

Ejercicio Ensamblés

Enunciado

Considere un sistema de N partículas distinguibles no interactuantes. Cada partícula puede tener dos energías, 0 y ϵ , y para cada energía hay infinitos estados posibles, que corresponden a que la partícula tenga volumen nv_0 , donde v_0 es una constante positiva y $n = 0, 1, 2, \dots$. El volumen total del sistema es la suma de los volúmenes de las partículas.

- Calcule la entropía del sistema en el ensamble microcanónico. Con ella, calcule la ecuación de estado que vincula a la presión p , el volumen V , la temperatura T y el número de partículas N . Obtenga también la energía E en términos de T, V, N .
- Escoja otro ensamble, y muestre que obtiene los mismos resultados en el límite termodinámico ¿Cómo es la ecuación de estado en el límite de baja presión $pv_0 \ll kT$?
- ¿Cómo se modifica la ecuación de estado si no se permite la posibilidad de que $n = 0$? Explique por qué a bajas presiones la ecuación de estado coincide con la del inciso (b).

Resolución

- Al estar en el ensamble microcanónico, fijamos E, V y N .

Fijar E implica fijar el número de partículas N_ϵ con energía ϵ , puesto que $E = N_\epsilon \epsilon$. Para obtener la multiplicidad de estados asociada a las energías, hay que contar de cuantas formas pueden distribuirse los N_ϵ en el total N de partículas. Esto es

$$\Omega_\epsilon = \frac{N!}{N_\epsilon!(N - N_\epsilon)!} \quad (1)$$

Por otro lado, $V = \sum_{i=1}^N n_i v_0$ donde la cantidad de términos N está también fijo. Esto implica fijar el resultado de la suma $M_0 = \sum_{i=1}^N n_i$, con lo cual $V = v_0 M_0$. Esto es análogo a lo que hacíamos en el problema 2 de la guía 3 para un sistema de osciladores armónicos, en donde conocíamos el número total de excitaciones $M_0 = \sum_{i=1}^N n_i$, pero no como estas excitaciones se repartían en cada oscilador. En definitiva es análogo al problema de los libros en las cajas (problema 5 guía 3). En este problema podemos pensar que n_i representa la cantidad de libros que hay en la i -ésima caja, y $M_0 = \sum_{i=1}^N n_i$ representa la cantidad total de libros, que está fija. Por lo tanto,

$$\Omega_v = \frac{M_0 + N - 1}{M_0!(N - 1)!} \quad (2)$$

Dado que en este sistema, el volumen de cada partícula es independiente a la energía de esa partícula y de las demás, podemos multiplicar las dos multiplicidades obtenidas para obtener la total

$$\Omega = \frac{N!}{N_\epsilon!(N - N_\epsilon)!} \frac{(M_0 + N - 1)!}{M_0!(N - 1)!} \approx \frac{(N + M_0)!}{N_\epsilon!(N - N_\epsilon)!M_0!} \quad (3)$$

en donde usamos que N es macroscópico, con lo cual podemos despreciar el 1 que está restando. A partir de esto calculamos la entropía

$$S(N_\epsilon, M_0, N) = k \ln \Omega \quad (4)$$

la cual, luego de aplicar la aproximación de Stirling, resulta

$$S = k(N + M_0) \ln(N + M_0) - kN_\epsilon \ln N_\epsilon - k(N - N_\epsilon) \ln(N - N_\epsilon) - kM_0 \ln M_0 \quad (5)$$

o también

$$S = k \ln \frac{(N + M_0)^{(N+M_0)}}{N_\epsilon^{N_\epsilon} (N - N_\epsilon)^{(N-N_\epsilon)} M_0^{M_0}} \quad (6)$$

Aquí ya podemos reemplazar a $N_\epsilon = \frac{E}{\epsilon}$ y a $M_0 = \frac{V}{v_0}$, obtenemos una expresión de $S(E, V, N)$

$$S = k \ln \frac{(N + V/v_0)^{(N+V/v_0)}}{(E/\epsilon)^{E/\epsilon} (N - E/\epsilon)^{(N-E/\epsilon)} (V/v_0)^{V/v_0}} \quad (7)$$

Esta ya es una relación fundamental, con lo cual, podemos derivarla para obtener p y T

