

# Ensemble Gran Canónico

Mecánica Estadística (2022)

## Práctico 5

1. La gran función de partición o gran suma  $\Xi$  de un sistema está dada por:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_r e^{\beta\mu N} \mathcal{Z}_N,$$

donde  $N$  es el número de partículas,  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $\mu$  el potencial químico y  $\mathcal{Z}_N$  es la función de partición para el sistema de  $N$  partículas.

- a) Si  $\Xi_A$  es la gran suma para un sistema  $A$  y  $\Xi_B$  es la gran suma para un sistema  $B$  independiente del anterior; demuestre que cuando ambos sistemas están en contacto térmico a temperatura  $T$  y difusivo a potencial químico  $\mu$  la gran suma del sistema combinado es  $\Xi = \Xi_A \Xi_B$ .
- b) El número medio de partículas de un sistema a temperatura  $T$  y potencial químico  $\mu$  viene dado por:

$$\langle N \rangle = \frac{k_B T}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu}.$$

Demuestre entonces que:

1)

$$\langle N^2 \rangle = \frac{(k_B T)^2}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \mu^2},$$

2)

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}.$$

- c) Suponiendo la presión  $p$  es función de la temperatura  $T$  y la concentración de partículas  $n$ :  $p = p(T, n)$  demuestre que:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{N,T} = -\frac{N}{V} \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{V,T}.$$

- d) Utilice los resultados de las partes anteriores y alguna relación de Maxwell para vincular la dispersión en el número de partículas con el coeficiente de dilatación térmica

$$\alpha_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, N = \mathcal{B}^{-1},$$

donde  $\mathcal{B}$  es el módulo de compresibilidad.

2. Obtenga la gran función de partición de un sistema clásico de partículas, dentro de un volumen  $V$ , dado por el Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + u(\vec{r}_i).$$

Escriba la ecuación de estado en la representación del potencial gran canónico. Para todas las formas razonables de un potencial de una partícula  $u(\vec{r}_i)$ , muestre que la energía y la presión obedecen las ecuaciones típicas de un gas ideal clásico.

3. Muestre que la desviación cuadrática media del número de partículas en el ensemble gran canónico se puede escribir como:

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \left[ z \frac{\partial}{\partial z} (\text{Ln}(\Xi(\beta, z))) \right].$$

Obtenga una expresión para la desviación relativa  $\frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N \rangle}$  de un gas ideal clásico de partículas monoatómicas.

4. A una temperatura  $T$ , una superficie con  $N_0$  centros de adsorción tienen  $N \leq N_0$  moléculas adsorbidas. Suponga que no hay interacción entre las moléculas. Muestre que el potencial químico del gas de adsorción está dado por:

$$\mu = k_B T \text{Ln} \left( \frac{N}{(N_0 - N)a(T)} \right).$$

Interprete el significado de la función  $a(T)$ .

5. Una impureza presente en un semiconductor puede perder un electrón por ionización de la misma. Los electrones excitados por las impurezas se moverán libremente en los estados de conducción del semiconductor comportándose, en muchos casos, como un gas ideal. Cada impureza estará en equilibrio térmico y difusivo con ese gas ideal. Sea  $I$  la energía de ionización de la impureza. Se asumirá que un solo electrón puede estar ligado a la impureza, pero que existen dos estados de spin para el electrón ligado. Por lo tanto la impureza tiene tres estados posibles: ionizada, electrón ligado con spin  $+1/2$  o electrón ligado con spin  $-1/2$ ; siendo sus energías  $0$ ,  $-I$  y  $-I$ , respectivamente.

a) Encuentre la gran suma para la impureza.

b) Encuentre las probabilidades de que la impureza esté ionizada o que se encuentre neutra (sin carga).

6. Considere centros adsorbedores de moléculas (por ejemplo oxígeno en la hemoglobina de la sangre). Un centro se comporta en forma similar a las celdas del gas reticular, es decir, tiene dos estados posibles: uno vacante y otro ocupado (y no puede haber más de una molécula adsorbida al centro). Pero ahora consideremos que  $\epsilon$  es la energía de la molécula adsorbida en comparación a esa molécula en reposo a una distancia infinita del centro adsorbedor. Si se debe adicionar energía para extraer la molécula del centro  $\epsilon < 0$ .

a) Encuentre la gran suma para el centro adsorbedor.

