde cada integral se extiende sobre todo el espacio de las fases de N partículas.

La densidad que maximiza la entropía de Gibbs toma la forma

$$\rho(p, q, N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(H^N(p, q) - \mu N)}$$

donde

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{B_N h^{3N}} \int e^{-\beta(H^N(p,q) - \mu N)} dp dq$$

con $B_N = 1$ para partículas distinguibles y $B_N = N!$ para partículas indistinguibles. Vemos que, al igual que en el ensemble canónico, todas las expresiones formales tienen la misma forma en el caso cuántico que en el clásico si adoptamos en este último la notación

$$\text{Tr} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{B_N h^{3N}} \int \cdots dp dq$$

Salvo indicación contraria, todo lo que sigue es válido tanto para el caso cuántico como para el clásico.

Para completar la identificación de la expresión (187) 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.(187) la derivada

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial T} = k_B \ln(\mathcal{Z}) + k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} = k_B \ln(\mathcal{Z}) - \frac{1}{T \mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \quad (190)$$

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

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -\text{Tr} \left[e^{-\beta(H - \mu N)} (H - \mu N) \right] \quad (191)$$

de donde

$$-\frac{\partial \Omega}{\partial T} = k_B \ln(\mathcal{Z}) + \frac{1}{T} U - \frac{\mu}{T} \langle N \rangle \quad (192)$$

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

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad (193)$$

Con un cálculo semejante podemos verificar también que

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (194)$$

Notemos que $\Omega \sim V$ para $V \gg 1$, es decir, es una función extensiva del volumen. Así, $\langle N \rangle \sim V$.

Por otra parte tenemos las siguientes relaciones para la energía interna a partir de la Ec.(191):

$$U(T, V, \mu) = -\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle = \frac{\partial(\beta \Omega)}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle \quad (195)$$

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

$$\Omega = -PV \quad \rightarrow \quad P = -\frac{\Omega}{V} \quad (196)$$

Finalmente, si calculamos la función partición en la base de autoestados de la energía obtenemos la expresión general

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_l e^{-\beta(E_l^N - \mu N)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_l e^{-\beta E_l^N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T) \end{aligned} \quad (197)$$

donde $Z_N(T)$ es la función partición canónica de N partículas y

$$z \equiv e^{\beta\mu} \quad (198)$$

se conoce como la **fugacidad**.

4.2. Fluctuaciones en el número de partículas: equivalencia de ensembles

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

$$\text{Tr} \rho = \text{Tr} e^{\beta(\Omega(T,\mu) - H + \mu N)} = 1 \quad (199)$$

Derivando respecto de μ tenemos

$$\text{Tr} \left[\left(\beta \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + \beta N \right) e^{\beta(\Omega(T,\mu) - H + \mu N)} \right] = 0 \quad (200)$$

$$\beta \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + \beta \text{Tr} \left[N e^{\beta(\Omega(T,\mu) - H + \mu N)} \right] = 0 \quad (201)$$

Derivando nuevamente respecto de μ tenemos

$$\beta \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} + \beta \text{Tr} \left[N \beta \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} + N \right) e^{\beta(\Omega(T,\mu) - H + \mu N)} \right] = 0 \quad (202)$$

$$\beta \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} + \beta^2 \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \text{Tr} [N \rho] + \beta^2 \text{Tr} [N^2 \rho] = 0 \quad (203)$$

Usando la Ec.(194) tenemos

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = -k_B T \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \quad (204)$$

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

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

A medida que el volumen (y por lo tanto el número de partículas) se incrementa el tamaño de las fluctuaciones se vuelve cada vez mas pequeño comparado con la magnitud del número medio de partículas. Con un cálculo semejante al utilizado en el ensamble canónico puede mostrarse también que

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

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 ensembles resultan equivalentes.

