

Ensemble microcánico

Weber

- ① Considera un sistema aislado descrito por una energía en el rango entre E y $E + \delta E$, y un conjunto de posibilidades externas en rangos apropiados.
 Sea E_i la energía total del i -ésimo microestado.
 Sea P_i la probabilidad de que el sistema se encuentre en E_i .
 La energía promedio \bar{E} es $\bar{E} = \sum_i P_i E_i$.

La suma es únicamente sobre los microestados accesibles.
 De los postulados de mecanica estadistica sabemos que todos los microestados son equiprobables, la probabilidad de que el sistema esté en cualquier microestado es constante mientras que la energía esté en el rango E , $E + \delta E$.

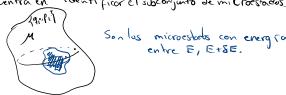
Supongamos que tenemos D estados,
 $P_i = \frac{1}{D}$

El valor esperado de cualquier propiedad es

$$X = \sum_i P_i A_i = \frac{A_i}{D}.$$

A_i es el valor de la propiedad A_i cuando el sistema se encuentra en el i -ésimo estado.

La dificultad de trabajar con el ensemble microcánico se encuentra en identificar el subconjunto de microestados.



Por ejemplo, el gas ideal.



¿Cuál es la distribución de velocidades del gas?

El Hamiltoniano de N -gases ideales encerrados en contenedores

$$H(\{q_i\}, \{p_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \phi(x_i)$$

Donde $\phi(x)$ es la función potencial para representar al contenedor

$$\phi(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \neq V \\ \infty & \text{si } x = V \end{cases}$$

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

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

$$R = \sqrt{mE}$$

En consecuencia la constante C en el m.c.

$$P_{mc}(E) = \begin{cases} C & E \leq H(\mu) \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{de otro modo.} \end{cases}$$

De la condición de normalización

$$1 = \int_{\{q_i\}} P_{mc}(E) = \int_{\{q_i\}} \frac{d\mu}{\Omega(E+E+\Delta E)} = \left[\frac{\Omega(E+\Delta E)}{\Omega(E)} - \frac{\Omega(E)}{\Omega(E+\Delta E)} \right] C$$

donde $\Omega(E)$ y $\Omega(E+\Delta E)$ son los volúmenes de los espacios fase

$H(\mu) \leq E$ y $H(\mu) \leq E + \Delta E$, respectivamente

$$C = \frac{1}{\Omega(E+\Delta E) - \Omega(E)}$$

$$\Omega(E) = \int_{\{q_i\}} d\mu = \int_{\{q_i\}} \prod_{i=1}^N \frac{dp_i}{2\pi m} = \prod_{i=1}^N \frac{2\pi m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} p_i^2 dp_i = \prod_{i=1}^N \frac{2\pi m}{2} \frac{R^2}{(2\pi m)^{1/2}}$$

$$V_F(p_i, d) = \frac{\pi^{3N/2} R^3}{(2\pi m)^{3N/2}}$$

$$\Omega(E) = V^N \frac{\pi^{3N/2} R^3}{(2\pi m)^{3N/2}} = \frac{\sqrt{\pi}^{3N/2} (2mE)^{3N/2}}{(2\pi m)^{3N/2}}$$

* $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$ con $x \in \mathbb{C}^*$, $\Gamma(x) = (x-1)!$. Cuando x no es entero,
 $\Gamma(x+r) = x\Gamma(r)$.

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right) = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$$

$$V_p(\rho, 3) = \frac{\pi^{3/2} \rho^3}{(3!)!} = \frac{\pi^{3/2} \rho^3}{3! \sqrt{\pi}} = \frac{9}{8} \pi \rho^3.$$

$$\left(\frac{3}{2}\right)! = \Gamma\left(\frac{3}{2} + 1\right) = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$$

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\tilde{\Omega}(E+\Delta E) - \tilde{\Omega}(E)}{\Delta E} = \frac{\partial \tilde{\Omega}(E)}{\partial E} = \frac{V^N (2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}-1\right)! E}$$

$$C = \frac{1}{\Delta E} \cdot \frac{1}{\partial \tilde{\Omega}(E)} = \frac{1}{\Delta E} \frac{\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}{V^N (2\pi m E)^{\frac{3N}{2}} E}$$

¿Cuáles es la distribución de probabilidad de p_i ?

