



Departamento de Matemáticas, Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid

Mecánica estadística clásica y cuántica : Distribuciones de Boltzmann, Fermi-Dirac y Bose-Einstein.

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Matemáticas

Autor: Francisco Javier García Arquero

Tutor: Daniel Faraco y Ángel Castro

Curso 2021-2022

Resumen

La mecánica estadística tiene como objetivo interpretar y predecir las propiedades macroscópicas de los sistemas en función de las partículas que lo constituyen a partir de la aplicación de las leyes de probabilidad. Una partícula se define como la máxima subdivisión de un sistema en componentes individuales. Según el sistema a estudiar las partículas pueden ser estrellas, cartas, gotas de lluvia, moléculas, átomos, iones, electrones, fotones...

En general, se distingue entre dos tipos de partículas, las clásicas y las cuánticas. Las partículas clásicas son el objeto de estudio de la mecánica estadística clásica y por lo tanto, de la estadística de Maxwell-Boltzmann. Sus características principales son que pueden tomar cualquier valor de la energía y que son distinguibles. Por otro lado, las partículas cuánticas han sido estudiadas por dos métodos estadísticos diferentes, la estadística de Bose-Einstein para las partículas con función de onda simétrica y spin cero o entero como los fotones, que se denominan bosones; y la estadística de Fermi-Dirac para las partículas con función de onda antisimétrica y spin semientero como los electrones, protones, neutrones, etc, que se denominan fermiones. Estas partículas no siempre pueden poseer cualquier valor de la energía y además son indistinguibles.

Abstract

The aim of statistical mechanics is to interpret and predict the macroscopic properties of systems depending on the particles that constitute them, from the application of the probability laws. A particle is defined as the maximum subdivision of a system into individual components. Depending on the system that we are studying the particles can be stars, cards, raindrops, molecules, atoms, ions, electrons, photons...

In general, the particles are distinguished into two different types, classical and quantum particles. Classical particles are the object of study of classical statistical mechanics and therefore, of Maxwell-Boltzmann statistics. Their main characteristics are that they can take any energy value and they are distinguishable. Besides, quantum particles have been studied by two different statistical methods, Bose-Einstein statistics, for quantum particles with symmetric wave function and zero or integer spin like photons, which are called bosons; and Fermi-Dirac statistics, for particles which have antisymmetric wave function and half-integer spin as electrons, protons or neutrons, which are called fermions. These particles can not always reach any value of energy and they are indistinguishable.

Índice general

1	Conceptos mecánica estadística clásica	1
1.1	Sistemas y conjuntos	1
1.2	Espacio fásico molecular	2
1.3	Microestados y macroestados de un sistema	2
1.4	Probabilidad termodinámica	3
1.5	Entropía	5
2	Estadística de Maxwell-Boltzmann	7
2.1	Ley de distribución de Boltzmann	7
2.1.1	Estado de máxima probabilidad	7
2.1.2	Cálculo de α y β	9
2.1.3	Función de partición para Maxwell-Boltzmann	11
2.1.4	Distribución de Boltzmann con estados degenerados	12
2.2	Distribución de velocidades moleculares de Maxwell	13
2.2.1	A partir de consideraciones cinéticas	13
2.2.2	Velocidades en función de la temperatura	17
2.2.3	A partir de Boltzmann	19
3	Mecánica estadística cuántica	21
3.1	Estadística de Fermi-Dirac	21
3.1.1	Fermiones	22
3.1.2	Distribución de Fermi: condición de máximo de la entropía	22
3.2	Estadística de Bose-Einstein	24
3.2.1	Bosones	25
3.2.2	Distribución de Bose: condición de máximo de la entropía	25
3.3	Forma alternativa de obtener las distribuciones de Fermi-Dirac y Bose-Einstein.	27
3.4	Conclusiones	29

CAPÍTULO 1

Conceptos mecánica estadística clásica

1.1. Sistemas y conjuntos

Los sistemas pueden estar formados por partículas dependientes o independientes. En los primeros la distribución de la energía está condicionada por las interacciones entre las partículas. En los formados por partículas independientes la energía del sistema permanece constante pese a los choques de las partículas.

Gibbs ideó el concepto de conjunto. Un conjunto es una agrupación de sistemas que ocupan volúmenes de igual tamaño, cada uno de los cuales posee el mismo número de partículas y está sometido a las mismas condiciones externas.

Según las características de los diferentes sistemas que los componen existen diferentes conjuntos:

- **Conjunto canónico:** En este tipo, cada uno de los sistemas está separado de los demás por paredes rígidas, impermeables y diatérmicas. La temperatura, el volumen y el número de moléculas permanecen constantes pero la energía puede intercambiarse. Es el más abundante en la naturaleza y mantiene constantes el número de sistemas y la energía total del conjunto. Un ejemplo de él sería un conjunto de muelles iguales suspendidos de un techo elástico puestos en movimiento con amplitudes y fases arbitrarias, de modo que se pueda transmitir energía entre los sistemas.
- **Conjunto microcanónico:** Éste se compone de sistemas aislados de los demás por paredes rígidas, impermeables y adiabáticas, de modo que no pueden intercambiar masa ni energía. La energía, el volumen y el número de partículas de cada sistema se mantienen constantes. Es el conjunto en el que se basa la mecánica estadística clásica. Un ejemplo sería el mismo conjunto de muelles que en el ejemplo del conjunto canónico, pero esta vez que se encontrasen suspendidos de un techo rígido.
- **Conjunto macrocanónico:** Está compuesto de sistemas aislados de los demás por paredes rígidas, permeables y diatérmicas, de modo que pueden intercambiar

masa y energía. Tanto la energía como el número de moléculas es variable. Esta colectividad se suele aplicar a sistemas donde se producen reacciones químicas. Un ejemplo sería el de un centímetro cúbico de aire en una habitación. El gas contenido en el centímetro cúbico está en equilibrio térmico con el resto del aire de la habitación. Las moléculas de O_2 , N_2 y otros gases entrarían y saldrían de los sistemas a través de sus fronteras.

1.2. Espacio fásico molecular

Desde el punto de vista microscópico, el estado de un gas ideal monoatómico formado por N moléculas vendrá especificado por la posición y la velocidad de éstas. Por lo tanto es necesario conocer x, y, z, v_x, v_y, v_z para cada una de las N moléculas, es decir, un total de $6N$ coordenadas.

Para ello se define un espacio de seis dimensiones llamado espacio fásico molecular formado por tres coordenadas espaciales x, y, z y tres coordenadas de velocidad v_x, v_y, v_z . Cada molécula viene representada por un punto del espacio llamado punto fásico. El conjunto de estos puntos representará un estado del sistema en un instante determinado. Este estado cambiará con el tiempo y cada punto fásico describirá una línea en el espacio de fases que se denominará trayectoria fásica. El espacio fásico molecular puede dividirse en recintos elementales a los que nos referimos como celdas de volumen $dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ en un espacio de coordenadas espaciales y velocidades y $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ en un espacio de coordenadas espaciales y cantidades de movimiento. Las dimensiones de estas celdas deben ser pequeñas en comparación con el recinto que ocupe el gas pero deben contener un gran número de moléculas.

Además, todas las moléculas de una celda se caracterizan por tener las mismas coordenadas, y por lo tanto, si conocemos el número de moléculas de cada una de ellas y las coordenadas de las diferentes celdas, podemos hallar la densidad de puntos fásicos que describe el estado del gas mediante cualquiera de los siguientes cocientes:

$$\rho(r, v) = \frac{N_i}{dx dy dz dv_x dv_y dv_z}; \rho(r, v) = \frac{N_i}{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}; \quad (1.1)$$

donde N_i es el número de moléculas de la celda i -ésima.

1.3. Microestados y macroestados de un sistema

El microestado de un sistema clarifica el estado del sistema lo máximo posible. La mejor especificación sería la de conocer cuáles son las moléculas que se encuentran en cada celda del espacio fásico. Para conseguir una precisión tan exacta, el volumen de las celdas debería tender a cero, sin embargo la aplicación de los métodos estadísticos obliga a que el volumen sea suficientemente grande para que en cada celda haya un gran número de moléculas y la función de distribución ρ sea continua.

Cada una de las distribuciones de las N moléculas de un sistema, que discrepan entre sí por tener al menos una molécula en una celda distinta, constituye un micro-

estado. Todos los microestados son igual de probables (hipótesis fundamental de la mecánica estadística), es decir, cualquier punto fásico tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquiera de las celdas de igual volumen y una molécula de un gas se podría encontrar en cualquier punto del volumen ocupado por dicho gas.

