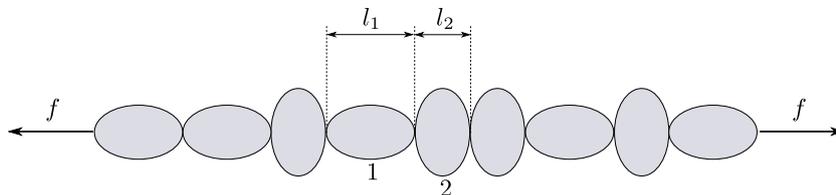


Física Teórica 3 – 2do. cuatrimestre de 2013

Guía 5: problema 7, resuelto

Una cadena lineal está formada por N unidades. Cada unidad puede estar en dos estados, 1 o 2. La longitud del estado 1 es l_1 y la del 2 es l_2 , y las energías son respectivamente ϵ_1 y ϵ_2 .



Encontrar los valores medios de la energía y de la longitud en función de la temperatura y de la tensión sobre la cadena: i) en el ensamble microcanónico, ii) en el ensamble canónico, iii) en el ensamble isobárico. Además, calcular la constante elástica; es decir, la constante de proporcionalidad entre la tensión y la deformación para pequeñas deformaciones.

Solución. Ensamble microcanónico. Cada estado microscópico de la cadena está definido por el conjunto de N variables que representan el estado de cada segmento. Si el estado del segmento i -ésimo se representa por la variable e_i , esta variable puede tomar los valores 1 y 2. En el ensamble microcanónico interesa contar cuántos estados microscópicos corresponden a valores dados de la energía y de la longitud.

Dar el estado macroscópico de la cadena significa dar su longitud y su energía. Para eso no hace falta conocer las N variables e_i , sino únicamente el número de segmentos que están en un dado estado. Si n segmentos están en el estado 1, la longitud y la energía de la cadena son

$$L = nl_1 + (N - n)l_2 = \Delta l n + Nl_2,$$

$$U = n\epsilon_1 + (N - n)\epsilon_2 = \Delta\epsilon n + N\epsilon_2, \quad (1)$$

donde $\Delta l = l_1 - l_2$ y $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_2$. Una característica particular de este sistema es que no se pueden elegir L y U de manera independiente, en contraste con el sistema de un gas en un cilindro. Dado n , la energía y la longitud quedan determinadas de manera simultánea.

El número n caracteriza el estado macroscópico del sistema, pero no determina de manera única un estado microscópico. Todos los estados microscópicos con un número n de segmentos en el estado 1 corresponden al mismo estado macroscópico de la cadena. El número de microestados es simplemente el número de formas de elegir los n segmentos entre el conjunto de N ,

$$\Omega = \binom{N}{n}.$$

La entropía está dada por

$$S = k \log \Omega.$$

Si tanto n como N son números muy grandes, mediante la fórmula de Stirling $\log x! \approx x \log x - x$, podemos escribir, sin error apreciable,

$$\log \binom{N}{n} = N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n).$$

Luego,

$$S = k \left[N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n) \right]. \quad (2)$$

De aquí hay que extraer la termodinámica del sistema. Es necesario notar lo siguiente: el primer principio nos dice que

$$TdS = dU - fdL,$$

pero aquí las variaciones de U y L no son independientes. A través de las fórmulas (1) se obtiene, por ejemplo,

$$dU = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta l} dL.$$

Entonces,

$$TdS = (\Delta\epsilon - f\Delta l) \frac{dL}{\Delta l}.$$

De aquí resulta

$$T \frac{\partial S}{\partial L} = \frac{1}{\Delta l} (\Delta\epsilon - f\Delta l). \quad (3)$$

En todas estas fórmulas uno considera que L toma valores continuos y por lo tanto define una derivada de S respecto de L , aunque lo cierto es que L varía de a pasos finitos. Esto puede hacerse porque el número de segmentos es muy grande y en cualquier variación macroscópica de L interviene un gran número de segmentos, con longitudes l_1 o l_2 mucho menores que L . A los fines prácticos, uno puede hacer tan suave como quiera la variación relativa $\delta L/L$. Lo mismo puede decirse de n . Aunque sólo toma valores enteros, puede definirse igualmente la derivada de S respecto de n , claro está que no como el cociente incremental de Análisis 1, sino definiendo una variable auxiliar $x = n/N$. Así se consigue una variable que toma valores discretos entre 0 y 1, pero es obvio que si N es arbitrariamente grande, los valores que toma x cubren ese intervalo de manera cada vez más densa. La función $\tilde{S}(x) = S(xN)$ puede ser aproximada tanto como se quiera por una función continua. La elección más obvia de esa función continua está dada por la extensión del factorial a todos los reales mediante la función Gamma, $z! \equiv \Gamma(z + 1)$, donde z un número cualquiera. Entonces, la conclusión es que uno puede trabajar con $S(n)$ como si fuera una función continua y derivable. Ni siquiera hace falta introducir la variable auxiliar $x = n/N$, que se transforma en una intermediaria evitable.

