

Ensamble a elección

Enunciado

Considere una sólido que contiene M_A átomos distinguibles del elemento A y M_B átomos distinguibles de elemento B . En este sólido hay repartidos N electrones indistinguibles, con $N \leq M_A, M_B$. Cada electrón puede encontrarse en un orbital del átomo A con energía ϵ_A , o en un orbital del átomo B con energía ϵ_B . Además, cada electrón puede encontrarse con espín up, o espín down, con la misma energía. Suponga que $\epsilon_A < \epsilon_B$, y que no puede haber 2 electrones en un mismo átomo.



Figura 1

- Escriba la función de partición del sistema en el ensamble que le resulte más conveniente.
- Para el caso $N = M_A = M_B$, calcule el número de electrones N_A que se encuentran en átomos de tipo A , en función de la temperatura del sistema. Discutir los límites de altas y bajas temperaturas.
- Calcule para el caso del inciso (b) la energía media del sistema y el calor específico.

Resolución

Ensamble grancanónico

(a) Cada átomo puede contener un electrón up, un electrón down o ningún electrón. En el ensamble canónico este grado de libertad no es independiente para cada átomo, ya que en definitiva se tiene que respetar que haya N electrones totales. Sin embargo, en el ensamble grancanónico, esta restricción se relaja. Además estos grados de libertad son finitos y distinguibles. Por lo tanto podemos factorizar la función de partición grancanónica en funciones de partición para cada átomo individual.

$$Z_{GC} = \prod_{i=1}^{M_A+M_B} Z_i \quad (1)$$

Dentro de esta productoria, aparecerán solo 2 tipos de factores: los $Z_{i,A}$ correspondientes a átomos del elemento A y $Z_{i,B}$ correspondientes a átomos del tipo B , y se repetirán M_A veces y M_B veces, respectivamente

$$Z_{GC} = (Z_{i,A})^{M_A} (Z_{i,B})^{M_B} \quad (2)$$

donde

$$Z_{i,A} = z^0 e^{-\beta \cdot 0} + z^1 e^{-\beta \epsilon_A} + z^1 e^{-\beta \epsilon_A} = 1 + 2z e^{-\beta \epsilon_A} \quad (3)$$

donde el primer término corresponde a no tener ningún electrón, el segundo término a tener un electrón con espín up y el tercero a tener un electrón con espín down. Análogamente

$$Z_{i,B} = 1 + 2z e^{-\beta \epsilon_B} \quad (4)$$

con lo cual

$$Z_{GC} = \left(1 + 2z e^{-\beta \epsilon_A}\right)^{M_A} \left(1 + 2z e^{-\beta \epsilon_B}\right)^{M_B} \quad (5)$$

(b) En primer lugar escribimos z en términos de los datos del problema. Para eso determinemos el número total de electrones N

$$N = z \frac{\partial(\ln Z_{GC})}{\partial z} = \frac{2M_A z e^{-\beta\epsilon_A}}{1 + 2z e^{\beta\epsilon_A}} + \frac{2M_B z e^{-\beta\epsilon_B}}{1 + 2z e^{\beta\epsilon_B}} \quad (6)$$

esto lo podemos reescribir como

$$N = \frac{2M_A}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_A} + 2} + \frac{2M_B}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_B} + 2} \quad (7)$$

sacando denominador común y pasándolo multiplicando se obtiene la siguiente ecuación cuadrática para z^{-1}

$$N e^{\beta(\epsilon_A + \epsilon_B)} z^{-2} + 2 \left[(N - M_B) e^{\beta\epsilon_A} + (N - M_A) e^{\beta\epsilon_B} \right] z^{-1} + 4(N - M_A - M_B) = 0 \quad (8)$$

Para el caso planteado en que $N = M_A = M_B$, se simplifica a

$$N e^{\beta(\epsilon_A + \epsilon_B)} z^{-2} - 4N = 0 \quad (9)$$

de donde se puede despejar fácilmente que

$$z = \frac{1}{2} e^{\beta \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2}} \quad (10)$$

