

Dos problemas en perspectiva

Física Teórica 3 - Primer Cuatrimestre de 2020

Juan Herrera Mateos¹ (jdh.1@msn.com)

Aclaraciones previas

El objetivo de la física estadística del equilibrio es determinar las propiedades termodinámicas de sistemas macroscópicos en equilibrio a partir de sus propiedades microscópicas. Un camino para conseguirlo es la teoría de conjuntos estadísticos desarrollada por Gibbs en 1902, en la cual se trabaja sobre un número muy grande de copias del sistema -conjunto estadístico-, cada una de ellas en uno cualquiera de los muchos microestados accesibles que son compatibles con el macroestado (medible) del sistema. Las propiedades termodinámicas (de equilibrio) se obtienen como promedios sobre los posibles estados microscópicos representados en el conjunto.

Apliquemos esta teoría en la resolución de dos problemas que a lo lejos parecen bastante similares pero que al observar algo más detenidamente presentan algunas diferencias.

Guía 3, problema 6 (Primer cuatrimestre de 2020)²

Considere una cadena lineal formada por N eslabones distinguibles, que vamos a interpretar como un modelo microscópico de un resorte. Cada eslabón puede tener dos energías, 0 y ϵ , y para cada una de estas energías hay dos estados posibles de longitud, A o B, que corresponden a que el eslabón tenga longitud a o b , respectivamente. El resorte se encuentra en equilibrio a temperatura T y tensión f

(a) Calcule la energía interna, E , y la longitud, L , del resorte como funciones de T , f y N (i) en el ensamble microcanónico, (ii) en el ensamble canónico, y (iii) en el ensamble isobárico.

(b) Pruebe que, para tensiones pequeñas, se satisface la ley de Hooke,

$$f(T, L, N) = \kappa(T, N) [L - L_0(N)],$$

y obtenga el valor de la constante restauradora $\kappa(T, N)$ y de la longitud natural $L_0(N)$.

Resolución

Algunos comentarios preliminares.

La primera ley está referida a las cantidades medias o macroscópicas -energía interna $U = \langle E \rangle$, longitud media $\langle L \rangle$, etc.

En este sistema podemos escribirla de forma diferencial como:

¹La autoría está explícita por cualquier comentario y/o consulta que pueda surgir.

²Enunciado levemente variado respecto al de la guía de problemas.

$$dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{\text{Trabajo externo}} = T dS + f d \langle L \rangle + \mu d \langle N \rangle \quad (1)$$

Por supuesto a lo largo del problema la contribución del trabajo químico nula, pues $N = cte$.

Comencemos escribiendo el número de partículas N , la longitud L y la energía E de **una posible configuración de la cadena**:

$$N = N_A + N_B = N_\epsilon + N - N_\epsilon \quad (2)$$

$$L = N_A a + N_B b = N_A(a - b) + N b \equiv \Delta l N_A + N b, \quad (3)$$

$$E = N_\epsilon \epsilon + \underbrace{(1 - N_\epsilon)}_{N_0} 0 = N_\epsilon \epsilon, \quad (4)$$

donde N_A es el número de eslabones en la cadena del tipo A -longitud a -, N_B es número de eslabones del tipo B -longitud b -, N_ϵ son los eslabones con energía ϵ y $N_0 = N - N_\epsilon$ con energía nula. La condición de vínculo para el número de partículas se utilizó en (3). Notamos que **la energía y la longitud de la cadena son independientes**; no hay relación alguna entre ellas porque cualquiera de los eslabones, ya sea del tipo A o el tipo B puede tener energía ϵ o energía cero, por lo que **el estado completo de una disposición microscópica se determina a partir de N_A y N_ϵ** .

Resolvamos ahora ambos ítems en simultáneo.

(a) En el conjunto microcanónico E , L y N están fijas, lo que significa que $E = \langle E \rangle = U$, $L = \langle L \rangle$ y $N = \langle N \rangle$. En este caso el estado macroscópico del sistema está determinado por la cantidad N_A de unidades en el estado A y por el número de eslabones N_ϵ con energía ϵ . **Ahora bien, hay un gran número de estados microscópicos que son compatibles con un estado macroscópico (E,L) dado. Este número se conoce como función de partición microcanónica.**

La función de partición microcanónica y la termodinámica

En el conjunto (o *ensamble*) microcanónico, la función de partición Ω se define como el número de microestados accesibles al sistema, es decir el número de aquellos estados microscópicos que son compatibles con un macroestado dado.