Dicho todo esto, como S está escrita en términos de n , más cómodo que calcular su derivada respecto de L en la Ec. (3) es calcular su derivada respecto de n , a través de la relación $dL = \Delta l dn$. Esto da

$$T \frac{\partial S}{\partial n} = (\Delta\epsilon - f\Delta l).$$

Luego, derivando la Ec. (2) deberían demostrar que se obtiene

$$(\Delta\epsilon - f\Delta l) = kT \log \left(\frac{N-n}{n} \right). \quad (4)$$

Aprovechamos para notar aquí una fórmula que aparece con frecuencia: si $w(n) = \log \binom{N}{n}$, entonces para N, n y $N-n$ mucho mayores que 1, vale

$$w'(n) \approx \log \left(\frac{N-n}{n} \right). \quad (5)$$

Esta fórmula es útil porque $S = k \log \binom{N}{n}$. Entonces no hace falta pasar por la Ec. (2) para calcular la derivada de S respecto de n .

En la Ec. (4) la variable n puede escribirse en términos de L o de U ,

$$n = \frac{L - Nl_2}{\Delta l} = \frac{U - N\epsilon_2}{\Delta\epsilon}.$$

Con esto resulta

$$\frac{N-n}{n} = \frac{Nl_1 - L}{L - Nl_2} = \frac{N\epsilon_1 - L}{L - N\epsilon_2}.$$

Eliminando n en términos de L y despejando f en la Ec. (4) se obtiene una ecuación de estado,

$$f(T, L) = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta l} + \frac{kT}{\Delta l} \log \left(\frac{L - Nl_2}{Nl_1 - L} \right).$$

Ustedes pueden encontrar la longitud $L_0(T)$ que implica $f = 0$, a temperatura fija, y hacer la expansión de f en un entorno de esa longitud para calcular la constante elástica,

$$f(L) \approx k(T) [L - L_0(T)].$$

Ensamble canónico. En este ensamble la longitud está fija, pero la energía tiene, en principio, la posibilidad de variar a través de intercambios con el reservorio. El sistema de la cadena es especial, en el sentido de que fijada la longitud, la energía no puede variar, por más que el sistema este en contacto con un reservorio. La función de partición en el ensamble canónico es

$$Z = \sum_{\text{estados}/L} e^{-\beta\mathcal{E}}.$$

La suma es sobre estados con una longitud dada L . Ya vimos que L y \mathcal{E} quedan definidos por n , y que el número de estados compatibles con un valor dado de n es $\binom{N}{n}$. Así resulta

$$Z = \binom{N}{n} e^{-\beta(n\Delta\epsilon + N\epsilon_2)}.$$

La termodinámica se obtiene mediante la relación $Z = e^{-\beta F}$, donde F es la energía libre de Helmholtz. Recordemos que para una cadena de longitud L sometida a tensión f es

$$dF = -SdT + fdL.$$

De este modo, la derivada de F respecto de L da la tensión. De nuevo, es más sencillo derivar respecto de n ,

$$f = \frac{\partial F}{\partial L} = \frac{1}{\Delta l} \frac{\partial F}{\partial n}.$$

Escribiendo

$$F = -kT \log Z,$$

se obtiene el mismo resultado que con el microcanónico,

$$f = -\frac{kT}{\Delta l} \left[\log \left(\frac{N-n}{n} \right) - \beta \Delta \epsilon \right] = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta l} - \frac{kT}{\Delta l} \log \left(\frac{N-n}{n} \right).$$

Ensamble isobárico. En lugar de fijar la longitud, se fija la tensión. Esta situación es más cercana a lo que uno podría controlar experimentalmente. La función de partición es

$$\zeta_N = \sum_L \sum_{\text{estados}/L} e^{\beta f L} e^{-\beta \mathcal{E}}. \quad (6)$$

La relación con la termodinámica viene a través de la energía libre de Gibbs,

$$\zeta_N = e^{-\beta G}.$$

Para cada longitud se tiene un conjunto de estados. Se trata de sumar sobre todos estos estados y sobre todas las longitudes posibles, siempre con N fijo. La longitud de la cadena depende del número n de segmentos en el estado 1, y como la energía sólo depende de la longitud, a cada valor de L corresponde un solo valor de \mathcal{E} ,

$$L = \Delta l n + N l_2, \quad \mathcal{E} = \Delta \epsilon n + N \epsilon_2.$$

