Guía 3, clase 3

Wednesday, 21 April 2021 17:08

8. Considere un gas ideal monoatómico en el microcanónico. La energía de cada partícula es $\epsilon = p^2/2m$.

   (a) Calcule el volumen del espacio de fases encerrado por la superficie de energía E.

   (b) Calcule la entropía, primero como función E y luego como función de T.

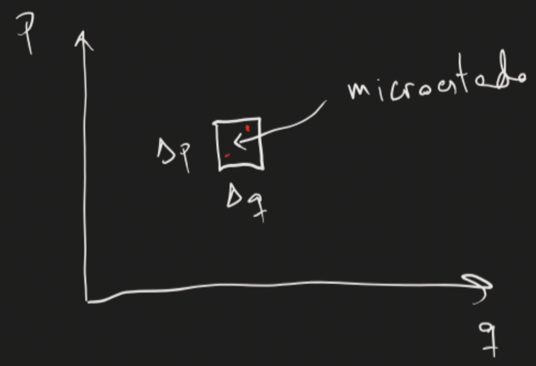
   (c) Encuentre la energía, la capacidad calorífica a volumen constante y la ecuación de estado.

   (d) En particular, demuestre que la ecuación de estado para un gas ideal clásico es $PV = NkT$ independientemente de cuál es la relación entre la energía y el impulso de las partículas. [Por ejemplo, para un gas ordinario $\epsilon(p) = p^2/2m$; para uno ultrarrelativista, $\epsilon(p) = cp$.]

~~Microestado: punto (q, p) en espacio de fases.~~

~~$\longrightarrow$ $\Omega(E) = \#$ puntos de la superficie $H(q,p) = E$~~ $= \infty$

Microestado: cajita en espacio de fases, de volumen h^{3N}



→ Microestados no tienen energía definida → $\Omega(E)$ # microestados con energía entre $E - \Delta E$ y E

Gas ideal: $H(p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$

$\bar{\Omega}(E) \equiv$ # microestados con energía $< E$

$$\bar{\Omega}(E) = \frac{\text{Volumen de la región con energía} < E}{\text{Volumen de 1 microestado}}$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \int_{H(p)<E} d^{3N}q \, d^{3N}p = \frac{V^N}{h^{3N}} \underbrace{\int_{\underbrace{H(p)<E}_{\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}}} d^{3N}p}$$

vol. recipiente

Volumen de una esfera de radio $\sqrt{2mE}$ en espacio de $3N$ dimensiones

$V(\sqrt{2mE}, 3N)$

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 < 2mE$$

Wiki $\rightarrow$ $\boxed{V(r,n) = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} r^n}$

$n=2 \rightarrow V(r,2) = \pi r^2$

$n=3 \quad V(r,3) = \frac{4}{3}\pi r^3$

$z! = \Gamma(z+1)$

$\left(\frac{3}{2}\right)! = \Gamma(5/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$

$$\Rightarrow \bar{\Omega}(E) = \frac{1}{h^{3N}} V^N \, V(\sqrt{2mE}, 3N)$$

$$= \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\sqrt{2mE}\right)^{3N} = \boxed{\frac{V^N}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{\sqrt{2\pi mE}}{h}\right)^{3N} = \bar{\Omega}(E)}$$

$$\Rightarrow \Omega(E) = \bar{\Omega}(E) - \bar{\Omega}(E-\Delta E)$$

$$= \bar{\Omega}(E)\left[1 - \underbrace{\frac{\bar{\Omega}(E-\Delta E)}{\bar{\Omega}(E)}}_{\left(\frac{E-\Delta E}{E}\right)^{3N/2}}\right] = \bar{\Omega}(E) \; !$$

$$\left(\frac{E-\Delta E}{E}\right)^{3N/2} \xrightarrow[\text{límite termo}]{} 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\Omega(E) = \frac{V^N}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}\left(\frac{\sqrt{2\pi m E}}{h}\right)^{3N}}$$