Una vez calculada la degeneración microcanónica, la conexión con la termodinámica la establece el postulado fundamental de la mecánica estadística del equilibrio:

$$S = k_B \ln(\Omega), \quad (5)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

El problema objetivo en este conjunto estadístico se reduce a computar el número de microestados (asociados a un dado estado de energía E y longitud L).

Aquí cada componente del sistema está caracterizada su longitud y energía. Consideremos por ejemplo la siguiente configuración de N partículas (asociada a dados valores de energía E y de longitud L):

$$\underbrace{\overbrace{A, \epsilon}^{Partícula 1} ; \overbrace{B, \epsilon}^2 ; \overbrace{A, 0}^3 ; \dots ; \overbrace{B, 0}^N}_N \quad (6)$$

Como la longitud y la energía de cada eslabón son independientes, podemos reescribir la configuración de la siguiente forma:

$$\underbrace{\overbrace{A}^{Partícula 1} ; \overbrace{B}^2 ; \overbrace{A}^3 ; \dots ; \overbrace{B}^N}_N ; \underbrace{\overbrace{\epsilon}^1 ; \overbrace{\epsilon}^2 ; \overbrace{0}^3 ; \dots ; \overbrace{0}^N}_N \quad (7)$$

Imaginemos que la configuración (7) está formada por dos palabras de N letras: una compuesta sólo por las letras A y B , y otra por las letras 0 y ϵ (¡extraño alfabeto!). Entonces, ¿cuántas disposiciones de este tipo podemos armar? Simplemente el número de anagramas que se pueden hacer con la primera palabra multiplicado por el número que se pueden formar con la segunda, esto es:

$$\Omega = \frac{N!}{N_A! N_B!} \frac{N!}{N_\epsilon! N_0!} \stackrel{(2)}{=} \frac{N!}{N_A! (N - N_A)!} \frac{N!}{N_\epsilon! (N - N_\epsilon)!} = \underbrace{\binom{N}{N_A}}_{Longitud L} \underbrace{\binom{N}{N_\epsilon}}_{Energía E} \equiv g(E)g(L), \quad (8)$$

donde $g(E)$ y $g(N)$ son las degeneraciones en la energía y en la longitud, respectivamente.

A esta misma fórmula podríamos haber llegado pensando de otra forma. Como el macroestado está caracterizado por N_A y N_ϵ , nos podríamos preguntar por el número de subconjuntos o combinaciones de N_A elementos que pueden formarse a partir de un conjunto de N y por la cantidad de subconjuntos de N_ϵ elementos que se pueden formar con N . Esos números son precisamente los números combinatorios $\binom{N}{N_A}$ y $\binom{N}{N_\epsilon}$, respectivamente, y multiplicados dan las posibles configuraciones totales del sistema.

La conexión con la termodinámica surge del postulado fundamental:

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln \left[\binom{N}{N_A} \binom{N}{N_\epsilon} \right]. \quad (9)$$

Queremos calcular E y L en función de T , f y N . Estas magnitudes deben introducirse pues las variables naturales de la entropía son la energía, la longitud y el número de partículas. Se podría trabajar sobre (2), (3) y (4) para llevar la expresión de la entropía a una ecuación fundamental calcular la tensión y temperatura a partir de la primera ley, pero este es un camino engorroso. Es más conveniente introducir las variables N_A y N_ϵ por la regla de la cadena.

