

Estadística de Fermi-Dirac, Problema 10

27 de mayo de 2017

Índice

1. Planteo del problema	1
2. El resultado a temperatura cero	2
3. Primeras correcciones en la temperatura	3
3.1. Resolución directa	3
3.2. Otra manera de resolverlo	5
4. Recomendación	5

Quise hacer este archivo para completar lo que no llegué a contarles en la clase del lunes, y porque me parece importante que tengan algo más de donde agarrarse a la hora de pensar, reproducir y aplicar las cuentas que involucran las expansiones de temperatura chica (pero no nula) mediante el uso de la aproximación de Sommerfeld.

1. Planteo del problema

Un recipiente de volumen V está dividido en dos compartimientos mediante un tabique impermeable, móvil y conductor de calor. De un lado se encuentra un gas A de N fermiones de spin $1/2$ y del otro un gas B de N fermiones de spin $3/2$. Ambas tienen la misma masa m y están en contacto con una fuente a temperatura T . Se pide encontrar la condición de equilibrio, y en particular lo que dicha condición implica para la relación $r \equiv V_A/V_B$.

Como repasamos en clase, lo más fácil es analizar cada gas por separado y después buscar las condiciones de equilibrio termodinámica. Cuando toda la energía es cinética tenemos resultados específicos para los gases de partículas que responden a la estadística de Fermi-Dirac y para variables N/V y E/V en términos de las cantidades que aparecen en la función de partición gran-canónica: T y μ . Aplicándolas a nuestros dos gases tenemos

$$\frac{N_i}{V_i} = \alpha g_i \beta^{-3/2} \Gamma(3/2) f_{3/2}(z_i), \quad (1)$$

$$\frac{E_i}{V_i} = \alpha g_i \beta^{-5/2} \Gamma(5/2) f_{5/2}(z_i), \quad (2)$$

donde $i = A, B$, $z_i = e^{\beta\mu_i}$ y, en este caso, $g_B = 4 = 2g_A$. Además,

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \text{ y } f_n(z) \equiv \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{1 + z^{-1}e^{-x}} \quad (3)$$

y obviamente tenemos las relaciones $N = N_A = N_B$ y $V_A + V_B = V$. Finalmente, también es válida la relación

$$p_i V_i = \frac{2}{3} E_i \quad (4)$$

a cualquier temperatura. Como la temperatura es la misma desde el vamos, para que los gases estén en equilibrio lo único que tenemos que pedir es que las presiones sean las mismas, y debido a (4) esto es equivalente a pedir

$$\frac{E_A}{V_A} = \frac{E_B}{V_B}. \quad (5)$$

Lo que queremos entender es qué implica esto para la variable $r = V_A/V_B$. Es fácil ver que a temperaturas altas, las aproximaciones¹ $f_n(z_i) \approx z_i$ implican el resultado clásico, es decir $r = 1$ o $V_A = V_B = V/2$. Esto es cierto independientemente de los valores de g_A y g_B , pues a nivel clásico estas degeneraciones no influyen sobre las ecuaciones de estado de los gases ideales. Sin embargo, este resultado deja de ser válido para temperaturas bajas, en las que las diferencias entre la estadística cuántica y la clásica empiezan a ser relevantes. En este contexto, puede pensarse que las palabras *clásico* o *cuántico* simplemente se refieren a contar *bien* los posibles estados, teniendo en cuenta que las partículas son fermiones (o bosones) realmente indistinguibles, y no *mal* en el sentido de la aproximación de Boltzmann de considerar partículas distinguibles y luego dividir por $N!$. Recordemos que en este contexto, la expresión *temperaturas bajas* corresponde a $T \ll T_F$, con T_F la temperatura de Fermi.

