Guía 5, problema 7

Guillem Pérez Nadal

Enunciado

Considere un sistema de bosones idénticos que no interactúan entre sí. Cada partícula puede tener dos energías, 0 *y* $\epsilon > 0$*. El nivel fundamental no está degenerado, mientras que el nivel excitado tiene una degeneración* $g = \alpha V$ *, donde* V *es el volumen que ocupa el sistema y* α *es una constante con dimensiones de (volumen)*$^{-1}$*. El sistema está en equilibrio a temperatura* T *y fugacidad* z*.*

(a) Escriba el logaritmo de la función de partición grancanónica del sistema, y a partir de ahí obtenga el número de partículas, N*, la presión,* p*, y la energía,* U*, como funciones de* T*,* V *y* z *(despreciando las contribuciones que se anulan en el límite termodinámico).*

(b) Obtenga z *y la fracción de partículas en el estado fundamental,* f*, como funciones de* T *y* $v = V/N$ *en el límite termodinámico. Grafique* f *a* T *constante y a* v *constante.*

(c) Obtenga p *y el calor específico a volumen constante,* c_V*, como funciones de* T *y* v*. Grafique* p *a* T *constante y* c_v *a* v *constante.*

Resolución

(a) Para cualquier sistema de bosones idénticos no interactuantes, el logaritmo de la función de partición grancanónica tiene la forma

$$\ln Z_{\rm GC} = -\sum_i \ln\left(1 - ze^{-\beta\epsilon_i}\right) \tag{1}$$

donde la suma es sobre todos los estados monoparticulares y ϵ_i es la energía del estado i. Podemos reescribir el logaritmo de la función de partición como una suma sobre energías si incluimos la degeneración de cada energía,

$$\ln Z_{\rm GC} = -\sum_\epsilon g(\epsilon) \ln\left(1 - ze^{-\beta\epsilon}\right), \tag{2}$$

donde $g(\epsilon)$ denota la degeneración del nivel ϵ. En nuestro caso sólo hay dos niveles de energía, 0 y ϵ, el primero con degeneración 1 y el segundo con degeneración αV, así que la ecuación anterior toma una forma muy sencilla,

$$\ln Z_{\mathrm{GC}} = -\ln(1-z) - \alpha V \ln\left(1 - z e^{-\beta\epsilon}\right). \tag{3}$$

De aquí obtenemos inmediatamente el número de partículas,

$$N = z\frac{\partial}{\partial z}\ln Z_{\mathrm{GC}} = \frac{1}{z^{-1}-1} + \frac{\alpha V}{z^{-1}e^{\beta\epsilon}-1}, \tag{4}$$

y la energía,

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln Z_{\mathrm{GC}} = \frac{\alpha V \epsilon}{z^{-1}e^{\beta\epsilon}-1}. \tag{5}$$

El primer término del lado derecho de (4) es el número de partículas en el estado fundamental, N_0; hay que prestarle atención porque va a ser importante. En cuanto a la presión, sabemos que $pV = -\Xi = kT\ln Z_{\mathrm{GC}}$, pero también sabemos del repaso teórico, ecuaciones (78) y (79), que la contribución del estado fundamental (primer término en (3)) es despreciable en el límite termodinámico, así que la ignoramos,

$$p = \alpha kT \ln\left(\frac{1}{1-ze^{-\beta\epsilon}}\right). \tag{6}$$

Y con esto ya hemos respondido a todas las preguntas de este ítem.

(b) Para encontrar la fugacidad en función de T y v, tenemos que despejarla de la ecuación (4). Esa ecuación es una cuadrática para z^{-1}, así que sabemos hacer el despeje, pero en realidad todo es aún más fácil porque estamos interesados en el límite termodinámico. Fíjense bien: en el límite termodinámico tenemos $N, V \to \infty$, de manera que tanto el lado izquierdo como el segundo término del lado derecho de (4) divergen; en cambio, para $z < 1$ el término restante (el número de partículas en el estado fundamental) es finito, así que lo podemos despreciar. Haciendo eso es inmediato despejar z,

$$z = \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v + 1}. \tag{7}$$

Esta ecuación se cumple sólo para $z < 1$, es decir,

$$\frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v + 1} < 1, \tag{8}$$

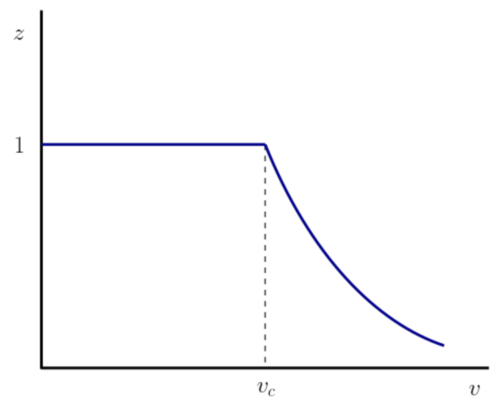
condición que se puede reescribir en la forma $T > T_c$ o $v > v_c$, con

$$v_c = \frac{e^{\beta\epsilon}-1}{\alpha} \qquad T_c = \frac{\epsilon}{k\ln(\alpha v + 1)}. \tag{9}$$