***Energía:**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,L} = \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial N_\epsilon} \frac{\partial N_\epsilon}{\partial E} \stackrel{(4)}{=} \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial N_\epsilon}$$

$$\frac{\epsilon}{T} = \frac{\partial}{\partial N_\epsilon} \left\{ k_B \ln \left[\binom{N}{N_A} \binom{N}{N_\epsilon} \right] \right\} = k_B \frac{\partial}{\partial N_\epsilon} \ln \left[\binom{N}{N_\epsilon} \right]. \quad (10)$$

Para continuar debemos utilizar la fórmula de Stirling para aproximar el logaritmo del factorial de un número:

Aproximación de Stirling (una de sus versiones)

Una relación muy útil y de uso común en la evaluación de factoriales de grandes números es la aproximación de Stirling. Aplicada al logaritmo de un factorial, ella nos da:

$$\ln(n!) \approx n \ln(n) - n + \ln(\sqrt{2\pi n}). \quad (11)$$

Normalmente se suele despreciar el último término, de modo que otra aproximación que funciona y que comúnmente utilizaremos es:

$$\ln(n!) \approx n \ln(n) - n. \quad (12)$$

Estimemos el error relativo de utilizar la segunda fórmula para, por ejemplo, $n = 15$. Un cálculo directo arroja $\ln(15!) \approx 27,899$, pero si hacemos el cálculo por la segunda aproximación $\ln(15!) \approx 15 \ln(15) - 15 = 25,620$ y el error relativo es (aproximadamente) del 8%.

¡La aproximación funciona bastante bien! De hecho cuando $n = 100$, el error relativo es menor al 1%.

Reemplazando la aproximación de Stirling en el cálculo de la derivada, se obtiene:

$$\frac{\epsilon}{k_B T} \equiv \beta \epsilon \approx \frac{\partial}{\partial N_\epsilon} [N \ln(N) - N - N_\epsilon \ln(N_\epsilon) + N_\epsilon - (N - N_\epsilon) \ln(N - N_\epsilon) + N - N_\epsilon] \Rightarrow \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{N - N_\epsilon}{N_\epsilon}\right) = \beta \epsilon \Rightarrow \boxed{E = \frac{N \epsilon}{1 + e^{\beta \epsilon}}} \quad (14)$$

Notamos que los términos lineales se cancelaron.

*Longitud:

Si definimos la cantidad $\Delta l \equiv a - b$, siguiendo el mismo procedimiento que para calcular la energía podemos obtener:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{N,L} = -\frac{f}{T} = \frac{\partial S}{\partial N_A} \frac{\partial N_A}{\partial E} = \frac{1}{\Delta l} \frac{\partial S}{\partial N_A} \Rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{N - N_A}{N_A}\right) = -\beta f \Delta l \Rightarrow \boxed{\mathbf{L=N} \frac{a + b e^{-\beta f \Delta l}}{1 + e^{-\beta f \Delta l}}} \quad (15)$$

(ii) **En el *ensamble canónico*** están fijos la temperatura, la longitud y el número de partículas del sistema. En este conjunto la energía tiene la posibilidad de fluctuar por transferencia de calor desde un reservorio térmico.

La función de partición canónica y la conexión con la termodinámica

La función de partición se puede calcular en sistemas discretos sumando sobre s , estados compatibles con los vínculos, de la siguiente forma^a:

$$Z_C = \sum_{s \text{ (L y N fijos)}} e^{-\beta E_s}. \quad (16)$$

El valor medio de la energía se calcula derivando por su multiplicador de Lagrange asociado:

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial \beta}, \quad (17)$$

el nexo con la termodinámica está dado por la energía libre de Helmholtz, el potencial termodinámico asociado a la colectividad canónica (que tiene como variables naturales la temperatura, la longitud y el número de partículas):

$$F = -kT \ln(Z_C). \quad (18)$$

^aEl símbolo Z para la función de partición proviene del alemán *Zustandssumme* que significa “suma de estados”.

En este caso debemos hacer una suma sobre estados de longitud constante. Este vínculo en la longitud implica que **los eslabones no son independientes entre sí**.

Para calcular la suma de estados (16) una posibilidad es descomponer explícitamente en estados individuales, como habrán hecho en otros ejercicios y lo haremos después en el conjunto isotérmico isobárico; otra es sumar sobre microestados de una dada energía. Si lo hacemos del último modo debemos anteponer un factor de degeneración energética que no es otra cosa más que la función de partición microcanónica que ya calculamos antes. La única libertad que tenemos aquí es la de variar la energía E de los microestados, por lo cual:

$$Z_C = \sum_s e^{-\beta E_s} = \sum_E \underbrace{g(L)g(E)}_{\Omega} e^{-\beta E} \stackrel{(4)}{=} \binom{N}{N_A} \sum_{N_\epsilon=0}^N \frac{N!}{N_\epsilon!(N-N_\epsilon)!} e^{-\beta N_\epsilon \epsilon} 1^{-\beta(N-N_\epsilon)0} = \binom{N}{N_A} [1 + e^{-\beta \epsilon}]^N, \quad (19)$$

donde hemos usado el teorema del binomio.

