Problema de Microcanónico

Consideremos un sistema de N partículas distinguibles, cada una de las cuales puede estar en tres estados distintos: El estado 1, con energía 0 y volumen v; el estado 2, con energía 0 y volumen $v' = 2v$; y el estado 3, con energía ϵ y volumen v.

El sistema tiene energía total E y volumen total V.

(a) Calcule el número de partículas n_1, n_2 y n_3 en los estados 1, 2 y 3 respectivamente.

(b) Calcule la entropía del sistema en el ensamble microcanónico.

(c) Escriba a partir de lo anterior la energía E del sistema en función de la temperatura T. Discuta el límite de bajas y altas temperaturas, y discuta las relaciones entre n_1, n_2, n_3 en ambos limites.

(d) Calcule la capacidad calorífica a volumen constante.

Solución

(a) Partimos de:

$$\begin{cases} E = n_3\epsilon \iff n_3 = E/\epsilon \\ V = (n_1 + n_3)v + n_2 2v = v(n_1 + 2n_2 + n_3) \\ N = n_1 + n_2 + n_3 \end{cases} \iff \begin{cases} n_3 = E/\epsilon \\ V/v - E/\epsilon = n_1 + 2n_2 \\ N - E/\epsilon = n_1 + n_2 \end{cases} \tag{1}$$

Restando la segunda ecuación con la primera, obtenemos n_2:

$$n_2 = V/v - E/\epsilon - (N - E/\epsilon) = V/v - N \tag{2}$$

Y reemplazando ésto en la tercera ecuación $n_1 = N - E/\epsilon - n_2 = N - E/\epsilon - (V/v - N) = 2N - E/\epsilon - V/v$. Por lo tanto, finalmente obtenemos:

$$\begin{cases} n_1 = 2N - E/\epsilon - V/v \\ n_2 = V/v - N \\ n_3 = E/\epsilon \end{cases} \tag{3}$$

(b) Para saber la entropía en el ensamble microcanónico necesitamos la multiplicidad Ω del sistema (de partículas distinguibles), que es la cantidad de posibles sistemas que poseen energía total E, volumen total V, y número total de partículas N. O equivalentemente, es la cantidad de posibles sistemas que poseen los números de partículas n_1, n_2, n_3 en los estados 1,2,3 (respectivamente), que están definidos unívocamente en función de E, V, N como mostramos en el inciso anterior.

Por lo tanto, se puede calcular Ω de la siguiente forma:

$$\Omega = \underbrace{\binom{N}{n_1}}_{\substack{=\text{Cantidad de formas de} \\ \text{elegir } n_1 \text{ partículas en el estado 1} \\ \text{de un total de } N \text{ partículas}}} \cdot \underbrace{\binom{N-n_1}{n_2}}_{\substack{=\text{Cantidad de formas de} \\ \text{elegir } n_2 \text{ partículas en el estado 2} \\ \text{de un total de } N-n_1 \text{ partículas}}} \cdot \underbrace{\binom{N-n_1-n_2}{n_3}}_{\substack{=\text{Cantidad de formas de} \\ \text{elegir } n_3 \text{ partículas en el estado 3} \\ \text{de un total de } N-n_1-n_2 \text{ partículas}}} \tag{4}$$

Luego, utilizando la expresión del combinatorio:

$$\Omega = \binom{N}{n_1} \cdot \binom{N-n_1}{n_2} \cdot \binom{N-n_1-n_2}{n_3} = \frac{N!}{n_1!\cancel{(N-n_1)!}} \cdot \frac{\cancel{(N-n_1)!}}{n_2!\cancel{(N-n_1-n_2)!}} \cdot \frac{\cancel{(N-n_1-n_2)!}}{n_3!\cancel{(N-n_1-n_2-n_3)!}}$$
$$= \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!} \tag{5}$$

Con ésto, podemos calcular la entropía:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \left(\ln \left(\frac{N!}{n_1!n_2!n_3!} \right) \right) = k_B \Big(\ln(N!) - \ln(n_1!) - \ln(n_2!) - \ln(n_3!) \Big) \\ &\simeq k_B \Big(N(\ln N - 1) - n_1(\ln n_1 - 1) - n_2(\ln n_2 - 1) - n_3(\ln n_3 - 1) \Big) \\ &= k_B \Big(-N + n_1 + n_2 + n_3 + N \ln N - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2 - n_3 \ln n_3 \Big) \\ &= k_B \Big(N \ln N - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2 - n_3 \ln n_3 \Big) \end{aligned} \tag{6}$$