2. El resultado a temperatura cero

A temperatura cero, es decir a orden cero en el límite de z_i grande, podemos usar la aproximación

$$f_n(z_i) \approx \frac{1}{\Gamma(n+1)} (\log z_i)^n = \frac{1}{n\Gamma(n)} \beta^n \mu_i^n (T=0) = \frac{1}{n\Gamma(n)} \beta^n \varepsilon_{F,i}^n. \quad (6)$$

Recordemos que la energía de Fermi de cada gas se define según

$$\varepsilon_{F,i} \equiv \left(\frac{3N}{2\alpha g_i V_i} \right)^{2/3}. \quad (7)$$

Reemplazando en las ecuaciones (1) y (2) vemos que los factores de β se cancelan (por suerte, pues en caso contrario tendríamos divergencias), de manera que en este límite

$$\frac{N}{V_i} = \frac{2}{3} \alpha g_i \varepsilon_{F,i}^{3/2}, \quad \frac{E_i}{V_i} = \frac{2}{5} \alpha g_i \varepsilon_{F,i}^{5/2}. \quad (8)$$

Como los números de partículas son idénticos, del primer par de ecuaciones deducimos que

$$\frac{\varepsilon_{F,A}}{\varepsilon_{F,B}} = \left(\frac{g_B V_B}{g_A V_A} \right)^{2/3}, \quad (9)$$

¹Recordemos que como estamos pensando en aumentar la temperatura sin modificar el número medio de partículas N , necesariamente tendremos que $z \sim T^{-3/2}$ y por lo tanto, pensar en temperaturas altas equivale a pensar en fugacidades pequeñas.

mientras que el resto de las ecuaciones implica que para que se cumpla la condición de equilibrio (5) necesitamos

$$g_A \varepsilon_{F,A}^{5/2} = g_B \varepsilon_{F,B}^{5/2}. \quad (10)$$

Juntando estos dos resultados para poder expresar esta condición en términos de la relación entre los volúmenes de equilibrio, obtenemos

$$r_{eq}(T=0) = \frac{V_A}{V_B} = \left(\frac{g_B}{g_A} \right)^{2/5} > 1. \quad (11)$$

Como contestó Nahuel en clase (yo no lo había pensado, pido disculpas) este resultado tiene mucho sentido y es fácil de interpretar. En efecto, se puede ver de (7) que a igual número de partículas e igual volumen el gas con la mayor degeneración de spin será el que menor energía de Fermi tenga. Esto es porque podemos pensar en la energía de Fermi (o más bien el momento de Fermi $p_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$) como el radio de una esfera en el espacio de momentos, que contiene a todas las cajitas que representan estados que estarán ocupados a temperatura cero debido al principio de exclusión de Pauli. Sin embargo, puede pensarse que cada una de estas cajitas está a su vez subdividida en g_i subcajitas, que no son otra cosa que los posibles estados de spin (independientes de la energía cinética), y por lo tanto puede albergar g_i partículas sin contradecir el principio de exclusión. Como $N_A = N_B = N$, esto quiere decir que como $g_A < g_B$, la cantidad de cajitas de A necesarias para meter todas las partículas del gas A es mayor que la del gas B , y por lo tanto su esfera de Fermi es más grande. En consecuencia, a $T = 0$ las partículas del gas A tienen en promedio mayor energía cinética que las del gas B , y por lo tanto a volúmenes iguales chocarán más veces contra el tabique móvil, ejerciendo una mayor presión.

3. Primeras correcciones en la temperatura

Para ir un poco más allá del resultado de la sección anterior y ver qué pasa para temperaturas pequeñas pero no nulas, necesitamos un orden más en la expansión de Sommerfeld:

$$f_n(z_i) \approx \frac{1}{\Gamma(n+1)} (\log z_i)^n \left(1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{n(n-1)}{(\log z_i)^2} + \dots \right). \quad (12)$$