Notar que **la función de partición no es la factorización de funciones de partición de un componente porque los eslabones no son independientes entre sí** debido al vínculo en la longitud.

*Energía interna:

La energía interna puede obtenerse mediante:

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial \beta} = \frac{N\epsilon}{1 + e^{\beta \epsilon}}, \quad (20)$$

*Longitud:

La tensión se introduce mediante la conexión con la termodinámica dada por la energía libre de Helmholtz:

$$F = -kT \ln(Z_C) \quad (21)$$

$$dF = d(U - TS) = -S dT + f dL + \mu dN \Rightarrow \quad (22)$$

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,N} = -kT \left(\frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial N_A} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial N_A}{\partial L} \right)_{T,N} \Rightarrow \boxed{L=N \frac{a + b e^{-\beta f \Delta l}}{1 + e^{-\beta f \Delta l}}}. \quad (23)$$

Esta última expresión es completamente análoga a la obtenida bajo el conjunto microcanónico. Efectivamente notamos que trabajar en el cañónico o en el microcanónico es igual (en este caso), aunque las cuentas pueden ser más fáciles de hacer en un ensamble o en el otro³

(iii) **El conjunto isotérmico-isobárico** está formado por copias del sistema que cumplen el requisito de poder intercambiar energía con el reservorio térmico, variar sus longitudes y que el número de partículas en ellas sea constante. En él se trabaja entonces a **número de partículas, temperatura y tensión constantes**.

Hay dos caminos para calcular la función de partición Z_{II} . Uno es explotar lo que encontramos en los incisos anteriores al notar que el número de estados con una dada longitud y energía, $\Omega = \binom{N}{N_A} \binom{N}{N_\epsilon}$, depende sólo de el número de componentes en el estado A y del número de eslabones con energía ϵ , para

³Los ensambles estadísticos son equivalentes en el límite termodinámico, i.e. cuando $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ y $n/V = cte$, lo que significa que las fluctuaciones de las magnitudes en torno a su valor medio son despreciables. ¿Pero esto sigue valiendo en una transición de fase?.

escribir⁴ :

$$Z_{II} = \sum_s e^{-\beta(E_s - fL_s)} = \sum_L \sum_E \binom{N}{N_A} \binom{N}{N_\epsilon} e^{-\beta E} e^{-\beta fL}$$

$$Z_{II} \stackrel{(3),(4)}{=} \sum_{N_A} \sum_{N_\epsilon} \binom{N}{N_A} \binom{N}{N_\epsilon} e^{-\beta \epsilon N_\epsilon} e^{\beta f(a N_A + b(N - N_A))} \quad (24)$$

$$Z_{II} = [1 + e^{-\beta \epsilon}]^N [e^{\beta f a} + e^{\beta f b}]^N = [e^{\beta f a} + e^{\beta f b} + e^{-\beta(\epsilon - f a)} + e^{-\beta(\epsilon - f b)}]^N. \quad (25)$$

El otro es hacer explícitamente la suma sobre estados. Como los componentes del sistema son independientes (pues E y L no están fijas): $E_s = E_{s_1} + \dots + E_{s_N}$ y $L_s = L_{s_1} + \dots + L_{s_N}$, donde E_{s_i} y L_{s_i} son los estados de energía y longitud de la componente i -ésima de la cadena. Así:

$$Z_{II} = \sum_s e^{-\beta(E_s + fL_s)} = \sum_{s_1, \dots, s_N} e^{-\beta(E_{s_1} + fL_{s_1})} \dots e^{-\beta(E_{s_N} + fL_{s_N})}$$

$$Z_{II} = \prod_{i=1}^N \sum_{s_i} e^{-\beta(E_{s_i} + fL_{s_i})}, \quad (26)$$

donde s_i son los posibles estados que puede tomar un componente del sistema: $s_i = \{(0, a); (0, b); (\epsilon, a); (\epsilon, b)\}$. Luego:

$$Z_{II} = [e^{\beta f a} + e^{\beta f b} + e^{-\beta(\epsilon - f a)} + e^{-\beta(\epsilon - f b)}]^N,$$

de la misma forma que antes. **Notamos en este caso que la función de partición se factoriza en funciones de partición de un elemento.** Este es un resultado general para sistemas constituido por partes no interactuantes.

