

Vamos a resolver un problema muy parecido al 8 de la guía 4, pero por simplicidad vamos a considerar que las energías individuales son 0, ϵ en vez de $-\epsilon$ y ϵ .

Problema: Dado un sistema de partículas no interactuantes con dos energías individuales posibles 0 y ϵ considere $\langle N \rangle$ y $\langle U \rangle$ como datos y calcule la temperatura T y el potencial químico μ de dicho sistema.

Vamos a demostrar que este problema puede resolverse tanto con el ensemble microcanónico, canónico o gran canónico, pero dependiendo de la elección las cuentas se pueden hacer más simples o complicadas. El formalismo gran canónico resulta ser más simple para este problema, y el microcanónico el más complicado.

a) Formalismo microcanónico

En este formalismo este problema se hace un tanto largo, pero puede resolverse. Los estados tienen energía ϵ y 0. La energía total del sistema es entonces

$$U = n\epsilon \quad (0.1)$$

siendo n el número de partículas ocupando el único estado excitado. Asumamos que este número n es dato. La entropía viene determinada por la cantidad de formas de elegir n partículas entre N partículas distinguibles, el resultado es

$$S = k \log \left(\frac{N!}{n!N - n!} \right).$$

Utilizando la aproximación de Stirling $\log n \sim n \log n - n$ se puede trabajar la última expresión para obtener

$$S \simeq kN \log \left(\frac{N}{N - n} \right) + kn \log \left(\frac{N - n}{n} \right) \quad (0.2)$$

Procedamos a calcular T y μ , que es lo que pide el problema. Para ello recordemos que

$$dU = TdS - PdV + \mu dN,$$

de donde vemos que

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,S}. \quad (0.3)$$

El volumen y la presión no juegan un rol importante en este problema, podemos olvidarlos. Calculemos la temperatura primero. De la primera de las fórmulas recién escritas vemos que

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_N \frac{dn}{dU}}$$

El valor explícito de la temperatura entonces puede hallarse a partir de la última expresión junto con (0.1) y (0.2), es un cálculo elemental cuyo resultado es

$$kT = \frac{\epsilon}{\log \left(\frac{N-n}{n} \right)}.$$

Un despeje casi inmediato en esta última expresión nos da entonces la fracción de partículas excitadas n/N como función de la temperatura T

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)}. \quad (0.4)$$

Si multiplicamos esta expresión por ϵ y recordamos (0.1) obtenemos que

$$U = \frac{N\epsilon}{1 + \exp(\frac{\epsilon}{kT})} \quad (0.5)$$

Podemos interpretar esta fórmula como la energía media del sistema a una temperatura T dada y como función del número de partículas N .

El paso siguiente es calcular el potencial químico μ , esto se puede hacer a partir de la segunda relación (0.3). Olvidando el volumen tenemos que

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_S = \frac{dU}{dn} \left(\frac{\partial n}{\partial N}\right)_S = \epsilon \left(\frac{\partial n}{\partial N}\right)_S, \quad (0.6)$$

en el paso final utilizamos (0.1). Esta fórmula nos dice que tenemos que calcular la derivada de n con respecto a N a *entropía constante*. Ese cálculo se puede hacer de la siguiente manera. Consideremos la expresión que obtuvimos para la entropía (0.2). Si variamos n y N tal que S sea constante entonces $dS = 0$, es decir que

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_n dN + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_N dn = 0.$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial n}{\partial N}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_n}{\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_N}.$$

Si introducimos esta expresión en (0.6) obtenemos

$$\mu = -\epsilon \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_n}{\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_N}.$$

Las derivadas parciales de la entropía pueden calcularse fácilmente a partir de la expresión (0.2), después de algunas simplificaciones se obtiene

$$\mu = -\epsilon \frac{\log\left(\frac{N}{N-n}\right)}{\log\left(\frac{n}{N-n}\right)}.$$

Esto estaría casi terminado, pero si queremos el potencial químico en función de la temperatura podemos utilizar (0.4) para expresar n como función de N y de la temperatura T . Si hacemos eso y lo insertamos en la última expresión se obtiene luego de un cálculo elemental

$$e^{\beta\mu} = \frac{e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon}}. \quad (0.7)$$

Procedamos ahora a obtener las mismas formulas con los otros dos formalismos.

