1. Temperatura de Fermi

Según los apuntes, para partículas tridimensionales de espín $1/2\,(g_s = 2)$, tenemos una relación entre la energía/temperatura de Fermi y la densidad de partículas $\rho = N/V$:

$$\epsilon_F = \left(3\pi^2\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}\rho^{2/3}\,, \quad \epsilon_F = k_B T_F$$

Los electrones de conducción de los metales son un excelente e importante ejemplo de gas (casi) perfecto de fermiones. Consideremos los electrones de un metal alcalino como el sodio, con masa atómica 23 y $Z = 11$ electrones. Si cada átomo lleva 11 electrones, sólo un electrón por átomo está "libre". Es el electrón de conducción. Supongamos por tanto que si hay N átomos de sodio, podemos tratar los N electrones de conducción como un gas de electrones libres. La densidad del sodio es de $0,97$ gramos por centímetro cúbico. La masa de un átomo es $23 \times 1,66\ 10^{-27}$ kg. De aquí se deduce el número de átomos de sodio por unidad de volumen: $2,5\ 10^{28}\ \mathrm{m}^{-3}$, y éste es también el número de electrones de conducción por unidad de volumen. Lo que implica $\epsilon_F \simeq 3,1\mathrm{eV}$, es decir, una temperatura de Fermi del orden de 36000 K. En consecuencia, a temperaturas habituales de 300 K, ¡se puede considerar que los electrones de conducción en el sodio están a una temperatura cercana a cero con un grado de aproximación muy bueno!

$$\text{En un metal,} \quad T_F \simeq \text{ algunos } 10000 \text{ K}$$

La astrofísica proporciona ejemplos aún más espectaculares de gas de fermiones a temperaturas que alcanzan millones de grados, pero cuya densidad es tan alta que su temperatura de Fermi es superior a 10^9 K: a pesar de su altísima temperatura, los electrones de estas estrellas (a estas temperaturas, obviamente, están totalmente ionizados) ¡pueden tratarse como si estuvieran a temperatura cero! Éste es el caso de las enanas blancas.
Típicamente, una enana blanca es una estrella cuya masa es del orden de magnitud de la del Sol, pero cuyo radio es del orden de 5000 km (en lugar de 700000 km para el Sol) y cuya temperatura es del orden de 10^7 K. La densidad media del Sol es de $1,5\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}$ (menos densa que la Tierra...), la densidad de una enana blanca es aproximadamente un millón de veces mayor, típicamente $5\ 10^6\ \mathrm{kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}$. Está formado por un gas ionizado de núcleos, normalmente carbono (masa atómica 12) y oxígeno (masa atómica 14) y electrones.
Tenemos un gas de núcleos con una energía de Fermi $\epsilon_F \simeq 510^4$ K y un gas de electrones con una energía de Fermi $\epsilon_F \simeq 5\ 10^9$ K. El gas de núcleos es por tanto clásico y su presión viene dada por $P_n = \rho_n k_B T$ donde ρ_n es la densidad de núcleos. El gas de electrones, por otro lado, es degenerado, y aunque su temperatura es de diez millones de kelvin, ¡puede describirse como un gas de temperatura cero! ya que su temperatura T es al menos dos órdenes de magnitud inferior a su temperatura de Fermi. Su presión es, por tanto, la presión cuántica $P_e = \frac{2}{5}\rho_e k_B T_F$ donde ρ_e es la densidad de electrones ($\rho_e = Z\rho_n$). Por tanto, es el gas de electrones, que puede describirse como un gas a temperatura cero, el que garantiza la estabilidad de la estrella al oponerse a la presión gravitatoria. Este fenómeno se comprende desde la llegada de la mecánica cuántica y, más concretamente, desde el establecimiento de la estadística de Fermi-Dirac.

