Física Teórica 3 — primer cuatrimestre de 2025

Clase práctica del 19/5 - Estadística cuántica en el ensamble canónico

Vamos a considerar sistemas de partículas idénticas no interactuantes. Hay una parte del problema que pertenece netamente a la mecánica cuántica, que es la determinación del espectro de energías ϵ_i de los estados de una partícula. En la práctica, desde el punto de vista de la mecánica estadística, las cosas no cambian mucho conceptualmente. Las funciones de partición siguen siendo sumas sobre estados. Más precisamente, las sumas que definen a las funciones de partición deben comprender un conjunto completo de estados del sistema de las N partículas. La elección más simple para este conjunto es el de los autoestados de energía y, como las partículas no interactúan, estos estados quedan determinados por el número de partículas en cada autoestado de energía de una partícula. Es decir, si los autoestados de energía de una partícula se numeran con un índice i, los autoestados de energía de N partículas quedan definidos dando las ocupaciones n_i de cada autoestado de energía de una partícula. Esto hace muy sencillo el cálculo de la función de partición en el ensamble gran canónico, pero vuelve las cosas mucho más complicadas en el ensamble canónico. En efecto, en el ensamble gran canónico, la suma sobre N de la suma sobre estados de N partículas se traduce directamente en una suma irrestricta sobre los n_i, y la función de partición es

$$\mathcal{Z} = \left(\prod_i \sum_{n_i}\right) z^{\sum_i n_i} e^{-\beta \sum_i \epsilon_i n_i} = \prod_i \Bigg(\sum_{n_i} z^{n_i} e^{-\beta \epsilon_i n_i} \Bigg). \tag{1}$$

Si las partículas son bosones, cada n_i toma todos los valores enteros no negativos. Si las partículas son fermiones, cada n_i sólo puede tomar los valores 0 y 1. Entonces,

$$\mathcal{Z} = \prod_i \left(1 \mp z e^{-\beta \epsilon_i}\right)^{\mp 1}, \tag{2}$$

donde el signo superior corresponde a la estadística de Bose-Einstein y el inferior, a la de Fermi-Dirac. Al tomar el logaritmo, la productoria se transforma en una suma:

$$\log \mathcal{Z} = \mp \sum_i \log\left(1 \mp z e^{-\beta \epsilon_i}\right). \tag{3}$$

Finalmente, la suma suele aproximarse por una integral. Lo fundamental es que no fue necesario resolver ningún problema combinatorio.

En cambio, en el ensamble canónico tenemos

$$Z_N = \left(\prod_i {\sum_{n_i}}'\right) e^{-\beta \epsilon_i n_i}, \tag{4}$$

donde la prima indica que los números n_i deben satisfacer la condición $\sum_i n_i = N$. Una manera alternativa de organizar la suma es introducir N índices i_j, con $j = 1, 2, \ldots, N$ y escribir

$$Z_N = {\sum_{i_1,\ldots,i_N}}' e^{-\beta\left(\epsilon_{i_1}+\ldots+\epsilon_{i_N}\right)}. \tag{5}$$

Aquí el significado de la prima es otro: tanto para bosones como para fermiones, cada conjunto de valores de los índices i_j debe aparecer una sola vez en la suma. Si las partículas son fermiones, deben excluirse los conjuntos de índices en donde haya valores repetidos. De esta forma, lo único que importa al hacer la suma es saber cómo se agrupan los índices i_j, es decir, las poblaciones de cada estado, como en la suma original (4). Veamos cómo funciona esto cuando sólo hay unas pocas partículas.

Una partícula

Si hay una sola partícula, no hay mucho que decir:

$$Z_1(\beta) = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}. \tag{6}$$

El objetivo es escribir las funciones de partición de N partículas usando $Z_1(\beta)$ como pieza fundamental.

Dos partículas

Si hay dos partículas,

$$Z_2(\beta) = {\sum_{i,j}}' e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)}. \tag{7}$$

Supongamos que las partículas son bosones. Pueden suceder dos cosas: que los índices i y j tomen valores distintos o que tomen valores iguales. Entonces,

$$Z_2(\beta) = {\sum_{i\neq j}}' e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)} + {\sum_{i=j}}' e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)}. \tag{8}$$

La condición sobre la primera suma puede cumplirse sumando irrestrictamente sobre $i \neq j$, pero dividiendo el resultado por 2,

$${\sum_{i\neq j}}' e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)}. \tag{9}$$

A su vez, esta suma puede escribirse como una suma irrestricta sobre i y j, pero restando los términos que no deberían aparecer, es decir, aquellos en los que $i = j$:

$$\sum_{i\neq j} e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)} = \sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)} - \sum_{i=j} e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)}. \tag{10}$$