3.1. Resolución directa

Como vimos en clase y les explicó Guillem la vez anterior, reemplazando nuevamente en (1) y (2) lleva a las relaciones

$$\frac{N}{V_i} = \frac{2}{3} \alpha g_i \mu_i^{3/2}(T) \left[1 + \frac{1}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_{F,i}} \right)^2 + \dots \right], \quad \frac{E_i}{V_i} = \frac{2}{5} \alpha g_i \mu_i^{5/2}(T) \left[1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_{F,i}} \right)^2 + \dots \right], \quad (13)$$

donde era lógico que apareciera el factor

$$\frac{kT}{\varepsilon_{F,i}} \equiv \frac{T}{T_{F,i}}. \quad (14)$$

Sin embargo, llegar de esto a una relación corregida para los volúmenes de equilibrio es un tanto delicado. Vayamos de a poco. En primer lugar, podemos reescribir estas dos ecuaciones y definir un par de constantes para facilitarnos la vida. Pensando en $N_A = N_B = N$ y en la condición de equilibrio $p_A = p_B$, es fácil ver que

$$V_A g_A \mu_A^{3/2} (1 + a_A T^2) = V_B g_B \mu_B^{3/2} (1 + a_B T^2), \quad (15)$$

$$g_A \mu_A^{3/2} (1 + b_A T^2) = g_B \mu_B^{5/2} (1 + b_B T^2), \quad (16)$$

donde hemos definido

$$a_i = \frac{1}{8} \pi^2 \frac{k^2}{\varepsilon_{F,i}}, \quad b_i = \frac{5}{8} \pi^2 \frac{k^2}{\varepsilon_{F,i}} \quad (i = A, B). \quad (17)$$

De la ecuación (15) vemos que

$$r = \frac{V_A}{V_B} = \frac{g_B}{g_A} \left(\frac{\mu_B}{\mu_A} \right)^{3/2} \left(\frac{1 + a_B T^2}{1 + a_A T^2} \right), \quad (18)$$

donde es importante recordar que los potenciales químicos también dependen de la temperatura. Por suerte no es necesario recordar cómo era esta dependencia para cada uno de los potenciales pues no hace falta ir muy lejos para encontrar una expresión manejable del cociente $\mu_A(T)/\mu_B(T)$: basta fijarse en (16). En efecto, despejando vemos que

$$\frac{\mu_A}{\mu_B}(T) = \left[\frac{g_A}{g_B} \left(\frac{1 + b_A T^2}{1 + b_B T^2} \right) \right]^{2/5}, \quad (19)$$

con lo que podemos describir

$$r = \left(\frac{g_B}{g_A} \right)^{2/5} \left[\left(\frac{1 + b_A T^2}{1 + b_B T^2} \right)^{3/5} \frac{1 + a_B T^2}{1 + a_A T^2} \right], \quad (20)$$

Podemos concentrarnos en el comportamiento del factor que depende explícitamente de T cuando nos encontramos en el régimen de temperaturas chicas. Usando las siguientes expansiones de Taylor a primer orden

$$(1 + a\varepsilon)^n \approx 1 + na\varepsilon, \quad \frac{1}{1 + a\varepsilon} \approx 1 - a\varepsilon, \quad (1 + a\varepsilon)(1 + b\varepsilon) \approx 1 + (a + b)\varepsilon \quad (21)$$

e identificando $\varepsilon \equiv T^2$ podemos ver que

$$\begin{aligned} r &\approx \left(\frac{g_B}{g_A} \right)^{2/5} \left[1 + \left(a_B - a_A + \frac{3}{5}b_A - \frac{3}{5}b_B \right) T^2 \right] \\ &= \left(\frac{g_B}{g_A} \right)^{2/5} \left[1 + \frac{\pi^2}{4} (kT)^2 \left(\frac{1}{\varepsilon_{F,A}^2} - \frac{1}{\varepsilon_{F,B}^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