Se obtiene integrando la distribución conjunta $f_{m,c}(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$

sobre todas las variables excepto en p_i :

$$f(p_i) = \int dP_2 \dots dP_N dq_1 dq_2 \dots dq_N \rho_{m-c}(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$$

$$= \int dP_2 \dots dP_N V^N C$$

$$2m \cdot p_i^2 \leq \sum_{i=2}^N p_i^2 \leq 2m(E + \Delta E) \cdot p_i^2$$

$$= \left[V_p(\sqrt{2m(E + \Delta E) - p_i^2}, 3N-1) - V_p(\sqrt{2mE - p_i^2}, 3N-1) \right] V^N C$$

Ahora bien, tenemos que cuando $\Delta E \rightarrow 0$

$$\lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\left[V_p(\sqrt{2m(E + \Delta E) - p_i^2}, 3N-1) - V_p(\sqrt{2mE - p_i^2}, 3N-1) \right]}{\Delta E} = \frac{\partial}{\partial E} V_p\left(\sqrt{2mE - p_i^2}, 3N-1\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{\pi^{\frac{(3N-1)}{2}} (2mE - p_i^2)^{\frac{(3N-1)}{2}}}{\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)!} \right] = \frac{\pi^{\frac{(3N-1)}{2}} (2mE - p_i^2)^{\frac{3(N-1)}{2}}}{2m\pi^{\frac{3(N-1)}{2}} \left(\frac{3(N-1)}{2}\right)!}$$

$$f(p_i) = \frac{2m\pi^{\frac{(3N-1)}{2}} (2mE - p_i^2)^{\frac{3(N-1)}{2}}}{\left(\frac{3(N-1)}{2}\right)!} \left(\frac{3N}{2} - 1\right)! = \frac{\left(\frac{3N}{2} - 1\right)!}{\left(\frac{3N-1}{2} - 1\right)!} \frac{(2mE - p_i^2)^{\frac{3(N-1)}{2}}}{2m\pi^{\frac{3N}{2}}} E^{\frac{3N}{2}}$$

$$f(p_i) \xrightarrow[N \rightarrow \infty]{} \frac{E^{\frac{3N}{2}}}{2m\pi^{\frac{3N}{2}}} \propto (2mE - p_i^2)^{\frac{3(N-1)}{2}} = \left(\frac{1}{2mE}\right)^{\frac{3(N-1)}{2}} \left(1 - \frac{p_i^2}{2mE}\right)^{\frac{3(N-1)}{2}}$$

Recordando que $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 + \frac{x}{n})^n = e^x$ $N-1 \approx N$

$$\Rightarrow f(p_i) = \frac{(2mE)^{-\frac{(N-1)2}{2}}}{2m\pi^{\frac{3N}{2}}} \left(1 - \frac{p_i^2}{2mE}\right)^{\frac{3N}{2}} \rightarrow \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mE}\right)$$

$$1 \stackrel{!}{=} \int_0^1 f(p_i) dp_i, \Rightarrow f(p_i) = \frac{1}{\lambda \sqrt{2\pi m^{\frac{3N}{2}}}} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mE}\right)$$

Recordando que en el gas ideal, $E = \frac{3}{2} N k_B T$

$$f(p_i) = \frac{1}{\lambda \sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left(-\frac{p_i^2 / km}{k_B T}\right)$$

Es la dist. de vel. de Boltzmann.

② 2009

Considera un sistema de N -partículas no interactantes, cada una tiene posición y momento magnético dados. Están inmersas en un campo magnético H .

Cada partícula puede existir en uno de dos estados de energía

$$E = 0 \text{ ó } E = g\mu H : \quad \mu: \text{momento magnético.}$$

Considera que los partículas son indistinguibles.

(a) La entropía, S , del sistema puede ser escrita como $S = k_B \ln \Omega(E)$ donde k_B es la constante de Boltzmann y E la energía total del sistema.

Explíca el significado de $\Omega(E)$.