Por otro lado, el macroestado de un sistema es el observado por el experimentador. La observación detallada de un microestado es innecesaria para determinar el estado macroscópico de un sistema. Por ejemplo, la presión ejercida por un gas depende del número de moléculas que tienen unas velocidades determinadas y no de qué molécula posee cada velocidad. En general, el estado macroscópico depende del número de puntos fásicos que existe en cada celda del espacio fásico.

Podemos observar la diferencia entre microestado y macroestado con el siguiente ejemplo:

Se toman 5 monedas iguales numeradas del 1 al 5 para que se puedan distinguir. Se lanzan al aire anotando el número de caras y cruces (serían las celdas) que se obtienen, indicando a qué monedas corresponden. Repetimos este proceso varias veces. Cualquier combinación de caras (C) y cruces (X), que se correspondería con un microestado, es igual de probable. Es decir, que por ejemplo, el microestado C-C-C-C-C tiene la misma probabilidad de salir que el microestado C-X-X-C-C. Se observa que para determinar los microestados se tiene en cuenta qué resultado se obtiene en cada moneda. Se tiene entonces que el número total de microestados es $2^5 = 32$, ya que tenemos 5 monedas y para cada una de ellas 2 opciones.

Sin embargo para determinar un macroestado no nos interesa saber que se ha obtenido en el lanzamiento cada moneda, pero si lo que resulta globalmente. Por ello, el macroestado que tiene 3 caras y 2 cruces si es más probable que el macroestado que tiene 5 caras puesto que hay más posibilidades de la primera opción. En otras palabras, solo hay un microestado que de lugar al macroestado de 5 caras, y sin embargo hay más microestados que pueden dar lugar al macroestado de 3 caras y 2 cruces.

1.4. Probabilidad termodinámica

El número de microestados de un macroestado recibe el nombre de probabilidad termodinámica, W , y sirve para darnos una medida de la probabilidad de ocurrencia del estado termodinámico. En un sistema molecular todos los microestados que resultan de uno determinado permutando entre sí sus moléculas, sin que varíe el número de ellas en cada celda, corresponden al mismo macroestado.

El número de microestados total de un sistema en el que se tienen que repartir N moléculas diferentes en n celdas distintas será n^N . Esto es debido a que cada molécula puede ir a cualquier celda y entonces tenemos n celdas disponibles para la primera, n para la segunda y en general, n para cualquier molécula.

La probabilidad termodinámica de un macroestado para el caso de repartir estas N moléculas distinguibles en esas n celdas, que será la probabilidad termodinámica

de la estadística de Maxwell-Boltzmann, es

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_n!} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (1.2)$$

donde $N!$ representa el total de permutaciones de los N elementos, N_i el número de moléculas que hay en la celda i -ésima, y por lo tanto $N_i!$ el número de permutaciones de las partículas de la celda i -ésima.

En el ejemplo de las monedas numeradas, teníamos $N=5$ y $n=2$. Los macroestados que podrían existir y su correspondiente probabilidad termodinámica serían las siguientes:

1. 5 caras $\implies W_1 = \frac{5!}{5!0!} = 1$
2. 4 caras y 1 cruz $\implies W_2 = \frac{5!}{4!1!} = 5$
3. 3 caras y 2 cruces $\implies W_3 = \frac{5!}{3!2!} = 10$
4. 2 caras y 3 cruces $\implies W_4 = \frac{5!}{2!3!} = 10$
5. 1 cara y 4 cruces $\implies W_5 = \frac{5!}{1!4!} = 5$
6. 5 cruces $\implies W_6 = \frac{5!}{0!5!} = 1$

Y sumando todas obtenemos el número total del microestados que ya sabíamos que era 32. Cabe destacar que hay que distinguir entre probabilidad termodinámica de un estado macroscópico y su probabilidad matemática. La primera es siempre igual o mayor que la unidad y la segunda oscila entre 0 y 1 y se calcula dividiendo la propia probabilidad termodinámica W entre el número total de microestados.

Por otro lado, un sistema de N moléculas posee una energía total a la que llamamos U . Para estos sistemas se cumple:

$$\sum_{i=0}^{\infty} N_i = N \quad \text{y} \quad \sum_{i=0}^{\infty} \epsilon_i N_i = U$$

donde ϵ_i es la energía de las moléculas en la celda i -ésima.

Además en mecánica estadística, existen sistemas en los que un nivel energético se corresponde con varios estados moleculares distintos. Por ejemplo, un átomo aislado que vibra armónicamente con cierta amplitud posee una energía ϵ_i pero su eje de vibración puede apuntar según un cierto número G_i de direcciones espaciales distintas y discernibles, todas ellas con la misma energía de vibración. Estos estados se llaman degenerados y G_i es el factor de degeneración del nivel energético ϵ_i . Normalmente, a mayor nivel de energía mayor factor de degeneración. En lo que nos interesa, para la mecánica estadística esto significa que existen partículas con la misma energía pero diferentes posiciones o cantidades de movimiento.

La probabilidad termodinámica cuando existen estados degenerados cambia, ya que el número de opciones de cómo distribuir las moléculas aumenta. Si el nivel de

energía ϵ_i tiene factor de degeneración G_i y está ocupado por N_i partículas existirán $G_i^{N_i}$ estados disponibles para cada una de ellas. Por lo tanto, en este para obtener W tenemos que multiplicar $G_i^{N_i}$ por la probabilidad termodinámica que existe en el caso de no haber degeneración, resultando:

$$W = N! \frac{G_1^{N_1} G_2^{N_2} \dots}{N_1! N_2! \dots N_i!} = N! \prod_i \frac{G_i^{N_i}}{N_i!} \quad (1.3)$$

donde también pueden existir algunos estados no degenerados, $G_i = 0$, y estados desocupados, $N_i = 0$.

1.5. Entropía

La probabilidad termodinámica de un estado aumenta a medida que la distribución de los elementos entre las celdas es más uniforme, es decir, crece cuanto más se desordenen las partículas. El estado menos probable es aquel en el que todos los elementos se encuentran en la misma celda y el resto están vacías. Se tendría entonces $W = 1$ y el orden sería perfecto. A su vez la entropía correspondiente al orden perfecto es nula. Por el contrario, el estado de máxima probabilidad es el que corresponde al movimiento perfectamente desordenado, donde la entropía es máxima.

Según Boltzmann la entropía de cada estado macroscópico es función exclusiva de la probabilidad termodinámica

$$S = f(W)$$

Por una parte tenemos que la entropía de un sistema que se crea a partir de la combinación de dos sistemas independientes es la suma de las entropías de ambos.

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1) + f(W_2)$$

Por otra, cada microestado de un componente del sistema puede combinarse con todos los microestados del otro componente para dar un nuevo microestado del nuevo sistema. Entonces tendremos:

$$W = W_1 \cdot W_2 \quad \text{y} \quad f(W) = f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2) \quad (1.4)$$

A partir de estas ecuaciones determinamos la forma de la función $f(W)$. Derivamos primero respecto a W_1 por una parte y respecto a W_2 por otra.

$$\begin{aligned} \frac{df(W)}{dW_1} &= \frac{df(W)}{dW} \frac{dW}{dW_1} = \frac{df(W)}{dW} W_2 = \frac{df(W_1)}{dW_1} \\ \frac{df(W)}{dW_2} &= \frac{df(W)}{dW} \frac{dW}{dW_2} = \frac{df(W)}{dW} W_1 = \frac{df(W_2)}{dW_2} \end{aligned}$$

Así que tenemos:

$$\frac{df(W)}{dW} = \frac{1}{W_1} \frac{df(W_2)}{dW_2} = \frac{1}{W_2} \frac{df(W_1)}{dW_1}$$

es decir,

$$W_1 \frac{df(W_1)}{dW_1} = W_2 \frac{df(W_2)}{dW_2} = k$$

donde k es una constante. Integrando llegamos a:

$$\begin{aligned} f(W_1) &= k \ln W_1 + C \\ f(W_2) &= k \ln W_2 + C \end{aligned}$$

Ahora por (1.4) vemos que:

$$S = f(W) = k \ln(W_1 W_2) + C = k \ln(W) + C \quad (1.5)$$

Con esta fórmula para la entropía se comprueba que a una probabilidad termodinámica máxima le corresponde una entropía máxima. Además, el valor de la constante C es 0 puesto que

$$\begin{aligned} f(W_1)f(W_2) &= k \ln(W_1 W_2) + C = k \ln(W_1) + k \ln(W_2) + C \\ &= f(W_1) - C + f(W_2) - C + C = f(W_1) + f(W_2) - C \\ &\implies C = 0 \end{aligned}$$

En cuanto a k , representa la constante universal de los gases por partícula, se denomina constante de Boltzmann y se deduce a partir de la denominada ecuación de Boltzmann, que es una modificación de (1.5):

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

en donde S_2 y S_1 es la diferencia en entropía de dos estados particulares y W_2 y W_1 la probabilidad termodinámica de los dos estados considerados.

