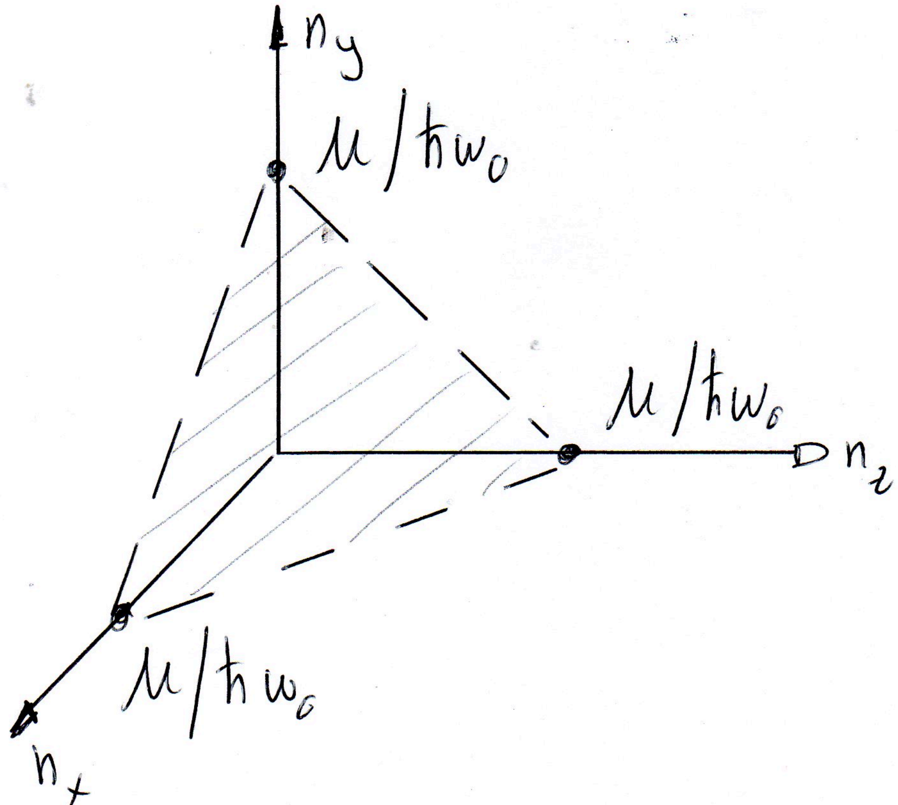
Microcanónico II

• Efecto de los grandes números

- Se considera el modelo de Einstein: N átomos, oscilando en 3 direcciones $\Rightarrow$ 3N osciladores
- La energía es:

$$U = \sum_{j=1}^{N} n_j \hbar \omega_0$$

- Al trabajar en el microcanónico, se trabaja a energía constante.
- Si se tiene un sólo átomo:



- Todos los estados por abajo del plano, tiene energía $< U$. Los estados que están sobre el plano tiene energía U
- La energía tiene cierta incerteza $\Delta U \Rightarrow$ interesa el número de estados cuánticos entre U y $U - \Delta U$
- Se puede demostrar que el volumen contenido por el hiperplano diagonal es

$$\Omega = \frac{1}{(dim)!} L^{dim}$$

siendo dim la dimensión del hiperespacio y L el punto donde intersecta a los ejes.
Si la energía es U, los ejes se interceptan en $U/\hbar\omega_0$. Y la dimensión del espacio es $3N$

$$\Omega(U) = \frac{1}{(3N)!}\left(\frac{U}{\hbar\omega_0}\right)^{3N}$$

$$W = \Omega(u) - \Omega(u - \Delta u)$$

$$= \cancel{\Omega(u)[1} \; \Omega(u)\left[1 - \left(1 - \frac{\Delta u}{u}\right)^{3N}\right]$$

- El término que está entre paréntesis es menor que 1 $\Rightarrow (\;\;)^{3N} \to 0$ cuando $N \to \infty$

$$W(u) \simeq \Omega(u)$$

nº microestados con $E = u$

nº de microestados con $E \leq u$

$$S = k_B \ln W(u) \cong k_B \ln \Omega(E)$$

para alta dimensión

- "En un mundo de alta dimensionalidad, una naranja es pura cáscara"

