

2. El ensemble microcanónico

El postulado de igual probabilidad a priori nos dice que, en un sistema aislado con energía E , la probabilidad de encontrar el sistema en un microestado es la misma para todos los microestados compatibles con los vínculos macroscópicos e igual a la inversa del número total de microestados (en el caso clásico, el volumen de la hipersuperficie de energía constante es una medida del número de microestados). Así, dado el Hamiltoniano del sistema (clásico o cuántico) podemos calcular la distribución de probabilidad (ya veremos varios ejemplos en breve). Una vez que tenemos la distribución de probabilidad podemos calcular promedios de magnitudes tales como la energía, magnetización, etc, ya que las mismas están directamente asociadas a propiedades mecánicas. Sin embargo, hay una cantidad que hasta aquí el formalismo no nos dice como calcularla: la entropía. Para establecer las bases de la termodinámica debemos comenzar entonces por postular una forma microscópica para la entropía.

2.1. La entropía de Boltzmann-Gibbs

Si asumimos que toda la información está contenida en la distribución de probabilidad, la entropía debería ser calculable a partir de la misma. Dado que la distribución de probabilidad es una función del número de microestados la entropía también lo será.

Llamaremos genéricamente $W(E)$ al número de microestados con energía E . En el caso cuántico $W(E)$ es directamente el número de autoestados $M(E)$ con energía E . En el caso clásico estamos tentados a identificar $W(E)$ con $\Gamma(E)$, pero debemos ser cuidadosos. En primer lugar, W tiene que ser adimensional y $\Gamma(E)$ tiene dimensiones de $(distancia \times momento)^{3N}$ (o $(momento \text{ angular})^{3N}$). Por otra parte, sabemos que una descripción clásica debe resultar consistente con la descripción cuántica en algún límite apropiado (como veremos, esto corresponde a los límites de baja densidad y/o altas temperaturas). Para ello debemos incorporar la restricción impuesta por el principio de incertidumbre, por el cual la máxima precisión que podemos tener en una determinación simultánea de cada componente de posición y momento es $\Delta p \Delta q \approx h$. Así, resulta razonable suponer que el espacio de las fases está dividido en celdas de volumen h^{3N} , dentro de las cuales el punto no puede ser definido con precisión (h tiene dimensiones de momento angular). Estas celdas pueden ponerse en correspondencia uno a uno con los estados cuánticos del sistema y por lo tanto el número de microestados correspondería al número de dichas celdas $W(E) = \Gamma(E)/h^{3N}$. Volvamos entonces a la relación entre la entropía y $W(E)$. La definición microscópica de entropía que adoptemos tiene que satisfacer dos condiciones: a) S tiene que ser extensiva y b) Tiene que cumplir el principio variacional enunciado en el segundo postulado de la termodinámica.

2.1.1. La formulación de Boltzmann

Consideremos un sistema en el cual un vínculo es removido, por ejemplo, abriendo una válvula que permite al sistema expandirse a un volumen mayor, hasta alcanzar el equilibrio. Desde el punto de vista macroscópico esto implica un aumento en la entropía. Desde el punto de vista microscópico, aumentar el volumen accesible al sistema implica un aumento del número de microestados accesibles. Esto sugiere la identificación de la entropía con W . Sin embargo, esto presenta la dificultad de que W es una cantidad *multiplicativa*, mientras que la entropía es una cantidad *aditiva* (el número de estados accesibles de dos sistemas es el producto del número de estados de cada subsistema, al igual que el número de estados de dos dados $6 \times 6 = 36$). Necesitamos entonces una función $S = f(W)$, con la propiedad $f(W_1 \times W_2) = f(W_1) + f(W_2)$ para todo par de valores W_1, W_2 . Es posible demostrar que la *única* función continua que satisface esta propiedad es $f(x) = k \ln x$.

Llegamos así al segundo postulado de la Mecánica Estadística mediante la definición

$$S(E) = k_B \ln W(E) \quad (33)$$

Esta forma de la entropía fué introducida por Ludwig Boltzmann y se la suele llamar **entropía de Boltzmann**; la misma se encuentra inscripta en el túmulo de L. Boltzmann en Viena. El prefactor en la Ec.(33) es adimensional (recordemos que la entropía lo es) y se elige de manera de obtener un acuerdo con la escala Kelvin de temperatura $T^{-1} = \partial S / \partial E$. Veremos que tal acuerdo se obtiene eligiendo que esta sea la constante de Boltzmann $k_B = R/N_A = 1,2807 \times 10^{-23}$ J/K; esta identificación fue demostrada por primera vez por Plank, quien la bautizó con su nombre actual. Vamos a ver que esta definición satisface las propiedades requeridas.

Supongamos por simplicidad un sistema clásico. De acuerdo a nuestra definición, la entropía es

$$S(E) = k_B \ln \left(\frac{\Gamma(E)}{h^{3N}} \right) \quad (34)$$

donde $\Gamma(E)$ es el volúmen de una cáscara encerrada entre las superficies de energía constante $H = E$ y $H = E + \Delta$.