CAPÍTULO 2

Estadística de Maxwell-Boltzmann

2.1. Ley de distribución de Boltzmann

2.1.1. Estado de máxima probabilidad

Para Boltzmann el estado de un sistema que corresponde al equilibrio estadístico es aquel cuya probabilidad es máxima. Por ello el macroestado más probable de un conjunto es de gran importancia puesto que sus propiedades serán prácticamente iguales a las medias del sistema.

Consideramos un sistema formado por un gran número de partículas idénticas pero localizables en equilibrio térmico a temperatura T y encerradas en un recinto aislado de los alrededores. El estado de máxima probabilidad termodinámica lo obtenemos calculando el máximo de W , la cual hemos obtenido en el capítulo 1 (1.2) para la estadística de Maxwell-Boltzmann. Para conseguir hallarlo se usa la fórmula aproximada de Stirling. Esta fórmula es una aproximación que resulta muy útil en el cálculo de factoriales muy grandes. Generalmente se utiliza la siguiente versión de ella:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Su deducción es sencilla. Tenemos que:

$$\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N = \sum_{i=1}^N \ln N_i$$

Esta suma se puede representar aproximadamente como el área comprendida entre la curva $y = \ln N$ en una gráfica (y, N) como se observa en la siguiente imagen.

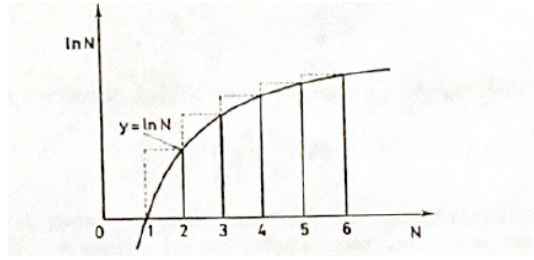


Figura 2.1: Aproximación de Stirling

Por lo tanto:

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln N_i \approx \int_1^N \ln x \, dx$$

Resolviendo esta integral por partes llegamos a:

$$\ln N! \approx \int_1^N \ln x \, dx = N \ln N - N - 1$$

Y habitualmente para valores grandes de N se desprecia el 1 quedando:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

Existe otra versión más rigurosa de la aproximación de Stirling. Es la siguiente:

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{2\pi N}$$

Pero en este caso y habitualmente se utiliza la versión más sencilla.

Sabiendo esto, tomamos logaritmos en (1.2) y obtenemos:

$$\ln W = \ln N! - \sum \ln N_i! \approx N \ln N - N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i = N \ln N - \sum N_i \ln N_i \quad (2.1)$$

donde el sumatorio se extiende hasta el número total de celdas n .

En cada una de las celdas se producen cambios que modifican el número de partículas que hay en cada una de ellas por el movimiento continuo de éstas. En el estado de máxima probabilidad, que denotamos W^0 , las primeras variaciones de N serán cero, y a su vez $d \ln W^0 = 0$. Entonces:

$$d(\ln W^0) = \sum N_i d(\ln N_i) + \sum \ln N dN_i = 0$$

donde

$$\sum N_i d(\ln N_i) = \sum N_i (1/N_i) dN_i = dN = 0$$

Por lo que el estado de máxima probabilidad se corresponderá con la condición :

$$\sum \ln N_i \, dN_i = 0 \quad (2.2)$$

para todas las variaciones posibles de N_i . Como tenemos que $\sum N_i = N$ constante, la ecuación (2.2) está sujeta a :

$$\sum dN_i = 0 \quad (2.3)$$

y es posible utilizar entonces el método de los multiplicadores de Lagrange (MML) usual, multiplicando por λ a (2.3) y sumando (2.2) obteniendo:

$$\sum (\ln N_i + \lambda) dN_i = 0$$

Se elige λ de forma que se anule uno de los sumandos $\ln N_i + \lambda$ puesto que el resto se pueden considerar independientes y cualquier que sea su valor se tendrá:

$$\ln N_i = -\lambda \implies N_1 = \dots = N_i = e^{-\lambda}$$

Se observa que el estado de máxima probabilidad se corresponde al caso en que las partículas estan distribuidas en las celdas por igual. Además

$$N_1 + N_2 + \dots = ne^{-\lambda} = N \implies e^{-\lambda} = N/n$$

y por ello $N_i = \frac{N}{n}$.

Este es el caso más simple de la estadística de Boltzmann, donde solo se tiene en cuenta el número de partículas.

Sin embargo, el equilibrio térmico del sistema requiere que las partículas del sistema intercambien energía permaneciendo la energía total del sistema U constante, es decir, si una partícula gana energía otra deberá perder. Por ello, se tendrá otra restricción:

$$\sum \epsilon_i N_i = U \implies \sum \epsilon_i dN_i = 0 \quad (2.4)$$

Ahora, para calcular la distribución teniendo en cuenta la condición (2.4) basta con hacer lo mismo que antes y aplicar el MML.

Esta vez , multiplicamos por α la (2.3) y por β la ecuación (2.4), donde α y β son dos constantes, llegando a:

$$\sum_i dN_i (\ln N_i + \alpha + \beta \epsilon_i) = 0$$

y W será un máximo cuando

$$N_i = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}}. \quad (2.5)$$

Ésta es justamente la ley de distribución de Boltzmann, la cual podemos ver que es una ley que sigue una forma exponencial.

2.1.2. Cálculo de α y β

Cálculo de α

Primero hacemos $A = e^{-\alpha}$ y de (2.5) se obtiene:

$$N_i = Ae^{-\beta \epsilon_i} \implies A \sum e^{-\beta \epsilon_i} = N$$

Ahora tomamos

$$Z = \sum e^{-\beta\epsilon_i} \quad (2.6)$$

A (2.6) se le llamará función de partición. Llegamos a $A = N/Z$ y por lo tanto $\alpha = \ln(Z/N)$. Sustituyendo en (2.5)

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta\epsilon_i} \quad (2.7)$$

Cálculo de β

Teniendo en cuenta la relación que se ha visto entre la entropía S y la probabilidad termodinámica W (1.5), y utilizando (1.2) y el valor de N_i que tenemos hasta ahora (2.7) vemos que:

$$S = kN \ln N - k \sum N_i \ln N_i = kN \ln N - k \sum N_i (\ln N - \ln Z - \beta\epsilon_i) \quad (2.8)$$

Hemos visto que la energía total era $U = \sum_i N_i \epsilon_i$ así que sustituimos en (2.8) y nos queda:

$$S = k(N \ln Z + \beta U) \quad (2.9)$$

Aplicando ahora la ley termodinámica conocida como ecuación de Gibbs

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (2.10)$$

de donde se observa que $(dS/dU)_V = 1/T$, a la ecuación (2.9) :

$$\left(\frac{dS}{dU}\right)_V = k \left[\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \frac{d\beta}{dU} + \beta + U \frac{d\beta}{dU} \right] = \frac{1}{T} \quad (2.11)$$

Conocemos el valor de Z y por tanto

$$\frac{dZ}{d\beta} = - \sum_i \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i} = - \sum_i \epsilon_i \frac{Z N_i}{N} = - \frac{ZU}{N}$$

sustituyendo en (2.11) nos queda

$$\left(\frac{dS}{dU}\right)_V = k \left[-U \frac{d\beta}{dU} + \beta + U \frac{d\beta}{dU} \right] = k\beta = \frac{1}{T} \quad (2.12)$$

Es decir, $\beta = \frac{1}{kT}$ y por lo tanto llegamos a

$$N_i = A e^{-\epsilon_i/kT} = (N/Z) e^{-\epsilon_i/kT} \quad (2.13)$$

que es la distribución de Boltzmann y que nos indica la distribución más probable de partículas entre los diversos estados de energía en un sistema en el que las moléculas N y la energía total U son constantes.