La restricción en la segunda suma en la Ec. (8) no requiere ninguna corrección; la suma tal como está ya tiene en cuenta una sola vez cada conjunto de índices. En definitiva,

$$Z_2(\beta) = \frac{1}{2}\sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)} + \frac{1}{2}\sum_{i} e^{-2\beta\epsilon_i} = \frac{1}{2}Z_1(\beta)^2 + \frac{1}{2}Z_1(2\beta). \tag{11}$$

Si las partículas son fermiones, entonces debemos descartar los conjuntos de estados en los que $i = j$, y queda

$$Z_2(\beta) = \sum_{i\neq j}{}' e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j)} - \frac{1}{2}\sum_{i} e^{-2\beta\epsilon_i} = \frac{1}{2}Z_1(\beta)^2 - \frac{1}{2}Z_1(2\beta). \tag{12}$$

A esta altura, la generalización para N partículas sería un poco arriesgada.

Tres partículas

Consideremos el caso de tres partículas. Si son bosones,

$$Z_3(\beta) = \sum_{i,j,k}{}' e^{-\beta(\epsilon_i+\epsilon_j+\epsilon_k)}. \tag{13}$$

Ahora pueden suceder tres cosas: o bien todos los índices toman valores distintos; o bien dos índices toman el mismo valor, distinto al del tercer índice; o bien los tres índices toman el mismo valor. Luego,

$$Z_3(\beta) = \sum_{i\neq j\neq k}{}' + \sum_{i=j\neq k}{}' + \sum_{i=j=k}{}'. \tag{14}$$

Por simplicidad, hemos omitido los argumentos de las sumatorias. La primera sumatoria puede escribirse como una suma irrestricta sobre $i \neq j \neq k$ si se la divide por 3!, que es el número de veces que aparece un determinado conjunto de valores de los índices, todos distintos, en la suma irrestricta:

$$\sum_{i\neq j\neq k}{}' = \frac{1}{3!}\sum_{i\neq j\neq k}. \tag{15}$$

Las dos últimas sumas en la Ec. (14) pueden escribirse como sumas irrestrictas, salvo por las condiciones que se refieren a las relaciones entre los índices. Entonces, hasta aquí,

$$Z_3(\beta) = \frac{1}{3!}\sum_{i\neq j\neq k} + \sum_{i=j\neq k} + \sum_{i=j=k}. \tag{16}$$

La primera suma puede escribirse como una suma irrestricta sobre i, j y k si, al mismo tiempo, restamos los términos que no deberían aparecer. Esos términos son aquellos en los que hay un par de índices repetidos y uno distinto, o tres índices repetidos:

$$\sum_{i\neq j\neq k} = \sum_{i,j,k} - 3\sum_{i=j\neq k} - \sum_{i=j=k}. \tag{17}$$

El factor 3 tiene en cuenta que en la suma irrestricta un conjunto de valores de la clase $\{a, a, b\}$ aparece tres veces. Podemos proceder de la misma manera con la segunda suma que aparece en esta expresión:

$$\sum_{i=j\neq k} = \sum_{i=j,k} - \sum_{i=j=k} . \tag{18}$$

Este resultado también nos sirve para la segunda suma que aparece en la Ec. (16). Volviendo a esta ecuación, queda

$$Z_3(\beta) = \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k} + \frac{1}{2}\sum_{i=j,k} + \frac{1}{3}\sum_{i=j=k} = \frac{1}{3!}Z_1(\beta)^3 + \frac{1}{2}Z_1(\beta)Z_1(2\beta) + \frac{1}{3}Z_1(3\beta). \tag{19}$$

El caso de tres fermiones es más sencillo, puesto que sólo tenemos que evaluar la suma

$$Z_3(\beta) = {\sum_{i\neq j\neq k}}' = \frac{1}{3!}\sum_{i\neq j\neq k} . \tag{20}$$

Usando los resultados anteriores,

$$\sum_{i\neq j\neq k} = \sum_{i,j,k} - 3\sum_{i=j\neq k} - \sum_{i=j=k} = \sum_{i,j,k} - 3\sum_{i=j,k} + 2\sum_{i=j=k} . \tag{21}$$

Finalmente,

$$Z_3(\beta) = \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k} - \frac{1}{2}\sum_{i=j,k} + \frac{1}{3}\sum_{i=j=k} = \frac{1}{3!}Z_1(\beta)^3 - \frac{1}{2}Z_1(\beta)Z_1(2\beta) + \frac{1}{3}Z_1(3\beta). \tag{22}$$

Un procedimiento general

Debería resultar claro que las sumas correctas sobre estados pueden expresarse en términos de sumas irrestrictas, contemplando todas las formas en las que pueden agruparse los índices. En el medio, aparecen ciertos factores combinatorios. Por ejemplo, para tres partículas,

$$Z_3(\beta) = \alpha_1\sum_{i,j,k} + \alpha_2\sum_{i=j,k} + \alpha_3\sum_{i=j=k} . \tag{23}$$

Para cuatro partículas,

$$Z_4(\beta) = \alpha_1\sum_{i,j,k,l} + \alpha_2\sum_{i=j,k,l} + \alpha_3\sum_{i=j,k=l} + \alpha_4\sum_{i=j=k,l} + \alpha_5\sum_{i=j=k=l} . \tag{24}$$

Los factores α_i deben elegirse de tal modo que cada conjunto de índices aparezca una sola vez, tanto para bosones como para fermiones, y, en el caso de los fermiones, además deben excluirse los conjuntos de índices que tienen valores repetidos.