Consideremos el caso típico de equilibrio térmico de dos sistemas (1) y (2) (pensemos en sistemas simples). Inicialmente tenemos cada sistema en un recipiente perfectamente rígido, separados por una pared adiabática y rígida, de tal manera que cada subsistema tiene un volúmen fijo V_1 y V_2 , así como un número de partículas fijo N_1 y N_2 respectivamente. Si la pared es perfectamente adiabática los subsistemas no interactúan y el Hamiltoniano total del sistema será

$$H(p, q) = H_1(p_1, q_1) + H_2(p_2, q_2) \quad (35)$$

donde (p_1, q_1) y (p_2, q_2) denotan respectivamente las coordenadas y momentos de las partículas contenidas en cada subsistema.

Supongamos que inicialmente el subsistema (1) tiene energía entre E_1^0 y $E_1^0 + \Delta$ y el subsistema (2) entre E_2^0 y $E_2^0 + \Delta$. El número de microestados de cada sistema en su ensemble respectivo es $\Gamma_1(E_1^0)/h^{3N_1}$ y $\Gamma_2(E_2^0)/h^{3N_2}$, de manera que las entropías de cada subsistema son

$$S_1(E_1^0, V_1, N_1) = k_B \ln \left(\frac{\Gamma_1(E_1^0)}{h^{3N_1}} \right)$$

$$S_2(E_2^0, V_2, N_2) = k_B \ln \left(\frac{\Gamma_2(E_2^0)}{h^{3N_2}} \right)$$

Si los subsistemas estan aislados, el ensemble del sistema compuesto esta dado por todos los puntos del espacio de las fases tal que (a) las coordenadas de las N_1 partículas están contenidas en el volúmen V_1 ; (b) las coordenadas de las N_2 partículas están contenidas en el volúmen V_2 ; (c) la energía del subsistema (i) esta entre E_i^0 y $E_i^0 + \Delta$. La energía del sistema total está entre² E y $E + 2\Delta$, con $E = E_1^0 + E_2^0$. El volúmen de este ensemble es claramente

$$\Gamma(E) = \Gamma_1(E_1^0) \times \Gamma_2(E_2^0)$$

de donde se sigue que

$$S(E, V, N) = S_1(E_1^0, V_1, N_1) + S_2(E_2^0, V_2, N_2)$$

donde

²Como veremos, en el límite termodinámico el valor de la constante Δ resulta irrelevante para las predicciones de la teoría. Así, no tiene importancia que la cáscara del sistema total sea mas "gruesa" que las de los subsistemas

$$V = V_1 + V_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

Supongamos que ahora se remueve el vínculo adiabático, de manera que los sistemas pueden intercambiar energía a través de la pared, manteniendo los volúmenes macroscópicos V_1 y V_2 fijos. Podemos pensar en colisiones inelásticas de las partículas que transmiten energía a la pared, produciendo vibraciones que no alteran los volúmenes promedio, pero pueden transmitir energía a su vez al otro subsistema. La presencia de la pared diatérmica introduce una interacción efectiva entre las partículas de ambos subsistemas, con lo cual deberíamos adicionar un término $H_{int}(p_1, q_1, p_2, q_2)$ al Hamiltoniano (35). Sin embargo, si la interacción es de corto alcance, dicho término tendrá peso únicamente para partículas en las cercanías de la interface entre ambos subsistemas, siendo por lo tanto proporcional a su área. En el límite termodinámico $V_1 \rightarrow \infty$ y $V_2 \rightarrow \infty$ la relación superficie/volumen tiende a cero y dicho término puede despreciarse en comparación con las energías internas de cada subsistema. Es importante notar que, desde un punto de vista microscópico, esto sólo es válido si no existen potenciales de interacción fuertes de largo alcance³

Así, el efecto principal de remover el vínculo es el de permitir el intercambio de energía entre los subsistemas. El ensemble para este sistema resulta entonces **ampliado** respecto del sistema no interactuante, ya que ahora cada subsistema podrá adoptar **cualquier** par de valores E_1 y E_2 que satisfagan $E_1 + E_2 = E$. Para cada par de valores posibles (E_1, E_2) que satisfacen esta condición el número de estados accesibles del sistema completo con energía entre E y $E + 2\Delta$ es

$$W(E) = \frac{\Gamma(E)}{h^{3N}} = \frac{1}{h^{3N}} \Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1)$$

Para obtener el número total de estados tenemos entonces que sumar esta cantidad sobre todos los pares posibles de valores de E_1 y E_2 compatibles con la energía total E . Dado que E_1 y E_2 son valores posibles de los Hamiltonianos $H_1(p_1, q_1)$ y $H_2(p_2, q_2)$, su espectro de valores esta acotado por debajo ya que de otra manera los subsistemas no serían estables. Por simplicidad, asumiremos que la cota inferior para ambos espectros es cero. Si dividimos cada espectro de energía en intervalos de tamaño Δ , entonces entre cero y E tenemos E/Δ intervalos en cada espectro. Para $\Delta \ll E$ podemos aproximar:

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i) \quad (36)$$

donde E_i es la energía en el centro del intervalo i -ésimo. Esta es una suma sobre E/Δ términos. Vamos a mostrar que en el límite termodinámico esta suma esta dominada por un único término. $\Gamma(E)$ crece monótonamente con la energía, ya que a medida que aumenta la misma aparecen nuevos estados accesibles. Así, mientras $\Gamma_1(E_i)$ crece, $\Gamma_2(E - E_i)$ decrece y viceversa. La función $\Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)$ debe por lo tanto presentar un máximo para algún valor de $0 \leq E_i \leq E$. Sean \bar{E}_1 y $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$ los valores de energías para los cuales el producto $\Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2)$ es máximo. Tenemos entonces que