La función de partición de un sistema formado por N partes independientes se factoriza; es el producto de la función de partición de cada una:

$$Z = \prod_{i=1}^N Z_i$$

Si bien podríamos establecer la conexión con la termodinámica por medio del potencial asociado a la colectividad isotérmina-isobárica, la energía libre de Gibbs,

$$G = -kT \ln(Z_{II}), \quad (27)$$

$$dG = d(U - TS - f \langle L \rangle) = -S dT - \langle L \rangle df + \mu dN, \quad (28)$$

es más sencillo hallar los valores medios de la energía y de la longitud derivando respecto de los multiplicadores de Lagrange o parámetros intensivos correspondientes β y βf , respectivamente, **manteniendo**

⁴En un sistema hidrostático no aparecen la tensión f y la longitud L sino $-p$ y V , respectivamente.

constante el parámetro por el que no estamos derivando.

***Energía interna:**

$$U = - \left(\frac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial \beta} \right)_{\beta, N} \quad (29)$$

$$\ln(Z_{II}) \stackrel{(25)}{=} N \ln [1 + e^{-\beta \epsilon}] + N \ln [e^{\beta f a} + e^{\beta f b}] \quad (30)$$

$$\boxed{U = \frac{N \epsilon}{1 + e^{\beta \epsilon}}} \quad (31)$$

***Longitud media:**

$$\boxed{\langle L \rangle = \left(\frac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial (\beta f)} \right)_{\beta, N} \stackrel{(25)}{=} N \frac{a e^{\beta f a} + b e^{\beta f b}}{e^{\beta f a} + e^{\beta f b}}} \quad (32)$$

Las expresiones calculadas utilizando cualesquiera de los tres conjuntos estadísticos coinciden.

(b) Lleguemos ahora una expresión para la constante elástica considerando pequeños apartamientos desde la posición de equilibrio. Para ello reescribimos la longitud media del sistema de la forma:

$$\langle L \rangle = N \left[b + \frac{a - b}{1 + e^{-\beta f \Delta l}} \right], \quad (33)$$

y la linealizamos suponiendo que la tensión es pequeña ($\beta |f(a - b)| \ll 1$), quedando así:

$$L \approx N \left[b + \frac{a - b}{2 + -\beta f(a - b) \frac{2}{2}} \right] \approx N \left[b + \frac{a - b}{2} \left(1 + \beta f \left(\frac{a - b}{2} \right) \right) \right] \Rightarrow$$

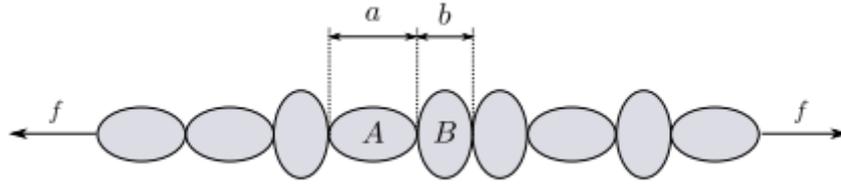
$$f(T, L, N) \approx \underbrace{\frac{4kT}{N(a - b)^2}}_{\kappa(T, N)} \left(L - \underbrace{N \frac{(a - b)}{2}}_{L_0(N)} \right). \quad (34)$$

Guía 3, problema 5 (Primer cuatrimestre de 2019)

Una cadena lineal está compuesta por N unidades, formando una macromolécula elástica. Cada unidad puede estar en dos estados, A o B. La longitud del estado A es a y la del B es b , y las energías son respectivamente E_A y E_B .

(a) ¿Cuál es la forma que toma el primer principio para este sistema? Notar que la energía y la longitud no pueden variarse independientemente.