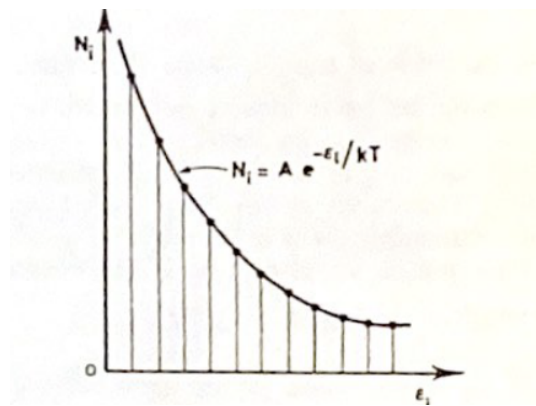


Figura 2.2: Forma general de la distribución de Boltzmann

2.1.3. Función de partición para Maxwell-Boltzmann

El valor de la función de partición Z depende del origen de energías que se establezca para ϵ_i . Habitualmente se toma la energía del estado más bajo como nula y el primer término del sumatorio es igual a la unidad tomando la función la forma:

$$Z = 1 + \sum_{i=1}^n e^{-\epsilon_i/kT}$$

donde n es el número de celdas del espacio fásico.

La serie de términos de Z converge más rápidamente cuánto menor sea la temperatura ($dZ/dT > 1$) y mayor la diferencia de valor del término de los estados sucesivos. Por ello en el cálculo de Z cuando ϵ_i/kT es mucho más grande que la unidad no hace falta continuar la serie puesto el valor de los términos restantes se hará despreciable.

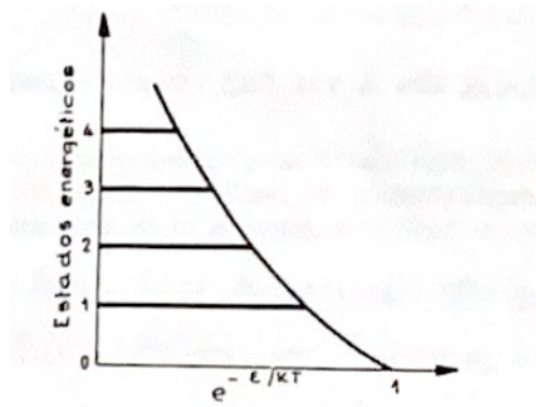


Figura 2.3: Representación geométrica función partición

En la figura cada segmento horizontal representa la magnitud de cada término de la serie. La suma de todos los segmentos nos da el valor de Z . Se observa que depende del espaciado entre los niveles energéticos. Si no existe mucha diferencia entre los niveles sucesivos existirán muchos más segmentos horizontales y Z crecerá. Además, si la temperatura crece, cada una de las líneas horizontales será también más larga de modo que Z crezca.

Para el cálculo de la función de partición es conveniente transformar el sumatorio en una integral, lo cual es lícito siempre que exista una sucesión continua de estados energéticos.

Definimos $H = dx dy dz dv_x dv_y dv_z$ que será constante puesto que es exactamente el volumen de las celdas del espacio fásico y deben tener el mismo para que se cumpla la hipótesis de que todos los microestados son igual de probables. Multiplicando Z por

$$\frac{H}{H} = \frac{1}{H} dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

y convirtiendo el sumatorio en una integral extendida a todo el volumen del espacio de fases obtenemos

$$Z = \sum e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{1}{H} \int_V e^{-\epsilon_i/kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (2.14)$$

2.1.4. Distribución de Boltzmann con estados degenerados

La probabilidad termodinámica W para estados degenerados en la estadística de Maxwell-Boltzmann venía dada por

$$W = N! \prod_i \frac{G_i^{N_i}}{N_i!}$$

Se procede igual que cuando no hay estados degenerados, es decir, tomamos logaritmos y utilizamos la aproximación de Stirling:

$$\ln W \approx N \ln N + \sum_i (N_i \ln G_i - N_i \ln N_i)$$

y entonces en el estado de máxima probabilidad de W

$$d \ln W = \sum_i \ln(G_i/N_i) dN_i - N_i d \ln N_i = 0$$

Ya sabemos que $N_i d \ln N_i = 0$ por lo que la condición de máximo en este caso es:

$$d \ln W = \sum_i \ln(G_i/N_i) dN_i = 0$$

Ahora, con las restricciones que teníamos de que tanto como N como U son constantes, utilizamos de nuevo el método de los multiplicadores de Lagrange y esta vez nos queda:

$$\ln\left(\frac{G_i}{N_i}\right) - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

y la distribución vendrá dada por

$$N_i/G_i = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i}} \quad (2.15)$$

Cabe destacar que en este caso se ha respetado que las partículas en mecánica clásica son distinguibles. Cuando se trata de estados degenerados, en muchas ocasiones se trata a estas partículas como si obedecieran las leyes de la mecánica estadística cuántica, es decir, se las trata como indistinguibles. Si se diera ese caso la probabilidad termodinámica W cambiaría.

2.2. Distribución de velocidades moleculares de Maxwell

2.2.1. A partir de consideraciones cinéticas

Maxwell determinó una ley de distribución de velocidades que permite conocer en equilibrio (estado estacionario), cuántas moléculas del gas poseen una velocidad determinada. La velocidad de las moléculas no permanece constante pero el número de ellas que estarán entre diferentes límites determinados de velocidad sí.

Para llegar a su ley de distribución, Maxwell consideró varias hipótesis:

1. El gas situado en un recinto a temperatura constante adquiere un estado estacionario en equilibrio térmico con sus alrededores.
2. La densidad media en este estado permanece constante en todo el recinto y en cualquier instante.
3. La distribución de velocidades es la misma para todos los elementos de volumen que forman el volumen total del gas y no cambia con el tiempo.
4. Las funciones de distribución de las componentes de las velocidades v_x, v_y, v_z son idénticas en forma para todos los elementos macroscópicos. Únicamente dependen de la magnitud de la velocidad y de las dimensiones del elemento dv_x, dv_y, dv_z .
5. La probabilidad de que la componente v_x tenga un valor determinado es independiente de los valores que toman v_y, v_z .
6. Hipótesis ergódica: Para un gas aislado en equilibrio estadístico, las velocidades observadas simultáneamente en un instante cualquiera para las diversas moléculas contenidas en un volumen $d\tau$ son las mismas que toma sucesivamente una molécula con el curso del tiempo.

El planteamiento del problema entonces es:

Sea un gas ideal en equilibrio térmico. En un instante determinado, las velocidades de las moléculas estarán representadas por infinidad de vectores que tendrán distinta intensidad, dirección y punto de apoyo.

La probabilidad de que cualquier vector tenga una componente entre v_x y $v_x + dv_x$ es:

$$\frac{dN(v_x)}{N} = f(v_x)dv_x \quad (2.16)$$

siendo el número de moléculas N una magnitud continua y $f(v_x)dv_x$ una función desconocida. Para las componentes y, z es similar debido a la hipótesis de isotropía.

La probabilidad dP de que una molécula tenga a la vez velocidades de componentes comprendidas entre v_x y $v_x + dv_x$, v_y y $v_y + dv_y$, v_z y $v_z + dv_z$ será:

$$dP = \frac{d^3N(v_x v_y v_z)}{N} = f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z$$

La densidad de puntos en el espacio de velocidades, ρ , es una función de las coordenadas (v_x, v_y, v_z) de este espacio.

$$\rho = \frac{d^3N(v_x v_y v_z)}{dv_x dv_y dv_z} = N f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

La variación en densidad $d\rho$ entre dos puntos próximos en el espacio de velocidades será:

$$\begin{aligned} d\rho &= \frac{\partial\rho}{\partial v_x} dv_x + \frac{\partial\rho}{\partial v_y} dv_y + \frac{\partial\rho}{\partial v_z} dv_z \\ &= N[f'(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x + f(v_x)f'(v_y)f(v_z)dv_y + f(v_x)f(v_y)f'(v_z)dv_z] \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde $f'(v) = \frac{df(v)}{dv}$.

Al no existir ninguna dirección privilegiada, la densidad de todos los puntos que se encuentren a la misma distancia del origen será la misma. Entonces sobre esferas $d\rho = 0$ y si dividimos (2.17) por $Nf(v_x)f(v_y)f(v_z)$ obtenemos:

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} dv_z = 0 \quad (2.18)$$

No podemos obtener la solución de la ecuación igualando cada coeficiente a 0 puesto que los dos puntos escogidos están situados sobre la misma esfera, y v_x, v_y, v_z no pueden ser independientes. Sin embargo, tenemos:

$$\begin{aligned} v^2 &= v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \text{constante} \implies \\ \implies 0 &= v_x dv_x + v_y dv_y + v_z dv_z \end{aligned} \quad (2.19)$$

Esta última (2.19) es una ecuación de condición que hace que dv_x, dv_y y dv_z no pueden variar independientemente. Aplicamos entonces MML para hallar f .