Es más fácil tomar las expresiones (23) y (24) como punto de partida que enfrentarse a una cascada de sumas que desembocan en otras sumas, como hicimos hasta aquí. Volvamos al caso de tres bosones. Hay tres clases de conjuntos de índices: $i \neq j \neq k$, $i = j \neq k$ e $i = j = k$. Representémoslos como $\{a, b, c\}$, $\{a, a, b\}$ y $\{a, a, a\}$. Aquí es indiferente el orden. Consideremos la primera clase de conjuntos. En la primera suma de la Ec. (23), cada uno de estos conjuntos aparece 3! veces, y no aparece en ninguna de las otras dos sumas, puesto que éstas contienen índices repetidos. Como cada conjunto debe aparecer en total una sola vez, debe ser $3!\alpha_1 = 1$, es decir

$$\alpha_1 = \frac{1}{3!}. \tag{25}$$

La segunda clase de conjuntos, aparece tres veces en la primera suma, porque hay tres formas de elegir cuál es el índice sin emparejar; aparece una sola vez en la segunda suma y no aparece en la última suma. Puesto que debe aparece en total una sola vez, tendremos

$$3\alpha_1 + \alpha_2 = 1. \tag{26}$$

Junto con el resultado anterior para α_1, esto implica

$$\alpha_2 = \frac{1}{2}. \tag{27}$$

Por último, cada conjunto de la clase $\{a, a, a\}$ aparece una sola vez en cada suma de la Ec. (23). Por lo tanto,

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1, \tag{28}$$

y, entonces,

$$\alpha_3 = 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{3!} = \frac{1}{3}. \tag{29}$$

En definitiva,

$$Z_3(\beta) = \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k} + \frac{1}{2}\sum_{i=j,k} + \frac{1}{3}\sum_{i=j=k}, \tag{30}$$

y recuperamos la expresión (19).

En el caso de tres fermiones, debemos pedir que cada conjunto de la clase $\{a, b, c\}$ aparezca una sola vez en total. Eso lleva de nuevo al resultado $\alpha_1 = \frac{1}{3!}$. Pero luego debemos pedir que los conjuntos de la forma $\{a, a, b\}$ y $\{a, a, a\}$ queden excluidos. Esto requiere que

$$3\alpha_1 + \alpha_2 = 0, \quad \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0. \tag{31}$$

De aquí se obtiene $\alpha_2 = -\frac{1}{2}$ y $\alpha_3 = \frac{1}{3}$. Con esto recuperamos la expresión (22).

Para estar seguros de que entienden este procedimiento, deberían ser capaces de obtener las funciones de partición de cuatro partículas:

$$Z_4(\beta) = \frac{1}{4!}Z_1(\beta)^4 \pm \frac{1}{4}Z_1(\beta)^2 Z_1(2\beta) + \frac{1}{8}Z_1(2\beta)^2 + \frac{1}{3}Z_1(\beta)Z_1(3\beta) \pm \frac{1}{4}Z_1(4\beta). \tag{32}$$

De este análisis es posible sacar, en principio, dos conclusiones: primero, la función de partición canónica de N partículas idénticas no interactuantes debe tener la forma general

$$Z_N = \sum_{P_N} c(\mathbf{j}) Z_1(\beta)^{j_1} Z_1(2\beta)^{j_2} \ldots Z_1(N\beta)^{j_N}, \tag{33}$$

donde la suma es sobre las particiones N, de modo que los índices j_1 satisfacen la condición

$$1j_1 + 2j_2 + \ldots + Nj_N = N. \tag{34}$$

La sumatoria original,

$$\sum_{i_1,\ldots,i_N}{}', \tag{35}$$

se descompone en un conjunto de sumatorias sin restricciones. En cada sumatoria puede haber j_1 índices sueltos, j_2 pares de índices iguales, j_3 ternas de índices iguales, etc. Los índices sueltos, dan lugar a factores $Z_1(\beta)$, los pares de índices generan factores $Z_1(2\beta)$, etc. Cómo hay N partículas, para que este agrupamiento sea consistente, debe satisfacerse la Ec. (34). Cada manera de agrupar los índices, da lugar a un término de la Ec. (33).

La segunda conclusión es que, una vez superada la novedad, el procedimiento de encontrar los coeficientes α_i se vuelve tedioso. Además, los casos de dos, tres y cuatro partículas no permiten ver fácilmente cuál es la regla que determina estos coeficientes, salvo, quizá, el primero y el último.

