Física estadística

Colectividad Microcanónica

María F. Collado Caballero
Isabel Mª Martín Ríos

Hoja 1 - Problema 1º

Considérese un conjunto de N osciladores armónicos bidimensionales clásicos de frecuencias w_i y masa $m_i\left(i=1,\ldots,N\right)$, no interaccionantes y localizados en el espacio. Calcular, usando la colectividad microcanónica, el calor específico (a volumen constante y a presión constante) y el potencial químico.

Las expresión que vamos a utilizar de la colectividad microcanónica es la siguiente:

$$\Gamma\left(E\right)=\frac{1}{h_0^f}\int_{E_0\le H\le E} dqdp$$

En primer lugar calcularemos $\Gamma\left(E\right)$, ya que está relacionada con la entropía del sistema, mediante la ecuación:

$$S=K_B\log\left[\Gamma(E)\right]$$

Por otro lado, sabemos que el potencial del oscilador armónico bidimensional viene dado por la expresión:

$$V(x,y)=\frac{1}{2}m(\omega^2x^2+\omega^2y^2)$$

Por lo que el Hamiltoniano quedaría de la siguiente forma:

$$H=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{p_i^2}{2m_i}+\frac{1}{2}m_i(\omega_i^2x_i^2+\omega_i^2y_i^2)\right)=E \tag{1}$$

Tenemos que los osciladores de nuestro problema son bidimensionales, y por tanto, cada partícula posee dos grados de libertad, con lo que el número de grados de libertad del sistema total será de $2N$.

Antes de calcular $\Gamma\left(E\right)$, vamos a operar con (1), para que la integral quede más sencilla a la hora de resolverla:

$$1 = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{p_i^2}{2m_iE} + \frac{1}{2E}m_i(\omega_i^2x_i^2 + \omega_i^2y_i^2)\right) \qquad (2)$$

Hacemos ahora un cambio de variable:

$$\begin{cases} X_i^2 = \omega_i\sqrt{\dfrac{m_i}{2}}x_i \\ Y_i^2 = \omega_i\sqrt{\dfrac{m_i}{2}}y_i \\ v_i^2 = \dfrac{p_i}{\sqrt{2m_i}} \end{cases}$$

La expresión (2) se reduce a:

$$1 = \frac{1}{\sqrt{E}}\sum_{i=1}^{N}\left(v^2_i + X_i^2 + Y_i^2)\right)$$

Teniendo en cuenta el cambio de variable y que:

$$\begin{cases} f = 2N \\ E_0 = 0 \end{cases}$$

$\Gamma\left(E\right)$ nos queda de la siguiente forma:

$$\Gamma\left(E\right) = \frac{1}{\prod_{i=1}^{N}\omega_i^2}\left(\frac{2}{h_0}\right)^{2N}\underbrace{\int_{0\leq H\leq E} d^2v_1..d^2v_N dX_1...dX_N...dY_1...dY_N}_{\text{Volumen de una hiperesfera}} \qquad (3)$$

que no es más que el volumen de una hiperesfera de radio $\sqrt{E}$ y de dimensión $4N$, que podemos calcular a partir de:

$$V_{4N} = C_{4N}\left(\sqrt{E}\right)^{4N}$$

$$V_{4N} = \frac{\pi^{4N/2}}{\Gamma\left(\frac{4N}{2}+1\right)}\left(\sqrt{E}\right)^{4N} = \frac{\pi^{2N}}{(2N)!}\left(E\right)^{2N} \qquad (4)$$

Si introducimos la expresión (4) en (3) tenemos que:

$$\Gamma\left(E\right) = \frac{1}{2N!}\frac{1}{\prod_{i=1}^{N}\omega_i^2}\left(\frac{2\pi E}{h_0}\right)^{2N} = \frac{1}{2N!}\frac{1}{\prod_{i=1}^{N}\omega_i^2}\left(\frac{E}{\hbar}\right)^{2N}$$

Una vez que tenemos calculado $\Gamma\left(E\right)$, podemos obtener la entropía:

$$S = K_B \log\left[\frac{1}{2N!}\frac{1}{\prod_{i=1}^{N}\omega_i^2}\left(\frac{E}{\hbar}\right)^{2N}\right] = K_B\left[2N\log\left(\frac{E}{\hbar}\right) - \log\left(2N!\right) - \log\left(\prod_{i=1}^{N}\omega_i^2\right)\right] \qquad (5)$$

Aplicando Stirling a $\log\left(2N!\right)$, tenemos:

$$\log\left(2N!\right) = 2N\cdot\log\left(2N\right) - 2N$$

Que aplicado a (5) tenemos la siguiente expresión de la entropía:

$$\boxed{S = K_B\left[2N\left(\log\left(\frac{E}{\hbar}\right) - \log\left(2N\right) + 1\right) - \log\prod_{i=1}^{N}\omega_i^2\right]}$$

A partir de las derivadas de la entropía podremos calcular los parámetros que nos piden. Sabemos que:

$$\begin{cases} \dfrac{1}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} & (6) \\ \dfrac{P}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} & (7) \\ \dfrac{-\mu}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} & (8) \end{cases}$$

De la ecuación (6) obtenemos:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{K_B 2N}{E} \Rightarrow E = 2NK_BT$$

Por lo tanto, el calor específico a volumen constante es:

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 2NK_B}$$

De la relación de Mayer:

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)$$

La presión la calculamos a partir de la ecuación (7):

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = 0 \Rightarrow p = 0$$

Entonces el calor específico a presión constante es:

$$\boxed{C_P = C_V = 2NK_B}$$

Por último de la expresión (8), obtenemos el potencial químico:

$$\frac{-\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = 2K_B\left[\log\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right) - \log 2N\right]$$

$$\boxed{\mu = -2K_B T\left[\log\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right) - \log 2N\right]}$$