Gases ideales - simples

Lectura: R. K. Pathria & P. D. Beale, Cap 5., M. Kardar Cap. 6-7, K. Huang Cap. 8

» En el ensamble microcanónico

Consideremos un gas ideal, ie., sin interacciones.
En términos del número de partículas en el estado i, $\{n_i\}$ Para bosones y fermiones,

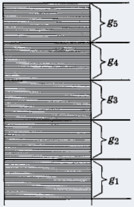
$$n_i = \begin{cases} 0, 1, 2, \cdots & \text{bosones} \\ 0, 1 & \text{fermiones} \end{cases}$$

Para gases de Boltzmann (clásico, de partículas distinguibles), dado un $\{n_i\}$ podemos contar $\frac{N!}{\prod_i n_i!}$ estados diferentes.

Definamos $W(\{n_i\})$ como el número de estados del sistema para un conjunto $\{n_i\}$ particular, entonces

$$\Omega(E, N) = \sum_{\text{posibles } \{n_i\}} W(\{n_i\})$$

con, para cada configuración $\{n_i\}$, $E = \sum_i n_i \epsilon_i$ y $N = \sum_i n_i$



» En el ensamble microcanónico (cont.)

Pensando en un sistema macroscópico donde los niveles próximos están cercanos, agrupémoslos en celdas con g_j estados en la celda j, así $W = \prod_{\text{celda } j} w_j$. Entonces dentro de cada celda podemos contar los estados compatibles con la simetría de partículas, ie.

Gas de Bose

$$w_i = \binom{n_i + g_i - 1}{n_i} = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

Gas de Fermi

$$w_i = \binom{g_i}{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

$$W = \prod_i \binom{g_i}{n_i}$$

Gas de Boltzmann

$$w_i = \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

» En el ensamble microcanónico (cont.)

Así la entropía $S = k_B \ln \Omega(E, N)$ podemos aproximarla por el término dominante $\{n_i^*\}$, $S = k_B \ln W(\{n_i^*\})$. Busquemos $\{n_i^*\}$ extremando al variar n_i,

$$\tilde{S} = S - \alpha \left(\sum n_i - N \right) - \beta \left(\sum_i n_i \epsilon_i - E \right)$$

» En el ensamble microcanónico (cont.)

$\delta\tilde{S} = 0$, escribiendo en general en función de η (-1,1,0 segun Fermion, Boson o MB),

$$\sum_i \left[\ln\left(\frac{g_i}{n_i} + \eta\right) - \alpha - \beta\epsilon_i \right] \Bigg|_{n_i = n_i^*} \delta n_i = 0$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{g_i}{n_i^*} + \eta\right) = \alpha + \beta\epsilon_i$$

para arbitraio δn_i $\quad \Rightarrow n_i^* = \dfrac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} - \eta}$

Sustituyo en S $\quad \dfrac{S}{k_B} \simeq \alpha N + \beta E - \dfrac{1}{\eta} \sum_i g_i \ln\left[1 - \eta e^{-\alpha-\beta\epsilon_i}\right]$

» En el ensamble microcanónico (cont.)

Los multiplicadores α y β son $\beta = 1/k_B T$ y $\alpha = -\beta\mu$.
Recordando que el gran potencial $\Omega = U - TS - \mu N$ (y además es $-pV$), de yapa vemos que

$$-\beta\Omega = -\frac{1}{\eta}\sum_i g_i \ln\left[1 - \eta\, e^{-\beta(\epsilon_i - \mu\, n_i)}\right]$$

» En el Gran Canónico

El cálculo en el gran canónico es mas directo y limpio, y no necesita asumir un sistema macroscópico,

$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty}\left[z^N {\sum_{\{n_i\}}}' e^{-\beta\sum_i n_i\epsilon_i}\right] = \sum_{N=0}^{\infty}\left[{\sum_{\{n_i\}}}'\prod_i \left(ze^{-\beta\epsilon_i}\right)^{n_i}\right] = \sum_{n_0}\sum_{n_1}\cdots = \prod_i\sum_{n_i}\left(ze^{-\beta\epsilon_i}\right)^{n_i}$$

Recordamos, si es Fermión $n_i = 0$ o 1, si es Bosón $n_i = 0, 1, \cdots$.

$$Z_{GC} = \begin{cases} \displaystyle\prod_i \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_i}} & \text{B} \\ \displaystyle\prod_i (1 + ze^{-\beta\epsilon_i}) & \text{F} \end{cases}$$

Cerramos la termodinámica con

Gran Potencial $\quad -\beta\Omega = \ln Z_{GC} \qquad \beta pV = \ln Z_{GC}$

$$\Omega = -pV \qquad\qquad = -\eta\sum \ln\left(1 - \eta z\, e^{-\beta\epsilon_i}\right)$$

» Estadística de los números de ocupación

$$\langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - \eta}$$

$$\begin{aligned} \langle n_\epsilon^2 \rangle - \langle n_\epsilon \rangle^2 &= \left[\left(-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial \epsilon}\right)\langle n_\epsilon \rangle\right]\Bigg|_{z,T} \\ &= \langle n_\epsilon \rangle^2 \, z^{-1} \, e^{\beta\epsilon} \end{aligned}$$