2. Fluctuaciones locales del número de partículas por unidad de volumen

El valor medio del número de partículas contenidas en el volumen V se obtiene de la forma siguiente:

$$\bar{N} = \frac{1}{\Xi}\sum_{(\ell)} N_\ell \mathrm{e}^{-(E_\ell - \mu N_\ell)/k_B T} = \frac{k_B T}{\Xi}\frac{\partial \Xi}{\partial \mu}$$

y,

$$\bar{N}^2 = \frac{1}{\Xi}\sum_{(\ell)} N_\ell^2 \mathrm{e}^{-(E_\ell - \mu N_\ell)/k_B T} = \frac{(k_B T)^2}{\Xi}\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2}$$

Tomando la derivada de $\bar{N}$, obtenemos

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{k_B T}{\Xi}\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2} - \frac{k_B T}{\Xi^2}\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \mu}\right)^2$$

lo que nos permite obtener

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T}\left[\bar{N}^2 - \bar{N}^2\right]$$

La fluctuación del número de partículas en Σ se caracteriza, por tanto, por la desviación cuadrática media

$$\Delta N = \left[k_B T\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}\right]^{1/2}$$

$(\Delta N)^2$ siendo por definición positiva, encontramos la condición de estabilidad del equilibrio que requiere que $\partial N/\partial \mu$ sea positiva o, lo que es lo mismo,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} > 0$$

En el ejemplo simple de un gas perfecto, N y μ están conectados por[1]

$$\mu = k_B T\left[\ln\frac{N}{V} + f(T)\right]$$

donde $f(T)$ es función únicamente de la temperatura (y de la naturaleza del gas). La desviación cuadrática media en este caso es

$$(\Delta N) = \sqrt{N}$$

y la fluctuación relativa

$$\left(\frac{\Delta N}{N}\right) = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

3. Adsorción de un gas en la superficie de un sólido

Las propiedades de un sistema de este tipo se determinan en cuanto conocemos su función de gran partición Ξ. Como los átomos son independientes e indistinguibles, Ξ puede factorizarse por un factor por trampa:

$$\Xi = \xi^A$$

ya que todas las trampas tienen la misma función de partición ξ. Una trampa puede contener cero o un átomo, y por tanto

$$\xi = 1 + \mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_0 + \mu)}, \quad \beta = 1/k_B T$$

[1]Usando el ensamble canónico, tenemos $\mu = \partial F/\partial N$, y $F = -k_B T \ln Z$ con $Z = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2}$

Esto da el número medio de átomos adsorbidos:

$$N_a = k_B T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} = A \frac{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_0+\mu)}}{1+\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_0+\mu)}}$$

Lo que implica

$$\theta = \frac{N_a}{A} = \frac{1}{1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_0+\mu)}},$$

Como el sistema está en equilibrio, el potencial químico del gas y de la superficie son iguales. Por lo tanto podemos calcular el potencial químico del gas para obtener el potencial químico de los átomos absorbidos. El gas puede ser estudiado por el ensamble canónico, y asumiendo que el gas es perfecto, obtenemos

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \Big(\int dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \Big)^{3N} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \Big(2m\pi k_B T \Big)^{3N/2}$$

lo que implica

$$F = -k_B T \ln Z \simeq -kBT \Big(-N \ln N + N + N \ln \Big(\frac{(2m\pi k_B T)^{3/2} V}{h^3} \Big) \Big)$$

es decir

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \simeq k_B T \Big(\ln N - \ln \Big(\frac{(2m\pi k_B T)^{3/2} V}{h^3} \Big) \Big)$$

o

$$e^{\beta\mu} = \frac{N h^3}{V (2m\pi k_B T)^{3/2}} = \frac{N}{V} \Big(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T} \Big)^{3/2}$$

Pero, sabemos que

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{k_B T N}{V}$$

lo que permite escribir

$$e^{\beta\mu} = \frac{P}{k_B T} \Big(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T} \Big)^{3/2}$$

Por lo tanto, la probabilidad de absorption se eescribe

$$\theta = \frac{1}{1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_0+\mu)}} = \frac{P}{P+P_0(T)}$$

con

$$P_0(T) = \Big(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \Big)^{3/2} (k_B T)^{5/2} e^{-\beta\epsilon}$$

Para cada valor de T es entonces posible trazar θ en función de la presión; esto produce una serie de curvas conocidas como isotermas de adsorción de Langmuir. A bajas presiones, θ es proporcional a P. A altas presiones, hay saturación; todos los sitios están ocupados.

$P_0(T)$ es una función creciente de la temperatura; a P fijo, θ disminuye por tanto a medida que aumenta la temperatura: cuanto mayor es la temperatura, más tiende la agitación térmica a sacar los átomos de las trampas y transferirlos al gas. Si se quiere "desgasificar" un sólido de los átomos adsorbidos que contiene, hay que calentarlo en una cámara de baja presión.