Finalmente, notemos la similitud en la estructura del operador densidad en los ensembles canónico y gran canónico, en relación al principio variacional de Gibbs. El operador resulta siempre proporcional a la exponencial de una combinación lineal de observables, uno por cada vínculo macroscópico que imponemos al sistema. Los valores medios de dichos observables corresponden a variables termodinámicas extensivas. Los coeficientes de dicha combinación lineal están asociados a los multiplicadores de Lagrange respectivos y resultan iguales al parámetro termodinámico intensivo asociado al observable en la representación entropía: $1/T$ en el caso de la energía y $-\mu/T$ en el caso del número de partículas. La generalización de este procedimiento permite derivar diferentes tipos de ensembles, apropiados para cada problema particular, los cuales resultan todos equivalentes en el límite termodinámico. Un ejemplo es el llamado **ensemble de las presiones**, que corresponde a la situación física de un sistema en contacto con un reservorio de temperatura y presión. En este caso, el número de partículas es constante, pero la energía y el volumen pueden fluctuar. Los vínculos externos son entonces la energía media y el volumen medio. Mediante una derivación semejante a la utilizada para el ensemble gran canónico, se encuentra que la función gran partición en el caso del ensemble de las presiones viene dada por

$$\Upsilon(P, T, N) = \int_0^\infty \left(\text{Tr} e^{-\beta(H+PV)} \right) dV = \int_0^\infty e^{-\beta PV} Z_N(T, V) dV$$

donde $Z_N(T, V)$ es la función partición canónica para N partículas en un volumen V y

$$G(T, P, N) = -k_B T \ln \Upsilon(P, T, N)$$

es la energía libre de Gibbs. La derivación se deja como ejercicio para el lector.

4.3. Gases Ideales Cuánticos

El tratamiento cuántico correcto de un gas ideal requiere tomar en consideración la indistinguibilidad de las partículas. Esto significa que los microestados accesibles del sistema deben corresponder exclusivamente a funciones de onda simétricas, en el caso de bosones o antisimétricas, en el caso de fermiones. Como vimos en la sección 3.6 el cálculo de la función partición canónica sobre una base de estados totalmente simétricos o antisimétricos es bastante complicada. Por contraposición, veremos que este cálculo es extremadamente sencillo en el ensemble gran canónico. Este es un buen ejemplo de como la equivalencia entre ensembles nos permite este tipo de flexibilidad.

Consideremos entonces un sistema de partículas no interactuantes y supongamos que conocemos los autovectores y autovalores de una partícula

$$H_1 |k\rangle = \epsilon_k |k\rangle$$

donde k representa un conjunto completo de números cuánticos para una partícula. Como vimos en la sección 3.6, con los mismos podemos construir una base de estados simetrizados $|k_1, k_2, \dots, k_N\rangle^{S,A}$ de N partículas. Así, podemos construir una base para cada subespacio de N partículas y la suma

directa de todas esas bases nos da una base para un sistema con un número arbitrario de partículas. Ahora bien, como también vimos en la sección 3.6, el orden de los índices en dichos estados es completamente irrelevante. Así, al sumar sobre todos los posibles valores de los índices para calcular la función partición, debemos descontar la repetición de términos. Por otra parte, la especificación de los números de ocupación n_k con $\sum_k n_k = N$ determina unívocamente cada estado simetrizado de N partículas. Así, si indexamos los autoestados simetrizados mediante los números de ocupación no necesitamos preocuparnos por la repetición de términos. Esto resulta particularmente útil en el caso del ensemble gran canónico, ya que ahora podemos levantar la restricción $\sum_k n_k = N$. Vamos entonces a denotar por

$$|n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle^{S,A}$$

un estado simetrizado con n_{k_1} partículas en el nivel ϵ_{k_1} , n_{k_2} partículas en el nivel ϵ_{k_2} , etc, donde los índices k_1, k_2, \dots ahora corren sobre **todos** los posibles números cuánticos **diferentes** de una partícula. Por ejemplo, el estado con $n_{k_i} = 1$ y todos los demás números de ocupación iguales a cero corresponde al estado de una partícula $|k_i\rangle$; el estado *simétrico* con $n_{k_i} = 2$ y todos los demás números de ocupación iguales a cero corresponde al estado de dos partículas $|k_i\rangle |k_i\rangle$; el estado *antisimétrico* con $n_{k_i} = 1$, $n_{k_j} = 1$ y todos los demás números de ocupación iguales a cero corresponde al estado de dos partículas

