Termodinámica estadística: Función de partición canónica de partículas independientes

Jesús Hernández Trujillo
FQ-UNAM

Considerar un sistema de partículas independientes (no correlacionadas, no interactuantes) con Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n} \hat{h}(i)$$

$\Rightarrow$ $\hat{h}_i(i)$ es el Hamiltoniano de la i-ésima partícula.

Ejercicio:

Muestra que la solución de $\hat{H}\psi = E\psi$ es de la forma

$$\psi = \psi_j(1) \times \psi_k(2) \times \ldots \times \psi_l(i) \ldots$$
$$E = \varepsilon_j + \varepsilon_k + \ldots + \varepsilon_l + \ldots$$

donde $\quad \hat{h}(i)\psi_l(i) = \varepsilon_l \psi_l(i)$.

⇒ Es posible expresar a la función de partición canónica, Q, en términos de contribuciones por partícula.

Se obtendrá Q para un sistema de partículas **distinguibles**; se llega al mismo resultado como un caso particular en estadística cuántica.

Sea conjunto de partículas distinguibles $\{A, B\}$ con energías $\{\varepsilon_i^A\}$ y $\{\varepsilon_i^B\}$. Son distinguibles porque usamos las etiquetas A y B para distinguirlas. Dado que son partículas independientes:

$$E_n = \varepsilon_i^A + \varepsilon_j^B$$

→ n representa el estado cuántico que engloba a los estados i y j

La función de partición es

$$Q = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_i \sum_j e^{-\beta(\varepsilon_i^A + \varepsilon_j^B)}$$

Ahora, escribir algunos términos de la doble suma. Recordar que se fija el índice i y se toman los valores de j para la suma interna; luego se aumenta el valor de i y se toman todos los valores de j nuevamente, etc.

$$
\begin{aligned}
Q = \quad & e^{-\beta(\varepsilon_1^A+\varepsilon_1^B)} + e^{-\beta(\varepsilon_1^A+\varepsilon_2^B)} + e^{-\beta(\varepsilon_1^A+\varepsilon_3^B)} + \ldots \qquad i = 1 \\
& + e^{-\beta(\varepsilon_2^A+\varepsilon_1^B)} + e^{-\beta(\varepsilon_2^A+\varepsilon_2^B)} + e^{-\beta(\varepsilon_2^A+\varepsilon_3^B)} + \ldots \qquad i = 2 \\
& + e^{-\beta(\varepsilon_3^A+\varepsilon_1^B)} + e^{-\beta(\varepsilon_3^A+\varepsilon_2^B)} + e^{-\beta(\varepsilon_3^A+\varepsilon_3^B)} + \ldots \qquad i = 3 \\
& \qquad \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots
\end{aligned}
$$

factor común

Reordenar la suma:

$$
\begin{aligned}
Q = \quad & e^{-\beta\varepsilon_1^B}\left(e^{-\beta\varepsilon_1^A} + e^{-\beta\varepsilon_2^A} + e^{-\beta\varepsilon_3^A} + \ldots\right) \qquad j = 1 \\
& + e^{-\beta\varepsilon_2^B}\left(e^{-\beta\varepsilon_1^A} + e^{-\beta\varepsilon_2^A} + e^{-\beta\varepsilon_3^A} + \ldots\right) \qquad j = 2 \\
& + e^{-\beta\varepsilon_3^B}\left(e^{-\beta\varepsilon_1^A} + e^{-\beta\varepsilon_2^A} + e^{-\beta\varepsilon_3^A} + \ldots\right) \qquad j = 3
\end{aligned}
$$

Al factorizar (el *factor común* de la diapositiva anterior multiplica a la suma de los factores restantes):

$$Q = \left(e^{-\beta\varepsilon_1^A} + e^{-\beta\varepsilon_2^A} + e^{-\beta\varepsilon_3^A} + \dots\right)\left(e^{-\beta\varepsilon_1^B} + e^{-\beta\varepsilon_2^B} + e^{-\beta\varepsilon_3^B} + \dots\right)$$

Es decir: $Q = q_A q_B$

donde

$$q_A = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j^A}\,, \qquad q_B = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j^B}$$

Por ejemplo, si las dos unidades están formadas por el mismo tipo de partículas:

$$Q = q^2$$

También podemos utilizar la factorización de Q cuando hay N unidades del mismo tipo:

$$Q = q^N \qquad \textit{partículas distinguibles}$$

donde

$$q = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

es la función de partición por partícula (ejemplo: para los átomos o moléculas en un gas ideal).

- Sin embargo, nivel microscópico, las partículas son indistinguibles. Se hace una corrección arbitraria para tomar en cuenta las permutaciones correspondientes para no contar demás:

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$ *partículas independientes indistinguibles*

Nota: Este resultado particular lo obtendremos en estadística cuántica; el factor $1/N!$ se obtendrá sin necesidad de incluirlo arbitrariamente.

Referencia:

- Thomas Engel, *Thermodynamics, statistical thermodynamics, and kinetics*, sect. 14.2, 3rd edition, 2013.