Física Estadística

Relación 5: Colectividad macrocanónica

Problema 1. Obtenga la función de partición macrocanónica de un gas ideal clásico sin estructura interna, en función de V, T y μ. A partir de ella calcule la entropía. Compruebe que, expresando la entropía en términos de (T, V, N), se llega a la misma expresión que la obtenida empleando las colectividades canónica y microcanónica.

Tenemos un gas ideal clásico de partículas indistinguibles. Como ya hemos visto anteriormente, la función de partición canónica factoriza en este caso, $Z_N(T,V) = Z_1^N/N!$, con

$$Z_1 = \frac{V}{\Lambda(T)^3}$$

la función de partición canónica de una partícula libre clásica (ver relación anterior), y donde hemos definido la longitud de onda térmica $\Lambda(T) = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$. Definiendo la fugacidad $\lambda = \mathrm{e}^{\beta\mu}$, la función de partición macrocanónica se escribe

$$\Xi(T,V,\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N(T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\lambda^N Z_1^N = \mathrm{e}^{\lambda Z_1} = \mathrm{e}^{\lambda V/\Lambda(T)^3}$$

El potencial macrocanónico es por tanto

$$J = k_B T \ln \Xi = k_B T \lambda Z_1 = k_B T \mathrm{e}^{\beta\mu} \frac{V}{\Lambda(T)^3}$$

A partir de J podemos calcular ahora la entropía del sistema

$$S = \left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{\mu,V} = \frac{V}{h^3}\left(2\pi m k_B\right)^{3/2} k_B \frac{\partial}{\partial T}\left(T^{5/2}\mathrm{e}^{\beta\mu}\right) = \mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\Lambda(T)^3}\left[\frac{5}{2}k_B - \frac{\mu}{T}\right]$$

y el número medio de partículas

$$\langle N\rangle = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial\mu}\left(k_B T \mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\Lambda(T)^3}\right) = \mathrm{e}^{\beta\mu}\frac{V}{\Lambda(T)^3}$$

o equivalentemente

$$\beta\mu = \ln\left(\frac{\langle N\rangle}{V}\Lambda(T)^3\right) = \ln(\langle n\rangle \Lambda^3)$$

donde hemos definido la densidad media $\langle n\rangle = \langle N\rangle/V$. Podemos usar ahora las dos últimas expresiones en la fórmula para la entropía, obteniendo

$$S = \langle N\rangle k_B\left(\frac{5}{2} - \beta\mu\right) = \langle N\rangle k_B\left[\frac{5}{2} - \ln(\langle n\rangle\Lambda^3)\right]$$

que no es más que la ecuación de Sackur-Tetrode para la entropía del gas ideal que ya derivamos en su momento a partir de la colectividad canónica. Teniendo en cuenta ahora el teorema de equipartición, sabemos que la energía interna del gas ideal se escribe como

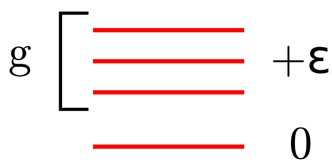
$$\langle E\rangle = \frac{3}{2}\langle N\rangle k_B T$$

Podemos usar esta expresión para eliminar la dependencia de la entropía anterior en T en favor de la energía, obteniendo

$$S = Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln\left[\frac{V}{\langle N\rangle} \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{\langle E\rangle}{\langle N\rangle} \right)^{3/2} \right] \right\}$$

que de nuevo es la entropía del gas ideal que ya calculamos a partir de la colectividad microcanónica. Esto nos permite ver la equivalencia de los resultados obtenidos en las tres colectividades en un ejemplo concreto.

Problema 2. Un sistema macroscópico en equilibrio está formado por partículas distinguibles del mismo tipo, que pueden estar en dos posibles niveles energéticos: uno con energía nula y otro con energía $+\varepsilon$. El nivel superior posee degeneración g, mientras que el nivel fundamental no está degenerado. Calcule la función de partición macrocanónica y la energía media del sistema en función del número medio de partículas.



