Física Estadística

Tercer curso del Grado en Física

J. Largo & J.R. Solana

largoju at unican.es solanajr at unican.es

Departamento de Física Aplicada
Universidad de Cantabria

Indice I

Distribuciones para los sistemas cuánticos

Consideramos sistemas en los que las partículas interaccionen débilmente entre sí, de modo que la energía total del sistema pueda considerarse prácticamente igual a la suma de las energías individuales de las partículas que lo constituyen.

$$U = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

El problema ser reduce a obtener la distribución de probabilidad de que una partícula del sistema se encuentre en un nivel i de energía ε_i de las partículas del sistema

Boltzones degenerados, bosones y fermiones

las partículas cuánticas dependiendo de sus características siguen una estadística:

$$W_{MBD} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

Maxwell- Boltzmann con degeneración

$$W_{FD} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!\,(g_i - N_i)!}$$

Fermi-Dirac

$$W_{BE} = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{N_i!\,(g_i - 1)!}$$

Bose-Einstein

Para obtener las distribuciones correspondientes maximizaremos los logaritmos neperianos de las probabilidades termodinámicas con las condiciones de contorno:

$$\sum_i N_i = N$$

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U$$

La condición de máximo:

$$dF(N_i) = \frac{dF(N_i)}{dN_i} dN_i = 0$$

$$\sum_i \left(\ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i \right) dN_i = 0 \qquad \text{MBD}$$

$$\sum_i \left(\ln \frac{N_i}{g_i - N_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i \right) dN_i = 0 \qquad \text{FD}$$

$$\sum_i \left(\ln \frac{N_i}{N_i + g_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i \right) dN_i = 0 \qquad \text{BE}$$

Estas ecuaciones deben cumplirse para cualquier valor de dN_i, y por tanto se ha de cumplir:

$$\ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0 \qquad \text{MBD}$$

$$\ln \frac{N_i}{g_i - N_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0 \qquad \text{FD}$$

$$\ln \frac{N_i}{N_i + g_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0 \qquad \text{BE}$$

Distribuciones de Maxwell-Boltzmann con degeneración, Bose-Einstein y Fermi-Dirac

- *La distribución de Maxwell-Bolzmann con degeneración*

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}}$$

- *La distribución de Fermi-Dirac*

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1}$$

- *La distribución de Bose-Einstein*

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1}$$

Determinación de las constantes de las leyes de distribución

Partiendo de

$$W_{MBD} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

$$\ln W_{MBD} = \ln N! + \sum_i N_i \ln g_i - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i$$

Diferenciando y teniendo en cuenta que

$$\ln \frac{N_i}{g_i} + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0 \qquad \text{MBD}$$

$$d \ln W_{MBD} = \sum_i (\ln g_i - \ln N_i)\, dN_i = \sum_i \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i =$$

$$= \alpha \sum_{i=0}^{\infty} dN_i + \beta \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i dN_i$$

Determinación de las constantes de las leyes de distribución

Procediendo de forma similar con las expresiones de las estadísticas de Fermi-Dirac y de Bose-Einstein, se obtiene el mismo resultado,

$$d \ln W = \alpha \sum_{i=0}^{\infty} dN_i + \beta \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i dN_i$$

para las tres distribuciones, de modo que nos basta calcular los multiplicadores indeterminados de Lagrange α y β para este caso general.

Determinación de las constantes de las leyes de distribución

Consideremos el cambio en la energía interna U del sistema:

$$dU = \sum_i \varepsilon_i dN_i + \sum_i N_i d\varepsilon_i$$

la energía del sistema puede cambiar:

1. bien porque varíen las poblaciones N_i de los niveles sin que cambien las energías ε_i de los mismos.
2. o bien porque cambien las energías ε_i de los niveles sin que cambien las poblaciones N_i de los mismos.

Determinación de las constantes de las leyes de distribución

Si cambian las energías ε_i de los niveles sin que cambien las poblaciones N_i la probabilidad termodinámica W permanece constante, y por tanto también la entropía.

$$S = k \ln W$$

y de acuerdo con el segundo principio de la Termodinámica, la variación de energía interna es igual al trabajo $\mathcal{W}$.

$$\delta \mathcal{W} = \sum_i N_i d\varepsilon_i$$

Determinación de las constantes de las leyes de distribución

Entonces, el primer término representa el calor:

$$\delta Q = \sum_i \varepsilon_i dN_i$$

Sustituyendo

$$d \ln W = \alpha \sum_{i=0}^{\infty} dN_i + \beta \delta Q = \alpha dN + \beta \delta Q$$

Determinación de las constantes de las leyes de distribución

Si el sistema experimenta un proceso en el que el número de partículas permanece constante,

$$dS = kd\ln W = k\beta\delta Q = k\beta T dS$$

lo que implica que:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

igual que en la estadística clásica.

Determinación de las constantes de las leyes de distribución

Para determinar α partimos de la energía libre $F = U - TS$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$TdS = kTd\ln W = kT\left(\alpha dN + \beta\delta Q\right)$$

$$dF = dU - kT\left(\alpha dN + \beta\delta Q\right) - SdT =$$

$$= dU - \delta Q - kT\alpha dN - SdT =$$

$$= \delta\mathcal{W} - kT\alpha dN - SdT$$

Determinación de las constantes de las leyes de distribución

Si, por ejemplo, se trata de un sistema pVT, entonces $\delta W = -pdV$ y:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = -kT\alpha$$

es decir:

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

donde μ es el potencial químico.

Los boltzones degenerados como límite de bosones y fermiones

Ya hemos visto que cuando $g_i \gg N_i$, entonces:

$$W_{FD} \approx W_{BE} \approx \frac{W_{MBD}}{N!} = \prod_{i=0}^{\infty} \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

Esto implica que

$$\frac{N_i\,(FD)}{N} \approx \frac{N_i\,(BE)}{N} \approx \frac{N_i\,(MBD)}{N}$$

es decir:

$$\frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} \approx \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1} \approx \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}}$$

Los boltzones degenerados como límite de bosones y fermiones

Para ello, se tiene que verificar:

$$e^{\alpha+\beta\varepsilon_i} \gg 1$$

para todos los valores de ε_i, lo que requiere que:

$$e^{\alpha} \gg 1$$

pues los valores inferiores de ε_i son muy pequeños. Condición que se ha de cumplir para que pueda aplicarse el tratamiento clásico.

Parte I

Aplicaciones de la Física Estadística