Sol. $\Omega(E)$ es el número de todos los posibles estados microscópicos del sistema con energía E , donde

$$0 \leq E \leq NE, \quad E = g\mu H$$

(b) Escribe una expresión para $S(n)$, donde " n " es el número de partículas en el estado excitado. Haz una gráfica de $S(n)$.

$$\text{Sol. } S(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad S(n) = k_B \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right)$$

$$\underbrace{S(n=0)}_{0}, \underbrace{S(n=N)}_{0}$$

$$S \text{ es máximo en } n = \frac{N}{2}$$



(c) Deriva la aproximación de Stirling para grandes "n"

$$\ln(n!) = n \ln(n) - n$$

aproximando $\ln(n!)$ por una integral.

$$\text{Sol. } \sum_{n=1}^N \ln(n!) \rightarrow \int_1^N \ln(x) dx = n \ln(n) - n + 1 \underset{n \gg 1}{\approx} n \ln(n) - n$$

(d) Recescribe el resultado en (b) usando (c). Encuentra el valor de n para S más.

$$\begin{aligned} S(n) &= \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) = \ln(N!) - \ln(n!(N-n)!) \\ &= \ln(N!) - \ln(n!) - \ln(N-n)! \\ &\stackrel{\text{Stirling}}{=} N \ln(N) - N - (n \ln(n) - n) - ((N-n) \ln(N-n) - (N-n)) \\ &= N \ln(N) - N - n \ln(n) + n - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) \\ S(n) &= N \ln \left(\frac{N}{N-n} \right) - n \ln \left(\frac{n}{N-n} \right) \quad \underset{\partial S(n)}{\underbrace{\frac{\partial}{\partial n}}} = N \frac{(N-n)-(N-n)}{N-n} + \ln \left(\frac{n}{N-n} \right) = \frac{N}{N-n} + \ln \left(\frac{n}{N-n} \right) \\ \frac{\partial S(n)}{\partial n} &= N \frac{(N-n)}{N-n} \left(\frac{N}{N-n} \right)^2 - \left[\frac{N}{N-n} + \ln \left(\frac{n}{N-n} \right) \right] \quad \underset{f}{\underbrace{\frac{\partial f}{\partial x}}} = \frac{\partial f^1 - f^2}{\partial x} \\ &= \frac{N}{N-n} - \frac{N}{N-n} - \ln \left(\frac{n}{N-n} \right) = - \ln \left(\frac{n}{N-n} \right) \\ &= \ln(N-n) - \ln(n) \stackrel{\frac{1}{2}}{=} 0 \\ n &= \frac{N}{2} \quad N - \frac{N}{2} = \frac{N}{2} \\ \ln \left(\frac{N}{2} \right) - \ln \left(\frac{N}{2} \right) &= 0. \end{aligned}$$

(e) $\frac{1}{T} = \frac{dS(n)}{dE}$, $E = NE = g\mu NH$. La entropía máxima se da en

$$E = \frac{NE}{2}. \quad E > \frac{1}{2}NE, \quad \frac{\partial S}{\partial E} < 0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{dS(n)}{dE} < 0 \Rightarrow \boxed{T < 0}.$$

2018 T < 0.

(f) ¿Por qué sale $T < 0$ aquí?

Porque el sistema está acotado por arriba.

④ Una idealización de un cristal unidimensional con N sitios en la red y un mismo número de vacancias.

Sea E la energía necesaria para mover un átomo de un sitio a una vacancia y sea " n " el número de átomos ocupando vacancias en el equilibrio.

(a) ¿d Energía interna?

(b) ¿Cuál es la entropía?

(c) En T_{eq} . ¿Cuántas vacancias hay en el sólido? (supón $n \gg 1$)

Solución

$$(a) U = U_0 + nE,$$

(b) Existen C_N^n maneras de tomar n -átomos de N sitios
y C_N^n maneras de accomodarlos en $N-n$ sitios

$$Q = (C_N^n)^2$$

$$S = k \ln(Q) = 2k \ln \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right]$$

$$S \approx 2k \left[N \ln(N) - n \ln(n) - (N-n) \ln(N-n) \right]$$

Cisco
Weber

$$(c) T y V fijos \Rightarrow F = U - TS = U_0 + nE - 2kT [N \ln(N) - n \ln(n) - (N-n) \ln(N-n)].$$

$$\frac{\partial F}{\partial n} \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{en equilibrio})$$

$$\frac{\partial F}{\partial n} = E - 2kT \left[\ln(N-n) - \ln(n) \right] \stackrel{!}{=} 0$$

$$E = 2kT_{eq} [\ln(N-n) - \ln(n)]$$

$$e^{\frac{E}{2kT_{eq}}} = \frac{N}{n} - 1 \Rightarrow \frac{N}{n} = e^{\frac{E}{2kT_{eq}}} + 1$$

$$n = \frac{N}{e^{\frac{E}{2kT_{eq}}} + 1}$$