La función de partición canónica a partir de la función de partición gran canónica

Como hemos mencionado muchas veces, suele ocurrir que el camino más directo para obtener la función de partición canónica sea a partir de la función de partición gran canónica. Por definición,

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N. \tag{36}$$

En el caso de las partículas idénticas no interactuantes, tenemos una expresión sencilla para $\mathcal{Z}$ o, mejor dicho, para su logaritmo,

$$\log \mathcal{Z} = \mp \sum_i \log\left(1 \mp z e^{-\beta \epsilon_i}\right). \tag{37}$$

Si expandimos el logaritmo dentro de la suma, resulta

$$\log \mathcal{Z} = \sum_i \sum_{\ell=1}^{\infty} (\pm 1)^{\ell+1} \frac{z^\ell}{\ell} e^{-\ell\beta\epsilon_i}. \tag{38}$$

Sumando primero sobre i, queda

$$\log \mathcal{Z} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (\pm 1)^{\ell+1} \frac{z^\ell}{\ell} Z_1(\ell\beta). \tag{39}$$

El problema es que esto no es el desarrollo de $\mathcal{Z}$ en potencias de z, sino el desarrollo de su logaritmo. Debemos exponenciar ambos miembros de la ecuación:

$$\mathcal{Z} = \exp\left[\sum_{\ell=1}^{\infty} (\pm 1)^{\ell+1} \frac{z^\ell}{\ell} Z_1(\ell\beta)\right] = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\pm 1)^j}{j!} \left[\sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(\pm z)^\ell}{\ell} Z_1(\ell\beta)\right]^j. \tag{40}$$

Ahora tenemos que aislar el término proporcional a z^N. Es evidente que ese término puede buscarse, alternativamente, en la siguiente suma:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\pm 1)^j}{j!} \left[\sum_{\ell=1}^{N} \frac{(\pm z)^\ell}{\ell} Z_1(\ell\beta)\right]^j. \tag{41}$$

La diferencia está en el límite superior de la suma sobre ℓ. Términos con potencias de z superiores a N no pueden contribuir al término que acompaña a z^N. Podemos aplicar la expansión multinomial,

$$\left(\sum_{i=1}^{n} a_i\right)^j = {\sum_{j_1,\ldots,j_n}}' \binom{j}{j_1,\ \ldots\ ,j_n} \prod_{i=1}^{n} a_i^{j_i}, \tag{42}$$

donde la suma es sobre los conjuntos de índices no negativos que suman j, y donde el coeficiente multinomial es

$$\binom{j}{j_1,\ \ldots\ ,j_n} = \frac{j!}{j_1!\ \ldots\ j_N!}. \tag{43}$$

Entonces, la expresión (41) se escribe como

$$\begin{aligned} &\sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\pm 1)^j}{j!} {\sum_{j_1,\ldots,j_N}}' \binom{j}{j_1,\ \ldots\ ,j_N} \frac{(\pm z)^{j_1+2j_2+\ldots+Nj_N}}{1^{j_1}2^{j_2}\ \ldots\ N^{j_N}} Z_1(\beta)^{j_1} Z_1(2\beta)^{j_2} \ldots Z_1(N\beta)^{j_N} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} {\sum_{j_1,\ldots,j_N}}' \frac{(\pm 1)^{j_1+\ldots+j_N}\ (\pm z)^{j_1+2j_2+\ldots+Nj_N}}{j_1!\ \ldots\ j_N!\ 1^{j_1}2^{j_2}\ \ldots\ N^{j_N}} Z_1(\beta)^{j_1} Z_1(2\beta)^{j_2} \ldots Z_1(N\beta)^{j_N}. \end{aligned} \tag{44}$$

Ahora bien, sumar sobre los índices j_i con la restricción $j_1 + \ldots + j_N = j$ y a su vez sumar sobre j es equivalente a sumar directamente sobre los índices j_i sin ninguna restricción. Por lo tanto, la expresión anterior se reduce a

$$\sum_{j_1,\ldots,j_N=0}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{j_1+\ldots+j_N}\,(\pm z)^{j_1+2j_2+\ldots+Nj_N}}{j_1!\ \ldots\ j_N!\ 1^{j_1}2^{j_2}\ \ldots\ N^{j_N}} Z_1(\beta)^{j_1} Z_1(2\beta)^{j_2}\ldots Z_1(N\beta)^{j_N}. \tag{45}$$

El término que acompaña la potencia N-ésima de z en esta expresión está compuesto por la suma de todos los términos que satisfacen

$$1j_1 + 2j_2 + \ldots + Nj_N = N. \tag{46}$$

Es decir, el coeficiente de z^N está dado por

$$Z_N(\beta) = \sum_{P_N} \frac{(\pm 1)^{N+j_1+\ldots+j_N}}{1^{j_1}j_1!\ 2^{j_2}j_2!\ \ldots\ N^{j_N}j_N!} Z_1(\beta)^{j_1} Z_1(2\beta)^{j_2}\ldots Z_1(N\beta)^{j_N}, \tag{47}$$

donde la suma es sobre las particiones de N. Este es el resultado fundamental.