Pero además hay $\binom{N}{n}$ estados con ese valor de L y \mathcal{E} . Luego,

$$\begin{aligned} \zeta_N &= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} e^{-\beta(\Delta \epsilon - f \Delta l)n} e^{-\beta N(\epsilon_2 - f l_2)} = [1 + e^{-\beta(\Delta \epsilon - f \Delta l)}]^N e^{-\beta N(\epsilon_2 - f l_2)} \\ &= [e^{-\beta(\epsilon_1 - f l_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - f l_2)}]^N. \end{aligned}$$

Es inevitable sospechar que un resultado tan simple debe corresponder también a un método más simple para calcular la suma anterior, y de hecho es cierto. La explicación que sigue será algo extensa y puede transmitir la idea de que no se gana mucho con el cambio. Pero con la práctica uno aplica estas cosas de modo más automático y la simplificación que se gana no es poca. Así que denle una oportunidad al método que ahora presentamos.

La cuestión pasa por notar que uno no está obligado a organizar la suma (6) primero por longitudes L y luego por estados correspondientes a cada valor de L . La suma podría ser hecha en cualquier orden, siempre que se recorra el mismo conjunto total de estados. Sumar sobre todas las longitudes y sobre todos los estados

correspondientes a cada longitud es equivalente a sumar sobre todos los estados de la cadena, con la única restricción de que el número de segmentos sea siempre N . Pero, por otro lado, la totalidad de los estados de la cadena se recorre variando independientemente el estado de cada segmento. Antes habíamos definido las variables e_i , que daban el estado del segmento i -ésimo. Entonces, lo que acabamos de decir es que

$$\sum_L \sum_{\text{estados}/L} = \sum_{\text{estados}} = \sum_{e_1=1}^2 \sum_{e_2=1}^2 \cdots \sum_{e_N=1}^2.$$

Ahora bien, la longitud total se consigue sumando las longitudes de todos los segmentos,

$$L = \sum_{i=1}^N l_{e_i},$$

y lo mismo para la energía,

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \epsilon_{e_i}.$$

El hecho de que estas sumas aparezcan dentro de exponenciales permite factorizarlas:

$$e^{\beta f L} = e^{\beta f l_{e_1}} e^{\beta f l_{e_2}} \cdots e^{\beta f l_{e_N}},$$

$$e^{-\beta \mathcal{E}} = e^{-\beta \epsilon_{e_1}} e^{-\beta \epsilon_{e_2}} \cdots e^{-\beta \epsilon_{e_N}}.$$

Volviendo a la suma sobre los estados, los factores asociados a cada segmento pueden separarse,

$$\zeta_N = \left[\sum_{e_1=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_1} - f l_{e_1})} \right] \left[\sum_{e_2=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_2} - f l_{e_2})} \right] \cdots \left[\sum_{e_N=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_{e_N} - f l_{e_N})} \right] = \left[\sum_{e=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_e - f l_e)} \right]^N.$$

La única suma que importa calcular tiene únicamente dos términos. Finalmente,

$$\zeta_N = \left[e^{-\beta(\epsilon_1 - f l_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - f l_2)} \right]^N,$$

que es el mismo resultado de antes. Lo notable aquí es que la función de partición se factoriza en el producto de N funciones de partición de un solo segmento, $\zeta_N = \zeta_1^N$, donde

$$\zeta_1 = \sum_{e=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_e - f l_e)}.$$

A partir de aquí uno podría olvidarse de la cadena y hacer la estadística de un solo segmento. Los valores medios de la cadena corresponderán a multiplicar por N los valores medios del segmento, $\langle L \rangle = N \langle l \rangle$, y así por el estilo.