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[|k_i\rangle |k_j\rangle - |k_j\rangle |k_i\rangle]$$

y así sucesivamente. Dado que cada uno de estos estados está unívocamente determinado por el conjunto de valores de los números de ocupación, podemos expresar

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_{k_1}=0}^{\infty} \sum_{n_{k_2}=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{k_{\infty}}=0}^{\infty} {}^{S,A} \langle n_{k_1}, n_{k_2}, \dots | e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} | n_{k_1}, n_{k_2}, \dots \rangle^{S,A} \quad (205)$$

Claramente, estos estados son autoestados de \hat{N} con autovalores $N = \sum_k n_k$. Además

$$\hat{H} |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle^{S,A} = \left(\sum_k n_k \epsilon_k \right) |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle^{S,A}$$

y así

$$e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})} |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle^{S,A} = \exp \left(-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k \right) |n_{k_1}, n_{k_2}, \dots\rangle^{S,A}$$

En el caso de partículas de Bose-Einstein (BE) tenemos entonces que

$$\mathcal{Z}_{BE}(T, V, \mu) = \sum_{n_{k_1}=0}^{\infty} \sum_{n_{k_2}=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{k_{\infty}}=0}^{\infty} \exp \left\{ -\beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu) \right\} \quad (206)$$

En el caso de partículas de Fermi-Dirac (FD) las funciones de onda no nulas son aquellas para las cuales todos los números de ocupación adoptan los valores cero o uno. La función gran partición para el gas de FD tiene por lo tanto la forma:

$$\mathcal{Z}_{FD}(T, V, \mu) = \sum_{n_{k_1}=0}^1 \sum_{n_{k_2}=0}^1 \cdots \sum_{n_{k_{\infty}}=0}^1 \exp \left\{ -\beta \sum_k n_k (\epsilon_k - \mu) \right\} \quad (207)$$

Finalmente, resulta ilustrativo considerar que ocurriría si tuviéramos un gas cuántico de partículas idénticas *distinguibles*. En este caso no tendríamos ninguna restricción en los valores posibles de

los números de ocupación, pero tenemos que tomar en cuenta que, dado un conjunto de números de ocupación fijos $\{n_k\}$, el intercambio de dos partículas en dos autoestados arbitrarios diferentes k_i y k_j , con números de ocupación n_{k_i} y n_{k_j} corresponde a un nuevo estado, *diferente del anterior*, sin alterar los números de ocupación y por lo tanto con el mismo factor exponencial. Así, para cada conjunto de valores $\{n_k\}$, debemos multiplicar dicho factor por el número de combinaciones de partículas entre estados diferentes. La función gran partición para un gas de partículas distinguibles tiene entonces la forma

$$\mathcal{Z}_{dist}(T, V, \mu) = \sum_{n_{k_1}=0}^{\infty} \sum_{n_{k_2}=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{k_{\infty}}=0}^{\infty} \frac{N!}{n_{k_1}! \cdots n_{k_j}! \cdots n_{k_{\infty}}!} \exp \left\{ -\beta \sum_k n_k (\varepsilon_k - \mu) \right\} \quad (208)$$

donde el factor multinomial nos da el número de posibles combinaciones de partículas distinguibles correspondientes a un dado conjunto de números de ocupación $\{n_k\}$ tales que $\sum_k n_k = N$.

Como veremos en el próximo capítulo, a temperaturas altas el número medio de bosones en cualquier estado k es muy pequeño, lo que significa que los únicos microestados que contribuyen significativamente a la función gran partición son aquellos para los cuales todos los números de ocupación toman valores cero o uno. Así, el comportamiento a altas temperaturas de ambos tipos de partículas (bosones o fermiones) es el mismo. Las mismas consideraciones valen en el caso de un gas de partículas distinguibles. En esa situación, si comparamos las Eqs.(206) y (207) con la Eq.(208) vemos que la única diferencia reside en el factor $N!$ en la última, ya que $n_k! = 1$ para la mayoría de los números de ocupación. Así, el comportamiento de los gases ideales cuánticos a altas temperaturas corresponde al de un gas de partículas distinguibles con la corrección de eliminar el factor $N!$. Este es precisamente el conteo correcto de Boltzmann.