³Este sería el caso de partículas cargadas electricamente que interactúan via un potencial de Coulomb. En principio, los sistemas de partículas con interacciones de largo alcance no son extensivos y la cuestión del equilibrio termodinámico es un problema delicado y en general no bien resuelto. En el caso de las interacciones gravitatorias, las mismas pueden despreciarse (al menos para sistemas moleculares) ya que, si bien de largo alcance, son extremadamente débiles comparadas con otros potenciales de interacción moleculares, tales como las fuerzas de Van der Waals.

$$\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$$

o

$$\ln [\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq \ln \Gamma(E) \leq \ln [\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] + \ln \frac{E}{\Delta} \quad (37)$$

En general uno observa que el número de microestados de un sistema molecular crece exponencialmente con el número de partículas, esto es, para $N_1 \rightarrow \infty$, $N_2 \rightarrow \infty$ se tiene que

$$\ln \Gamma_1 \propto N_1$$

$$\ln \Gamma_2 \propto N_2$$

lo cual resulta consistente con la extensividad de la entropía, mientras que

$$E \propto N = N_1 + N_2.$$

Por lo tanto, el término $\ln(E/\Delta)$ en la Ec.(37) puede ser despreciado, ya que Δ es independiente de N . Por lo tanto

$$S(E, V, N) = S_1(\bar{E}_1, V_1, N_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2, N_2) + \mathcal{O}(\ln N) \quad (38)$$

Hemos obtenido entonces que la entropía de Boltzmann es extensiva y que los subsistemas en equilibrio adoptan energías bien definidas \bar{E}_1 y \bar{E}_2 . Entendamos mejor esto. La hipótesis fundamental es que

$$\Gamma_i \sim e^{N_i F_i(E_i)} \quad i = 1, 2$$

donde las funciones F_i son intensivas (esto es, se vuelven independientes de N para $N \rightarrow \infty$); esto, como veremos en numerosos ejemplos, es absolutamente genérico. Asumamos por simplicidad que $N_1 = N_2 = N/2$. Tenemos entonces que

$$\Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E - E_1) \sim e^{N g(E_1)}$$

donde la función g es también intensiva y tiene su máximo en $E_1 = \bar{E}_1$. Así, podemos expresar la suma (36) como

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &\sim \sum_{E_1} e^{N g(E_1)} \\ &\sim e^{N g(\bar{E}_1)} \left[1 + \sum_{E_1 \neq \bar{E}_1} e^{-N(g(\bar{E}_1) - g(E_1))} \right] \end{aligned} \quad (39)$$

Dado que $g(\bar{E}_1) - g(E_1) > 0 \forall E_1 \neq \bar{E}_1$, todos los términos de la suma decaen rápidamente a cero. Cada valor de E_1 define un macroestado particular del sistema total, en el cual el subsistema 1 tiene energía macroscópica E_1 y el subsistema 2 energía E_2 . Dicho macroestado particular define un subensemble. Dado que todos los microestados del sistema total son equiprobables, la probabilidad de que el sistema se encuentre en un macroestado particular con energías E_1 y E_2 viene dada por el cociente entre el número de estados del subensemble asociado $\Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2)$ y $\Gamma(E)$. Llamemos

entonces R al subensamble correspondiente a las energías \bar{E}_1 y \bar{E}_2 . La probabilidad de encontrar el sistema en el mismo es

$$P(R) = \frac{\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)}{\Gamma(E)} \sim \frac{1}{1 + \sum_{E_1 \neq \bar{E}_1} e^{-N(g(\bar{E}_1) - g(E_1))}}$$

y por lo tanto $P(R) \rightarrow 1$ cuando $N \rightarrow \infty$. El crecimiento exponencial en N del número de microestados hace que, para N suficientemente grande, la inmensa mayoría de los estados accesibles correspondan a R . Todos estos argumentos se aplican exactamente igual al caso cuántico.

Los valores que adoptan entonces las energías de cada subsistema en ausencia del vínculo son aquellos que maximizan el producto $\Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2)$ bajo la restricción $E_1 + E_2 = E$, esto es

$$\delta [\Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2)], \quad \delta E_1 + \delta E_2 = 0$$

lo cual lleva a la condición

$$\Gamma_2(E_2) \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 + \Gamma_1(E_1) \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2 = 0 \quad (40)$$

ó

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{\Gamma_1(E_1)} \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} &= \left[\frac{1}{\Gamma_2(E_2)} \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2} \\ \left[\frac{\partial \ln \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} &= \left[\frac{\partial \ln \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2} \\ \left[\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} &= \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2} \end{aligned} \quad (41)$$

Es decir, los valores que adoptan las energías de cada subsistema son aquellos **maximizan** la entropía total $S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$ entre todos los conjuntos de valores que conservan la energía total. Esto no es ni mas ni menos que el enunciado del II Postulado de la Termodinámica. Desde el punto de vista microscópico, el macroestado que maximiza la entropía no es el único posible, pero la probabilidad de encontrar el sistema en otro macroestado es extremadamente pequeña cuando N es suficientemente grande.