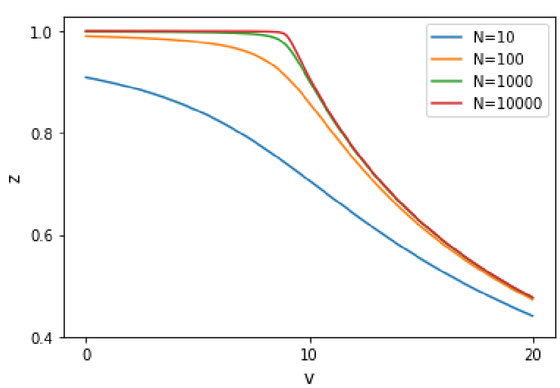
Ahora, sutilezas del límite termodinámico: dado que la energía mínima de una partícula es 0, en principio diríamos que la fugacidad cumple $z < 1$, pero eso es sólo para N finito; en el límite termodinámico la fugacidad puede alcanzar su cota superior, es decir, cumple $z \leq 1$. Eso se puede entender recordando que, a temperatura cero, el sistema se encuentra en el estado fundamental, $N_0 = N$; en el límite termodinámico, esta ecuación requiere que N_0 diverja y por lo tanto que z valga 1. Recuerden que la condición $\mu < \epsilon_{\text{min}}$ surgía de pedir que la función de partición grancanónica fuera finita. Si eso ocurre, entonces N también es finito, así que no es de extrañar que en el límite termodinámico se pueda relajar un poquito esa condición. El caso $z = 1$ corresponde a valores de v y T que no cumplen la desigualdad (8), así que nuestro resultado final para z es

$$z = \begin{cases} \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} < 1 \\ 1 & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} \geq 1. \end{cases} \tag{10}$$

En la siguiente figura representamos este resultado en función de v.



Es instructivo comparar este resultado con el resultado exacto para z a N finito, que, como dijimos, también se puede calcular resolviendo una cuadrática. Las expresiones son más feas, pero se las podemos dar a la computadora para que las grafique. El resultado se muestra en la siguiente figura para $\alpha = 1$, $e^{\beta\epsilon} = 10$ y distintos valores de N.

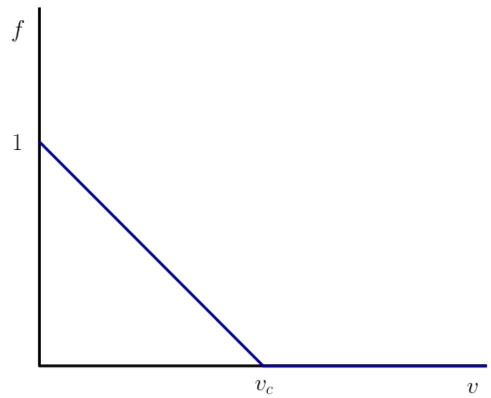


Como vemos, a medida que N aumenta los gráficos se van pareciendo cada vez más a lo que obtuvimos nosotros en el límite termodinámico. Nótese también que el valor máximo de z siempre es menor a 1, pero se va aplastando cerca de 1 a medida que N aumenta, en consonancia con lo que dijimos más arriba.

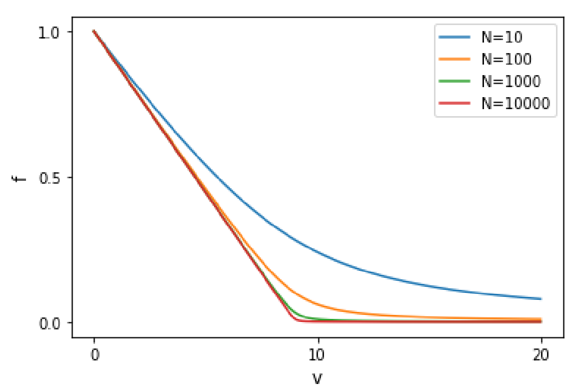
El número de partículas en el estado fundamental es el primer término del lado derecho de (4). En el límite termodinámico, este número es despreciable para $z < 1$ (¡por ser finito!), y para $z = 1$ se despeja de esa ecuación, así que

$$f \equiv \frac{N_0}{N} = \begin{cases} 0 & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} < 1 \\ 1 - \frac{\alpha v}{e^{\beta\epsilon}-1} & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} \geq 1. \end{cases} \tag{11}$$

En la siguiente figura representamos este resultado en función de v.



Para $v \leq v_c$ hay condensación de Bose-Einstein, y en $v = v_c$ el comportamiento es brusco, señalando una transición de fase. También podemos calcular f a N finito, reemplazando la expresión exacta para z en $f = 1/[N(z^{-1} - 1)]$. Le damos el resultado a la computadora para que lo grafique, y obtenemos el siguiente gráfico para $\alpha = 1$, $e^{\beta\epsilon} = 10$ y distintos valores de N.