Tenemos N partículas distinguibles sin interacción entre ellas, por lo que la función de partición canónica factoriza, $Z_N = Z_1^N$. Si $\lambda = \mathrm{e}^{\beta\mu}$ es la fugacidad para potencial químico μ, la función de partición macrocanónica será entonces

$$\Xi(T,\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_1^N = \frac{1}{1-\lambda Z_1}$$

donde hemos supesto que $\lambda Z_1 < 1$ para que la serie converja. La función de partición canónica para una partícula en este caso particular es

$$Z_1 = 1 + g\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}$$

de donde obtenemos

$$\Xi(T,\lambda) = \frac{1}{1-\lambda\left(1+g\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)}$$

Calculamos ahora el potencial macrocanónico

$$J = k_B T \ln \Xi = -k_B T \ln(1-\lambda Z_1) = -k_B T \ln\left[1-\lambda\left(1+g\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)\right]$$

de donde obtenemos el número medio de partículas en el sistema,

$$\langle N\rangle = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial J}{\partial \lambda}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial \lambda}{\partial \mu}\right) = \beta\lambda\left(\frac{\partial J}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = -\beta\lambda k_B T\frac{-Z_1}{1-\lambda Z_1} = \frac{\lambda Z_1}{1-\lambda Z_1}$$

Para calcular la energía media del sistema, usamos la expresión que ya obtuvimos en clase

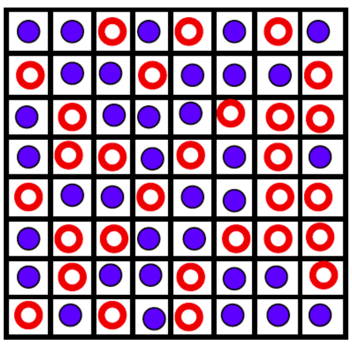
$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{\lambda}$$

Es importante tener en cuenta que esta derivada se realiza considerando constante la fugacidad λ (o el producto $\beta\mu$) y no únicamente el potencial químico μ. Partiendo de la expresión de Ξ y haciendo la derivada, obtenemos

$$\langle E\rangle = g\varepsilon\frac{\lambda \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1-\lambda\left(1+g\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)} = \varepsilon\langle N\rangle\frac{g\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1+g\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}$$

donde en la última expresión hemos usado que $\frac{\langle N\rangle}{Z_1} = \frac{\lambda}{1-\lambda Z_1}$, tal y como hemos calculado antes. De esta manera obtenemos el mismo resultado que hubiéramos derivado usando la colectividad canónica. El número $\langle n_+\rangle \equiv \langle N\rangle\frac{g\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1+g\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}$ es el número medio de partículas en el estado excitado.

Problema 3. Consideremos un sistema de N partículas con dos posibles estados de espín. Las partículas, que se encuentran localizadas en posiciones definidas de una red cristalina (i.e. son distinguibles) y no interaccionan entre sí, tienen momento magnético μ_m y están sometidas a un campo magnético externo $\mathbf{B} = B\hat{z}$ en la dirección positiva del eje $\hat{z}$. Suponemos, para simplificar, que los espines sólo pueden orientarse paralelamente o antiparalelamente al campo, $s_z(i) = \pm 1$, por lo que el Hamiltoniano del sistema es $H = -\mu_m \sum_{i=1}^{N} s_z(i) B$. Usando la colectividad macrocanónica, calcule la energía media del sistema y discuta su comportamiento para $T \to 0$ y $T \to \infty$.