Tomado la definición termodinámica de temperatura

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} \equiv \frac{1}{T} \quad (42)$$

la Ec.(41) nos da la conocida condición de equilibrio térmico

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad (43)$$

Las condiciones de equilibrio mecánico (es decir, al liberar el vínculo que mantiene la pared fija, además de volverla diatérmica) se obtienen de manera semejante, tomando en cuenta que el número de microestados es claramente una función creciente del volumen (queda como ejercicio para el lector). Vemos así que la entropía de Boltzmann satisface todos los requisitos establecidos por los postulados de la termodinámica y por lo tanto

$$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N)$$

constituye una **relación fundamental**. Sin embargo, conviene recalcar que esto es cierto **sólo en el límite termodinámico**. Solo en dicho límite la entropía anterior es una función homogénea de primer orden de los parámetros extensivos.

Antes de continuar con el desarrollo de la teoría, veremos algunos ejemplos.

2.2. Algunos ejemplos

2.2.1. El gas ideal monoatómico clásico

Al igual que en termodinámica, el gas ideal monoatómico clásico es el sistema mas simple que podemos considerar: N partículas puntuales idénticas no interactuantes en un volúmen V . El Hamiltoniano del sistema es

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \quad (44)$$

donde m es la masa de las partículas. Tenemos que calcular el volúmen en el espacio de las fases $\Gamma(E)$ dado por la Ec.(12). Para ello resulta conveniente introducir la función

$$\Sigma(E) = \int_{H(p,q) \leq E} dp dq \quad (45)$$

Dado que la energía dada por la Ec.(44) esta acotada por abajo, esta integral es finita (para N finito). Tenemos entonces que

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$$

Si Δ se elige tal que $\Delta \ll E$, tenemos que

$$\Gamma(E) = \omega(E) \Delta$$

donde

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$$

Un calculo semejante al utilizado para obtener la relación (38) muestra que las siguiente definiciones son equivalentes, a menos de un término aditivo de orden $\ln N$ o menor:

$$S = k_B \ln[\Gamma(E)/h^{3N}] \quad (46)$$

$$S = k_B \ln[\Sigma(E)/h^{3N}] \quad (47)$$

$$S = k_B \ln[\omega(E)/h^{3N}] \quad (48)$$

Calculemos entonces $\Sigma(E)$ para el gas ideal. Dado que el Hamiltoniano es independiente de las posiciones, la integración de las mismas en la Ec.(45) es directamente la integral de la posición de cada partícula en el volúmen V y por lo tanto

$$\Sigma(E) = V^N \int_{H(p,q) \leq E} dp_1 \dots dp_{3N} \quad (49)$$

Definiendo $R = \sqrt{2mE}$, la condición $H = E$ resulta

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = R^2$$

y así

$$\Sigma(E) = V^N \Omega_{3N}(R) \quad (50)$$

donde

$$\Omega_n(R) = \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} dx_1 \cdots dx_n$$

es el volúmen de una hiperesfera de radio R en n dimensiones. Para calcular Ω_n notemos primero que

$$\Omega_n = C_n R^n$$

donde C_n es una constante independiente de R . Para calcular C_n vamos a usar la identidad

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \right)^n = \pi^{n/2} \quad (51)$$

Sea ahora $f(r)$ una función arbitraria del radio $r = \sqrt{x_1^2 + \dots + x_n^2}$. Tenemos que

$$\int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 \leq R^2} f(r) dx_1 \cdots dx_n = \int_0^R S(r) f(r) dr$$

donde $S(r)$ es la superficie de una hiperesfera de radio R . Así

$$\Omega_n(R) = \int_0^R S(r) dr$$

y por lo tanto

$$S_n(R) = \frac{d\Omega_n(R)}{dR} = n C_n R^{n-1} \quad (52)$$

El lado izquierdo de la Ec.(51) puede ser entonces expresado como

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} &= \int_0^{\infty} dr S_n(r) e^{-r^2} \\ &= n C_n \int_0^{\infty} dr r^{n-1} e^{-r^2} \\ &= \frac{1}{2} n C_n \int_0^{\infty} dt t^{(n/2)-1} e^{-t} = \frac{1}{2} n C_n \left(\frac{n}{2} - 1 \right)! \end{aligned} \quad (53)$$

donde hemos usado que la última integral es la función gamma de argumento $n/2$. Comparando las Ecs.(51) y (53) obtenemos finalmente

$$C_n = \frac{2 \pi^{n/2}}{n (n/2 - 1)!} \quad (54)$$

Por lo tanto

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left[V (2mE)^{3/2} \right]^N \quad (55)$$

Notemos que $\Sigma(E)$ (y por lo tanto $\Gamma(E)$) crece exponencialmente con N , como habíamos supuesto en la sección anterior. De la Ec.(47) obtenemos entonces la entropía para el gas ideal

$$S(E, V, N) = k_B \left[\ln C_{3N} + N \ln \left(\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right) \right] \quad (56)$$

De la Ec.(54), utilizando la aproximación de Stirling

$$\ln m! \sim m \ln m - m \quad \text{para } m \rightarrow \infty$$

obtenemos finalmente

$$S(E, V, N) = N k_B \ln \left[V \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N k_B \quad (57)$$

Invirtiendo esta ecuación, podemos despejar E en función de los restantes parámetros. Llamando a la función resultante $U(S, V, N)$ tenemos

$$U(S, V, N) = \left(\frac{3h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left(\frac{2S}{3Nk_B} - 1 \right) \quad (58)$$

La temperatura es

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk_B} \quad (59)$$

de donde se sigue que la capacidad calorífica a volumen constante es (para obtener el calor específico hay que dividir por el número molar)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B \quad (60)$$

Finalmente,

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{Nk_B T}{V} \quad (61)$$

Expresando $N = N_A N_m$, donde N_m es el número molar y N_A es el número de Avogadro se sigue de las expresiones anteriores que $k_B = R/N_A$, donde R es la constante universal de los gases.

