Ensamble gran canónico

sistemas abiertos : intercambian calor con baño térmico $+$ partículas con un reservorio

microestados con cualquier E , con $\langle E\rangle = U$ y *cualquier* N , con $\langle N\rangle$ (bien definidos)

$$Z_\mu(T,V) \equiv \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right] \qquad \hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right]}$$

$\hookrightarrow$ rel. fundamental : gran potencial $\Omega(T,V,\mu) = -kT\,\ln Z_\mu(T,V)$

$$\Omega(T,V,\mu) = U - TS - \mu\langle N\rangle \quad \rightarrow \quad \langle N\rangle = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad \ldots$$

$$\frac{\sqrt{\left\langle \left(N-\langle N\rangle\right)^2\right\rangle}}{\langle N\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N\rangle}} \quad \rightarrow 0$$ **límite termodinámico**

equivalencia de ensambles : elegimos lo más conveniente

Ensamble gran canónico : Partículas idénticas

N partículas indistinguibles : probabilidad no cambia al intercambiar partículas k y ℓ

$$\hookrightarrow \qquad \left|\Psi(\,\dots,x_k,\,\dots,x_\ell,\,\dots;t)\right|^2 = \left|\Psi(\,\dots,x_\ell,\,\dots,x_k,\,\dots;t)\right|^2$$

$$\Psi(\,\dots,x_k,\,\dots,x_\ell,\,\dots;t) = \theta\;\Psi(\,\dots,x_\ell,\,\dots,x_k,\,\dots;t)$$

$\theta = +1$ para *bosones* (espín entero) Ψ simétrica

$\theta = -1$ para *fermiones* (espín semientero) Ψ antisimétrica

“postulado de simetrización”

fermiones $(\theta=-1)$ con 2 estados iguales $\rightarrow$ probabilidad nula

“ principio de exclusión de Pauli ”

variables “naturales” para Ψ : *números de ocupación* $\{n_\ell\}$

“segunda cuantización”

Gases ideales cuánticos (Reichl)

$$Z_\mu(T,V) = \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right]$$ en la representación de Fock

$\hat{H}$ y $\hat{N}$ son <u>diagonales</u>

estado $\boldsymbol{p}_\ell = \hbar \boldsymbol{k}_\ell$ $\quad\rightarrow\quad$ energía cinética $\epsilon_\ell = \hbar^2 k_\ell^2/(2m)$

$$\hookrightarrow \quad Z_\mu(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_j=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} S(N; n_o, \ldots, n_\infty)\; e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$$

$S(N; n_o, \ldots, n_\infty)$: número de configuraciones diferentes con $\{n_\ell\}$ / $\left(\sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell = N\right)$

"factor estadístico"

$\searrow$

diferencia estadísticas de Maxwell-Boltzmann , Bose-Einstein o Fermi-Dirac

partículas de Maxwell-Boltzmann : Ψ **no** respeta el postulado de simetrización

partículas *distinguibles* que obedecen la cuántica $+$ contaje correcto de Boltzmann $(\,/N!)$

Gases ideales cuánticos

$$Z_\mu(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_j=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} S(N; n_o, \dots, n_\infty)\, e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$$

$S(N; n_o, \dots, n_\infty)$: número de configuraciones diferentes con $\{n_\ell\}$ / $\left(\sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell = N\right)$

partículas **distinguibles** :

$$S_{\text{dist}}(N; n_o, \dots, n_\infty) = \frac{N!}{n_o! \dots n_j! \dots n_\infty!}$$

(difícil : conviene el ensamble canónico)

Maxwell-Boltzmann :

$$Z_\mu^{(\mathrm{MB})}(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} \frac{1}{n_o! \dots n_\infty!}\, e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$$

(ejercicio)

Gases ideales cuánticos

$$Z_\mu(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_j=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} S(N; n_o, \,\dots\,, n_\infty)\; e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$$

$S(N; n_o, \,\dots\,, n_\infty)$: número de configuraciones diferentes con $\{n_\ell\}$ / $\left(\sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell = N\right)$

bosones : cualquier conjunto $\{n_j\}$ nos deja bien $\rightarrow$ $S = 1$

$$Z_\mu^{(\mathrm{BE})}(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$$

$T \rightarrow \infty$: todos los $\{n_j\}$ a lo sumo 1 (todos los estados igualmente probables)

coincide con Maxwell-Boltzmann

fermiones : $\{n_j\}$ único estado , solo 0 ó 1

$$Z_\mu^{(\mathrm{FD})}(T,V) = \sum_{n_o=0}^{1} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{1} e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell - \mu)}$$

$T \rightarrow \infty$: todas las particiones coinciden

Partículas de Maxwell-Boltzmann

$$Z_\mu^{(\mathrm{MB})}(T,V) = \sum_{n_o=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_\infty=0}^{\infty} \frac{1}{n_o! \ldots n_\infty!} e^{-\beta \sum_{\ell=0}^{\infty} n_\ell(\epsilon_\ell-\mu)} = \prod_{\ell=0}^{\infty} \exp\left[e^{-\beta\,(\epsilon_\ell-\mu)}\right]$$

$$\hookrightarrow \quad \Omega_{\mathrm{MB}}(T,V,\mu) = -kT \ln Z_\mu^{(\mathrm{MB})}(T,V) = -kT \sum_{\ell=0}^{\infty} e^{-\beta\,(\epsilon_\ell-\mu)}$$

V muuuuuuuy grande (límite termodinámico) $\rightarrow$ autovalores $\boldsymbol{p}_\ell$ continuos

$$\sum_\ell \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{k} = \frac{V}{h^3} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$$ **(¡ejercicio!)**

$$\Omega_{\mathrm{MB}}(T,V,\mu) = -\frac{kTV}{h^3} \int \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}\; e^{-\beta(\frac{p^2}{2m}-\mu)} = -\frac{kTV}{h^3}\, 4\pi \int_0^\infty \mathrm{d}p\; p^2\, e^{-\beta(\frac{p^2}{2m}-\mu)}$$

$$\Omega_{\mathrm{MB}}(T,V,\mu) = -kTV\, e^{\beta\mu} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

Partículas de Maxwell-Boltzmann

longitud de onda térmica

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

mide el "desparramo" de la función de onda de las partículas (comparable con la de De Broglie)

$\rightarrow \quad \lambda \ll$ espaciamiento medio entre partículas : todas las estadísticas predicen lo mismo

(no hay solapamientos de funciones de onda individuales)

$$\Omega_{\mathrm{MB}}(T,V,\mu) = -\frac{kTV\,e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

rel. fundamental

$$\langle N\rangle = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = V\,e^{\beta\mu}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = \frac{V\,e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

$$\mu = kT\,\ln\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\,\lambda^3\right)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{5}{2}k - \frac{\mu}{T}\right)\frac{V\,e^{\beta\mu}}{\lambda^3} = \frac{5k\langle N\rangle}{2} - k\langle N\rangle\ln\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\,\lambda^3\right)$$

ec. Sackur-Tetrode

$$P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \frac{kT\,e^{\beta\mu}}{\lambda^3} = \frac{\langle N\rangle kT}{V}$$