El número de electrones que se encuentran en un átomo del elemento A lo podemos hallar derivando a la función de partición grancanónica sólo de los átomos de ese elemento

$$N_A = z \frac{\partial(\ln Z_{GC,A})}{\partial z} = \frac{2N}{z^{-1} e^{\beta\epsilon_A} + 2} \quad (11)$$

que corresponde al primer término de la eq (7), en el caso particular $M_A = N$. Reemplazando aquí el valor de z obtenido antes, tenemos

$$N_A = \frac{N}{e^{\beta \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{2}} + 1} \quad (12)$$

Para ver la dependencia del potencial químico con la temperatura, recordamos que $z = e^{\beta\mu}$ y despejamos μ de la eq (10)

$$\mu = -kT \ln 2 + \frac{\epsilon_A + \epsilon_B}{2} \quad (13)$$

(c) Dado que $\beta \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{2} < 0$, al tender $\beta \rightarrow \infty$ en la eq (12), $N_A \rightarrow N$. Es esperable que a $T = 0$ el sistema se coloque en el estado con menor energía posible, que en este caso corresponde a poner todos los electrones en átomos del elemento A (ya que $\epsilon_A < \epsilon_B$).

Por otro lado al tender $\beta \rightarrow 0$, se recupera $N_A = N/2$, con lo cual $N_B = N/2$ para que haya un total N de electrones. Vemos que esto también es razonable, ya que la distribución de probabilidad de cada estado de un electrón se vuelve equiprobable para temperaturas infinitas. Es decir, un electrón puede encontrarse en un átomo del elemento A con la misma probabilidad que tiene de encontrarse en un átomo del elemento B .

(d) Aquí podemos escribir la energía media U del sistema a partir de

$$U = - \frac{\partial(\ln Z_{GC})}{\partial \beta} \quad (14)$$

o simplemente escribiendolo en términos de N_A y $N_B = N - N_A$

$$U = N_A \epsilon_A + (N - N_A) \epsilon_B \quad (15)$$

y reemplazando lo obtenido en eq (12)

$$U = \frac{N \epsilon_A}{e^{\beta \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{2}} + 1} + \frac{N \epsilon_B}{e^{\beta \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{2}} + 1} \quad (16)$$

Derivamos respecto de T y dividimos por N para obtener el calor específico.

Ensamble canónico

En este ensamble prefiero arrancar por el (b), luego (c) y finalmente (a) que es el más complicado.

(b) En este ensamble no podemos factorizar la función de partición de los electrones ya que estos son indistinguibles. De todas formas, es fácil si dividimos al sistema en el subsistema dado por los átomos del elemento A y el subsistema de los átomos del elemento B . Para cada subsistema de átomos A la energía total está dada por $N_A \epsilon_A$, pero hay que contar la cantidad de microestados compatibles con dicha energía. Para esto, hay que elegir de los M_A átomos, a $N_{A\uparrow}$ átomos con electrón up, $N_{A\downarrow}$ átomos con electrón down, y el resto ($M_A - N_{A\uparrow} - N_{A\downarrow}$) vacíos. El número de formas en que puede hacerse esto está dada por

$$\frac{M_A!}{N_{A\uparrow}!N_{A\downarrow}!(M_A - N_{A\uparrow} - N_{A\downarrow})!} \quad (17)$$

Sabemos que $N_{A\downarrow} = M_A - N_{A\uparrow}$, pero nos queda libre la cantidad de electrones que elegimos con espín up, con lo cual hay que sumar sobre este grado de libertad para tener todos los microestados

$$Z_{C,A} = \sum_{N_{A,\uparrow}}^{N_A} \frac{M_A!}{N_{A\uparrow}!(N_A - N_{A\uparrow})!(M_A - N_A)!} e^{-\beta N_A \epsilon_A} \quad (18)$$

Notar que también podríamos haber resuelto en el ensamble microcanónico, ya que al fijar el número de electrones N_A también estamos fijando la energía total del subsistema $E_A = N_A \epsilon_A$. La diferencia es que en el microcanónico no hubiésemos escrito la exponencial, y el resultado no sería $Z_{C,A}$ sino más bien Ω_A .