A pesar de que hemos obtenido las ecuaciones de estado del gas ideal correctamente, el lector debe notar un hecho importantísimo. Si multiplicamos E , V y N por un factor λ arbitrario, de la Ec.(57) obtenemos que $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) \neq \lambda S(E, V, N)$. Esta entropía no es extensiva! Si calculamos la ecuación de estado para el potencial químico μ , veremos que el mismo no es una función intensiva de los parámetros termodinámicos.

Gibbs resolvió este problema de manera empírica, postulando que el cálculo del número de microestados está sobre-estimado y proponiendo de manera *ad hoc* la corrección $\Sigma(E) \rightarrow \Sigma(E)/N!$. Al hacer esto, debemos sustraer de la Ec.(57) el término $\ln N! \sim N \ln N - N$, con lo cual obtenemos

$$S(E, V, N) = N k_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N k_B \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right) \quad (62)$$

Esta expresión se conoce como *Fórmula de Sakkur y Tetrode* y ha sido verificada experimentalmente. La corrección de dividir el número de microestados por $N!$ se conoce como **contaje correcto de Boltzmann**⁴. La misma no afecta las ecuaciones de estado para P y T , ya que el término sustraído en la entropía no depende de E ni de V .

No es posible entender clásicamente porque debemos dividir $\Sigma(E)$ por $N!$ para obtener el contaje correcto de estados. La razón es inherentemente cuántica y está en la **indistinguibilidad** de partículas idénticas en Mecánica Cuántica.

Si las funciones de onda de dos partículas idénticas se pueden superponer (como en el caso de un gas) no existe manera de seguirlas individualmente, ya que las mismas no son entidades localizadas. Lo que tenemos es un único estado de dos partículas. Esto significa que, dada la función de onda de las N partículas, si permutamos las posiciones de dos cualesquiera de ellas la función de onda

⁴ Algunos autores llaman con justicia **factor de Gibbs** a la corrección $1/N!$. Sin embargo, he preferido mantener la denominación de “contaje correcto de Boltzmann” para evitar confusión, ya que existe una larga tradición en la literatura de llamarlo así.

cambia a lo sumo en un factor de fase (ya que lo que tiene sentido físico es el módulo de la función de onda). Esto no existe en mecánica clásica, en donde cada partícula es una entidad con una posición espacial perfectamente definida y por lo tanto en principio es posible seguir el comportamiento individual de cada una. Supongamos un estado microscópico en el cual la partícula A se encuentra en la posición q_1 con momento p_1 y la partícula B se encuentra en la posición q_2 con momento p_2 ; si ahora consideramos el mismo microestado (esto es, con las restantes partículas con las mismas posiciones y momentos) pero con la partícula A en la posición q_2 con momento p_2 y la B en la posición q_1 con momento p_1 , ambos estados son diferentes. De esta manera, al considerar que las partículas en el gas son distinguibles, por cada conjunto particular de valores de posiciones y momentos contamos todas las posibles permutaciones de partículas entre dichos estados individuales ($N!$). Dado que en caso cuántico todas esas permutaciones constituyen un único estado, debemos dividir $\Sigma(E)$ por $N!$.

La argumentación anterior claramente no es una derivación del conteo correcto de Boltzmann, solo es una justificación general de su origen. A medida que avancemos en la materia veremos como el mismo emerge naturalmente del tratamiento cuántico correcto de partículas indistinguibles.

Como ya mencionamos, a temperaturas altas y bajas densidades los sistemas se comportan de acuerdo con la Mecánica Clásica. Esto es cierto en todo, excepto en la cuestión de la indistinguibilidad. Así, arribamos a la siguiente regla general: a altas temperaturas y bajas densidades, los sistemas de partículas indistinguibles admiten una descripción clásica (considerando las partículas como distinguibles), con la corrección dada por el conteo correcto de Boltzmann. Este enfoque suele denominarse Estadística de Maxwell-Boltzmann.

Hay que recalcar que partículas cuánticas idénticas pueden ser también **distinguibles** en determinadas situaciones, por ejemplo, átomos en un sólido cristalino. Dado que cada átomo tiene una posición fija bien definida, el permutar los estados individuales de dos átomos diferentes conduce a un nuevo estado microscópico. Veremos un ejemplo de este tipo a continuación

2.2.2. El sólido de Einstein

Con frecuencia los materiales en estado sólido presentan una estructura regular, en la cual los átomos vibran alrededor de posiciones relativas fijas, las cuales se ordenan en forma de arreglos periódicos (podemos pensar en una grilla). Estos arreglos periódicos se conocen como cristales ó **redes de Bravais**.