Podemos ver este problema como un sistema con dos tipos de partículas, e.g. rojas y azules (con espín $s_z = \pm 1$, respectivamente), que deben distribuirse en un retículo. Los niveles de energía son discretos, ya que el espín solo puede orientarse paralelo al campo, con energía $-\mu_m B$, o antiparalelo al campo, con energía, $+\mu_m B$. Tenemos por tanto N partículas distinguibles (localizadas) e independientes (no interaccionan entre sí), de donde resulta inmediato comprobar que la función de partición canónica factoriza, $Z_N = Z_1^N$, con

$$Z_1 = e^{-\beta\mu_m B} + e^{\beta\mu_m B}$$

de donde

$$Z_N = \left(e^{-\beta\mu_m B} + e^{\beta\mu_m B}\right)^N = \left[2\cosh\left(\beta\mu_m B\right)\right]^N$$

La función de partición macrocanónica para una fugacidad $\lambda = \mathrm{e}^{\beta\mu}$ (con μ el potencial químico) es

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_1^N = \frac{1}{1-\lambda Z_1} = \frac{1}{1-2\lambda\cosh\left(\beta\mu_m B\right)}$$

El potencial macrocanónico vendrá dado por

$$J = k_B T \ln \Xi = -k_B T \ln\left(1-\lambda Z_1\right)$$

Para calcular la energía media del sistema, usamos la expresión antes comentada

$$\langle E\rangle = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_\lambda$$

donde de nuevo resaltamos que esta derivada se realiza a fugacidad λ contante. Partiendo de la expresión de Ξ y haciendo la derivada, obtenemos

$$\langle E\rangle = -\mu_m B \frac{\lambda\left(\mathrm{e}^{\beta\mu_m B} - \mathrm{e}^{-\beta\mu_m B}\right)}{1-\lambda\left(\mathrm{e}^{-\beta\mu_m B} + \mathrm{e}^{\beta\mu_m B}\right)} = -\mu_m B \frac{2\lambda\sinh\left(\beta\mu_m B\right)}{1-2\lambda\cosh\left(\beta\mu_m B\right)}$$

Para entender mejor esta expresión, calculamos ahora el número medio de partículas

$$\langle N\rangle = \left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \beta\lambda \left(\frac{\partial J}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = -\beta\lambda k_B T \frac{-Z_1}{1-\lambda Z_1} = \frac{\lambda Z_1}{1-\lambda Z_1}$$

de donde vemos trivialmente que

$$\frac{\langle N\rangle}{Z_1} = \frac{\lambda}{1-\lambda Z_1}$$

La energía media se puede escribir como

$$\langle E\rangle = -\mu_m B \frac{\lambda}{1-\lambda Z_1} 2\sinh(\beta\mu_m B) = -\mu_m B \frac{\langle N\rangle}{Z_1} 2\sinh(\beta\mu_m B) = -\langle N\rangle \mu_m B \tanh(\beta\mu_m B)$$

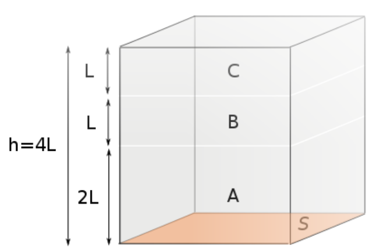
donde hemos usado que $Z_1 = 2\cosh(\beta\mu_m B)$ tal y como hemos calculado antes. En el límite de bajas temperaturas, $T \to 0$ o equivalentemente $\beta \to \infty$, usando las propiedades asintóticas de la tangente hiperbólica ($\lim_{x\to\infty} \tanh(x) = 1$), tendremos por tanto que $\langle E\rangle \underset{T\to 0}{\longrightarrow} -\langle N\rangle \mu_m B$, tal y como era de esperar ya que en este límite todas las partículas se encuentran en el estado de menor energía. Por otro lado, para el caso $T \to \infty$, tendremos $\langle E\rangle \underset{T\to\infty}{\longrightarrow} 0$ puesto que $\tanh(x=0) = 0$. En este límite las partículas pueden estar en cualquiera de los dos estados con igual probabilidad.

Problema 4. Un gas clásico en equilibrio está formado por N partículas que no interactúan entre sí, y que se mueven dentro de un recipiente de área S y altura $4L$. Las partículas están sometidas a la acción de un campo externo dado por:

$$V(z) = \begin{cases} 2V_0 & 0 < z < 2L \\ V_0 & 2L < z < 3L \\ 0 & 3L < z < 4L \end{cases} \qquad V_0 > 0$$

Además, cada partícula posee grados de libertad internos discretos, de forma que puede estar en dos estados cuánticos distintos de energía 0 y ε, con degeneración 1 y 3, respectivamente.