Como hicimos en el problema 5 de la guía 3, podemos aproximar esta sumatoria por su término más grande, ya que lo que importa es el logaritmo de $Z_{C,A}$. Es fácil comprobar que el máximo término corresponde a $N_{A\uparrow} = N_A/2$, con lo cual

$$Z_{C,A} \approx \frac{M_A!}{(N_A/2)!(N_A/2)!(M_A - N_A)!} e^{-\beta N_A \epsilon_A} \quad (19)$$

A partir de esto podemos calcular la energía libre de Helmholtz del subsistema

$$F_A = -kT \ln Z_{C,A} = -kT M_A \ln M_A + kT N_A \ln \left(\frac{N_A}{2} \right) + kT (M_A - N_A) \ln (M_A - N_A) + \epsilon_A N_A \quad (20)$$

de donde podemos calcular el potencial químico

$$\mu = \frac{\partial F_A}{\partial N_A} = kT \ln \left(\frac{N_A}{2} \right) - kT \ln (M_A - N_A) + \epsilon_A \quad (21)$$

Podemos calcular el mismo potencial químico de forma análoga para el subsistema de átomos del elemento B obteniendo

$$\mu = kT \ln \left(\frac{N_B}{2} \right) - kT \ln (M_B - N_B) + \epsilon_B \quad (22)$$

Igualando ambas expresiones, podemos llegar a que

$$\ln \left(\frac{N_A}{M_A - N_A} \frac{M_B - N_B}{N_B} \right) = \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{kT} \quad (23)$$

Si nos situamos en el caso particular en que $N = M_A = M_B$ entonces se simplifica a

$$\ln \left(\frac{N_A}{N - N_A} \frac{N - N_B}{N_B} \right) = \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{kT} \quad (24)$$

y podemos identificar que $N_B = N - N_A$ y $N - N_B = N_A$ con lo cual

$$\ln \left(\frac{N_A}{N - N_A} \right)^2 = \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{kT} \quad (25)$$

y de aquí podemos despejar N_A

$$N_A = \frac{N e^{\frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{2kT}}}{1 + e^{\frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{2kT}}} \quad (26)$$

que es equivalente a lo que obtuvimos en la eq (12).

(b) Igual que lo que escribí para el otro ensamble.

(c) En este caso resulta conveniente escribir la energía total en términos de N_A como hicimos en la ecuación (15). De lo contrario, necesitaríamos derivar a $\ln Z_C$ de todo el sistema respecto de β que puede resultar un poco molesto.

(a) Si quisiera escribir la función de partición canónica de todo el sistema, esta no la puedo factorizar en los subsistemas A y B ya que estos no son independientes en este ensamble: $N_A + N_B = N$.

En este caso, como dijimos antes, al fijar N_A también quedará fijada la energía del subsistema $E_A = N_A \epsilon_A$. Pero al fijar N_A , también quedará fijado $N_B = N - N_A$, y entonces también quedará fijada la energía de este otro subsistema $E_B = (N - N_A) \epsilon_B$. En síntesis, al fijar N_A en este ensamble, estamos fijando la energía total del sistema a $E = N_A \epsilon_A + (N - N_A) \epsilon_B$

$$Z_C = \sum_{N_A=0}^N \Omega(N_A) e^{-\beta E} = \sum_{N_A=0}^N \Omega(N_A) e^{-\beta [N_A \epsilon_A + (N - N_A) \epsilon_B]} \quad (27)$$

donde $\Omega(N_A)$ es el número de microestados compatibles con un dado N_A . Este lo podemos escribir inspirándonos en la ec (18), pero recordando tener en cuenta los posibles microestados para el subsistema B

$$\Omega(N_A) = \sum_{N_{A,\uparrow}}^{N_A} \frac{M_A!}{N_{A,\uparrow}! (N_A - N_{A,\uparrow})! (M_A - N_A)!} \sum_{N_{B,\uparrow}}^{N - N_A} \frac{M_B!}{N_{B,\uparrow}! (N - N_A - N_{B,\uparrow})! (M_B - N + N_A)!} \quad (28)$$

Podemos notar que el resultado global sería

$$Z_C = \sum_{N_A=0}^N Z_{C,A}(N_A) Z_{C,B}(N - N_A) \quad (29)$$