(b) 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.



Resolución

No voy a explayarme demasiado en este ejercicio. Mi intención es que noten las diferencias con el problema anterior y también aprovechar para hacer algunos comentarios de carácter general que pasé por alto antes.

La principal diferencia entre este problema y el que resolvimos es que **la energía y la longitud de la cadena no son independientes en este caso**. A saber:

$$N = N_A + N_B, \quad (35)$$

$$L = N_A a + N_B b = N_A(a - b) + N b \equiv \Delta l N_A + N b, \quad (36)$$

$$E = N_A E_A + N_B E_B = N_A(E_A - E_B) + N E_B \equiv \Delta \epsilon N_A + N E_B, \quad (37)$$

de las dos últimas expresiones (por ejemplo reemplazando $N_A(E, N)$ en la ecuación de la longitud) puede notarse que longitud y energía no son independientes: $L = L(N, E)$.

(a) La primera ley toma la misma forma que en el problema anterior.

(b) (i) **En el conjunto microcanónico** E , L y N están fijas. Por la dependencia entre longitud y energía, el estado macroscópico del sistema está determinado por la cantidad N_A de unidades en el estado A. En consecuencia la función de partición microcanónica del sistema -número de microestados compatibles con un dado macroestado de energía y longitud fijas- es:

$$\Omega = \frac{N!}{N_A! N_B!} = \frac{N!}{N_A! (N - N_A)!} = \binom{N}{N_A}. \quad (38)$$

El postulado fundamental de la mecánica estadística del equilibrio nos aporta la conexión con la termodinámica:

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (39)$$

Nuevamente debemos expresar la energía y la longitud, que en este ensamble coinciden con sus valores medios, en función de la tensión y de la temperatura. Utilizando la dependencia de energía y longitud, $L = L(E, N)$, puede escribirse:

$$\bar{S}(E, L(E, N), N) = S(E, L, N). \quad (40)$$

Notando que la última dependencia es en la variable N_A , tenemos:

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial E}\right)_N = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,L}}_{\frac{1}{T}} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{N,E}}_{-\frac{f}{T}} \left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_N \quad (41)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial E}\right)_N \stackrel{(35),(36)}{=} \frac{1}{T} \left(1 - f \frac{\partial L}{\partial N_A} \frac{\partial N_A}{\partial E}\right) = \frac{1}{T} \left(1 - f \frac{\Delta l}{\Delta \epsilon}\right), \quad (42)$$

donde se usó la regla de la cadena para evitar hacer explícitamente el despeje $L = L(E, N)$. Lo mismo puede hacerse en el miembro izquierdo:

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial E}\right)_N = \frac{\partial \bar{S}}{\partial N_A} \frac{\partial N_A}{\partial E} = \frac{\partial \bar{S}}{\partial N_A} \frac{1}{\Delta \epsilon} \quad (43)$$

Resulta entonces:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial N_A}\right)_N = \frac{1}{T} (\Delta \epsilon - f \Delta l)}. \quad (44)$$

Utilizando la aproximación de Stirling para la función de partición microcanónica (y omitiendo la línea superior en la entropía, la cual sólo denota una dependencia funcional), llegamos a que:

$$S(N_A, N) = k_B \ln \left(\frac{N}{N_A} \right) \approx k_B \{N [\ln(N) - 1] - N_A [\ln(N_A) - 1] - (N - N_A) [\ln(N - N_A) - 1]\} \quad (45)$$

$$S(N_A, N) = k_B \{N \ln(N) - N_A \ln(N_A) - (N - N_A) \ln(N - N_A)\} \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_A}\right)_N = k_B \ln \left(\frac{N - N_A}{N_A} \right) \Rightarrow \boxed{\ln \left(\frac{N - N_A}{N_A} \right) = \beta (\Delta \epsilon - f \Delta l)}. \quad (47)$$