1. Calcule la función de partición canónica del sistema.
2. Determine las probabilidades de que, al escoger una partícula cualquiera, ésta se encuentre en las regiones A, B y C. Estudie qué ocurre con estas probabilidades en el límite de temperaturas elevadas y temperaturas bajas.
3. Determine el número medio de partículas en la región B que se encuentra en estado ε.
4. Suponiendo que el sistema se encuentra abierto al exterior y en equilibrio, obtenga la función de partición macrocanónica.
5. Calcule el número medio de partículas, $\langle N \rangle$, en función de la temperatura, el volumen y la fugacidad del sistema.



Apartado 1. Tenemos un sistema ideal de partículas indistinguibles. La función de partición canónica por tanto factorizará, $Z_N = Z_1^N/N!$. El Hamiltoniano total es $H = \sum_{i=1}^N h_i$, con

$$h_i = \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) + \epsilon_i$$

y donde $\epsilon_i = 0, \varepsilon$ es la energía asociada al estado interno.

Por tanto, un microestado del sistema de N partículas viene dado por el conjunto $\{(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \epsilon_i)\}$. Puesto que el Hamiltoniano h_i de una partícula es a su vez suma de diferentes términos, la función de partición canónica de una partícula también factoriza en una parte clásica $Z_1^{(\mathrm{cl})}$ y una parte cuántica relacionada con el grado de libertad interno, $Z_1^{(\mathrm{in})}$, i.e.

$$Z_1 = Z_1^{(\mathrm{cl})} \times Z_1^{(\mathrm{in})}$$

Comenzamos calculando la parte clásica,

$$Z_1^{(\mathrm{cl})} = \frac{1}{h^3} \underbrace{\int \mathrm{e}^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d\mathbf{p}}_{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \underbrace{\int dx dy}_{S} \int_0^{4L} \mathrm{e}^{-\beta V(z)} dz = \frac{S}{\Lambda(T)^3} \Big(\underbrace{\int_0^{2L} \mathrm{e}^{-\beta 2V_0} dz}_{2L\mathrm{e}^{-2\beta V_0}} + \underbrace{\int_{2L}^{3L} \mathrm{e}^{-\beta V_0} dz}_{L\mathrm{e}^{-\beta V_0}} + \underbrace{\int_{3L}^{4L} dz}_{L} \Big)$$

$$= \frac{V}{\Lambda(T)^3} \left(1 + \mathrm{e}^{-\beta V_0} + 2\mathrm{e}^{-2\beta V_0} \right)$$

donde hemos definido un volumen de referencia $V = S \times L$ (el volumen total del sistema es $4V$, ver figura). Calculamos a continuación la parte cuántica de la función de partición de una partícula, asociada a su grado de libertad interno,

$$Z_1^{(\mathrm{in})} = \sum_{\epsilon=0,\varepsilon} \Omega(\epsilon) \mathrm{e}^{-\beta\epsilon} = 1 + 3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}$$

donde hemos tenido en cuenta que el nivel de energía ε tiene degeneración $\Omega(\epsilon = \varepsilon) = 3$. Por tanto, la función de partición total será

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\Lambda(T)^3} \left(1 + \mathrm{e}^{-\beta V_0} + 2\mathrm{e}^{-2\beta V_0}\right) \left(1 + 3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right) \right]^N$$

Apartado 2. Como ya hemos visto en problemas anteriores (por ejemplo, en el problema 4 de la relación 4, apartado 3), la densidad de probabilidad de un microestado global en un sistema ideal clásico factoriza en el producto de probabilidades de los diferentes microestados monoparticulares, lo que resulta directamente de la independencia estadística de las partículas ideales. La densidad de probabilidad de que una partícula se encuentre a cierta altura z vendrá dada por

$$\rho_1(z) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta V(z)}}{\int_0^{4L} \mathrm{e}^{-\beta V(z)} dz} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta V(z)}}{L(1 + \mathrm{e}^{-\beta V_0} + 2\mathrm{e}^{-2\beta V_0})}$$