Uno podría pensar que esta es la expresión final para V_A/V_B , pero este no es el caso. El problema es que las energías de Fermi de cada gas dependen de los respectivos volúmenes, como puede verse en (7), es decir que $\varepsilon_{F,A} = \varepsilon_{F,A}(V_A)$ y $\varepsilon_{F,B} = \varepsilon_{F,B}(V_B)$. Para obtener r a primer orden en T correctamente sin hacer tanto esfuerzo primero escribimos las relaciones

$$V_A + V_B = V, r = \frac{V_A}{V_B} \Rightarrow V_A = \frac{rV}{1+r}, \quad V_B = \frac{V}{1+r}, \quad (23)$$

es decir que las energías de Fermi pueden pensarse como funciones de r . Luego, es importante notar que para que nuestras aproximaciones sean consistentes deben serlo orden a orden en T . Ahora bien, esto quiere decir que si pensamos en una expansión

$$r(T) = r_0 (1 + \mathcal{O}(T)), \quad (24)$$

con $r_0 = r_{eq}(T = 0)$ el resultado de la sección anterior, el hecho de que estos factores molestos de r en (22) aparezcan sólo en el término proporcional a T^2 implica simplemente podemos reemplazarlos por r_0 ! Reemplazando todo, obtenemos finalmente la expresión que buscábamos:

$$r_{eq}(T \ll T_F) \approx \left(\frac{g_B}{g_A}\right)^{2/5} \left[1 + \kappa \frac{\pi^2}{4} \left(\frac{4V}{3\sqrt{\pi}N}\right)^{4/3} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^2 + \dots \right], \quad (25)$$

donde

$$\kappa = \left(\frac{g_B}{1+r_0}\right)^{4/3} - \left(\frac{g_A r_0}{1+r_0}\right)^{4/3} \approx 0,88. \quad (26)$$

3.2. Otra manera de resolverlo

Obviamente, esta no es la única manera de llegar a este resultado. Recordando que en el ensamble gran-canónico $\beta pV = \log Z_{gc}$, podríamos haber partido directamente de los resultados del ejercicio 5², como propuso Guillem en clase. Partiendo de la expresión del enunciado (que no es otra cosa que nuestra ecuación (13)), en uno de los ítems del ejercicio 5 les pedían que lleguen a una expresión para la presión al primer orden no trivial en T . En términos del número de partículas, el volumen y la energía de Fermi, la expresión a la que tenían que llegar era la siguiente:

$$p = \frac{2}{5} \alpha \frac{N}{V} \varepsilon_F(V) \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F(V)}\right)^2 + \dots \right]. \quad (27)$$

Les dejo como ejercicio ver que aplicando esto para cada uno de nuestros gases y pidiendo que las presiones sean iguales en el equilibrio se llega al mismo resultado para $r(T)$. Este camino es mucho más corto, pero obviamente la diferencia es que las cuentas molestas ya las hicieron en el ejercicio 5.

4. Recomendación

El ejercicio 11, que en realidad es sólo una segunda parte de este ejercicio y también puede encontrarse enunciado y resuelto en el Dalvit, es realmente interesante.

La idea es simple: partiendo de alguna situación de equilibrio para un gas de fermiones a temperatura cero (que podría ser cualquiera de los dos del ejercicio anterior), se mueve un poquito el tabique hacia afuera. Luego, el gas se expande libremente, pasando de V a $V + \Delta V$, hasta llegar a un nuevo equilibrio. Como la expansión es adiabática, la energía se conserva. Ahora bien, en un gas ideal clásico tendríamos $E(T = 0, V) = 0$ para cualquier V , y por lo tanto al principio como al final de la expansión libre tendríamos $T = 0$. Sin embargo, en un gas de fermiones $E(T = 0, V) > 0$, y la energía depende explícitamente tanto de la temperatura como del volumen (a temperaturas pequeñas a través de $\varepsilon_F(V)$). Por lo tanto, si queremos cambiar el volumen manteniendo la energía constante necesariamente va a cambiar la temperatura, y por ende la temperatura final será no nula (por más chico que sea el ΔV). El ejercicio les pide que contesten algunas preguntas sobre este proceso.

²Cuidado que el α del enunciado no es el mismo que definimos aquí.