

Problema 1. Se considera un sistema clásico formado por un número muy grande de partículas $N \gg 1$. En este caso los niveles de energía forman un continuo, de forma que, en el colectivo canónico, la densidad de probabilidad de que el sistema se encuentre a una temperatura T y con una energía E puede escribirse como

$$p(E) = \frac{1}{Z} D(E) e^{-\beta E}$$

donde Z es la función de partición, $\beta = (kT)^{-1}$ y $D(E)$ es la densidad de estados, de forma que si ΔE es un intervalo muy pequeño de energía (intervalo que se considera independiente de la propia energía), el número de estados que tienen energía dentro de ese intervalo es $W(E) = D(E) \Delta E$ (observar que si los niveles de energía fueran discretos $D(E)$ sería el factor de degeneración y que la densidad de estados aumenta muy rápidamente con la energía ya que $D(E) \sim E^N$ y $N \gg 1$). La densidad de probabilidad canónica es máxima para un valor de la energía que denominaremos U (el valor de la energía más probable).

(a) Demostrar que, para ese valor más probable U , se verifica

$$\left. \frac{\partial \ln D(E)}{\partial E} \right|_{E=U} = \frac{1}{kT}$$

(b) Desarrollando alrededor del valor U , y hasta el segundo orden en serie de Taylor, la función $\ln [D(E) e^{-\beta E}]$ y teniendo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{N,V} = - \frac{1}{T^2 C_V}$$

(S es la entropía y C_V la capacidad calorífica a volumen constante) demostrar que la densidad de probabilidad se puede escribir, en las proximidades del valor más probable U , como

$$p(E) \approx \frac{1}{Z} e^{-\beta F} \exp \left[- \frac{(E - U)^2}{2kT^2 C_V} \right]$$

donde F es la función de Helmholtz.

Solución:

(a) Derivando la densidad de probabilidad tenemos

$$\left. \frac{\partial p(E)}{\partial E} \right|_{E=U} = \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial D}{\partial E} - \beta D \right) e^{-\beta E} \Big|_{E=U} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial D}{\partial E} - \beta D = 0 \quad (1)$$

es decir,

$$\left. \frac{\partial \ln D(E)}{\partial E} \right|_{E=U} = \beta = \frac{1}{kT} \quad (2)$$

(b) Desarrollando la función $\ln [D(E) e^{-\beta E}]$ en serie de Taylor alrededor del valor U , tenemos (la primera derivada es nula ya que es la condición de máximo de $p(E)$)

$$\ln (D e^{-\beta E}) \approx \ln (D e^{-\beta E}) \Big|_{E=U} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln (D e^{-\beta E}) \Big|_{E=U} (E - U)^2 \quad (3)$$

Ahora $\ln (D e^{-\beta E}) \Big|_{E=U} = \ln D - \beta U$ y, además,

$$\ln D = \ln \left(\frac{W}{\Delta E} \right) = \ln W - \ln \Delta E \approx \ln W = \frac{S}{k} \quad (4)$$

donde $S = k \ln W$ es la entropía. Por lo tanto

$$\ln (De^{-\beta E})|_{E=U} \approx \frac{S}{k} - \beta U = -\beta (U - TS) = -\beta F \quad (5)$$

donde $F = U - TS$ es la función de Helmholtz.

Para la segunda derivada tenemos, usando (5),

$$\frac{\partial \ln (De^{-\beta E})}{\partial E} \approx \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial E} - \beta \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial E^2} \ln (De^{-\beta E}) \approx \frac{1}{k} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{kT^2 C_V} \quad (6)$$

por lo que (3) se escribe como

$$\ln (De^{-\beta E}) \approx -\beta F - \frac{(E - U)^2}{2kT^2 C_V} \quad (7)$$

de forma que, finalmente,

$$p(E) = \frac{1}{Z} D(E) e^{-\beta E} \approx \frac{1}{Z} e^{-\beta F} \exp \left[-\frac{(E - U)^2}{2kT^2 C_V} \right] \quad (8)$$

que es lo que nos pedían demostrar.