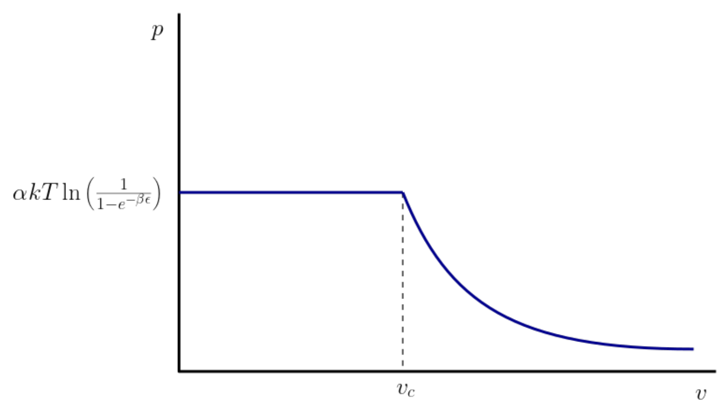


Como vemos, para N finito el comportamiento de f es suave, pero a medida que N aumenta se va pareciendo cada vez más al comportamiento brusco que encontramos nosotros en el límite termodinámico. Eso ilustra lo que mencionábamos en las notas de repaso: las verdaderas transiciones de fase aparecen sólo en el límite termodinámico.

(c) Para encontrar la presión en función de T y v, simplemente tenemos que reemplazar nuestro resultado para z, ecuación (10), en la ecuación (6). Haciendo eso obtenemos

$$p = \begin{cases} \alpha kT \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha v}\right) & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} < 1 \\ \alpha kT \ln\left(\frac{1}{1-e^{-\beta\epsilon}}\right) & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} \geq 1. \end{cases} \tag{12}$$

¡Nótese que para $\alpha v \gg 1$ se recupera la ecuación de estado del gas ideal! Grafiquemos este resultado en función de v.



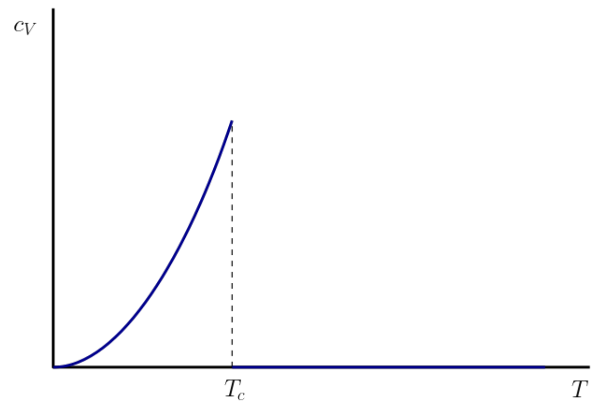
Como vemos, el comportamiento cualitativo es el mismo que encontramos en las notas de repaso. En particular, para $v \leq v_c$ (segundo régimen de la ecuación (12)) la presión es independiente de v, señalando la coexistencia de las fases normal y condensada, tal como discutimos en las notas. Por último, para obtener el calor específico, primero calculamos la energía reemplazando (10) en (5),

$$U = \begin{cases} N\epsilon & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} < 1 \\ \frac{\alpha V\epsilon}{e^{\beta\epsilon}-1} & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} \geq 1, \end{cases} \tag{13}$$

y derivando respecto a T y dividiendo por N llegamos al resultado

$$c_V = \begin{cases} 0 & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} < 1 \\ \alpha v k \left[\frac{\beta\epsilon/2}{\sinh(\beta\epsilon/2)}\right]^2 & \frac{e^{\beta\epsilon}}{\alpha v+1} \geq 1, \end{cases} \tag{14}$$

que graficamos a continuación en función de T.



A grandes rasgos, el comportamiento cualitativo del calor específico también es similar al que vimos en las notas, aunque en este caso c_V es discontinuo en $T = T_c$.

Para ustedes. Los animo a hacer para p y c_V lo mismo que hicimos para z y f: calcularlas a N finito, representarlas gráficamente con la ayuda de una computadora y comprobar que a medida que N aumenta se recuperan los resultados que obtuvimos nosotros en el límite termodinámico.

Un comentario. Noten que este ejercicio es idéntico a uno de los ejercicios de evaluación de microcanónico. Pero ahí obtuvimos algo distinto: sólo pudimos reproducir el régimen de temperaturas inferiores a la crítica, $z = 1$. La discrepancia viene de una sutileza: para poder pasar de la relación fundamental $\Xi = \Xi(T, V, \mu)$ a la relación fundamental $S = S(U, V, N)$ hay que poder despejar T, V, μ en función de U, V, N. En el régimen $z < 1$, no se puede despejar T en función de U, V, N porque, de acuerdo con (13), la energía es independiente de T, y por lo tanto no podemos reescribir la relación fundamental en la forma $S = S(U, V, N)$. Por eso no pudimos explorar este régimen en el ensamble microcanónico.