Un sistema de partículas cuya estadística esta descrito por la función gran partición

$$\mathcal{Z}_{MB}(T, V, \mu) = \sum_{n_{k_1}=0}^{\infty} \sum_{n_{k_2}=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{k_{\infty}}=0}^{\infty} \frac{1}{n_{k_1}! \cdots n_{k_j}! \cdots n_{k_{\infty}}!} \exp \left\{ -\beta \sum_k n_k (\varepsilon_k - \mu) \right\} \quad (209)$$

se conoce como *gas de Maxwell-Boltzmann* (MB) y el mismo describe el comportamiento a altas temperaturas de todos los gases ideales. Comparando con la Ec.(197) es facil ver que

$$\mathcal{Z}_{MB}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T)/N! \quad (210)$$

donde $Z_N(T)$ es la función partición canónica de N partículas distinguibles.

4.4. Gas ideal de Maxwell-Boltzmann

El gas de Maxwell-Boltzmann corresponde un sistema idealizado que describe el comportamiento de altas temperaturas de los gases ideales cuánticos. Resulta un ejercicio interesante derivar una vez mas las ecuaciones del gas ideal a partir de este modelo usando el ensamble gran canónico. Precisamente la eliminación del factor $N!$ de la Ec.(209) vuelve este problema sumamente facil de resolver, ya que la misma se factoriza de la forma:

$$\mathcal{Z}_{MB}(T, V, \mu) = \prod_k \left(\sum_{n_k=0}^{\infty} \frac{1}{n_k!} e^{-\beta n_k (\varepsilon_k - \mu)} \right) = \prod_k \left(\exp \left[e^{-\beta (\varepsilon_k - \mu)} \right] \right) \quad (211)$$

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

$$\begin{aligned}
\Omega_{MB}(T, V, \mu) &= -k_B T \ln \mathcal{Z}_{MB}(T, V, \mu) \\
&= -k_B T \sum_k e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \\
&= -k_B T z \sum_k e^{-\beta\epsilon_k}
\end{aligned} \tag{212}$$

donde z es la fugacidad. El número medio de partículas viene dado por

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega_{MB}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \sum_k z e^{-\beta\epsilon_k} \tag{213}$$

Tenemos además que

$$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle \tag{214}$$

de donde

$$\langle n_k \rangle = z e^{-\beta\epsilon_k} \tag{215}$$

es el número medio de partículas en el autoestado k . Este resultado puede obtenerse directamente calculando $(1/\mathcal{Z}_{MB}) \text{Tr } n_k \exp(-\beta(H - \mu N))$.

Notemos que la suma sobre k en la Ec.(212) corresponde exactamente a la función partición canónica de 1 partícula y así

$$\Omega_{MB}(T, V, \mu) = -k_B T z Z_1(T) \tag{216}$$

Ejercicio: Obtenga la Ec.(216) directamente de la expresión (210).

La Ec.(216) es general para partículas no interactuantes con cualquier espectro. Vamos a restringirnos por simplicidad al caso de partículas únicamente con grados de libertad traslacionales. Veremos al final de la sección la generalización al caso que incluye otros grados de libertad, tales como rotacionales, spin, etc.. 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 paredes perfectamente reflectantes. Como vimos en la sección 3.2, la función partición de una partícula en este caso es $Z_1 = V/\lambda_T^3$, donde

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

es la longitud de onda térmica. Así, la relación fundamental para el gas de Maxwell-Boltzmann en el ensemble gran canónico es

$$\Omega_{MB}(T, V, \mu) = -k_B T \frac{V z}{\lambda_T^3} = -k_B T V z \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \tag{217}$$

De la Ec.(213) tenemos

$$\langle N \rangle = z Z_1(T) = \frac{V z}{\lambda_T^3} = -\beta \Omega_{MB} \tag{218}$$

De aquí podemos obtener el potencial químico en función de la densidad de partículas y de T

$$\mu = k_B T \ln \left(\frac{\langle N \rangle \lambda_T^3}{V} \right) \quad (219)$$