Problema 2. Se supone un sistema ideal de bosones, tales que su energía depende del momento en la forma $\varepsilon(p) = K p^n$, donde K es una constante y n un número tal que $0 < n < 3$. Se pide:

(a) Demostrar que la ecuación de estado para el sistema se puede poner, sin escribir las constantes, como

$$PV \sim \beta^{-(3/n+1)} g_{3/n+1}(a) - \beta^{-1} \ln(1 - a)$$

donde $\beta = (kT)^{-1}$, $a \equiv e^{\beta\mu}$ es la llamada *actividad absoluta* (también se conoce como *fugacidad*) y g es una función de la actividad absoluta dada por

$$g_r(a) = \frac{1}{\Gamma(r)} \int_0^\infty \frac{x^{r-1} dx}{a^{-1} e^x - 1}$$

(b) Demostrar que, a temperaturas muy bajas (menores que la temperatura de “condensación”), el calor específico se comporta con la temperatura como

$$C_V \sim T^{3/n}$$

(c) ¿Cuál sería el valor de n si el sistema estuviera formado por fotones? ¿y si estuviera formado por fonones?

Solución:

(a) La ecuación de estado viene dada por

$$PV = kT \ln Z = -kT \sum_i \ln [1 - e^{\beta\mu} e^{-\beta\varepsilon_i}] = -kT \sum_i \ln [1 - a e^{-\beta\varepsilon_i}] \quad (1)$$

donde $a = e^{\beta\mu}$ es la llamada *actividad absoluta* o *fugacidad*. Ahora, pasando de la suma a una integral, podemos escribir

$$\ln Z = - \sum_i \ln [1 - a e^{-\beta\varepsilon_i}] \approx - \int_0^\infty D(\varepsilon) \ln [1 - a e^{-\beta\varepsilon}] d\varepsilon - \ln(1 - a) \quad (2)$$

donde el último término viene de considerar explícitamente el estado $\varepsilon = 0$ que no está considerado en el paso a la integral (ya que $D(0) = 0$) y que en los sistemas bosónicos es fundamental.

Para calcular $D(\varepsilon)$ seguimos el procedimiento habitual. El número de estados corpusculares en el espacio fásico es

$$\Xi = \frac{gV}{h^3} \int d^3p = \frac{4\pi gV}{h^3} \int p^2 dp$$

Usando ahora $\varepsilon(p) = Kp^n$, nos queda $\Xi = K' \int \varepsilon^{3/n-1} d\varepsilon$, donde K' es una nueva constante. Teniendo en cuenta que $\Xi = \int D(\varepsilon) d\varepsilon$, tenemos, finalmente

$$D(\varepsilon) = K' \varepsilon^{\frac{3}{n}-1} \quad (3)$$

por lo que

$$\ln \mathcal{Z} = -K' \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{3}{n}-1} \ln [1 - a e^{-\beta \varepsilon}] d\varepsilon - \ln(1 - a) \quad (4)$$

Integrando por partes nos queda (quitamos los términos constantes delante del signo integral)

$$\ln \mathcal{Z} \approx \beta \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/n} d\varepsilon}{a^{-1} e^{\beta \varepsilon} - 1} - \ln(1 - a) \quad (5)$$

que, haciendo el cambio $x = \beta \varepsilon$, se puede poner como

$$\ln \mathcal{Z} \approx \beta^{-3/n} \int_0^\infty \frac{x^{3/n} dx}{a^{-1} e^x - 1} - \ln(1 - a) \quad (6)$$

Definiendo la función

$$g_n(a) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1} dx}{a^{-1} e^x - 1} \quad (7)$$

se tiene

$$\ln \mathcal{Z} \approx \beta^{-3/n} g_{3/n+1}(a) - \ln(1 - a) \quad (8)$$

lo que conduce, para la ecuación de estado, a

$$PV = kT \ln \mathcal{Z} \approx \beta^{-(3/n+1)} g_{3/n+1}(a) - \beta^{-1} \ln(1 - a) \quad (9)$$

(b) La energía media se calcula como (observar que en la derivada, además del volumen, es a lo que permanece constante)

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)_{a,V} \quad (10)$$

por lo que, usando la expresión (8), tenemos

$$U \approx \beta^{-3/n-1} g_{3/n+1}(a) \sim T^{3/n+1} g_{3/n+1}(a) \quad (11)$$

Para temperaturas muy bajas (por debajo de la temperatura crítica de condensación) se tiene que $\mu = 0$ lo que implica que $a = e^{\beta \mu} = 1$, por lo que $g_{3/n+1}(1)$ no depende de la temperatura y nos queda

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \sim T^{3/n} \quad (12)$$

que, recordemos, es válida para temperaturas muy pequeñas.

(c) Tanto para el caso de fotones como de fonones se tiene que $C_V \sim T^3$ para $T \ll 1$, por lo que, en ambos casos, $n = 1$.