En 1906 Einstein propuso un modelo microscópico simple para explicar el comportamiento característico del calor específico de los sólidos con la temperatura: el mismo tiende a cero para $T \rightarrow 0$ y se vuelve constante para altas temperaturas (esto último se conoce como ley de Dulong y Petit). Si bien el calor específico es el resultado de diversas contribuciones (por ejemplo, electrónica) es posible ver que la principal contribución proviene de las vibraciones atómicas. El modelo de Einstein consiste entonces en asociar un oscilador armónico tridimensional independiente a cada uno de los N sitios de un cristal. Los osciladores no interactúan entre ellos y se asume que todos tienen la misma frecuencia ω . Un autoestado de este sistema es entonces el producto de los autoestados de cada uno de los osciladores (los osciladores son independientes y distinguibles). En esta base el Hamiltoniano del sistema (y por lo tanto la matriz densidad) es diagonal y viene dado por

$$H = \hbar\omega \sum_{i=1}^{3N} (n_i + 1/2) = \hbar\omega \sum_{i=1}^{3N} n_i + \frac{3}{2} \hbar\omega N \quad (63)$$

donde $n_i = 0, 1, 2, \dots$ es el número cuántico que describe el autoestado individual del oscilador i -ésimo. Un microestado queda entonces especificado por un conjunto particular de valores para los $3N$ números cuánticos n_i . El número de microestados $W(E)$ para un valor dado de la energía total E se obtiene entonces a partir de la condición

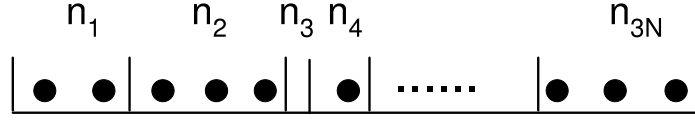


Figura 1: M bolas distribuidas en $3N$ cajas. n_i nos da el número de bolas en la caja i -ésima. En el ejemplo $n_1 = 2$, $n_2 = 3$, $n_3 = 0$, $n_4 = 1$, etc.

$$\hbar\omega \sum_{i=1}^{3N} n_i + \frac{3}{2} \hbar\omega N = E$$

o bien

$$\sum_{i=1}^{3N} n_i = M = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{3}{2} N$$

Esto claramente nos impone una restricción sobre los posibles valores de E , ya que M tiene que ser entero. En otras palabras, el sistema total tiene un espectro discreto. No obstante, $E \sim N$ y la variación relativa de E será $\Delta E/E \sim \hbar\omega/N \rightarrow 0$ para $N \rightarrow \infty$, con lo cual el espectro puede considerarse aproximadamente continuo.

El problema de la determinación de $W(E)$ consiste entonces en, dado un entero positivo M , calcular el número de posibles combinaciones de $3N$ enteros positivos n_1, \dots, n_{3N} tales que

$$\sum_{i=1}^{3N} n_i = M \quad (64)$$

Podemos resolver este problema combinatorio mediante el siguiente esquema mental. Supongamos que tenemos M bolas alineadas en una caja unidimensional. Supongamos además que la caja permite poner paredes divisorias entre cada par de bolas y que disponemos de $3N - 1$ de tales paredes. Una configuración particular de paredes va a dividir la caja completa en $3N$ subcajas, cada una conteniendo n_1, \dots, n_{3N} bolas, como se muestra esquemáticamente en la Fig.1. Vamos a suponer además que un número arbitrario de paredes pueden ubicarse en la misma posición, de manera que puede haber “cajas” que no contienen ninguna bola. Por ejemplo, podríamos poner todas las paredes en la primera posición, de manera que $n_1 = 1$, $n_{3N} = M - 1$ y $n_i = 0$ para los restantes casos. Por construcción, tenemos que $\sum_{i=1}^{3N} n_i = M$. Para cada configuración particular de posiciones de las paredes tenemos una configuración diferente de enteros n_1, \dots, n_{3N} que satisfacen la condición (64). Moviendo las paredes de lugar podemos recorrer todas las posibles combinaciones de enteros que satisfacen (64). Tenemos $3N - 1 + M$ objetos de dos clases (paredes y bolas). W puede calcularse como el número de permutaciones de dichos objetos, en las cuales se descuentan las permutaciones de objetos del mismo tipo, esto es, el número combinatorio:

$$W(E) = \binom{3N + M - 1}{M} = \frac{(3N + M - 1)!}{M! (3N - 1)!} \quad (65)$$

y

$$S(E, N) = k_B \ln \left(\frac{(3N + M - 1)!}{M! (3N - 1)!} \right) \quad (66)$$

(para este modelo el volumen no es una variable termodinámica independiente, ya que $V = a N$, donde a es una constante que depende de la estructura cristalina particular). Definiendo la entropía

y la energía por átomo como $s = S/N$ y $u = E/N$ respectivamente, encontramos en el límite termodinámico $N \rightarrow \infty$ que

$$s(u) = 3k_B \left[\left(\frac{u}{\epsilon} + \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{u}{\epsilon} + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{u}{\epsilon} - \frac{1}{2} \right) \ln \left(\frac{u}{\epsilon} - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (67)$$

donde hemos usado la fórmula de Stirling y $\epsilon \equiv 3\hbar\omega$. Esta es la relación fundamental para el sólido de Einstein. La ecuación de estado para la temperatura viene dada por

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{3k_B}{\epsilon} \left[\ln \left(\frac{u}{\epsilon} + \frac{1}{2} \right) - \ln \left(\frac{u}{\epsilon} - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (68)$$