Multiplicamos (2.19) por λ y le sumamos la ecuación (2.18)

$$\left[\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x \right] dv_x + \left[\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y \right] dv_y + \left[\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z \right] dv_z \quad (2.20)$$

Esto implica que:

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + \lambda v_x = 0 \quad (2.21)$$

$$\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + \lambda v_y = 0 \quad (2.22)$$

$$\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + \lambda v_z = 0 \quad (2.23)$$

e integrando llegamos a:

$$f(v_x) = Ae^{-\lambda v_x^2/2}; \quad f(v_y) = Ae^{-\lambda v_y^2/2}; \quad f(v_z) = Ae^{-\lambda v_z^2/2}$$

donde A es la misma constante de integración para las 3 ecuaciones debido a la isotropía molecular. Además λ debe ser un valor positivo para que la exponencial no sea creciente y con ello la suma

$$\int \int \int f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z$$

no sea divergente, ya que debe ser igual a la unidad. Por lo tanto, tomamos $\lambda = 2B^2$ y

$$f(v_x)dv_x = Ae^{-B^2v_x^2}dv_x \quad (2.24)$$

es la probabilidad de que una molécula tenga una velocidad de componentes entre v_x y $v_x + dv_x$.

El valor más probable de la componente de velocidad es $v_x = 0$.

$$\begin{aligned} dN(v_x) &= NAe^{-B^2v_x^2} dv_x \\ dN(v_y) &= NAe^{-B^2v_y^2} dv_y \\ dN(v_z) &= NAe^{-B^2v_z^2} dv_z \end{aligned} \quad (2.25)$$

Estas ecuaciones describen la distribución de las componentes v_x , v_y y v_z , respectivamente, de las moléculas de un gas ideal. Como v_x , v_y y v_z pueden tomar valores

positivos y negativos, las distribuciones son simétricas (se mueven las mismas moléculas hacia la derecha y hacia la izquierda).

Sustituyendo los valores de (2.24) en la densidad ρ , tenemos

$$d^3N(v_x v_y v_z) = NA^3 e^{-B^2 v^2} dv_x dv_y dv_z \quad (2.26)$$

que es la ley de distribución de velocidades vectoriales de Maxwell.

La densidad solo depende de v por la isotropía de las velocidades. El valor máximo de esta función corresponde a $v=0$, en donde, $p = NA^3$.

Parámetros A y B

Valor de A

Como cada componente v_x , v_y , v_z de la velocidad puede tomar cualquier valor entre $-\infty$ y $+\infty$ y la integración de cualquiera de las ecuaciones de (2.25) dará N .

$$N = \int dN(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} NAe^{-B^2 v_x^2} dv_x$$

es decir:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Ae^{-B^2 v_x^2} dv_x = 1 \quad (2.27)$$

Para calcular A utilizamos la integral de Laplace, denominada como integral de la teoría cinética:

$$I(h) = \int_0^{+\infty} v^h e^{-B^2 v^2} \quad (2.28)$$

h par	I(h)	h impar	I(h)
0	$\frac{1}{2B} \sqrt{\pi}$	1	$\frac{1}{2B^2}$
2	$\frac{1}{4B^3} \sqrt{\pi}$	3	$\frac{1}{2B^4}$
4	$\frac{3}{8B^5} \sqrt{\pi}$	5	$\frac{2!}{2B^6}$
$2m$	$\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2m-1)}{2^{m+1} B^{2m+1}} \sqrt{\pi}$	$2m + 1$	$\frac{m!}{2^{2m+2}}$

Para la ecuación (2.27) $h = 0$, y observando la tabla llegamos a:

$$A \frac{\sqrt{\pi}}{B} = 1 \implies A = \frac{B}{\sqrt{\pi}}$$

Sustituyendo en las ecuaciones (2.25) y (2.26) tenemos

$$\left. \begin{aligned} dN(v_x) &= \left(\frac{NB}{\sqrt{\pi}}\right) e^{-B^2 v_x^2} dv_x \\ dN(v_y) &= \left(\frac{NB}{\sqrt{\pi}}\right) e^{-B^2 v_y^2} dv_y \\ dN(v_z) &= \left(\frac{NB}{\sqrt{\pi}}\right) e^{-B^2 v_z^2} dv_z \end{aligned} \right\}$$

y

$$d^3N(v_x v_y v_z) = \frac{NB^3}{\sqrt{\pi^3}} e^{-B^2 v^2} dv_x dv_y dv_z \quad (2.29)$$

El número de moléculas cuya velocidad está entre v y $v + dv$ es igual al número de puntos extremos de los vectores velocidad existentes en la zona comprendida entre dos esferas de radios v y $v + dv$ con $v = \sqrt{(v_x)^2 + (v_y)^2 + (v_z)^2}$ es:

$$dN_v = \frac{NB^3}{\sqrt{\pi^3}} e^{-B^2 v^2} \int \int \int_{\Omega} dv_x dv_y dv_z$$

donde Ω es la región comprendida entre v y $v + dv$, con

$$\int \int \int_{\Omega} dv_x dv_y dv_z = \int_v^{v+dv} 4\pi v^2 dv = 4\pi v^2 dv$$

el volumen de la zona considerada.

Llegamos entonces a que el número de moléculas que tienen velocidades comprendidas entre v y $v + dv$ es:

$$dN_v = \left(\frac{4NB^3 v^2}{\sqrt{\pi}} \right) e^{-B^2 v^2} dv \quad (2.30)$$

donde dN_v/dv es la función de distribución escalar de velocidades de Maxwell.

Valor de B

Sea v_p la velocidad más probable. Para calcular v_p se debe calcular el máximo de la función de distribución escalar de velocidades:

$$\frac{d}{dv} \left[\left(\frac{4NB^3 v^2}{\sqrt{\pi}} \right) e^{-B^2 v^2} \right]$$

y llegamos a $B = 1/v_p$. Por lo tanto B es la inversa de v_p .

2.2.2. Velocidades en función de la temperatura

La velocidad media \bar{v} se corresponde con

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v dN_v \quad (2.31)$$

y sustituyendo el valor de dN_v tenemos

$$\bar{v} = \frac{4B^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} v^3 e^{-B^2 v^2} dv$$

Por la tabla de la integral de Laplace sabemos que $I(3) = 1/2B^4$, y entonces

$$\bar{v} = \frac{2}{B\sqrt{\pi}} = 1,128v_p$$

Para calcular la velocidad cuadrática media tenemos que

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} v^2 dN_v$$

donde de nuevo sustituyendo por el valor ya conocido de dN_v

$$\bar{v}^2 = \frac{4B^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} v^4 e^{-B^2 v^2}$$

Esta vez se tiene que observar el valor de $I(4)$ y se obtiene

$$\bar{v}^2 = \frac{4B^3}{\sqrt{\pi}} \frac{3\sqrt{\pi}}{8B^5} = \frac{3}{2B^2} = \frac{3}{2}v_p^2 \quad (2.32)$$

Y por lo tanto la velocidad cuadrática media es:

$$v_{cm} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3}{2}}v_p \quad (2.33)$$

Estas velocidades se pueden expresar en función de la temperatura absoluta. En los primeros capítulos de [3] se indica que

$$\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$$

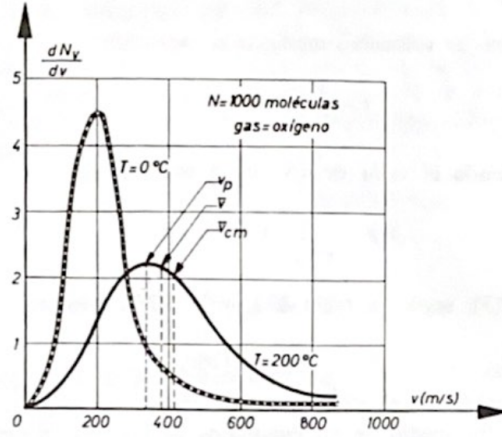
y por lo tanto

$$v_p^2 = \frac{2}{3}\bar{v}^2 = \frac{2kT}{m}$$

$$\bar{v}^2 = \frac{4}{\pi}v_p^2 = \frac{8kT}{\pi m}$$

Estas guardan entre sí la siguiente relación:

$$v_p : \bar{v} : v_{cm} = \sqrt{2} : \sqrt{8\pi} : \sqrt{3} = 1 : 1,128 : 1,224.$$

Figura 2.4: Situación de \bar{v} , v_p y v_{cm}

Con esta gráfica se observa como \bar{v} es un poco superior a v_p ya que la curva se inclina hacia valores grandes de v . La v_{cm} es mayor que \bar{v} debido también a los grandes valores de v .