Resta eliminar la dependencia en N_A para introducir la energía y la longitud a partir de las ecuaciones (36) y (35), respectivamente. De (36):

$$N_A = \frac{E - E_B N}{\Delta \epsilon} \Rightarrow N - N_A = N \left(1 + \frac{E_B}{\Delta \epsilon}\right) - \frac{E}{\Delta \epsilon} = \frac{N E_A - E}{\Delta \epsilon},$$

por lo cual

$$\frac{N - N_A}{N_A} = \frac{N E_A - E}{E - N E_B}. \quad (48)$$

Una relación completamente análoga se obtiene en términos de la longitud:

$$\frac{N - N_A}{N_A} = \frac{N a - L}{L - N b}. \quad (49)$$

Reemplazadas estas relaciones en (46) se obtienen las expresiones pedidas en el enunciado:

$$E=N \frac{E_A + E_B e^{\beta(\Delta\epsilon - f \Delta l)}}{1 + e^{\beta(\Delta\epsilon - f \Delta l)}} \quad (50)$$

$$L=N \frac{a + b e^{\beta(\Delta\epsilon - f \Delta l)}}{1 + e^{\beta(\Delta\epsilon - f \Delta l)}} \quad (51)$$

*Límites de temperatura y entropía

Veamos si estos resultados son coherentes con los límites de temperatura. Para eso tomamos a la energía como una función de la cantidad $x = \beta(\Delta\epsilon - f \Delta l)$:

$$E = N \frac{E_A + E_B e^x}{1 + e^x}. \quad (52)$$

A baja temperatura x es muy grande, por lo cual:

$$E \sim N \frac{E_B e^x}{e^x} = N E_B, \quad (53)$$

lo que significa que todo el sistema se ordena en el estado menos energético ($E_A > E_B$) como podíamos esperar.

Cuando la temperatura es alta, x es pequeño, entonces:

$$\begin{aligned} E &= N \frac{E_A + E_B e^x}{1 + e^x} = N \left(\frac{E_A}{1 + e^x} + \frac{E_B}{e^{-x} + 1} \right) \approx N \left(\frac{E_A}{2 + x} + \frac{E_B}{2 - x} \right) \\ E &\sim \frac{N}{2} E_A (1 - x/2) + \frac{N}{2} E_B (1 + x/2) \rightarrow \frac{N}{2} (E_A + E_B), \end{aligned} \quad (54)$$

lo que indica que una mitad de los componentes tiene el estado de longitud A y la otra mitad el estado B. ¿Cómo podemos entender este resultado? La interpretación la podemos hacer en términos de la entropía: a temperatura muy alta el sistema tiende a estar en una configuración la maximice. Hallemos entonces el valor de N_A que maximiza S :

$$S = k_B \ln \left[\binom{N}{N_A} \right] \approx k_B \{ N [\ln(N) - 1] - N_A [\ln(N_A) - 1] - (N - N_A) [\ln(N - N_A) - 1] \} \quad (55)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_A} \right)_N = k_B \ln \left(\frac{N - N_A}{N_A} \right) = 0 \iff N_A = N/2. \quad (56)$$

Esto concuerda con la gráfica de la entropía en función el número de partículas del tipo A, mostrada en la Figura 1.

Por otro lado a temperatura tendiendo a cero, la entropía se anula, como se espera por el tercer principio