Es claro que no es nada fácil inferir el factor combinatorio correcto a partir de casos particulares. Había una muy buena razón para que no nos resultara evidente cuál es la regla general para construir Z_N a partir del estudio de los casos de unas pocas partículas.

El incivil factor de conteo correcto de Boltzmann

El mayor valor que puede tomar la suma de los índices j_i en la expresión (47) es igual al mayor número de partes en las que puede descomponerse el número N. Esto se logra cuando $j_1 = N$ y todos los demás índices son cero. De manera que Z_N siempre empieza con un término de la forma

$$Z_N(\beta) = \frac{Z_1(\beta)^N}{N!} + \ldots \tag{48}$$

Cualquier otro término tendrá un número menor de potencias de Z_1. Esto parece indicar cómo obtener el límite clásico a partir de la función de partición cuántica y explicaría el factor de conteo correcto de Boltzmann. Sin embargo, las cosas no son tan sencillas.

Tomemos como ejemplo el gas ideal en una caja cúbica con condiciones de contorno periódicas. Los autovalores de la energía son

$$E = \frac{h^2}{2mL^2}\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right), \tag{49}$$

donde los n_i pueden tomar cualquier valor entero. La función de partición de una partícula es

$$Z_1(\beta) = \left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta n^2}\right)^3, \tag{50}$$

donde

$$\theta = \frac{\beta h^2}{2mL^2} = \pi\left(\frac{\lambda}{L}\right)^2. \tag{51}$$

Como se demuestra en el Problema 1, basta con que $\theta \lesssim 1$ para que la suma sobre n en la Ec. (50) pueda reemplazarse por la integral sobre n,

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\theta n^2} \simeq \int_{-\infty}^{\infty} dn\; e^{-\theta n^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\theta}}. \tag{52}$$

Así,

$$Z_1(\beta) \simeq \left(\frac{\pi}{\theta}\right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}. \tag{53}$$

El paso de la suma a la integral no representa ningún salto cualitativo importante, porque estamos pensando en sistemas en donde L es arbitrariamente grande. Como comentario aparte, notar que, definiendo $\theta n^2 = \beta p^2/(2m)$,

$$Z_1(\beta) \simeq \left(\int_{-\infty}^{\infty} dn\; e^{-\theta n^2}\right)^3 = \frac{V}{h^3}\int d^3p\; e^{-\beta p^2/(2m)}, \tag{54}$$

que es la forma usual de escribir la función de partición de una partícula en una caja. Reemplazando el resultado (53) en la expresión (47), teniendo en cuenta que $\lambda \propto \beta^{1/2}$, obtenemos

$$Z_N(\beta) = \sum_{P_N} \frac{(\pm 1)^{N+j_1+\ldots+j_N}}{(1^{5/2})^{j_1}\, j_1!\; (2^{5/2})^{j_2}\, j_2!\; \ldots\; (N^{5/2})^{j_N}\, j_N!} \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^{j_1+\ldots+j_N}. \tag{55}$$

El límite clásico debería recuperarse en el caso de un gas muy diluido, es decir, cuando $V \to \infty$. El término dominante en potencias de V en la expresión (55) es el que corresponde a $j_1 = N$, con el resto de los j_i iguales a cero. Entonces, la expansión en potencias de V de la función de partición empieza como

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N + \ldots \tag{56}$$

Encontraríamos así una justificación para el factor de conteo correcto de Boltzmann en el caso de un gas ideal. El término siguiente en este desarrollo, cuando V es muy grande, debería dar la primera corrección cuántica a la función de partición clásica. En orden de potencias decrecientes de V, el término que sigue se obtiene cuando $j_1 = N-2$, $j_2 = 1$ y el resto de los j_i son iguales a cero. Así, escribiendo el término que sigue en el desarrollo en potencias de V, resulta

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \pm \frac{1}{2^{5/2}(N-2)!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^{N-1} + \ldots = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \left[1 \pm \frac{N(N-1)}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V} + \ldots\right]. \tag{57}$$

Si esto fuera una aproximación razonable, en condiciones normales, el segundo término dentro del corchete debería ser mucho menor que uno. Tomemos el caso de un mol de gas ideal cuyas partículas tengan la masa de las moléculas de O_2, a 300 K y 1 atm de presión. El criterio general para estar en el régimen clásico es que el volumen por partícula sea mucho más grande que el volumen definido por la longitud de onda térmica:

$$\frac{\lambda^3 N}{V} \ll 1. \tag{58}$$

Para las condiciones antes enunciadas,

$$\frac{\lambda^3 N}{V} \approx 10^{-7}, \tag{59}$$

de modo que se cumple el criterio y el gas debería estar en régimen clásico. Pero si evaluamos el segundo término dentro del corchete en la Ec. (57), obtenemos

$$\frac{N(N-1)}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{V} \approx 10^{16}. \tag{60}$$