Invirtiendo esta ecuación, obtenemos la energía por átomo en función de la temperatura:

$$u(T) = \frac{3}{2} \hbar\omega + \frac{3\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (69)$$

En el límite de bajas temperaturas $k_B T \ll \hbar\omega$ obtenemos la energía cuántica del punto cero $u \rightarrow (3/2)\hbar\omega$ (cada oscilador armónico se encuentra en su estado fundamental). En el límite de altas temperaturas $k_B T \gg \hbar\omega$ tenemos que $u \sim k_B T$. El calor específico de este modelo viene dado por

$$c(T) = \frac{\partial u}{\partial T} = 3k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right]^2} \quad (70)$$

y se muestra en la Fig.2. En el límite de altas temperaturas $T \gg T_E = \hbar\omega/k_B$, donde la temperatura de Einstein es del orden de los 100 K para la mayoría de los sólidos cristalinos mas comunes, encontramos que $c \rightarrow 3k_B$. Esta es la ley de Dulong y Petit. A bajas temperaturas $T \ll T_E$ el calor específico se anula exponencialmente con la temperatura:

$$c \sim 3k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \exp\left(-\frac{2\hbar\omega}{k_B T}\right)$$

El modelo de Einstein describe de manera cualitativamente correcta los aspectos globales del comportamiento del calor específico. Sin embargo, cuando años despues del trabajo pionero de Einstein se midió con alta precisión esta cantidad, se encontró que la misma tiende a cero como T^3 . Un modelo mas sofisticado para explicar este comportamiento fue introducido por Debye y lo veremos mas adelante.

2.2.3. El calor específico de un sólido clásico

Resulta instructivo considerar la versión clásica del sólido de Einstein. El Hamiltoniano clásico de un conjunto de $3N$ osciladores armónicos independientes viene dado por

$$H(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{1}{m} p_i^2 + m \omega^2 q_i^2 \right] \quad (71)$$

Calculemos

$$\Sigma(E) = \int_{H(p,q) \leq E} dp dq$$

Haciendo el cambio de variables $x_i = p_i/\sqrt{2m}$ para $i = 1, \dots, 3N$ y $x_i = \omega q_i \sqrt{m/2}$ para $i = 3N + 1, \dots, 6N$ tenemos que

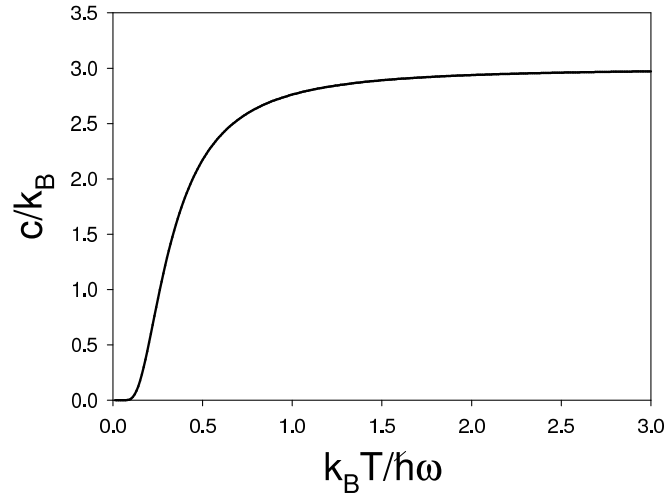


Figura 2: Calor específico del modelo de Einstein en función de la temperatura.

$$\Sigma(E) = \left(\frac{2}{\omega}\right)^{3N} \int_{x_1^2 + \dots + x_{6N}^2 \leq R^2} dx_1 \cdots dx_{6N} = \left(\frac{2}{\omega}\right)^{3N} \Omega_{6N}(\sqrt{E}) = \left(\frac{2}{\omega}\right)^{3N} C_{6N} E^{3N}$$

donde $\Omega_n(R)$ es el volúmen de la hipersfera en n dimensiones definida en la sección 2.2.1. Usando la Ec.(54) y la aproximación de Stirling tenemos en el límite termodinámico

$$s = S/N = \frac{k_B}{N} \ln \left(\frac{\Sigma(E)}{h^{3N}} \right) \rightarrow 3k_B \left[1 + \ln \left(\frac{u}{3\hbar\omega} \right) \right] \quad (72)$$

y por lo tanto

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial s}{\partial u} = \frac{3k_B}{u} \quad \text{ó} \quad u = 3k_B T$$

de donde se deriva la ley de Dulong y Petit: $c = 3k_B$. Vemos así que el modelo clásico reproduce el límite de altas temperaturas de su correspondiente modelo cuántico. Como veremos a lo largo del curso, esta es una propiedad absolutamente general.

Notemos que la energía interna (y por lo tanto el calor específico) es totalmente independiente de las características de los osciladores (masa y frecuencia). Siguiendo los pasos anteriores, es fácil demostrar entonces que para un Hamiltoniano clásico

$$H = \sum_{i=1}^{fN} [A_i p_i^2 + B_i q_i^2]$$

la energía por partícula resulta

$$u = f k_B T$$

Cada grado de libertad armónico en el Hamiltoniano contribuye con $\frac{1}{2}k_B T$ a la energía. Esto se conoce como **Teorema de equipartición de la energía**.

