

Ensemble canónico clásico

La densidad de probabilidad en el espacio de fases (de $2M$ dimensiones) es

$$\rho(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \frac{1}{Z} \frac{1}{h^M} e^{-H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})/\tau} \quad \text{con} \quad Z = \int e^{-H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})/\tau} \frac{1}{h^M} d^M q d^M p$$

Los factores h^M se pueden omitir, y por supuesto fueron omitidos antes del desarrollo de la cuántica. Pero así $Z_{\text{clásico}} \simeq Z_{\text{cuántico}} = \sum_n e^{-E_n/\tau}$ en el régimen clásico, es decir, en las situaciones físicas en las cuales la física cuántica está bien aproximada por la teoría clásica.

Si el espacio de fases es de partículas indistinguibles la equivalencia $Z_{\text{cuántico}} \simeq Z_{\text{clásico}}$ en el régimen clásico requiere también que se divide por $N!$:

$$Z_{\text{ind}} = \int_{\mathbb{R}^{2M}} e^{-H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})/\tau} \frac{1}{N! h^M} d^M q d^M p, \quad \text{y entonces} \quad \rho(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \frac{1}{Z_{\text{ind}}} \frac{1}{N! h^M} e^{-H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})/\tau}$$

en $\Gamma = \mathbb{R}^{2M}$.

Es curioso que haya una regla aparte para sistemas de partículas indistinguibles. Pero se debe simplemente al hecho que hemos usado como espacio de fases \mathbb{R}^{2M} , en el cual cada microestado distinto está representado por $N!$ puntos, correspondiendo a los $N!$ permutaciones de las partículas. Si usamos en lugar de este el espacio de fases verdadero Γ_{ind} en el cual cada microestado está representado por un solo punto entonces Z_{ind} y ρ estarían dados correctamente por las formulas generales sin los $N!$.

Γ_{ind} se puede identificar con el prisma en \mathbb{R}^{2M} definido por la condición $p_{1x} < p_{2x} < \dots < p_{Nx}$. Todos microestados, salvo los excepcionales en que más que una partícula tiene exactamente el mismo valor del componente p_x del momento lineal, está representado por exactamente un punto en este prisma, ya que se puede realizar a la condición con un y solo un orden de las partículas.

Una aplicación: Distribución de momenta y velocidades en un gas ideal.

El Hamiltoniano de un gas ideal monatómico es

$$H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \sum_{s=1}^N \frac{p_s^2}{2m},$$

entonces la densidad de probabilidad correspondiente al ensemble canónico es

$$\rho(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \frac{1}{Z} \frac{1}{h^M} e^{-H(\mathbf{Q}, \mathbf{P})/\tau} = \prod_{s=1}^N \frac{1}{Z_1 h^3} e^{-p_s^2/(2m\tau)} .$$

La distribución de probabilidad se factoriza a distribuciones de probabilidad independientes para los N partículas. Entonces el ensemble canónico para el gas es equivalente a un ensemble canónico para cada partícula individual del gas. En otras palabras, se puede tratar el gas como una colección de partículas, cada uno en contacto con un reservorio a temperatura τ .

Se puede encontrar a la distribución de probabilidad para el momento lineal \mathbf{p} integrando a la densidad de probabilidad de (\mathbf{q}, \mathbf{p}) para una partícula,

$$\rho_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z_1 h^3} e^{-p^2/(2m\tau)} ,$$

sobre la posición \mathbf{q} . Si V es el volumen del recipiente entonces

$$\int \rho_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d^3 q = \frac{V}{Z_1 h^3} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m\tau)}$$

es la densidad de probabilidad normalizada en el espacio de momento de una partícula. Dado que es un producto de tres Gaussianos normalizados de desviación estándar $\sqrt{m\tau}$ se puede escribir como

$$\frac{1}{(2\pi m\tau)^{3/2}} e^{-p^2/(2m\tau)} .$$

Esto es la famosa distribución de Maxwell-Boltzmann del momento lineal en un gas ideal. Dado que cada partícula obedece esta distribución independientemente cualquier medición de los momenta de n partículas se puede pensar como n ensayos independiente del mismo experimento cuyos resultados obedecen esta distribución de probabilidad. Así, si n es muy, muy grande el numero de partículas encontrados con momento en un pequeño rango Δp^3 de momenta debe ser aproximadamente