La entropía del gas de Maxwell-Boltzmann viene dada por

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega_{MB}}{\partial T} \right)_{V, \mu} = \left(\frac{5k_B}{2} - \frac{\mu}{T} \right) \frac{V}{\lambda_T^3}. \quad (220)$$

Usando las Ecs.(218) y (219) podemos expresar S en función de T y $\langle N \rangle$:

$$S = \frac{5k_B \langle N \rangle}{2} - k_B \langle N \rangle \ln \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \lambda_T^3 \right). \quad (221)$$

Usando la Ec.(196) tenemos que

$$P = - \frac{\Omega_{MB}}{V} = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} = \frac{\langle N \rangle k_B T}{V} \quad (222)$$

que es el resultado esperado para un gas ideal clásico. De las Ecs.(195) y (222) tenemos que la energía interna viene dada por

$$U = - \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} + \mu \langle N \rangle. \quad (223)$$

Usando la Ec.(218) obtenemos entonces el resultado esperado

$$U = \frac{3}{2} \langle N \rangle k_B T = \frac{3}{2} PV \quad (224)$$

Veremos que esta última igualdad es válida para todos los gases ideales. Finalmente, reemplazando la ecuación anterior en la expresión (221), se reobtiene la fórmula de Sakkur y Tetrode.

Supongamos ahora que tenemos un gas de moléculas no interactuantes. Sea $\zeta(T)$ la función partición canónica de una molécula, correspondiente a los grados internos de libertad (rotacionales, vibracionales, etc, todos excepto la energía cinética), los cuales asumimos desacoplados de la energía cinética. De la Ec.(210) tenemos, en la aproximación semiclásica, que

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} (z \zeta(T))^N (Z_1(T))^N / N!$$

donde $Z_1(T)$ es la función partición canónica de una partícula libre puntual. Notemos que los grados internos de libertad pueden ser absorbidos en la fugacidad, esto es, este sistema puede pensarse como un gas ideal con un potencial químico efectivo $\mu'(T)$, tal que $z \rightarrow z' = z \zeta(T)$, ó $\mu' = \mu + k_B T \ln \zeta(T)$. Así, el potencial gran canónico resulta

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T z \zeta(T) Z_1(T) \quad (225)$$

Ejercicio: Muestre que para este sistema

$$\begin{aligned} PV &= \langle N \rangle k_B T \\ U &= \langle N \rangle k_B T \left[\frac{3}{2} + T \frac{\partial \ln \zeta(T)}{\partial T} \right] \\ \mu &= k_B T \ln \left(\frac{\langle N \rangle \lambda_T^3}{V \zeta(T)} \right) \end{aligned} \quad (226)$$

4.5. Adsorción en superficies

Supongamos que tenemos en contacto un material sólido con un gas (o mas genéricamente, un fluido), en equilibrio a presión y temperatura constantes. Consideremos la interfase entre ambos materiales (superficie del sólido). A diferencia de los átomos (o moléculas) en el volumen, los átomos en la superficie encuentran desbalanceadas sus interacciones con otros átomos del sólido, pudiendo por lo tanto atraer moléculas del gas. Se define como **adsorción** al fenómeno en el cual moléculas del **adsorbato** (el gas) se ligan a la superficie del sólido. El término adsorción debe distinguirse del término *absorción*, el cual describe la situación en la cual las moléculas del gas penetran en el volumen, llenando poros del sólido. En la adsorción las moléculas del adsorbato quedan ligadas a sitios fijos de la superficie e incluso puede ocurrir **desorción**, el proceso inverso. En equilibrio termodinámico, se adsorverán tantas moléculas como se desorverán y la concentración de adsorbato en la superficie del sólido permanecerá constante. El resultado final de este proceso es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del material. Estos procesos son de enorme importancia industrial en la actualidad, siendo algunos de los adsorbentes mas comunes el carbón activado y la sílica gel.

El proceso de adsorción es en general complejo, pero podemos tener una idea general del comportamiento termodinámico característico a través de un modelo idealizado introducido por Irving Langmuir en 1916. El mismo constituye un buen ejemplo de aplicación del ensemble gran canónico clásico. El modelo se basa en suponer (a) que las moléculas del adsorbato se adsorben en sitios fijos de la superficie, los cuales denominaremos sitios de adsorción o trampas, (b) que cada sitio puede adsorber a lo sumo una molécula, (c) que las moléculas adsorvidas no interactúan entre sí y (d) que el gas se comporta como un gas ideal.