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} = \frac{kT}{v_0} \ln \left(\frac{Nv_0}{V} + 1 \right) \quad (8)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = \frac{k}{\epsilon} \ln \left(\frac{N\epsilon}{E} - 1 \right) \quad (9)$$

De esta última expresión, podemos despejar $E(T, V, N)$

$$E = \frac{N\epsilon}{e^{\epsilon/kT} + 1} \quad (10)$$

- (b) El ensamble más conveniente en este caso es el ensamble isobárico. Esto es debido a que ese ensamble no fija ni la energía total ni el volumen total del sistema. De esta forma, sólo en este ensamble ocurre que los volúmenes que puede tomar cada partícula es independiente del volumen del resto de las partículas. Y lo mismo ocurre con las energías. Por ende, en este ensamble, las partículas se comportan como independientes entre sí. Además, el enunciado indica que son distinguibles y no interactuantes. Esto nos permite factorizar la función de partición isobárica

$$Z_I = \prod_{i=1}^N Z_i \quad (11)$$

La forma de escribir la función de partición isobárica de una partícula es

$$Z_i = \sum_{v_i=0} e^{-\beta p v_i} \sum_{\epsilon_i} e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_{n_i=0} e^{-\beta p v_0 n_i} (1 + e^{-\beta \epsilon}) \quad (12)$$

Dado que el binomio entre paréntesis no depende de n_i , podemos sacarlo fuera de la sumatoria y reconocer la serie geométrica

$$Z_i = (1 + e^{-\beta \epsilon}) \sum_{n_i=0} (e^{-\beta p v_0})^{n_i} = (1 + e^{-\beta \epsilon}) \frac{1}{1 - e^{-\beta p v_0}} \quad (13)$$

Dado que la función de partición de cada partícula es la misma, deducimos que la función de partición de todo el sistema es

$$Z_I = \left(\frac{1 + e^{-\beta \epsilon}}{1 - e^{-\beta p v_0}} \right)^N \quad (14)$$

A partir de esto podemos reobtener la energía interna como

$$U = -\frac{\partial \ln Z_I}{\partial \beta} = \frac{N\epsilon}{e^{\beta\epsilon} + 1} \quad (15)$$

y también obtener el volumen total del sistema a partir de

$$\langle V \rangle = -\frac{\partial \ln Z_I}{\beta p} = \frac{Nv_0}{e^{\beta pv_0} - 1} \quad (16)$$

Esta última expresión es equivalente a la ec. (8) si identificamos que $\langle V \rangle = V$ en el límite termodinámico.

En el límite en que $pv_0 \ll kT$, podemos aproximar por Taylor a la exponencial $e^{\beta pv_0}$ dentro de la ec. (16)

$$\langle V \rangle = \frac{Nv_0}{1 + \beta pv_0 - 1} = \frac{NkT}{p} \quad (17)$$

que coincide con la ecuación de estado de un gas ideal.

(c) Si excluimos la posibilidad $v_i = 0$ obtenemos que la ecuación (13) ahora es

$$Z_i = (1 + e^{-\beta\epsilon}) \sum_{n_i=1}^{\infty} (e^{-\beta pv_0})^{n_i} = (1 + e^{-\beta\epsilon}) \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} (e^{-\beta pv_0})^{n_i} - 1 \right) \quad (18)$$

resultando en

$$Z_i = (1 + e^{-\beta\epsilon}) \frac{1}{e^{\beta pv_0} - 1} \quad (19)$$

Esto implica que $\langle V \rangle$ ahora será

$$\langle V \rangle = \frac{Nv_0}{1 - e^{-\beta pv_0}} \quad (20)$$

Pero el límite a bajas presiones sigue coincidiendo con la ecuación de estado de un gas ideal. Esto se debe a que, cuanto más baja es la presión del sistema a una dada temperatura y número de partículas, mayor será el volumen total del sistema. Que el sistema tenga un volumen grande, en este caso implica que la mayoría de las partículas se encontrarán en estados nv_0 con n grande, haciendo que la proporción de partículas en estados con volumen 0 (en caso de estar permitido) sea despreciable de todas formas. Con lo cual, para altas presiones, considerar estos estados con volumen cero no resulta significativo.