Ejercicio Ensambles

Enunciado

Considere un sistema de N partículas distinguibles y no interactuantes. Las energías monoparticulares son $\epsilon_i = \epsilon_0 n^2$, donde $n = 0, 1, 2, ...$ y tienen degeneración g.

(a) Calcule el número de microestados con energía entre $E - \Delta E$ y E, asumiendo $E/\epsilon_0, N >> 1$, y de ahí obtenga la entropía del sistema $S(E, N)$. Calcule la temperatura T en función de E y N.

(b) Muestre que obtiene el mismo resultado para $T(E; N)$ utilizando algún ensamble distinto del microcanónico.

(c) Suponga ahora que las partículas son indistinguibles, pero trate esta indistinguibilidad de forma aproximada aplicando el conteo de Boltzmann. Suponiendo que $g = \alpha V$, donde V es el volumen del sistema, obtenga una expresión que relacione la presión p, el potencial químico μ, T y V.

Resolución

(a) En el ensamble microcanónico, fijamos la energía total del sistema E. Esta viene dada por

$$H(n_i) = \epsilon_0 \sum_{i=1}^{N} {n_i}^2 \tag{1}$$

Notar la analogía con un gas unidimensional de partículas libres en el cual

$$H(p_i) = \sum_{i=1}^{N} \frac{{p_i}^2}{2m} \tag{2}$$

Si estamos en el espacio N-dimensional donde cada n_i corresponde a una coordenada, el número de estados correspondientes a una dada energía E correspondería al número de estados cuya posición esté a una distancia $\sqrt{E/\epsilon_0}$ del 0. Es decir, al número de estados que correspondan a la hipersuperficie esférica con radio $r = \sqrt{E/\epsilon_0}$.

Sin embargo, el enunciado nos dice que encontremos el número de microestados con energía entre E y $E - \Delta E$, lo cual corresponde al número de estados que quedarían graficados en el volumen entre dos hipersuperficies con distinto radio.

Dado que en nuestro sistema $E/\epsilon_0 << 1$, podemos pensar que el espaciado entre niveles de energía es suficientemente pequeño en comparación con la energía total E. Esto nos permitirá calcular la multiplicidad de estados de forma aproximada a partir de una integral, al igual que lo hicimos para un gas ideal en el problema 8 de la guía 3.

Tengamos en cuenta que si nuestras coordenadas del gráfico son las n_i, cada estado está a un $\Delta n_i = 1$ de distancia con los demás. Con lo cual la densidad de estados sería simplemente 1. Pero ojo, si tenemos en cuenta la degeneración g para cada partícula, entonces decimos que hay g^N estados para cada unidad de hipervolumen en este gráfico.

Entonces contar estados no será más que encontrar el hipervolumen correspondiente a las energías entre $E - \Delta E$ y E, y luego multiplicarlo por g^N. Esto podemos escribirlo como la resta de

$$\tilde{\Omega}(E) = \frac{g^N}{2^N} \int_{E(n_i) \leq E/\epsilon_0} d^N n \tag{3}$$

con

$$\tilde{\Omega}(E-\Delta E) = \frac{g}{2^N}\int_{E(n_i)\leq(E-\Delta E)/\epsilon_0} d^N n \tag{4}$$

A diferencia del problema 8, en este caso hay un 2^N dividiendo ya que estamos calculando sólo el volumen del cuadrante positivo, octante positivo, o como sea que se llame en N dimensiones. Esto se debe a que $n_i > 0$ a diferencia de p_i en el gas ideal que podía ser negativo.

Recordemos que el volumen de una hiperesfera en N dimensiones es

$$\frac{\pi^{N/2}}{(N/2)!}r^N \tag{5}$$

donde, en este caso, $r = \sqrt{E/\epsilon_0}$. Teniendo esto en cuenta

$$\tilde{\Omega}(E) - \tilde{\Omega}(E-\Delta E) = \frac{g^N}{2^N}\frac{\pi^{N/2}}{(N/2)!}\left(\frac{E}{\epsilon_0}\right)^{N/2} - \frac{g^N}{2^N}\frac{\pi^{N/2}}{(N/2)!}\left(\frac{E-\Delta E}{\epsilon_0}\right)^{N/2} \tag{6}$$

y por lo tanto

$$\Omega(E) = \tilde{\Omega}(E) - \tilde{\Omega}(E-\Delta E) = \frac{g^N}{2^N}\frac{\pi^{N/2}}{(N/2)!}\left(\frac{E}{\epsilon_0}\right)^{N/2}\left(1 - \left(\frac{E-\Delta E}{E}\right)^{N/2}\right) \tag{7}$$

Tomando que $0 < \Delta E \leq E$ y que N grande, podemos despreciar el segundo término frente al primero. Luego, a partir de esta multiplicidad calcular la entropía

$$S = k\ln\Omega = Nk\ln\left(\frac{g}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_0}}\right) - \frac{Nk}{2}\ln E - \frac{N}{2}\ln\frac{N}{2} + \frac{N}{2} \tag{8}$$

A partir de esta expresión, calculamos la temperatura

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{kN}{2E} \tag{9}$$

que corresponde a lo que habríamos obtenido por equipartición.

(b) En el ensamble canónico, las energías monoparticulares son independientes entre sí. Además las partículas son distinguibles, con lo cual podemos factorizar la función de partición. Como cada partícula es idéntica a las demás

$$Z_C = (Z_i)^N \tag{10}$$

con

$$Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} g e^{-\beta\epsilon_0 {n_i}^2} \tag{11}$$

Como dijimos antes, dado que la separación entre niveles es muy chica en comparación a la energía total, podemos aproximar la sumatoria por una integral

$$Z_i = \int_0^\infty dn_i g e^{-\beta\epsilon_0 {n_i}^2} = \frac{g}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\epsilon_0}} \tag{12}$$

Por lo tanto

$$Z_C = \left(\frac{g}{2}\right)^N\left(\frac{\pi}{\beta\epsilon_0}\right)^{N/2} \tag{13}$$

Procedemos a calcular la energía media U

$$U = -\frac{\partial \ln Z_C}{\partial \beta} = \frac{N}{2\beta} \tag{14}$$

Esta expresión es equivalente a la ec (9).

(c) Ahora como las partículas son indistinguibles, la función de partición canónica no se factoriza. Sin embargo, si tratamos a la indistinguibilidad de forma aproximada tenemos que

$$Z_C = \frac{1}{N!} {Z_i}^N \tag{15}$$

En este inciso nos conviene trabajar en el ensamble gran canónico, o en el isobárico isotérmico, debido a las variables que nos pide que relacionemos. Para escribir la función de partición gran canónica

$$Z_{GC} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_C = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \frac{1}{N!} \frac{g^N}{2^N} \sqrt{\frac{\pi}{\beta\epsilon_0}}^N = e^{z\frac{g}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\epsilon_0}}} \tag{16}$$

A partir de esto escribimos al gran potencial

$$\Xi = -kT \ln Z_{GC} = -kTz\frac{\alpha V}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta\epsilon_0}} \tag{17}$$

donde identificamos $g = \alpha V$. Finalmente derivamos respecto de V para obtener la presión

$$p = -\frac{\partial \Xi}{\partial V} = \frac{1}{2}(kT)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \alpha \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_0}} \tag{18}$$