Finalmente, sustituyendo los valores de A y B en la distribución de velocidades vectoriales (2.29) nos queda

$$d^3 N(v_x v_y v_z) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad (2.34)$$

y haciendo lo propio en la ley de distribución escalar de velocidades de Maxwell (2.30)

$$dN_v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \quad \forall v \in [0, \infty) \quad (2.35)$$

2.2.3. A partir de Boltzmann

La distribución de velocidades de Maxwell es tan solo un caso particular de la distribución de Boltzmann. Veámoslo.

Consideramos un gas ideal monoatómico de masa m en el cual la única energía que tienen sus moléculas es la cinética:

$$\epsilon_i = \frac{m[(v_x)_i^2 + (v_y)_i^2 + (v_z)_i^2]}{2}$$

además tenemos en cuenta que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ y entonces la función de partición Z (2.14) es:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{H} \int e^{-mv_i^2/2kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z = \\ &= \frac{1}{H} \int \int \int dx dy dz \int \int \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

donde H es constante.

Se tiene ahora que el primer término a integrar es el volumen total del gas V , mientras que por la tabla de la integral de Laplace (2.28) se obtiene que cada integral del segundo término es igual a $(2\pi kT/m)^{1/2}$ y por lo tanto:

$$Z = \frac{V}{H} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2}$$

Por (2.13) tenemos:

$$N_i = \frac{NH}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv_i^2/2kT}$$

Que para una distribución continua y despreciando H se puede escribir:

$$d^6 N = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dx dy dz dv_x dv_y dv_z$$

e integrando esta última ecuación respecto a las coordenadas espaciales se llega a:

$$d^3 N(v_x v_y v_z) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z \quad (2.36)$$

que es justamente la distribución de velocidades vectoriales de Maxwell.

CAPÍTULO 3

Mecánica estadística cuántica

Cuando la temperatura de un gas ideal es lo suficientemente baja, la estadística de Boltzmann no funciona. Se construye otra, en la que los estados van a ser degenerados. En mecánica cuántica a estos estados, se les llama estados cuánticos. Un estado cuántico es el estado físico de un sistema en un momento dado. Cada estado físico es una de las formas distinguibles mediante la medición de sus propiedades que posee un sistema.

La nueva estadística dependerá del tipo de funciones de ondas que describan al gas. La función de onda Ψ de una partícula nos da una medida de la probabilidad de que una partícula se encuentre en un estado o en otro. Por ejemplo, si tomáramos un sistema de una sola partícula, el módulo de la función de onda al cuadrado $|\Psi(x)|^2$ nos indica con qué probabilidad esa partícula se encontrará en el intervalo $x + dx$. En mecánica cuántica las partículas son indistinguibles, lo que significa que $|\Psi(x, y)|^2 = |\Psi(y, x)|^2$, es decir, que la probabilidad de que una partícula se encuentre en la posición x y otra en la posición y es exactamente la misma de que la primera se encuentre en la posición y y la segunda en la posición x . Esto no quiere decir que necesariamente $\Psi(x, y) = \Psi(y, x)$. Existirán dos tipos de funciones de onda para las partículas: simétricas y antisimétricas. Las partículas que cumplen $\Psi(x, y) = \Psi(y, x)$ (bosones) vienen descritas por lo tanto por funciones de onda que son simétricas y tendrán spin entero y las partículas que cumplen $\Psi(x, y) = -\Psi(y, x)$ (fermiones) vienen descritas por funciones de onda antisimétricas y tendrán spin semientero. El spin es una propiedad de la partícula cuántica que no se puede relacionar de forma directa con una rotación en el espacio puesto que no tiene coordenadas espaciales aunque de manera intuitiva se corresponde con el momento angular debido a la rotación sobre su propio eje.

3.1. Estadística de Fermi-Dirac

En la estadística de Fermi-Dirac las partículas del gas vienen descritas por funciones de ondas antisimétricas. Estas partículas se conocen como *fermiones* y cumplen el principio de exclusión de Pauli bajo el intercambio de posiciones, es decir, en cada estado cuántico no puede hallarse simultáneamente más de un fermión. Esto se

debe precisamente a las funciones de ondas antisimétricas que describen a los fermiones. Imaginemos que dos fermiones se encuentran en el mismo estado, entonces deberían cumplir que invirtiendo sus posiciones:

$$\Psi(x, x) = -\Psi(x, x)$$

Sin embargo, el único número que es igual a su opuesto es 0 y por ello $|\Psi(x, x)|^2 = 0$, es decir la probabilidad de encontrar dos fermiones en el mismo estado es 0.

Pongamos un ejemplo:

Los electrones son un ejemplo de fermiones. El estado cuántico de un electrón viene dado por cuatro propiedades:

- n : número cuántico principal
- l : momento angular orbital
- m_l : número cuántico magnético
- s : spin

Entonces, si dos electrones poseen el mismo n , l y m_l , por el principio de exclusión de Pauli, uno de ellos deberá tener spin $1/2$ y el otro spin $-1/2$ para no caer en el mismo estado cuántico.

3.1.1. Fermiones

Un fermión es uno de los dos tipos básicos de partículas elementales que existen en la naturaleza. Se consideran los constituyentes básicos de la materia. Vienen descritos por funciones de ondas antisimétricas y cumplen el principio de exclusión de Pauli. Los fermiones elementales se dividen en dos grupos:

- Leptones: interactúan mediante la interacción débil. Los electrones son un ejemplo de ello.

- Quarks: forman las partículas del núcleo atómico y son capaces de experimentar una interacción nuclear fuerte.

Por otro lado, una partícula compuesta, formada por varias elementales, puede ser también un fermión:

- Las partículas compuestas que contienen un número par de fermiones llegan a comportarse como bosones (las otras partículas elementales de la naturaleza). Este es el caso de los mesones o el núcleo de carbono-12.

- Las partículas compuestas que contienen un número impar de fermiones se comportan como fermiones. Es el caso de los bariones o el núcleo de carbono-13.

3.1.2. Distribución de Fermi: condición de máximo de la entropía

Se ha visto que la entropía S venía dada por el logaritmo de la probabilidad termodinámica W (1.5), donde W era el número de microestados que daban lugar a

un estado macroscópico. Este estado macroscópico viene determinado por el conjunto N_j que indica el número de partículas que hay en el nivel energético ϵ_j , que a su vez tiene degeneración G_j . Por lo tanto, para la estadística de Fermi-Dirac, definimos G_j como el número de estados en el j -ésimo grupo y N_j como el número de partículas en esos estados. Ahora, teniendo en cuenta que las partículas en mecánica cuántica son indistinguibles, el principio de exclusión de Pauli y que el número de estados G_j es grande en comparación con N_j ; W_j es el número de maneras de distribuir N_j partículas en G_j estados, sin que haya más de una en cada uno de ellos. Esto es un problema de combinatoria. Tenemos un conjunto de G_j estados de los cuales se van a elegir N_j , esto se puede hacer de

$$G_j \cdot (G_j - 1) \cdot (G_j - 2) \cdot \dots \cdot (G_j - N_j + 1)$$

ya que primero se tendrán G_j opciones, después $G_j - 1$ hasta llegar al paso N_j en el que habrá $G_j - N_j + 1$ opciones. Ahora bien hay N_j partículas y $N_j!$ formas de permutarlas entre los diferentes estados. Llegamos a que el número de maneras de distribuir las N_j partículas en los G_j estados es:

$$W_j = \frac{G_j \cdot (G_j - 1) \cdot (G_j - 2) \cdot \dots \cdot (G_j - N_j + 1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (N_j - 1) \cdot N_j}$$

Y si multiplicamos denominador y numerador por $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (G_j - N_j)$ tenemos

$$W_j = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot G_j \cdot (G_j - N_j) \cdot \dots \cdot (G_j - N_j + 1) \cdot \dots \cdot (G_j - 2) \cdot (G_j - 1) \cdot G_j}{(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot N_j)(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (G_j - N_j))}$$

o lo que es lo mismo el coeficiente binomial

$$W_j = \binom{G_j}{N_j} = \frac{G_j!}{N_j(G_j - N_j)!}$$

Por ello, llegamos entonces a que el número total de formas de distribuir todas las partículas en los estados de cada grupo es:

$$W = \prod_j \binom{G_j}{N_j} = \prod_j \frac{G_j!}{N_j(G_j - N_j)!} \quad (3.1)$$

Por Boltzmann sabemos que el estado de un sistema que corresponde al equilibrio estadístico es aquel cuya probabilidad un máximo. Entonces el conjunto de partículas N_j que maximiza a W será el macroestado buscado.