2.3. La formulación de Gibbs

J. Gibbs propuso una expresión para la entropía alternativa a la de Boltzmann que, si bien enteramente equivalente a la anterior, permite formular la teoría en base a un principio variacional. Mas allá de la elegancia de este tipo de formulación, veremos que la misma permite extender de manera simple los resultados del ensemble microcanónico (sistema aislado) a situaciones mas generales (sistemas no aislados). Supongamos un sistema en equilibrio, con lo cual la probabilidad de encontrarlo en un dado microestado esta descripta por una probabilidad ρ independiente del tiempo, la cual podemos asumir (en base al Teorema de Liouville) una función del Hamiltoniano. La entropía de Gibbs tiene la forma

$$S = -k_B \langle \ln(C\rho) \rangle \quad (73)$$

donde ρ es la densidad de probabilidad en equilibrio (en el caso clásico) ó el operador densidad (en el caso cuántico) y C es una constante que vale $C = 1$ en el caso cuántico y $C = h^{3N}$ en el caso clásico. El promedio en la expresión anterior es un promedio en ensemble, es decir que se calcula con la misma ρ . Así, en el caso clásico tenemos que

$$S = -k_B \int \rho(p, q) \ln[h^{3N} \rho(p, q)] dp dq \quad (74)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio de las fases; en el caso cuántico tenemos

$$S = -k_B \text{Tr} [\hat{\rho} \ln \hat{\rho}] \quad (75)$$

Notemos que, dado que $\rho \leq 1$ (en el caso cuántico esto vale para los elementos diagonales), la entropía definida de esta manera es $S \geq 0$. Esta entropía puede pensarse como una funcional de ρ . Diferentes elecciones de ρ darán lugar a diferentes valores de la entropía. Por ejemplo, podríamos considerar un estado totalmente ordenado, esto es un macroestado en el cual el sistema puede encontrarse en un único microestado. En ese caso, la probabilidad debe ser igual a uno para dicho microestado y cero para los demás. En el caso cuántico tendremos $\rho_{nn} = \delta_{n,n_0}$, donde δ es una delta de Kroenecker y n_0 es el microestado. Reemplazando en la Ec.(75) (la evaluación los elementos de matriz nulos puede pensarse como un proceso de límite) obtenemos que $S = 0$ para este macroestado. En el caso clásico es mas delicado hacer este cómputo, ya que involucra deltas de Dirac, pero podemos pensar que partimos el espacio de las fases en volúmenes mínimos de tamaño h^{3N} , con lo cual se reduce al cálculo anterior. Dado que la entropía de Gibbs es definida no negativa, un estado ordenado es el de mínima entropía.

Vamos a **postular** que la densidad de probabilidad (u operador densidad) que describe los estados de equilibrio del sistema es aquella que **maximiza** la entropía de Gibbs, compatible con los vínculos macroscópicos del sistema. A estos vínculos, debemos añadir siempre la condición de normalización

$$\int \rho(p, q) dp dq = 1 \quad (76)$$

ó

$$\text{Tr} \hat{\rho} = 1 \quad (77)$$

Para un sistema aislado, los vínculos son que E , V y N son constantes y por lo tanto ρ debe anularse para cualquier microestado que no cumpla estas condiciones. Calculemos entonces el máximo de S sujeto a la condición de normalización, la cual podemos imponer introduciendo un multiplicador de Lagrange que llamaremos α_0 . Veamos el caso clásico. La condición de extremo se obtiene pidiendo que la variación

$$\delta \left(S[\rho] - \alpha_0 \int \rho dp dq \right) = 0$$

para variaciones pequeñas arbitrarias $\delta\rho$, donde las integrales se llevan a cabo en la cáscara $E \leq H(p, q) \leq E + \Delta$. Tenemos

$$\begin{aligned} \delta \left(S[\rho] - \alpha_0 \int \rho dp dq \right) &= \left(S[\rho + \delta\rho] - \alpha_0 \int (\rho + \delta\rho) dp dq \right) - \left(S[\rho] - \alpha_0 \int \rho dp dq \right) \\ &= -k_B \int \left((\rho + \delta\rho) \ln[h^{3N}(\rho + \delta\rho)] - \rho \ln[h^{3N}\rho] \right) dp dq - \alpha_0 \int \delta\rho dp dq \end{aligned}$$

Desarrollando el integrando de la primera integral a primer orden en $\delta\rho$ y despreciando las variaciones de orden superior:

$$\int \left(-k_B - k_B \ln[h^{3N}\rho] - \alpha_0 \right) \delta\rho dp dq = 0$$

Dado que las variaciones $\delta\rho$ son arbitrarias obtenemos

$$\rho = \frac{1}{h^{3N}} e^{-(\alpha_0/k_B + 1)} = cte$$

El multiplicador de Lagrange se obtiene de reemplazar la expresión anterior en la condición de normalización (76) de donde $\rho = 1/\Gamma(E)$ para $E \leq H(p, q) \leq E + \Delta$. Analizando las variaciones a segundo orden es posible mostrar que este extremo es efectivamente un máximo.

La distribución equiprobable es la que maximiza la entropía de Gibbs para un sistema aislado. Si reemplazamos ρ en la ecuación (74) obtenemos la entropía de Boltzmann Ec.(34). La derivación en el caso cuántico puede llevarse a cabo de manera análoga, trabajando en la base de autoestados en que $\hat{\rho}$ es diagonal (queda como ejercicio para el lector).