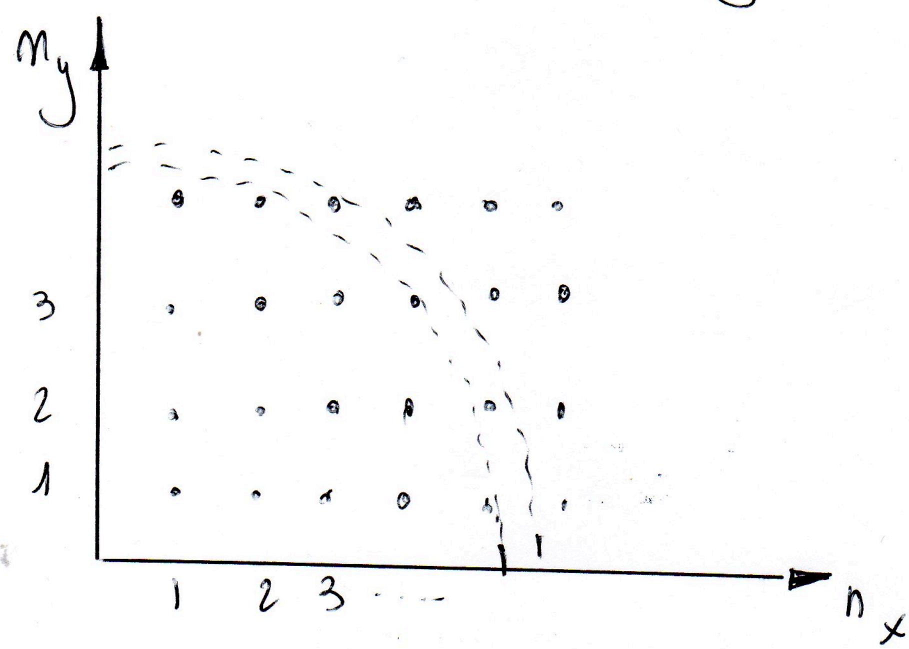
Gas ideal

- La energía de una partícula cuántica en una caja es:

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2$$

- Si se está en 2-dim:

$$E = \frac{h^2}{8m}\left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right]$$



$R = n_x^2 + n_y^2$ y $L_x = L_y = L$

$$R = \frac{2L}{h}\sqrt{2mE}$$

$$\Omega(E) = \frac{1}{4}\pi R^2 = \pi \frac{L^2}{h^2} 2mE$$

$\Omega(E)$: nº aproximado de estados con energía $\leq E$

- Si se mira una partícula libre en una caja 3-dim

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

- Si se tienen N partículas en una caja 3d

$$E = \frac{h^2}{8mL^2}\left[n_{x1}^2 + n_{y1}^2 + n_{z1}^2 + n_{x2}^2 + n_{y2}^2 + n_{z2}^2 + \dots + n_{xN}^2 + n_{yN}^2 + n_{zN}^2\right]$$

- Se trabaja en un espacio de dimensión $3N$

⑥

- El volumen de una esfera de radio R en un espacio de n dimensiones es:

$$V_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{n\,\Gamma(n/2)} R^n$$

- El volumen del octante positivo es:

$$\Omega_n(R) = \left(\frac{1}{2}\right)^n V_n^R$$

- En este caso es $n = 3N$

$$R = \sqrt{2mE}\,\frac{2L}{h}$$

- Entonces el número de estados con energía menor o igual a E es:

$$\Omega(E) = \left(\frac{1}{2}\right)^{3N} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\left(\frac{3N}{2}-1\right)!} R^{3N}$$

$$\Omega(E) = \left(\frac{1}{2}\right)^{3N} \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2mE)^{3N/2} \left(\frac{2L}{h}\right)^{3N}$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3}\right)^{N} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{(3N/2)!}$$

corrección de Gibbs

- Para alta dimensionalidad $\Omega(E) \simeq W(E)$

$$W(R) = \Omega(R) - \Omega(R - \Delta R)$$

$$= \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)} \left[R^n - (R - \Delta R)^n\right]$$

$$= \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)} R^n \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^n\right]$$

El $(\quad) \rightarrow 0$ cuando $n \simeq 10^{23}$

Entropía del gas ideal

$$S = k_B \cdot \ln \Omega(E)$$

$$S = \ln(N!) + N \ln\left(\frac{V}{h^3}\right) + \frac{3}{2} N \ln\left(2\pi m E\right) -$$

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

$$= N \ln N - N + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln h^2 +$$

$$+ \frac{3}{2} N \ln\left(2\pi m E\right) - \left(\frac{3}{2} N\right) \ln\left(\frac{3N}{2}\right) +$$

$$+ \frac{3N}{2}$$

$$= N \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N \ln \frac{2E}{3N} + \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right) +$$

$$+ \frac{5}{2} N$$

9

$$S = k_B N \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln E + \frac{3}{2} \ln \left[\frac{m}{2N\pi\hbar^2} \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{5}{2} \right\}$$

Fórmula de Sackur-Tetrode

- La temperatura resulta

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

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{N k_B}{E} \Rightarrow \left\{ E = \frac{3}{2} N k_B T \right\}$$

- La presión es $\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}$

$$\frac{P}{T} = \frac{N k_B}{V} \quad \left\{ PV = N k_B T \right\}$$