Esperábamos un desarrollo del tipo $1 \pm$ "algo muy pequeño" y obtuvimos algo de la forma 1 ± 10^{16}, y eso tan solo en el comienzo de la expansión. Como se trata de una suma finita, no hay riesgo de divergencias, pero el caso es que de ninguna manera podemos decir que, en régimen clásico, Z_N puede aproximarse por $Z_1^N/N!$. Sin embargo, lo que verdaderamente importa para no invalidar todo lo que dijimos sobre el gas ideal no es que Z_N se aproxime por $Z_1^N/N!$, sino que $\log Z_N$ pueda aproximarse por $\log(Z_1^N/N!)$. Según veremos a continuación, aunque resulte desconcertante, esto sí es válido. El caso no es tan distinto al de la aproximación de Stirling en su forma más elemental. Hemos señalado más de una vez que la aproximación $\log N! \simeq N \log N - N = N \log \frac{N}{e}$ no implica que $N!$ pueda aproximarse por $\left(\frac{N}{e}\right)^N$. Lo que veremos es que $\log Z_N$ puede aproximarse por $\log(Z_1^N/N!)$, pero no es cierto que, entonces, Z_N pueda aproximarse por $Z_1^N/N!$.

El problema del cumpleaños para un mol de personas

Hay una manera independiente de ver que el conteo correcto de Boltzmann es verdaderamente incorrecto. Observemos lo siguiente: si todos los estados accesibles de N partículas correspondiesen a asignaciones de N estados de una partícula diferentes, la prescripción de Boltzmann daría cuenta exacta de la multiplicidad de estados. Desde ya, no podemos pretender que ocurra eso. Pero si la mayoría de los estados accesibles fueran de esa clase, la prescripción de Boltzmann sería plausible. Entonces, lo que hay que ver es si es cierto que, en condiciones que uno diría clásicas, la mayoría de los estados accesibles corresponden a N asignaciones diferentes de los estados de una partícula.

Primero, la cuestión es estimar cuántos estados de una partícula son accesibles. Una manera de estimar este número es a través de la propia función de partición:

$$Z_1(\beta) = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i}. \tag{61}$$

El sumando es aproximadamente igual a uno mientras ϵ_i sea menor que kT, y es aproximadamente igual a cero cuando ϵ_i es mayor que kT. De manera que Z_1 permite estimar cuántos estados accesibles hay disponibles. Según hemos visto antes

$$Z_1(\beta) \simeq \frac{V}{\lambda^3}. \tag{62}$$

El número de estados accesibles es entonces $n \approx V/\lambda^3$. Si hay N partículas, podemos asignar los estados de n^N formas diferentes. Ahora bien, lo que nos interesa es averiguar qué fracción de estos estados corresponde a asignaciones diferentes de los estados de una partícula. Es el problema del cumpleaños con un mol de personas y un año de n días. Queremos contar de cuántas maneras podemos distribuir las N partículas en los n estados de manera que no haya más de una partícula en cada estado. Eso es

$$M = n(n-1)(n-2)\ldots(n-N+1). \tag{63}$$

Esto representa una fracción

$$f = \frac{M}{n^N} = \left(1-\frac{1}{n}\right)\left(1-\frac{2}{n}\right)\ldots\left(1-\frac{N-1}{n}\right) \tag{64}$$

del total de estados. Para estimar este número, usemos la aproximación $1-x \simeq e^{-x}$. Entonces,

$$f \simeq \exp\left(-\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{N-1} j\right) \simeq e^{-N^2/2n}. \tag{65}$$

Para las condiciones que asumimos antes, $n \approx 10^{30}$, de forma que $f \approx 10^{-17}$. Así, aunque $n/N \approx 10^6$, es extremadamente improbable que todas las partículas estén en estados diferentes, del mismo modo en que bastan unas pocas personas para que sea muy improbable que no haya al menos dos personas que cumplan años el mismo día.

Esto explica por qué la función de partición clásica no puede aproximarse por $Z_1^N/N!$, según anticipaba nuestra estimación del segundo término en el corchete de la Ec. (57). La cuestión es por qué la prescripción de Boltzmann funciona de todas maneras.