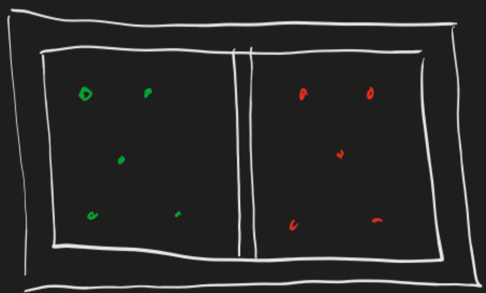
$$\Rightarrow S = k \log \Omega = k\left\{ N \log\left[V\left(\frac{\sqrt{2\pi m E}}{h}\right)^3\right] \underbrace{- \overbrace{\frac{3N}{2}\log\frac{3N}{2}}^{N \log\left(\frac{3N}{2}\right)^{3/2}} + \frac{3N}{2}}_{=} \right\}$$

$$- \log\left(\frac{3N}{2}\right)!$$

$$\boxed{= Nk\left\{ \log\left[V \underbrace{\left(\frac{\sqrt{2\pi m E/(3N/2)}}{h} \right)^3}_{= 1/\lambda^3} \right] + \frac{3}{2} \right\} = S}$$

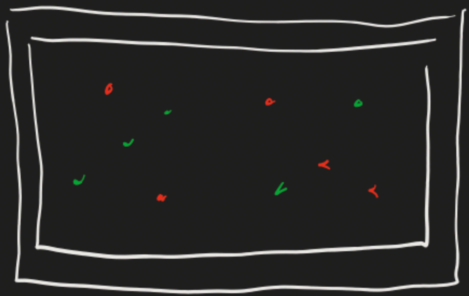
Longitud de onda térmica de de Broglie $\qquad \lambda \equiv \dfrac{h}{\sqrt{2\pi m E/(3N/2)}}$

S NO ES EXTENSIVA !



$S_i = 2S$

Paradoja de Gibbs



$$S_f = 2S + 2Nk \log 2 > S_i$$

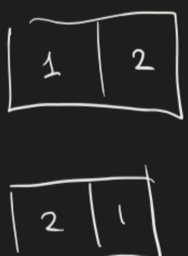
$$(\vec{q}, \vec{p}) = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$$

Partículas tienen que ser indistinguibles !

Recordemos prob libros y cajas: $\Omega_{ind} \simeq \dfrac{\Omega_{dist}}{N!}$ CONTEO DE BOLTZMANN

Muchas + cajas q libros $\longleftrightarrow$ gas muy diluido

Estado A Estado B



$$\Omega_{dist} = 4 \qquad \Omega_{ind} = 3 \neq \frac{\Omega_{dist}}{2!}$$

$$\Omega_{ind} = \frac{\Omega_{dist}}{N!} \Rightarrow S_{ind} = S_{dist} - \underbrace{Nk(\log N - 1)}_{= \, k \log N!}$$

$$= Nk\left\{\log \frac{V}{\lambda^3} + \frac{3}{2}\right\} - Nk(\log N - 1)$$

$$\Rightarrow \boxed{S = Nk\left[\log\frac{V}{N\lambda^3} + \frac{5}{2}\right]}$$

Extensiva!

Fórmula de Sackur-Tetrode

$E(T)$?

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = Nk\frac{\partial}{\partial E}\log E^{3/2} = \frac{3}{2}Nk\frac{\partial}{\partial E}\log E = \frac{3}{2}\frac{Nk}{E}$$

$$S = Nk\left[\log\left(E^{3/2}\times \text{cosas}\right) + \text{algo}\right]$$

$$\Rightarrow \boxed{E = \frac{3}{2}NkT}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m \, E/\left(\frac{3N}{2}\right)}} = \boxed{\frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} = \lambda}$$

Ec. de estado? $p(T, V, N)$ $\qquad dE = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = Nk \frac{\partial}{\partial V} \log V = \frac{Nk}{V}$$

$$\Longrightarrow \boxed{p = \frac{NkT}{V}}$$

(d) Probar q esta ec. de estado vale $\forall$ sistema con $H = H(p)$

$$\Omega(E) = \frac{1}{N!}\,\Omega_{dist}(E) = \frac{1}{N!}\,\bar{\Omega}(E) = \frac{1}{N!}\int_{H(p)<E} \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{h^{3N}}$$

$$= \underbrace{\frac{V^N}{N!\,h^{3N}}\int_{H(p)<E} d^{3N}p}_{=\,f(E,N)} = V^N f(E,N)$$

$$\Rightarrow\quad S = k \log \Omega = Nk \log V + k \log f(E,N)$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{Nk}{V} \quad\Rightarrow\quad p = \frac{NkT}{V}$$

9. Encuentre la función de partición del gas ideal en el ensamble canónico. La energía de cada partícula es $\epsilon = p^2/2m$. Calcule $S(T,V,N)$ y compare con el resultado del ensamble microcanónico.