Podemos tomar logaritmos para la expresión de W ya que $\ln W$ varía monótonamente con W (obteniéndose así la entropía) y calculamos el máximo. Tenemos

$$S = \ln W = \sum_j \ln G_j! - \ln N_j! - \ln[(G_j - N_j)!] \quad (3.2)$$

Que utilizando la fórmula aproximada de Stirling es:

$$\begin{aligned} S = \ln W &= \sum_j G_j \ln G_j - G_j - N_j \ln N_j + N_j - (G_j - N_j) \ln(G_j - N_j) + (G_j - N_j) \\ &= \sum_j G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln(G_j - N_j) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Considerando las variables N_j continuas y teniendo en cuenta que G_j permanece constante, el máximo de S se obtiene resolviendo

$$\begin{aligned} dS &= \sum_j \frac{dS}{dN_j} dN_j = 0 \implies \\ &= \sum_j \ln\left(\frac{G_j - N_j}{N_j}\right) dN_j = 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Las variaciones de dN_j no son independientes puesto que hay más condiciones restrictivas. Una respecto a la conservación de la energía y otra respecto al número de partículas.

$$\begin{aligned} \sum_j N_j = N; \sum_j \epsilon_j N_j = U \implies \\ \sum_j dN_j = 0; \sum_j \epsilon_j dN_j = 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Para encontrar el máximo entonces tenemos que utilizar, como en la estadística de Boltzmann, el método de los multiplicadores de Lagrange.

Multiplicando las condiciones respecto a la energía y el número de partículas por dos constantes α y β respectivamente llegamos a:

$$\sum_j \left(\ln\left(\frac{G_j - N_j}{N_j}\right) - \alpha - \beta\epsilon_j \right) dN_j = 0 \quad (3.6)$$

y entonces:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{G_j - N_j}{N_j}\right) - \alpha - \beta\epsilon_j = 0 \implies \ln\left(\frac{G_j - N_j}{N_j}\right) = \alpha + \beta\epsilon_j \implies \\ \frac{G_j - N_j}{N_j} = e^{\alpha + \beta\epsilon_j} \end{aligned}$$

Ahora definimos $\bar{n}_j = \frac{N_j}{G_j}$ como el número medio de ocupación de los estados cuánticos y nos queda:

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_j} + 1} \quad (3.7)$$

que es exactamente la distribución de Fermi-Dirac.

3.2. Estadística de Bose-Einstein

En la estadística de Bose-Einstein las partículas del gas vienen descritas por funciones de onda simétricas. Estas partículas son llamadas *bosones*. Tienen spin entero y no cumplen el principio de exclusión de Pauli, lo que quiere decir que los números de ocupación de los estados cuánticos pueden tomar diferentes valores de 0 y 1...

Esto es posible gracias a las funciones de onda simétricas que siguen los bosones. Si tenemos dos o más partículas en el mismo estado entonces bajo el intercambio de posiciones se cumplirá $\Psi(x, x \dots, x, x) = \Psi(x, x, \dots, x, x)$ y se podrá dar esta situación sin problema alguno.

3.2.1. Bosones

Los bosones son el otro tipo de partículas elementales de la naturaleza. Suelen actuar como portadores de fuerza que dan lugar a fuerzas entre otras partículas. En un caso particular, el del bosón de Higgs, dan lugar al fenómeno de la masa.

Existen tanto bosones elementales como bosones compuestos.

Según el modelo estándar de física de partículas existen cinco bosones elementales:

- Un bosón escalar, el mencionado Bosón de Higgs, que tiene spin 0.
- Cuatro bosones vectoriales con spin 1:

- Fotón: portador de fuerza del campo magnético.
- Gluones: portadores de fuerza que median en la fuerza nuclear fuerte.
- Bosón débil neutro: portador de fuerza que media en la fuerza nuclear débil.
- Bosones débiles con carga: median en la fuerza débil también.

Además, se ha formulado la hipótesis de que un bosón tensor con spin 2 denominado gravitón es el portador de la fuerza de la gravedad. Sin embargo, por ahora los intentos de incorporar la gravedad a este modelo estándar no han sido efectivos.

Los bosones compuestos son cualquier tipo de partículas compuestas formadas por un número par de fermiones. Entre ellos se encuentran los mesones y los deuterios.

Por otro lado, los bosones pueden dar lugar a un fenómeno conocido como Condensado de Bose-Einstein.

El Condensado de Bose-Einstein es un estado de agregación de la materia formado por bosones superenfriados cercanos a los 0 grados Kelvin, en el cual la gran mayoría de ellos ocupan el estado cuántico más bajo posible, es decir, el de menos energía. Este suceso se puede dar debido a que los bosones no cumplen el principio de exclusión de Pauli. Cuando ocurre y todos los átomos ocupan el mismo nivel es completamente imposible diferenciar alguno.

3.2.2. Distribución de Bose: condición de máximo de la entropía

Ya sabemos que en la estadística de Bose-Einstein no se cumple el principio de exclusión de Pauli, entonces en este caso W_j es el número de maneras que hay de repartir N_j partículas indistinguibles en G_j estados sabiendo que en cada estado cuántico se puede encontrar un número cualquiera de partículas. Este problema de combinatoria es equivalente a tener $N_j + G_j - 1$ 'cosas' $CCCCC \dots CCCC$ ordenadas de izquierda a derecha, de las cuales $G_j - 1$ son separadores $|$, es decir, que separan las

partículas de los diferentes estados, y N_j son partículas a las que llamamos O individualmente. A priori no conocemos que cosas de las $N_j + G_j - 1$ son partículas y que son separadores. Saber esto sería equivalente a saber $CCCCC \dots CCCC = OO|OOO|O \dots O|OO$, o lo que es lo mismo, saber cuántas partículas hay en el primer estado (a la izquierda del primer separador) y en general, cuántas hay en el r -ésimo estado (entre el separador $r-1$ y el separador r , para $r \leq G_j - 1$) y cuántas hay en el k -ésimo estado (a la derecha del separador $k-1$).

Por lo tanto el problema consiste en calcular las formas de distribuir $k-1$ elementos en un conjunto $n+k-1$, que es igual a:

$$W_j = \binom{N_j + G_j - 1}{G_j - 1} = \frac{(N_j + G_j - 1)!}{(G_j - 1)!N_j!} \quad (3.8)$$

y por ello

$$W = \prod \binom{N_j + G_j - 1}{G_j - 1} \quad (3.9)$$

Ahora procedemos como en la sección 3.1.2, tomamos logaritmos prescindiendo de la unidad frente a $G_j + N_j$ y G_j por ser estos muy grandes, utilizamos la fórmula aproximada de Stirling y calculamos el máximo.

$$\begin{aligned} S = \ln W &= \sum_j \ln(G_j + N_j!) - \ln G_j! - \ln N_j! = \\ &= \sum_j (G_j + N_j) \ln(G_j + N_j) - (G_j + N_j) - G_j \ln(G_j) + G_j - N_j \ln N_j + N_j \\ &= \sum_j (G_j + N_j) \ln(G_j + N_j) - G_j \ln(G_j) - N_j \ln N_j \end{aligned}$$

Consideramos de nuevo las variables N_j continuas y las G_j constantes y el máximo se obtiene resolviendo:

$$dS = \sum_j \frac{dS}{dN_j} dN_j = 0 \implies \ln\left(\frac{G_j + N_j}{N_j}\right) dN_j = 0$$

Teniendo en cuenta que las variaciones dN_j no son independientes tenemos las mismas restricciones que para calcular el máximo en la distribución de Fermi-Dirac, es decir:

$$\begin{aligned} \sum_j N_j = N; \sum_j \epsilon_j N_j = U \implies \\ \sum_j dN_j = 0; \sum_j \epsilon_j dN_j = 0. \end{aligned}$$

E igualmente utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange, multiplicando las condiciones respecto a la energía y el número de partículas por dos constantes α y β respectivamente, obtenemos:

$$\sum_j \left(\ln\left(\frac{G_j + N_j}{N_j}\right) - \alpha - \beta \epsilon_j \right) dN_j = 0 \quad (3.10)$$

entonces:

$$\ln\left(\frac{G_j + N_j}{N_j}\right) - \alpha - \beta\epsilon_j = 0 \implies \ln\left(\frac{G_j + N_j}{N_j}\right) = \alpha + \beta\epsilon_j \implies$$

$$\frac{G_j + N_j}{N_j} = e^{\alpha + \beta\epsilon_j}$$

Y definiendo de nuevo $\bar{n}_j = \frac{N_j}{G_j}$ obtenemos la distribución de Bose-Einstein

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\epsilon_j} - 1} \quad (3.11)$$

donde α y β son constantes termodinámicas.