El verdadero factor de conteo correcto

Es posible obtener la función de partición canónica por una vía alternativa, lo que permite estimar mejor la corrección a la función de partición clásica tal como normalmente se la calcula. La idea es la siguiente: cuando el número de partículas es grande, la función de partición está relacionada con la energía libre de Helmholtz a partir de la ecuación

$$F = -kT \log Z_N. \tag{66}$$

Por otro lado,

$$\mu_N = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT\frac{\partial \log Z_N}{\partial N}. \tag{67}$$

Aproximando la derivada por el cociente incremental con $\Delta N = 1$, queda

$$-\beta\mu_N \simeq \log Z_N - \log Z_{N-1} = \log \frac{Z_N}{Z_{N-1}}. \tag{68}$$

Entonces,

$$Z_N \simeq z_N^{-1} Z_{N-1}. \tag{69}$$

Esta relación de recurrencia permite escribir

$$Z_N \simeq z_N^{-1}\, z_{N-1}^{-1}\, \ldots\, z_2^{-1}\, Z_1. \tag{70}$$

Necesitamos calcular z_N. Esto puede hacerse a través del ensamble gran canónico. Según hemos anotado antes,

$$\log \mathcal{Z} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (\pm 1)^{\ell+1} \frac{z^\ell}{\ell} Z_1(\ell\beta). \tag{71}$$

Por lo tanto,

$$N = z\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial z} = \sum_{\ell=1}^{\infty} (\pm 1)^{\ell+1} z^\ell Z_1(\ell\beta). \tag{72}$$

En el régimen clásico, $z \ll 1$, de modo que

$$N \simeq z Z_1(\beta) \pm z^2 Z_1(2\beta) = \frac{V}{\lambda^3}\left(z \pm \frac{z^2}{2^{3/2}}\right), \tag{73}$$

o bien

$$\frac{\lambda^3 N}{V} \simeq z \pm \frac{z^2}{2^{3/2}}. \tag{74}$$

Por hipótesis, $\lambda^3 N/V$ es un número muy pequeño. Luego,

$$z \simeq \frac{\lambda^3 N}{V} \mp \frac{z^2}{2^{3/2}}\frac{V}{\lambda^3} \simeq \frac{\lambda^3 N}{V} \mp \frac{1}{2^{3/2}}\left(\frac{\lambda^3 N}{V}\right)^2 = \frac{\lambda^3 N}{V}\left(1 \mp \frac{1}{2^{3/2}}\frac{\lambda^3 N}{V}\right). \tag{75}$$

Conviene reescribir esto como

$$z_N \simeq \frac{\lambda^3 N}{V} \exp\!\left(\mp\frac{1}{2^{3/2}}\frac{\lambda^3 N}{V}\right), \tag{76}$$

lo que facilita algunas de las manipulaciones que siguen a continuación. Aquí ya hemos escrito z_N, para indicar que se trata la fugacidad cuando el número de partículas es N.

Usando las expresiones (70) y (76), resulta

$$Z_N \simeq \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \exp\!\left(\pm\frac{1}{2^{3/2}}\frac{\lambda^3}{V}\sum_{j=2}^{N} j\right) \simeq \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \exp\!\left(\pm\frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3 N^2}{V}\right). \tag{77}$$

El verdadero factor de conteo correcto es

$$\frac{1}{N!}\exp\left(\pm\frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3 N^2}{V}\right). \tag{78}$$

Vemos que el conteo correcto de Boltzmann es incorrecto en un factor que, en condiciones que nadie negaría en considerar clásicas, es del orden de

$$\exp\left(\pm\frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3 N^2}{V}\right) \approx e^{\pm 10^{16}}. \tag{79}$$

Salvación por el logaritmo

Si la magnitud relevante fuera la propia función de partición, el factor de conteo de Boltzmann es claramente incorrecto. Pero, en realidad, lo que nos importa es el logaritmo de la función de partición de la Ec. (77):

$$\log Z_N \simeq -\log N! \pm \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3 N^2}{V} + N\log\frac{V}{\lambda^3}. \tag{80}$$

El logaritmo de $N!$ es de orden $N\log N$. Para $N = 1$ mol, eso da algo del orden de 10^{24}. Según lo que vimos más arriba, el segundo término en la expresión anterior es de orden 10^{16}. Entonces, aunque el error en el factor de conteo de Boltzmann es astronómicamente grande, el error en su logaritmo es minúsculo. El logaritmo de $10^{\pm 10^{16}}10^{10^{24}}$ es, con un error de una parte en 10^8, igual que el logaritmo de $10^{10^{24}}$. Esto es más evidente si escribimos $10^{\pm 10^{16}}10^{10^{24}} = 10^{\pm 10^{16}+10^{24}}$. Lo que importa es lo que sucede en los exponentes. El factor de conteo correcto de Boltzmann es adecuado para aproximar el logaritmo de Z_N, no la propia función de partición.