10. Encuentre la función de partición del gas ideal en el ensamble gran canónico. La energía de cada partícula es $\epsilon = p^2/2m$. Calcule $S(T,V,\mu)$ y compare con los resultados de los otros ensambles.

9.

$$Z = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_E \underbrace{\Omega(E)}_{= \frac{\Omega_{dist}(E)}{N!}} e^{-\beta E} = \frac{1}{N!} \underbrace{\sum_E \Omega_{dist}(E) e^{-\beta E}}_{= Z_{dist}}$$

$$\Rightarrow \quad Z = \frac{1}{N!} Z_{dist}$$

$$Z_{dist} = Z_1^N$$

$$\sqrt{\frac{\pi}{\beta/2m}} = \sqrt{2\pi m k T}$$

$$\overbrace{\left(\int_{-\infty}^{\infty} dp \; e^{-\beta p^2/2m} \right)}^{=}{}^{3}$$

$$Z_1 = \underbrace{\int \frac{d^3q \, d^3p}{h^3}}_{} e^{-\beta p^2/2m} = \frac{V}{h^3} \overbrace{\int \underbrace{d^3p}_{dp_x \, dp_y} \underbrace{e^{-\beta p^2/2m}}_{= e^{-\beta p_x^2/2m} e^{-\beta p_y^2/2m} e^{-\beta p_z^2/2m}}}^{=} = \frac{V}{h^3} \left(\sqrt{2\pi m k T} \right)^3 = \boxed{\frac{V}{\lambda^3} = Z_1}$$

$\sum_m$ dp_z

$$e^{-\beta E_m} = \frac{\int_{\text{cajita } m} d^3q\, d^3p}{h^3}\, e^{-\beta E_m} \cong \int_{\text{cajita } m} \frac{d^3q\, d^3p}{h^3}\, e^{-\beta p^2/2m}$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} Z_{dist} = \frac{1}{N!} Z_1^N = \boxed{\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N = Z}$$

a. Grancanónico

$$Z_{GC} = \sum_m e^{-\beta(E_m - \mu N_m)} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m|N} e^{-\beta(E_m - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \underbrace{e^{\beta\mu}}_{\substack{= z \\ \text{fugacidad}}}{}^{N} \underbrace{\sum_{m|N} e^{-\beta E_m}}_{= Z_c(N)} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \underbrace{Z_c(N)}_{= \frac{1}{N!} Z_1^N}$$

$$= \underbrace{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(z Z_1 \right)^N}_{\text{taylor de la exponencial}} = e^{z Z_1} = \boxed{e^{z V / \lambda^3} = Z_{GC}}$$

Teorema de equipartición

Para un sistema clásico, formado por partículas distinguibles (o indistinguibles en la aproximación de Boltzmann), cada grado de libertad que entra cuadráticamente en el hamiltoniano contribuye en $kT/2$ a la energía.

Demostración. Escribamos $\vec{x} = (\vec{q}, \vec{p})$, donde $\vec{q}$ y $\vec{p}$ son respectivamente los vectores que dan todas las posiciones y todos los momentos de las partículas que forman el sistema. Supongamos que una de estas $6N$ coordenadas de espacio de fases, digamos x_1, entra cuadráticamente en el hamiltoniano,

$$H(\vec{x}) = \alpha x_1^2 + H'(\vec{x}'),$$

donde $\vec{x}'$ es el vector formado por las restantes $6N-1$ componentes de $\vec{x}$. Entonces la función de partición es

$$\begin{aligned} Z &= \int \frac{d^{6N}x}{h^{3N}} e^{-\beta H(\vec{x})} = \int dx_1 \frac{d^{6N-1}x'}{h^{3N}} e^{-\beta\alpha x_1^2} e^{-\beta H'(\vec{x}')} \\ &= \left(\int dx_1 e^{-\beta\alpha x_1^2} \right) Z' = \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}} Z', \end{aligned}$$

donde Z' es la función de partición de los grados de libertad descriptos por $\vec{x}'$. La energía del sistema es entonces

$$E = -\partial_\beta \log Z = -\partial_\beta \log \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}} - \partial_\beta \log Z' = \frac{kT}{2} + E',$$

como queríamos demostrar. Acá hemos supuesto que las partículas eran distinguibles, pero si son indistinguibles y usamos la aproximación de Boltzmann no cambia nada, simplemente hay que poner un $1/N!$ delante de Z.