3.3. Forma alternativa de obtener las distribuciones de Fermi-Dirac y Bose-Einstein.

Cuando el gas está en equilibrio existe otra manera de obtener las distribuciones de Fermi-Dirac y de Bose-Einstein. Esta forma implica el uso de diferentes conceptos termodinámicos.

Vamos a suponer que tenemos un gas ideal de fermiones o bosones que está enrarecido, es decir que la interacción entre sus partículas es despreciable.

Consideramos al gas como un sistema que a su vez está formado por subsistemas. Cada subsistema se corresponde con un estado cuántico. Llamaremos n_j al número de partículas que existan en el subsistema j y ϵ_j a la energía que tiene cada partícula perteneciente al j -ésimo estado.

Definimos ahora w_{n_j} como la probabilidad de que en el j -ésimo estado haya n_j partículas. Suponiendo que el número de partículas es variable y en analogía con la distribución de Boltzmann (2.5) suponemos que w_{n_j} viene dada por:

$$w_{n_j} = A e^{-\beta \cdot U_j} \quad (3.12)$$

donde A y β son constantes y $U_j = n_j \cdot \epsilon_j$ es la energía total del j -ésimo estado.

Recordamos la fórmula de la entropía para la estadística de Boltzmann (1.5). En nuestro caso, omitiendo la constante de Boltzmann, será $S = \ln w_{n_j}$ (sección 7 de [2]).

Una opción que existe para hallar las constantes A y β es usar la ley termodinámica conocida como ecuación de Gibbs que vimos en (2.10):

$$dS = \frac{1}{T} dU_j + \frac{P}{T} dV \quad (3.13)$$

donde T era la temperatura, P la presión y V el volumen del gas.

Sin embargo, en este caso suponemos que el número de partículas de cada estado

puede variar, y a volumen constante, (3.13) entonces viene dada por

$$dS = \frac{1}{T} dU_j - \frac{\mu}{T} dn_j \quad (3.14)$$

donde μ es una constante conocida como potencial químico.

De (3.14) se observa que:

$$\frac{dS}{dU_j} = \frac{1}{T} \text{ y } \frac{dS}{dn_j} = -\frac{\mu}{T}$$

Entonces, la elección más sencilla que hace compatible (3.12) y (3.14) será:

$$A = \tilde{A} e^{\frac{\mu}{T} n_j}; \quad \beta = \frac{1}{T}$$

donde \tilde{A} es una constante.

Definimos $\tilde{A} = e^{\frac{\Omega_j}{T}}$ debido a relaciones termodinámicas que se explican en la sección 35 de [2], siendo el potencial termodinámico $\Omega_j = U - TS - \mu \bar{n}_j$.

Sustituyendo en (3.12) finalmente llegamos a:

$$w_{n_j} = e^{(\Omega_j + \mu n_j - U_j)/T} \quad (3.15)$$

Ahora, debido a la indistinguibilidad de las partículas tenemos la siguiente condición de normalización

$$\sum_{n_j} w_{n_j} = 1$$

A partir de ella, obtenemos que el potencial termodinámico de cada estado es:

$$\Omega_j = \sum_{n_j} -T \ln(e^{(\mu - \epsilon_j)/T})^{n_j}. \quad (3.16)$$

Con este potencial Ω_j hallaremos las distribuciones de Fermi-Dirac y de Bose-Einstein.

En primer lugar, en la estadística de Fermi-Dirac se cumple el principio de exclusión de Pauli así que n_j solo puede tomar los valores 0 y 1 haciendo que

$$\Omega_j = -T \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon_j)/T})$$

Tenemos que $\Omega_j = U - TS - \mu \bar{n}_j$, así que el número medio de partículas en el j -ésimo estado cuántico se obtiene mediante:

$$\bar{n}_j = -\frac{d\Omega_j}{d\mu} = \frac{e^{(\mu - \epsilon_j)/T}}{1 + e^{(\mu - \epsilon_j)/T}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/T} + 1} \quad (3.17)$$

que se corresponde justamente con la distribución de Fermi-Dirac.

Con ella podemos observar que si $n_j = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/T} + 1} \ll 1$ entonces $e^{(\epsilon_j - \mu)/T} + 1 \gg 1$, o lo que es lo mismo, $e^{(\epsilon_j - \mu)/T} \gg 1$. Aproximando tendríamos:

$$\bar{n}_j \approx \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/T}}$$

que es equivalente ajustando constantes a

$$\frac{1}{Z} e^{-\epsilon_j/T}$$

y por tanto igual a (2.13), es decir la distribución de Boltzmann, donde Z era la función de partición.

Además, se tiene que:

$$\sum_j \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/T} + 1} = N$$

donde N es el número total de moléculas.

Por otra parte en la estadística de Bose-Einstein no se tiene ninguna limitación con los números de ocupación de los estados cuánticos. Sin embargo para que la serie (3.16) converja sí se necesita que no se cumpla $\lim_{n_j \rightarrow \infty} \Omega_j \neq \infty$, es decir que $e^{(\mu - \epsilon_j)/T} < 1$. Por lo tanto el potencial químico μ debe ser estrictamente negativo.

(3.16) es una serie geométrica del tipo $\sum_{n=0}^{\infty} ar^n$, y operando

$$\Omega_j = -T \ln \frac{1}{1 - (e^{(\mu - \epsilon_j)/T})} = -T \ln 1 + T \ln(e^{(\mu - \epsilon_j)/T}) = T \ln(e^{(\mu - \epsilon_j)/T})$$

Ahora como tenemos que $\bar{n}_j = -\frac{d\Omega}{d\mu}$ en este caso:

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/T} - 1} \quad (3.18)$$

Y esta es la función de distribución que sigue un gas de Bose. Se diferencia de la de Fermi en el signo respecto a la unidad en el denominador. El número de partículas total en el gas viene dado por:

$$\sum_j \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/T} - 1} = N$$

3.4. Conclusiones

En el trabajo se han estudiado las diferentes estadísticas que nos indican como se distribuyen las partículas de un conjunto, o más en particular de un gas, según los diferentes estados de energía o estados cuánticos que existan. Se ha podido comprobar

que la mecánica estadística cuántica se desarrolla teniendo muy en cuenta la mecánica estadística clásica y es muy útil para resolver los problemas que no es capaz de abordar ésta.

La estadística de Maxwell-Boltzmann nos da información sobre la distribución según su estado energético de las partículas distinguibles de un sistema. Sin embargo, cuando las partículas son indistinguibles, cuando la temperatura es muy baja o cuando el número medio de ocupación de un estado energético es mucho menor que 1 da lugar a bastantes fallos. Esto hace que sea necesario introducir la mecánica estadística cuántica.

La mecánica estadística cuántica se centra en el estudio de la distribución de estas partículas indistinguibles. Se crea el concepto de estado cuántico que además del estado energético que consideraba la estadística Maxwell-Boltzmann tiene otras propiedades importantes como el spin. Precisamente el spin y la ocupación de estos estados cuánticos marcan la diferencia entre la estadística de Fermi-Dirac y la de Bose-Einstein.

Mientras que la estadística de Fermi-Dirac cumple el principio de exclusión de Pauli, haciendo que no se pueda encontrar más de un fermión en un mismo estado cuántico, y los fermiones tienen spin semientero; en la estadística de Bose-Einstein no hay ninguna restricción respecto a la ocupación de los diferentes estados cuánticos y sus partículas, los bosones, tienen spin entero.

Por último, cabe destacar también que las leyes de las distribuciones de las partículas de la mecánica estadística cuántica están relacionadas con la ley de distribución de Boltzmann puesto que en ciertos casos límite tanto la distribución de Fermi-Dirac como la de Bose-Einstein se aproximan a ella.

Bibliografía

- [1] Pablo Fernández Gallardo and José Luis Fernández Pérez. *Notas de matemática discreta*, 2010.
- [2] Lev Davidovich Landau and Evgenii Mikhailovich Lifshitz. *Física teórica. Física estadística*, volume 5. Reverté, 1969.
- [3] José Aguilar Peris. *Curso de termodinámica*. Alhambra Universidad, 2006.
- [4] Arnold Sommerfeld. *Thermodynamics and statistical mechanics*, volume 5. CUP Archive, 1964.