- b) Encuentre la fracción  $f$  de centros ocupados en función del potencial químico  $\mu$  y la temperatura  $T$ .
- c) Suponiendo que el número de partículas adsorbidas es mucho mayor que el número de centros adsorbedores, encuentre una relación entre el potencial químico y la presión  $p$  del gas reticular correspondiente.
- d) Demuestre que la fracción  $f$  de centros ocupados calculada en la parte 6b se relaciona con la presión  $p$  calculada en la parte 6c a través de la relación:

$$f = \frac{p}{p_0(T) + p},$$

donde  $p_0(T)$  no depende de  $p$ .

7. **Primer acercamiento a transiciones de fases:** La gran función de partición para un modelo estadístico simplificado está dada por la expresión:

$$\Xi(z, V) = (1 + z)^V (1 + z^{\alpha V}),$$

donde  $\alpha$  es una constante positiva.

- a) Escriba la ecuación de estado en forma paramétrica.
  - b) Bosqueje una curva isotérmica de presión en función de volumen específico.
  - c) Muestre que este sistema tiene una transición de fase de primer orden.
  - d) Obtenga el volumen específico de las fases coexistentes en esta transición.
  - e) Encuentre los ceros del polinomio  $\Xi(z, V)$  en el plano complejo  $z$ , y muestre que hay un cero en  $z = 1$  cuando se toma el límite  $V \rightarrow \infty$ .
8. Obtenga la forma explícita del estado base y el primer estado excitado de un sistema de dos bosones libres, con espín 0, confinados a una región unidimensional de largo  $L$ . Repetir este problema para dos fermiones de espín 1/2.

9. Muestre que la entropía en el ensemble gran canónico se puede escribir como:

$$S = -k_B \sum_j P_j \ln(P_j),$$

con la probabilidad  $P_j$  dada por:

$$P_j = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_j + \beta \mu N_j}.$$

10. Muestre que la entropía de un gas ideal cuántico puede ser escrita como:

$$S = -k_B \sum_j f_j \ln(f_j) \pm (1 \mp f_j) \ln(1 \mp f_j),$$

donde el signo superior (inferior) se refiere a fermiones (bosones), y

$$f_j = \langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu) \pm 1}}$$

es la distribución de Fermi-Dirac (Bose-Einstein).

11. Muestre que la ecuación de estado:

$$pV = \frac{2}{3}U$$

es válida para bosones y fermiones libres (y también en el caso clásico). Muestre que un gas ideal ultrarelativista, cuyo espectro de energía está dado por  $\epsilon = c\hbar k$  obedece una ecuación de estado similar.

12. Considere un gas ideal cuántico dentro de un recipiente cúbico de lado  $L$ , y suponga que los orbitales de las partículas están asociados con las funciones de onda que se anulan en las superficies del cubo. Encuentre la densidad de estados en el espacio de los vectores de onda  $\vec{k}$ . En el límite termodinámico, muestre que se obtiene la misma expresión que calculando por condiciones de borde periódicas.

13. Un gas ideal de  $\bar{N}$  átomos de masa  $m$  está confinado en un recipiente de volumen  $V$ , a una temperatura  $T$ . Calcular el límite clásico del potencial químico del gas.

Ahora considere un gas bidimensional de  $\bar{N}_A$  partículas libres adsorbidas en una superficie de área  $A$ . La energía de una partícula adsorbida está dada por la expresión:

$$\epsilon_A = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \epsilon_0,$$

donde  $\vec{p}$  es el momento bidimensional, y  $\epsilon_0 > 0$  es la energía de ligación que mantiene a las partículas en la superficie. En el límite clásico, calcular el potencial químico  $\mu_A$  del gas adsorbido.

La condición de equilibrio entre un gas de partículas adsorbidas y el gas de partículas tridimensionales puede ser expresada en términos de los respectivos potenciales químicos. Use esta condición para encontrar la densidad superficial de partículas adsorbidas en función de la temperatura y la presión del gas que lo rodea.

14. Considere una mezcla homogénea de dos gases ideales monoatómicos, a temperatura  $T$ , en un volumen  $V$ . Suponga que hay  $N_A$  partículas del gas  $A$  y  $N_B$  partículas del gas  $B$ . Escriba una expresión para la gran función de partición asociada con este sistema (debe depender de  $T$ ,  $V$  y los potenciales químicos  $\mu_A$  y  $\mu_B$ ). En el límite clásico, obtenga una expresión para la función de partición, la energía libre de Helmholtz  $F$ , y la presión  $p$  del gas. Muestre que  $p = p_A + p_B$  (ley de Dalton), donde  $p_A$  y  $p_B$  son las presiones parciales de los gases  $A$  y  $B$ , respectivamente.