Es muy importante el método que acabamos de mostrar para sumar sobre estados. La misma técnica suele ser útil para calcular sumas en el gran canónico. Sumar sobre longitudes y luego sobre estados para una

dada longitud es como querer hacer una integral de la forma $\int dx f(x) \int dy g(y)$ cambiando alguna de las variables a través de la condición $R^2 = x^2 + y^2$, lo que tiene un costo innecesario:

$$\int dx \int dy f(x)g(y) \rightarrow \int dR \int dy \frac{R}{\sqrt{R^2 - y^2}} f\left(\sqrt{R^2 - y^2}\right) g(y).$$

Una vez calculada la función de partición del ensamble isobárico, la relación con la termodinámica viene a través de $\zeta_N = e^{-\beta G}$ y de la expresión diferencial para G ,

$$dG = -SdT - Ldf + \mu dN.$$

Luego,

$$L = \left(\frac{\partial G}{\partial f}\right)_{T,N} = -kT \frac{\partial \log \zeta_N}{\partial f} = N \frac{l_1 e^{-\beta(\epsilon_1 - fl_1)} + l_2 e^{-\beta(\epsilon_2 - fl_2)}}{e^{-\beta(\epsilon_1 - fl_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - fl_2)}}.$$

Habíamos anticipado este tipo de cosas. El valor medio de la longitud total puede calcularse como N veces el valor medio de la longitud de cualquier segmento individual, que es lo que está escrito arriba: l_1 por su probabilidad más l_2 por su probabilidad, todo por N . Si queremos despejar f de la fórmula anterior, para comparar con los resultados de los otros ensambles, habrá que escribir

$$L = N \frac{l_1 e^{-\beta(\Delta\epsilon - f\Delta l)} + l_2}{e^{-\beta(\Delta\epsilon - f\Delta l)} + 1},$$

así f aparece en un único exponente. Luego,

$$f = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta l} + \frac{kT}{\Delta l} \log \left(\frac{L - Nl_2}{Nl_1 - L} \right).$$

De los tres ensambles que vimos, sólo en este último tiene sentido preguntarse por la energía media, ya que en los otros estaba perfectamente determinada. La energía media de la cadena puede obtenerse a partir de la definición de la energía libre de Gibbs, $U = G + TS + fL$,

$$U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - f \frac{\partial G}{\partial f}. \quad (7)$$

Por comparación con el resultado para L , uno intuye cuál debería ser el resultado de esta trabajosa suma de derivadas. En términos de las probabilidades, uno esperaría lo siguiente,

$$U = N \frac{\epsilon_1 e^{-\beta(\epsilon_1 - fl_1)} + \epsilon_2 e^{-\beta(\epsilon_2 - fl_2)}}{e^{-\beta(\epsilon_1 - fl_1)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - fl_2)}}. \quad (8)$$

Que esto es así, y que coincide con el resultado de (7) puede demostrarse sin hacer muchas cuentas: si G se considera función de las variables β y (βf) , tenemos

$$T \frac{\partial G}{\partial T} = -\beta \frac{\partial G}{\partial \beta} - (\beta f) \frac{\partial G}{\partial (\beta f)}, \quad f \frac{\partial G}{\partial f} = (\beta f) \frac{\partial G}{\partial (\beta f)}.$$

Entonces, reemplazando en la Ec. (7), queda

$$U = G + \beta \frac{\partial G}{\partial \beta} + (f\beta) \frac{\partial G}{\partial(\beta f)} - (\beta f) \frac{\partial G}{\partial(\beta f)} = G + \beta \frac{\partial G}{\partial \beta}$$

$$= \frac{\partial(\beta G)}{\partial \beta}.$$

En función de ζ_N ,

$$U = -N \frac{\partial \log \zeta_1}{\partial \beta}.$$

Ahora bien, si se fijan en la expresión de ζ_1 ,

$$\zeta_1 = \sum_{e=1}^2 e^{-\beta(\epsilon_e - fl_e)},$$

derivar respecto de β (manteniendo βf constante) lo que hace es bajar del exponente la energía ϵ_e . Entonces

$$U = -N \frac{\partial \log \zeta_1}{\partial \beta} = \frac{N}{\zeta_1} \sum_{e=1}^2 \epsilon_e e^{-\beta(\epsilon_e - fl_e)},$$

que es lo que habíamos escrito más arriba en la Ec. (8) sin hacer una sola derivada.

Si no se quiere correr riesgo aplicando estas fórmulas, lo más prudente es definir una nueva variable de modo que β sólo aparezca multiplicando a la energía. Si se define $z = e^{\beta f}$, resulta

$$\zeta_1 = \sum_{e=1}^2 e^{-\beta \epsilon_e} z^{l_e}.$$

Ahora no hay dudas sobre cómo calcular los valores medios para un segmento,

$$\langle l \rangle = z \frac{\partial \log \zeta_1}{\partial z}, \quad \langle \epsilon \rangle = - \frac{\partial \log \zeta_1}{\partial \beta}.$$

Estas fórmulas son análogas a las del ensamble gran canónico, donde uno define la fugacidad $z = e^{\beta \mu}$ y obtiene el número medio de partículas derivando respecto de z .