

CAPÍTULO 4

EL GAS PERFECTO

§37. La distribución de Boltzmann

Uno de los más importantes objetos de estudio de la estadística física es el llamado *gas perfecto*. Con este nombre se entiende un gas en el cual la interacción entre sus partículas (moléculas) es tan débil que se puede despreciar. Esta posibilidad de prescindir de la interacción puede estar justificada físicamente bien porque la interacción de las partículas sea pequeña, cualquiera que sea la distancia entre ellas, bien porque el gas está suficientemente **enrarecido**. En este último caso, que es el más importante, el enrarecimiento del gas conduce a que sus moléculas se encuentren casi siempre a considerables distancias unas de otras, de modo que a tales distancias las fuerzas de interacción son ya prácticamente nulas.

La ausencia de interacción entre las moléculas permite reducir el problema cuántico de determinar los niveles de energía E_n de todo el gas en conjunto al problema de determinar los niveles de energía de una molécula individual. Estos niveles los designaremos por ϵ_k , donde el subíndice k representa el conjunto de los números cuánticos que determinan el estado de una molécula. Las energías E_n se expresan entonces como suma de las energías de cada una de las moléculas.

Sin embargo, no hay que perder de vista que incluso cuando no existe una interacción dinámica directa, en la mecánica cuántica encontramos una peculiar influencia mutua de las partículas que está ligada con su identidad (los llamados *efectos de intercambio*). Así, si las partículas « obedecen a la estadística de Fermi », dicha influencia se manifiesta en que en cada estado cuántico no pueden encontrarse simultáneamente más de una partícula¹; una

¹Haremos notar que cuando se hable de estado cuántico de una partícula individual, nos referiremos siempre a estados completamente determinados por un conjunto de valores de todos los números cuánticos (incluida la orientación del momento cinético de la partícula, si es que ésta lo posee). No hay que confundir esos estados con los niveles cuánticos de energía — a un mismo nivel energético puede corresponder toda una serie de diferentes estados cuánticos (si el nivel es degenerado).

influencia análoga, pero que se manifiesta de otra manera, tiene lugar también en el caso de las partículas que « obedecen a la estadística de Bose ».

Designemos por n_k el número de partículas del gas que se encuentran en el k -ésimo estado cuántico; los números n_k se llaman a veces **números de ocupación de los diferentes estados cuánticos**. Planteemos el problema de calcular los valores medios \bar{n}_k de estos números, estudiando con detalle el caso extraordinariamente importante en que todos los números

$$\bar{n}_k \ll 1 \quad (37.1)$$

Este caso corresponde físicamente al de un gas suficientemente enrarecido. En lo que sigue se establecerá un criterio que garantiza el cumplimiento de esta condición, pero ya ahora indicaremos que, de hecho, se cumple para todos los gases moleculares o atómicos ordinarios. Esta condición se violaría solamente para densidades tan grandes, que la materia en modo alguno se podría considerar entonces efectivamente como un gas perfecto.

La condición $\bar{n}_k \ll 1$ para los números de ocupación medios significa que, en cada instante, en cada estado cuántico no se encuentra de hecho más de una partícula. Debido a ello **se puede prescindir no solamente de las fuerzas de interacción directa de las partículas, sino también de la influencia mutua cuántica indirecta que hemos recordado más arriba**. Esta circunstancia permite a su vez **aplicar a las moléculas individuales la fórmula de distribución de Gibbs**.

En efecto, la distribución de Gibbs se dedujo para cuerpos que son relativamente pequeños, aunque a la vez partes macroscópicas de grandes sistemas aislados. **El carácter macroscópico de los cuerpos ofrecía la posibilidad de considerarlos como cuasiaislados, es decir, de prescindir, en cierto sentido, de sus interacciones con otras partes del sistema**. En el caso considerado, **las moléculas individuales del gas son sistemas cuasiaislados**, aunque de ninguna manera se pueden considerar como cuerpos macroscópicos.

Aplicando a las moléculas del gas la fórmula de distribución de Gibbs, podemos afirmar que la probabilidad de que una molécula se encuentre en el k -ésimo estado, y por ello también el número medio \bar{n}_k de moléculas en este estado, es proporcional a $e^{-\epsilon_k/T}$, es decir,

$$\bar{n}_k = a e^{-\epsilon_k/T}, \quad (37.2)$$

donde a es una constante que se determina por la **condición de normalización**

$$\sum_k \bar{n}_k = N \quad (37.3)$$

(N es el número total de partículas del gas). La **distribución de moléculas de un gas perfecto entre los diferentes estados** determinada por la fórmula 37.2 se llama *distribución de Boltzmann* (fue descubierta por BOLTZMANN para la estadística clásica en 1877).

El coeficiente constante en 37.2 se puede expresar en función de las magnitudes termodinámicas del gas. **Para ello daremos todavía otra demostración de dicha fórmula basada en la aplicación de la distribución de Gibbs al conjunto de todas las partículas del gas que se encuentran en un estado cuántico dado.** Es válido proceder así (incluso si los números n_k no son pequeños), ya que no existen fuerzas de interacción directa entre estas partículas y las restantes (al igual que no existen entre las partículas del gas perfecto en general) y **los efectos cuánticos de intercambio se presentan solamente para partículas que se encuentran en un mismo estado.** Suponiendo en la fórmula general de la distribución de Gibbs con un número variable de partículas (35.2) que $E = n_k \epsilon_k$, $N = n_k$ y añadiendo el subíndice k a la magnitud Ω , obtenemos la **distribución de probabilidades de los diferentes valores n_k** en la forma

$$w_{n_k} = e^{[\Omega_k + n_k(\mu - \epsilon_k)]/T} = e^{\Omega_k/T} e^{[n_k(\mu - \epsilon_k)]/T}. \quad (37.4)$$

En particular, $w_0 = e^{\Omega_k/T}$ es la probabilidad de que ninguna partícula se encuentre en el estado considerado k . En el caso que aquí nos interesa, en el que $\bar{n}_k \ll 1$, la probabilidad **w_0 es próxima a la unidad**, por consiguiente, en la expresión

$$w_1 = e^{[\Omega_k + 1 \cdot (\mu - \epsilon_k)]/T}.$$

para la probabilidad de encontrar una partícula en el k -ésimo estado, se puede hacer, **prescindiendo de términos de orden superior de pequenez**, $e^{\Omega_k/T} = 1$. Entonces

$$w_1 = e^{(\mu - \epsilon_k)/T}.$$

En lo que concierne a las probabilidades de los valores **$\bar{n}_k \gg 1$** , en esta misma aproximación deben hacerse iguales a cero. Por ello,

$$\bar{n}_k = \sum w_{n_k} n_k = w_1 \cdot 1$$

y obtenemos la distribución de Boltzmann en la forma

$$\bar{n}_k = e^{(\mu - \epsilon_k)/T}. \quad (37.5)$$

De esta manera, el coeficiente en la fórmula 37.2 se expresa en función del potencial químico del gas.