Dado que la superficie del sólido (sistema de trampas) se encuentra en equilibrio con el gas, podemos pensar que este último actúa como un reservorio de partículas para la primera. El procedimiento consiste entonces en calcular las ecuaciones de estado para el sistema de trampas y luego imponer las condiciones de equilibrio termodinámico con el gas.

Supongamos entonces que tenemos M sitios de adsorción y sea $-\gamma$ la energía de ligadura de una molécula (γ es la energía necesaria para evaporar una molécula del adsorbato ligada a la superficie). Supongamos además que una molécula tiene grados internos de libertad. Sea $\zeta(T)$ la función partición canónica para los grados internos de libertad de una molécula. La función gran partición para el sistema de trampas viene dada entonces por

$$\mathcal{Z}_M = \sum_{N=0}^M z^N Z_N(T)$$

donde Z_N es la función partición canónica para N moléculas adsorvidas. El conteo correcto de Boltzmann no se incluye en este caso, ya que las trampas son distinguibles. Dado que las moléculas adsorvidas son independientes, tenemos que

$$Z_N(T) = g(N) (Z_1(T))^N = g(N) \left(e^{\beta\gamma} \zeta(T) \right)^N$$

donde $g(N)$ es el número de maneras de acomodar N moléculas en M trampas. Así

$$\mathcal{Z}_M = \sum_{N=0}^M \frac{M!}{N!(M-N)!} \left(z e^{\beta\gamma} \zeta(T) \right)^N = \left(1 + z e^{\beta\gamma} \zeta(T) \right)^M \quad (227)$$

Alternativamente, podemos derivar la ecuación anterior como sigue. Como ya vimos, los grados internos de libertad pueden ser absorbidos en la fugacidad, reemplazando $z \rightarrow z' = z \zeta(T)$. Cada trampa puede pensarse como un sistema de dos estados: con molécula adsorbida o vacía, con energías $-\gamma$ y cero respectivamente. Así, podemos asociar a cada trampa un número de ocupación $n_i = 0, 1$, tal que cero y uno representan los estados de la trampa i -ésima con molécula y sin

molécula adsorvida respectivamente. El Hamiltoniano de este sistema puede entonces escribirse como $H = -\gamma \sum_{i=1}^N n_i$ y $N = \sum_{i=1}^N n_i$. La función gran partición puede escribirse como

$$\mathcal{Z}_M = \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu' N)} = \sum_{n_1=0,1} \cdots \sum_{n_M=0,1} e^{\sum_i n_i \beta(\gamma + \mu')} = \left(1 + e^{\beta(\gamma + \mu')}\right)^M$$

de donde resulta la Ec.(227). El número medio de partículas adsorvidas viene dado por

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_M}{\partial z} = M \frac{z e^{\beta\gamma} \zeta(T)}{1 + z e^{\beta\gamma} \zeta(T)}$$

Se define el *cubrimiento* θ de la superficie como la fracción de moléculas adsorvidas. Así

$$\theta = \frac{z e^{\beta\gamma} \zeta(T)}{1 + z e^{\beta\gamma} \zeta(T)} \quad (228)$$

La condición de equilibrio termodinámico entre el sólido y el gas es la igualdad entre sus potenciales químicos. De la Ec.(226) tenemos que

$$z \zeta(T) = \frac{\langle N \rangle \lambda_T^3}{V} = \frac{P \lambda_T^3}{k_B T}$$

y por lo tanto

$$\theta = \frac{P}{P_0 + P} \quad (229)$$

donde

$$P_0 = \frac{k_B T}{\lambda_T^3} e^{-\beta\gamma}$$

La Ec.(229) se conoce como *isoterma de Langmuir*. Para $P/P_0 \ll 1$, el cubrimiento se comporta como $\theta \sim P/P_0$ y $\theta \rightarrow 1$ para $P/P_0 \gg 1$.