$$-\partial_\beta \left(\log \frac{1}{\sqrt{\beta}} + \log \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right)$$

$$-\partial_\beta \log \frac{1}{\sqrt{\beta}}$$

$$=$$

$$+\partial_\beta \log \sqrt{\beta}$$

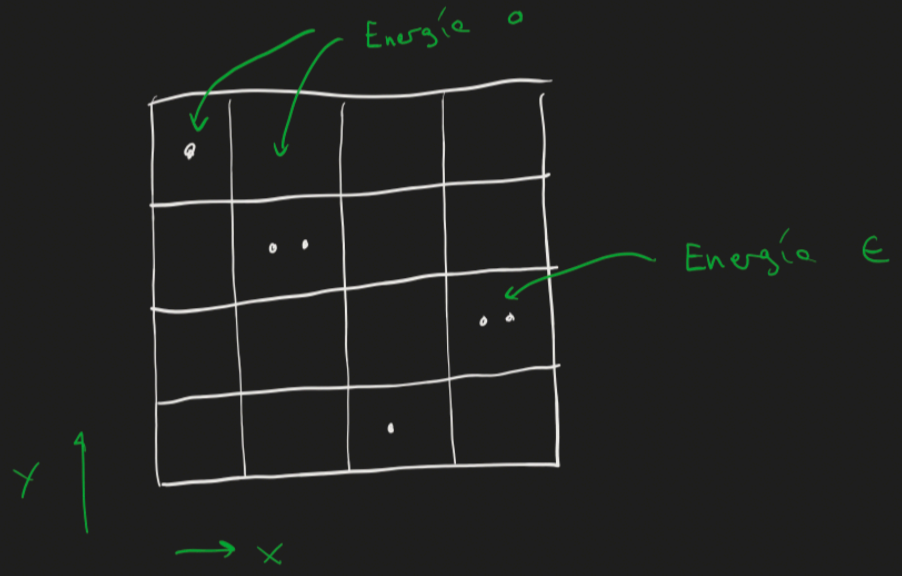
$$=$$

$$\frac{1}{2} \partial_\beta \log \beta = \frac{1}{2\beta}$$

M

15. Un fluido de partículas que interactúan con un potencial repulsivo puede ser modelado como un "gas reticular". Considere un recipiente dividido en $\cancel{N}$ celdas, cada una de volumen v, comparable al volumen de una partícula. Una celda desocupada o una ocupada por una sola partícula tienen energía cero. Una celda ocupada por 2 partículas tiene energía ϵ, y ninguna celda puede estar ocupada por más de 2 partículas. En el ensamble gran canónico encuentre la energía media por celda, la concentración de partículas c (número de partículas dividido por N) y la presión p en términos de la temperatura y del potencial químico. Encuentre expresiones aproximadas para la energía media por celda y la presión en términos de T y c en los límites en que c es muy pequeña y muy cercana a su máximo valor.

+ partículas indistinguibles



Libros y cajas indistinguible

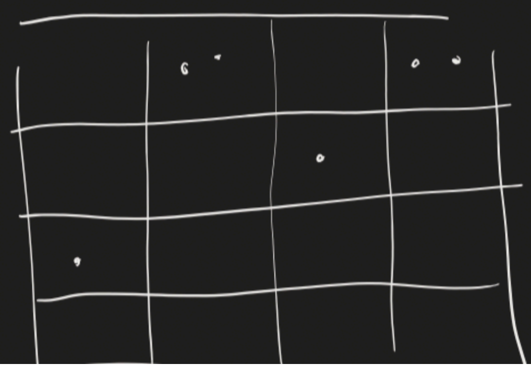
$\longrightarrow$ Particiones

$3 = 1+1+1$

$3 = 2+1$

$3 = 3$

Fórmula de Ramanujan



$$Z = \sum_m e^{-\beta(E_m - \mu N_m)} = \sum_{m_1,\dots,m_M} e^{-\beta\left[\epsilon_{m_1} + \dots + \epsilon_{m_M} - \mu\left(n_{m_1} + \dots + n_{m_M}\right)\right]}$$