La probabilidad de que la partícula se encuentre en cierto intervalo de altura, $z \in (a, b)$, será entonces $\int_a^b \rho_1(z) dz$. Realizando esta integral para cada zona de altura (A) $z \in (0, 2L)$, (B) $z \in (2L, 3L)$ y (C) $z \in (3L, 4L)$, obtenemos las probabilidades

$$p_A = \frac{2e^{-2\beta V_0}}{1 + \mathrm{e}^{-\beta V_0} + 2\mathrm{e}^{-2\beta V_0}}, \qquad p_B = \frac{e^{-\beta V_0}}{1 + \mathrm{e}^{-\beta V_0} + 2\mathrm{e}^{-2\beta V_0}}, \qquad p_C = \frac{1}{1 + \mathrm{e}^{-\beta V_0} + 2\mathrm{e}^{-2\beta V_0}}$$

y vemos que están debidamente normalizadas, $p_A + p_B + p_C = 1$. Consideremos ahora el límite de temperaturas elevadas ($T \to \infty$ o $\beta \to 0$). En este caso tendremos que

$$p_A \to \frac{1}{2}, \qquad p_B \to \frac{1}{4}, \qquad p_C \to \frac{1}{4}$$

es decir, se reparten proporcionalmente al volumen de cada región, como cabría esperar en el límite de altas temperaturas donde las diferencias energéticas entre las diferentes zonas es despreciable frente a la energía térmica. Por otro lado, en el límite de bajas temperaturas, ($T \to 0$ o $\beta \to \infty$), tendremos

$$p_A \to 0 \qquad p_B \to 0 \qquad p_C \to 1$$

i.e. las partículas tienden a ocupar en este límite la zona de menor energía, que es la zona C.

Apartado 3. Los sucesos "*estar en la región B*" y "*estar en estado interno de energía ε*" son independientes entre sí, por lo que la probabilidad de ambos eventos factoriza

$$P\left(B \cap \varepsilon\right) = p_B \times p_\varepsilon$$

donde p_B ya lo hemos calculado en el apartado anterior, y

$$p_\varepsilon = \frac{3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1+3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}$$

Por tanto, el número medio de partículas en la región B que se encuentra en el estado ε será

$$NP\left(B\cap\varepsilon\right) = N\frac{e^{-\beta V_0}}{1+\mathrm{e}^{-\beta V_0}+2\mathrm{e}^{-2\beta V_0}}\frac{3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1+3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}$$

Apartado 4. La función de partición macrocanónica vendrá dada por

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty}\lambda^N\frac{Z_1^N}{N!} = \mathrm{e}^{\lambda Z_1} = \exp\left[\frac{\lambda V}{\Lambda(T)^3}\left(1+\mathrm{e}^{-\beta V_0}+2\mathrm{e}^{-2\beta V_0}\right)\left(1+3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)\right]$$

donde $\lambda = \mathrm{e}^{\beta\mu}$ es la fugacidad para potencial químico μ, y hemos usado la expresión ya calculada en el apartado 1 para Z_1.

Apartado 5. Para calcular el número medio de partículas, obtenemos en primer lugar el potencial macrocanónico

$$J = k_BT\ln\Xi = k_BT\lambda Z_1 = k_BT\frac{\lambda V}{\Lambda(T)^3}\left(1+\mathrm{e}^{-\beta V_0}+2\mathrm{e}^{-2\beta V_0}\right)\left(1+3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)$$

El número medio de partículas $\langle N\rangle$ viene dado por

$$\langle N\rangle = \left(\frac{\partial J}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \beta\lambda\left(\frac{\partial J}{\partial\lambda}\right)_{T,V} = \lambda\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\lambda}\right)_{T,V} = \lambda Z_1$$

y por tanto

$$\langle N\rangle = \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}V}{\Lambda(T)^3}\left(1+\mathrm{e}^{-\beta V_0}+2\mathrm{e}^{-2\beta V_0}\right)\left(1+3\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)$$