Escribiendo $n_1(E,V,N), n_2(E,V,N), n_3(E,V,N)$ en función de E,V,N de acuerdo a la ecuación 3, podemos escribir a la entropía en función de E,V,N:

$$\begin{aligned} S(E,V,N) = k_B \Big(& N \ln N - n_1(E,V,N) \ln n_1(E,V,N) - n_2(E,V,N) \ln n_2(E,V,N) + \\ & - n_3(E,V,N) \ln n_3(E,V,N) \Big) \end{aligned} \tag{7}$$

(c) Para calcular la energía en función de la temperatura, derivamos la entropía respecto a la energía:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left.\frac{\partial S}{\partial E}\right|_{V,N} = \sum_{i=1}^{3} \left.\frac{\partial n_i}{\partial E}\right|_{V,N} \cdot \left.\frac{\partial S}{\partial n_i}\right|_{n_j,\ j\neq i} \\ &= \underbrace{\left.\frac{\partial n_1}{\partial E}\right|_{V,N}}_{=-1/\epsilon} \cdot \left.\frac{\partial S}{\partial n_1}\right|_{n_2,n_3} + \underbrace{\left.\frac{\partial n_2}{\partial E}\right|_{V,N}}_{=0} \cdot \left.\frac{\partial S}{\partial n_2}\right|_{n_1,n_3} + \underbrace{\left.\frac{\partial n_3}{\partial E}\right|_{V,N}}_{=1/\epsilon} \cdot \left.\frac{\partial S}{\partial n_3}\right|_{n_1,n_2} \\ &= \frac{1}{\epsilon} \left(\left.\frac{\partial S}{\partial n_3}\right|_{n_1,n_2} - \left.\frac{\partial S}{\partial n_1}\right|_{n_2,n_3} \right) = \frac{k_B}{\epsilon} \Big(-(\ln n_3 + 1) + (\ln n_1 + 1) \Big) = \frac{k_B}{\epsilon} \ln \left(\frac{n_1}{n_3} \right) \end{aligned} \tag{8}$$

A partir de lo cual, podemos despejar n_1/n_3:

$$\frac{n_1}{n_3} = \exp \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \tag{9}$$

Y reemplazando $n_1(E,V,N)$ y $n_3(E,V,N)$ por las expresiones obtenidas en la ecuación 3, y buscando despejar E:

$$\exp\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right) = \frac{n_1}{n_3} = \frac{-E/\epsilon + 2N - V/v}{E/\epsilon} = -1 + \frac{2N - V/v}{E/\epsilon} \tag{10}$$

Luego:

$$E/\epsilon = \frac{2N - V/v}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right)} \tag{11}$$

Finalmente:

$$E = E(T,V,N) = \epsilon\left(\frac{2N - V/v}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right)}\right) \tag{12}$$

Si tomamos el límite de bajas temperaturas, tomamos $T \to 0 \iff \frac{\epsilon}{k_BT} \to \infty$ (con N, V fijos), por lo cual el denominador diverge y luego $E \to 0$. De hecho, observando que $\exp\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right) = \frac{n_1}{n_3}$ diverge a $+\infty$ en éste límite, entonces debe ocurrir que $n_3 \to 0$ (no hay partículas en el estado 3), lo cual es equivalente a pedir que $E = \epsilon n_3 \to 0$.

Y si tomamos el límite de altas temperaturas, es como tomar el límite: $\epsilon/(k_BT) \equiv x \to 0$. Luego, usando que (a orden 0 en Taylor) $\frac{\epsilon}{k_BT} = e^x \simeq 1 + \mathcal{O}(x)$:

$$E = E(T,V,N) = \epsilon\left(\frac{2N - V/v}{2}\right) + \mathcal{O}(x) = \epsilon\left(N - \frac{V}{2v}\right) + \mathcal{O}(x) \tag{13}$$

Observando que $\exp\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right) = \frac{n_1}{n_3}$ tiende a 1 en éste límite, entonces debe ocurrir que $n_1 = n_3$ en éste límite.

(d) Calculo el C_V derivando $E(T,V,N)$ obtenida en la ecuación 12:

$$\begin{aligned} C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_{V,N} &= \epsilon\,(2N - V/v)\,\frac{(-1)(\frac{-\epsilon}{k_BT^2})\exp\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right)\right)^2} \\ &= k_B(2N - V/v)\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\epsilon}{k_BT}\right)\right)^2} \end{aligned} \tag{14}$$