granca

$$= \underbrace{\left(\sum_{m_1} e^{-\beta(\epsilon_{m_1} - \mu n_{m_1})}\right)}_{= Z_1} \cdot \dots \cdot \underbrace{\left(\sum_{m_M} e^{-\beta(\epsilon_{m_M} - \mu n_{m_M})}\right)}_{= Z_M}$$

$$= Z_1^M$$

$$Z_1 = \sum_m e^{-\beta(\epsilon_m - \mu n_m)} = \underset{m=0 \text{ parts}}{1} + \underset{m=1 \text{ part}}{e^{\beta\mu}} + \underset{m=2 \text{ parts}}{e^{-\beta(\epsilon - 2\mu)}}$$

$$= \boxed{1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon} = Z_1}$$

$$z = e^{\beta\mu}$$

$$E_1 = -\left(\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z_1\right)_{\beta\mu} = -\left(\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z_1\right)_z$$

Isobárico

$$E = -\left(\partial_\beta \log Z\right)_{\beta f}$$

$$= \boxed{-\frac{\left(-\epsilon e^{-\beta\epsilon} z^2\right)}{1 + z + z^2 e^{-\beta\epsilon}} = E_1}$$

$$N_1 = +\left(\frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \log Z_1\right)_\beta = z \frac{\partial}{\partial z} \log Z_1$$

p ?

$$pV = -\underbrace{\boxed{}}_{} = \boxed{+ kT \log Z = pV}$$

$$E - TS - \mu N = -pV \qquad Z_1^M$$

$$\underbrace{E}_{=\, TS - pV + \mu N}$$

$$\Rightarrow \quad pV = M kT \log Z_1 \quad \Rightarrow \quad p = \frac{MkT}{V} \log Z_1$$

$$= \boxed{\frac{kT}{v} \log Z_1 = p}$$

Microcanónico?

$m_1 = 3$

$m_2 = 2$

\# celdas con 2 parts.

$$E = \epsilon\, m_2$$

$$N = m_1 + 2\, m_2$$

\# celdas con 1 part.

$$\boxed{\begin{aligned} m_2 &= E/\epsilon \\ m_1 &= N - 2E/\epsilon \end{aligned}}$$

$$\Omega = \binom{M}{m_2}\binom{M-m_2}{m_1} = \frac{M!}{m_2!\,\cancel{(M-m_2)!}}\;\frac{\cancel{(M-m_2)!}}{m_1!\,(\underbrace{M-m_2-m_1}_{= m_0})!}$$

$$= \boxed{\frac{M!}{m_2!\, m_1!\, m_0!} = \Omega}$$

POR QUÉ Z NO FACTORIZA EN EL CANÓNICO? EJEMPLO

2 celdas, 2 partículas

$$Z = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_{m_1, m_2} e^{-\beta(\epsilon_{m_1} + \epsilon_{m_2})} = \sum_{m_1=0}^{2} e^{-\beta \epsilon_{m_1}} \sum_{m_2 = 2 - m_1} e^{-\beta \epsilon_{m_2}}$$

parts en celda 1

← porque $m_1 + m_2 = 2$ (vínculo del # partículas)

↳ 1 solo término!

$$= \sum_{m_1=0}^{2} e^{-\beta \epsilon_{m_1}} e^{-\beta \epsilon_{2-m_1}} \Rightarrow \text{No factoriza}$$

$$Z_{GC} = \sum_m e^{-\beta(E_m - \mu N_m)} = \sum_{m_1, m_2} e^{-\beta(\epsilon_{m_1} - \mu m_1)} e^{-\beta(\epsilon_{m_2} - \mu m_2)}$$

$$= \sum_{m_1=0}^{2} e^{-\beta(\epsilon_{m_1} - \mu m_1)} \sum_{m_2=0}^{2} e^{-\beta(\epsilon_{m_2} - \mu m_2)} = Z_1 Z_2 \Rightarrow$$

Sí factoriza, gracias a que no tengo el vínculo del # partículas