En el límite termodinámico, la cantidad verdaderamente relevante es $\frac{1}{N}\log Z_N$. Aplicando la aproximación de Stirling a la expresión (80), queda

$$\frac{1}{N}\log Z_N \simeq 1 \pm \frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3 N}{V} + \log\frac{V}{\lambda^3 N}. \tag{81}$$

La corrección es, en efecto, pequeña. Este resultado también se obtiene de la Ec. (57),

$$Z_N(\beta) = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N\left[1 \pm \frac{N(N-1)}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V} + \dots\right] \simeq \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N\left[1 \pm \frac{N^2}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V} + \dots\right], \tag{82}$$

tomando el logaritmo y escribiendo el desarrollo de Taylor en potencias de V^{-1} alrededor del cero. Sin embargo, hay una diferencia importante: si bien el desarrollo de Taylor en potencias de V^{-1} de la función

$$\frac{1}{N}\log\left(1 \pm \frac{N^2}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V} + \dots\right) \tag{83}$$

comienza como

$$\frac{1}{N}\log\left(1 \pm \frac{N^2}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V} + \ldots\right) = \pm\frac{1}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3 N}{V} + \ldots, \tag{84}$$

los términos siguientes incluyen, hasta donde podemos ver, la siguiente contribución de orden V^{-2}:

$$\frac{N}{2}\left(\frac{N}{2^{5/2}}\frac{\lambda^3}{V}\right)^2. \tag{85}$$

Para el ejemplo del mol de O_2 que hemos venido usando, esto es del orden de 10^7. El desarrollo de Taylor es correcto, pero lo que sucede es que, al truncarlo, el error puede ser grande. En realidad, si escribiéramos Z_N a partir de la expresión general (47) yendo un orden más adelante en potencias de $1/V$, podríamos ver que hay otros términos del desarrollo de Taylor que cancelan la contribución del término (85).

Es posible entender mejor cómo ocurre esto con un ejemplo sencillo. Consideremos la función $(1+Nx)^N$, donde $Nx \ll 1$ pero $N^2x \gg 1$. Esto es exactamente lo que sucede con λ^3/V. Por un lado, tenemos que $\lambda^3 N/V \ll 1$, pero, por otro lado, $\lambda^3 N^2/V \gg 1$. Entonces, haciendo las cosas sensatamente,

$$\log(1+Nx)^N = N\log(1+Nx) \simeq N\left\{Nx - \frac{(Nx)^2}{2} + \mathcal{O}\big[(Nx)^3\big]\right\}. \tag{86}$$

Todo aquí está numéricamente controlado. Los términos de la serie decrecen de manera muy rápida conforme aumenta el orden en potencias de x. Pero si en lugar de actuar sensatamente, hiciéramos primero una expansión en potencias de x hasta orden 1, sin sacar el exponente N fuera del logaritmo, quedaría

$$\log(1+Nx)^N = \log\Big[1 + N^2x + \mathcal{O}\big(x^2\big)\Big]. \tag{87}$$

Y si ahora hiciéramos el desarrollo de Taylor, obtendríamos

$$\log\Big[1 + N^2x + \mathcal{O}\big(x^2\big)\Big] = N^2x + \mathcal{O}\big[(N^2x)^2\big]. \tag{88}$$

No hay nada cuestionable con este desarrollo de Taylor, así como no hay nada cuestionable en decir que $\log(1+1000) = 1000 + \ldots$ El problema es que el error puede ser tremendamente grande, porque es de orden $(N^2x)^2$. La única forma de convencerse de que el error es pequeño es escribiendo más términos en la Ec. (87):

$$\log(1+Nx)^N = \log\left[1 + N^2x + \frac{N(N-1)}{2}(Nx)^2 + \ldots\right]. \tag{89}$$

Ahora el desarrollo de Taylor hasta orden x^2 es

$$N^2x - \frac{(N^2x)^2}{2} + \frac{N(N-1)}{2}(Nx)^2 + \mathcal{O}\big(x^3\big) = N\left[Nx - \frac{(Nx)^2}{2} + \mathcal{O}\big(x^3\big)\right]. \tag{90}$$

Entonces, hasta orden x^2 está todo controlado. En verdad, la serie (86) indica que todo está controlado hasta cualquier orden arbitrario en potencias de x. Pero, si todo lo que conociéramos de la función $(1 + Nx)^N$ fuera su desarrollo en potencias de x hasta orden 1, no tenemos forma de saber si la expansión del logaritmo es una buena aproximación. Necesitamos conocer más términos del desarrollo para estar seguros de que la expansión está controlada.

Es un buen ejercicio repetir esto mismo con la expansión (47) y ver que el desarrollo de Taylor del logaritmo de Z_N, cuando $\lambda^3 N/V \ll 1$, es una serie convergente. Esto es fácil de hacer para los primeros términos. Verificar esto término a término a todo orden sería muy impráctico. Aquí no tenemos una forma cerrada para Z_N, digamos, el análogo de $(1 + Nx)^N$ del ejemplo anterior. Pero tenemos la estimación (77), que nos permite asegurar que el logaritmo de Z_N tiene un desarrollo convergente en potencias de $\lambda^3 N/V$.