b) Formalismo canónico

En este formalismo calcular el valor medio de la energía es extremadamente fácil, pero calcular el potencial químico es un tanto molesto. Como son partículas que no interactúan entre si la función de partición es

$$Z_N = (Z_1)^N = (1 + \exp(\beta\epsilon))^N.$$

El valor medio de la energía es

$$\langle U \rangle = -\partial_\beta \log Z_N$$

y el resultado es

$$\langle U \rangle = \frac{N\epsilon}{1 + \exp(\frac{\epsilon}{kT})}, \quad \langle n \rangle = \frac{N}{1 + \exp(\frac{\epsilon}{kT})}, \quad (0.8)$$

es decir que da exactamente lo mismo que las expresiones (0.4) y (0.5) que calculamos anteriormente. El potencial químico en este formalismo sería un tanto más difícil, pero se puede calcular recordando que la energía libre de Helmholtz es

$$F = k \log Z_N,$$

junto con la relación termodinámica

$$S = \frac{F - U}{T},$$

que es esencialmente la definición de F. De estas relaciones uno obtendría una expresión media fea para la entropía $S(T, N)$ en función de la temperatura T y el número de partículas ¹. Si de la segunda (0.8) se calcula $n = n(N, T)$ el resultado es

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{1 + \exp(\frac{\epsilon}{kT})}. \quad (0.9)$$

que coincide con la fórmula (0.4) hallado anteriormente. Si este resultado se introduce en la expresión media fea para la entropía $S(T, N)$ que mencionamos, se obtiene

$$S \simeq kN \log \left(\frac{N}{N-n} \right) + kn \log \left(\frac{N-n}{n} \right) \quad (0.10)$$

que es la expresión (0.2) hallada anteriormente. A partir de aquí el cálculo del potencial químico sería equivalente al del microcanónico (0.7). Se hace largo pero finalmente sale.

c) Formalismo gran canónico

En este formalismo este problema se simplifica bastante. La función de partición es

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} (1 + \exp(\beta \epsilon))^N.$$

Si denotamos $a = e^{\beta \mu} (1 + \exp(\beta \epsilon))$ se puede ver fácilmente que esta suma es una serie geométrica

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} a^N = \frac{1}{1-a}.$$

Entonces se deduce inmediatamente que

$$Z_G = \frac{1}{1 - e^{\beta \mu} (1 + \exp(\beta \epsilon))}$$

¹De hecho podemos calcular esta expresión fea mediante la fórmula de Boltzmann-Jaynes

$$S = k \sum_{i=1}^N P_i \log P_i,$$

con

$$P_i = \frac{g(n)e^{-\beta n \epsilon}}{Z_c} = \frac{N!}{n!N-n!} \frac{e^{-\beta n \epsilon}}{Z_c}$$

El valor medio de la energía es

$$\langle U \rangle = - \left(\partial_{\beta} \log Z_N \right)_{\beta\mu},$$

donde el subíndice $\beta\mu$ indica que β y $\beta\mu$ se deben variar independientemente! En forma análoga el valor medio de N se calcula mediante

$$\langle N \rangle = - \left(\partial_{\beta\mu} \log Z_N \right)_{\beta}.$$

Estos dos cálculos no presentan dificultad, el resultado es

$$\langle U \rangle = \frac{\epsilon e^{\beta(\mu-\epsilon)}}{1 - e^{\beta\mu}(1 + \exp(\beta\epsilon))}, \quad \langle N \rangle = \frac{e^{\beta\mu}(1 + \exp(\beta\epsilon))}{1 - e^{\beta\mu}(1 + \exp(\beta\epsilon))}. \quad (0.11)$$

Si dividimos las dos últimas expresiones entre si se obtiene

$$\frac{\langle U \rangle}{\langle n \rangle} = \frac{\epsilon}{1 + \exp(\frac{\epsilon}{kT})}, \quad (0.12)$$

lo cual está en perfecto acuerdo con (0.5). Además si despejamos el potencial químico de la segunda (0.11) obtenemos

$$e^{\beta\mu} = \frac{e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon}} \left(\frac{\langle N \rangle}{\langle N \rangle + 1} \right). \quad (0.13)$$

lo cual coincide con (0.7) si $\langle N \rangle$ es grande.

Moraleja: Lo que está demostrando este ejercicio es que se muchos sistemas se pueden tratar en cualquier ensemble, la elección es tan arbitraria como elegir resolver un problema de mecánica clásica en el formalismo lagrangiano o hamiltoniano. Pero en algunos ensembles hay cuentas se hacen más fáciles y en otros se complican más.