$\frac{n \Delta p^3}{(2\pi m\tau)^{3/2}} e^{-p^2/(2m\tau)}$. (En términos de velocidad es $n \Delta v^3 \left(\frac{m}{2\pi\tau}\right)^{3/2} e^{-mv^2/(2\tau)}$ para un rango de velocidades Δv^3 .)

Esta predicción ha sido confirmado midiendo las velocidades de las partículas en un haz que sale de un pequeño agujero en un recipiente de gas. (Otto Stern con átomos de plata en 1919, en mas detalle luego.)

El promedio $\langle p^2 \rangle = 3 \langle p_x^2 \rangle$ es 3 veces la varianza de la distribución de p_x , porque $\langle p_x \rangle = 0$. Entonces la velocidad rms es $\sqrt{3m\tau}/m = \sqrt{3\tau/m} = \sqrt{3k_B T/m}$. Esto da 394 m/s para argón en temperatura ambiente.

Además la energía cinética media de las partículas es $\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = 3m \frac{\tau}{2m} = 3/2 \tau$. Esto veremos de nuevo desde una perspectiva más general cuando tratamos la equipartición de la energía.

El hecho que es monoatómico no es importante para el resultado final! Si las moléculas de gas tienen grados de libertad internos que no interactúan con los grados de libertad de posición se desacoplan del grado de libertad de posición en el ensemble canónico exactamente como lo hicieron los distintos partículas entre si. Que no interactúan quiere decir que el Hamiltoniano es la suma de términos que dependen de las posiciones y momenta de las partículas y términos que dependen de los grados de libertad internos de estos, pero ningunos términos que dependen de los dos tipos de grados de libertad. El factor de Boltzmann es entonces un producto de un factor para la posición y otro para los grados de libertad internos. Cada conjunto autónomo de grados de libertad - que no interactúan con grados de libertad fuera del conjunto - tiene su propia ensemble canónico correspondiente a estar en contacto térmico con el reservorio de calor. Esto es una gran ventaja del ensemble canónico.

Función de partición y entropía de gas ideal monoatómico

Nota que $Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m \tau)^{3/2} = V/v_Q$, donde $v_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m \tau} \right)^{3/2} = \left[\frac{h^2}{2\pi \left(\frac{2mE}{3N} \right)} \right]^{3/2}$ es el

volumen cuántico que vimos cuando evaluábamos la entropía de un gas ideal monoatómico.

La función de partición de dos sistemas que no interactúan es el producto de las funciones de partición de los sistemas. Entonces la función de partición de todo el gas es $Z = Z_1^N = (V/v_Q)^N$.

Tomado en cuenta el factor de $N!$ para un gas de partículas indistinguibles la función de partición queda como

$$Z_{ind} = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{(V/v_Q)^N}{N!} \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} (ve/v_Q)^N$$

con $v = V/N$. Esto nos da un camino expreso a la entropía de un gas ideal monoatómico vía la energía libre de Helmholtz.

Recuerda que la energía libre de Helmholtz es $E - TS = E - \tau \sigma = -\tau \ln Z$, así la entropía es $\sigma = \ln Z + E/\tau$.

Pero hemos visto que para un gas monoatómico $E = 3/2 N \tau$, entonces

$$\sigma = \ln(Z_{ind}) + 3/2 N = N \ln(v/v_Q) + N + 3/2 N - 1/2 \ln(2\pi N),$$

y $\sigma/N \rightarrow \ln(v/v_Q) + 5/2$ cuando $N \rightarrow \infty$. Esto es la Ley de Sackur y Tetrode que obtuvimos antes a partir del ensemble microcanónico.