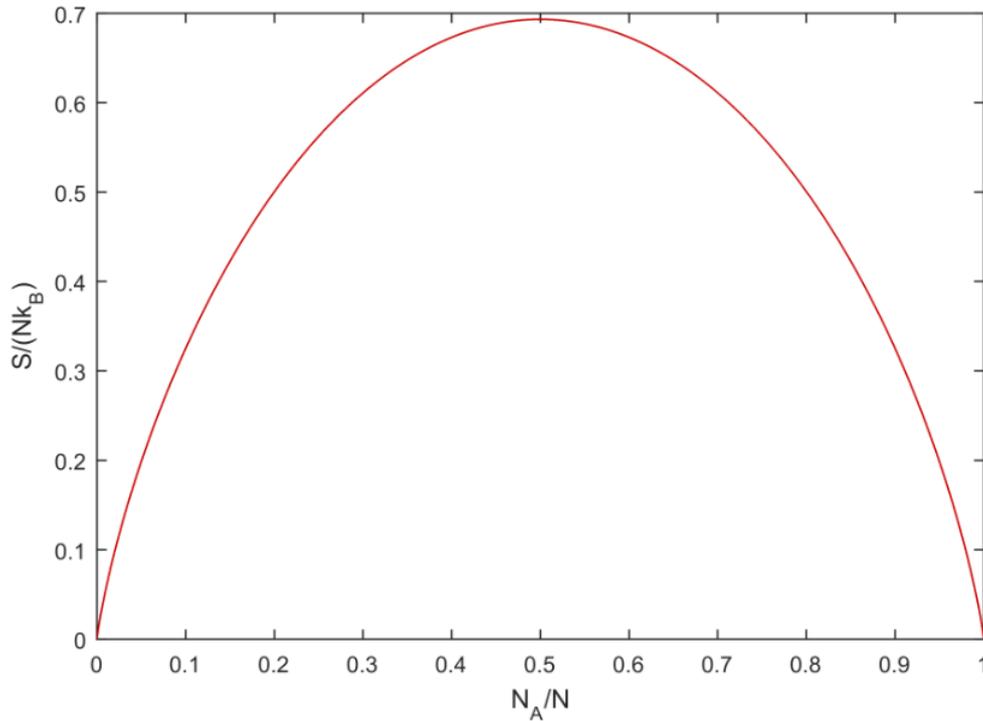


Figura 1: Entropía en función del número de partículas en el estado A. Cuando la temperatura es alta el sistema tiende al estado de equilibrio que maximiza la entropía, aquel en el que $N_A = \frac{N}{2} = N_B$.

de la termodinámica. Esto lo pueden ver fácilmente sustituyendo $N_A = 0$ en (54). Podríamos también haber colegido eso partiendo del postulado fundamental: para $S = 0$, $\Omega = 1 \iff N_A = 0$.

La gráfica de la entropía tiene una particularidad muy interesante. A partir de la ecuación (44) notamos que la pendiente de la curva está relacionada con la temperatura: $\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial N_A}\right)_N = \frac{1}{T} (\Delta\epsilon - f \Delta l)$. ¿Eso significa que en las regiones donde la entropía decrece la temperatura es negativa?

¿Temperaturas negativas?

N. Ramsey fue el primero en señalar en 1956^a la existencia de temperaturas negativas en sistemas con un número finito de niveles de energía discretos.

En nuestro caso observamos que cuando la entropía mostrada en la Figura 1 decrece la temperatura es negativa. Podemos notar además que los estados asociados a temperaturas negativas son más energéticos que los demás. No obstante, en realidad **todo esto no sucede porque no existen sistemas completamente aislados**. Aunque haya estados con población invertida a partir de algún método de bombeo, la inestabilidad de los mismos hace que éstos decaigan debido a la interacción con el medio ambiente, constituido al menos por los restantes grados de libertad de las partículas, que no se hemos tenido en cuenta.

^aN. F. Ramsey. *Thermodynamics and Statistical Mechanics at Negative Absolute Temperatures*. Phys. Rev. **103**, 20 (1956). (<https://doi.org/10.1103/PhysRev.103.20>).

La ecuación (50) constituye la ecuación de estado del sistema; de ella se obtiene la constante elástica, o constante de proporcionalidad entre tensión y deformación bajo pequeños desplazamientos desde la longitud

de equilibrio. Dicha longitud, que corresponde a la del sistema a tensión nula está dada por:

$$L(f = 0, \beta) \equiv L_0(\beta) = N \frac{a + b e^{\beta \Delta \epsilon}}{1 + e^{\beta \Delta \epsilon}}. \quad (57)$$

Queda como ejercicio para Uds. hacer la expansión en torno a la posición $L_0(T)$ y determinar la constante elástica $\kappa(T)$, i.e., despejar $f(T) \approx \kappa(T) [L - L_0(T)]$.

(i) **En el conjunto canónico** están fijos la temperatura, la longitud y el número de partículas del sistema. La función de partición, que se calcula sumando en estados de longitud constante, toma la forma

$$Z_C = \sum_{s \text{ (LyN hijos)}} e^{-\beta E_s} = \binom{N}{N_A} e^{-\beta E(L, N) \Delta \epsilon N_A + N b} = \binom{N}{N_A} e^{-\beta (\Delta \epsilon N_A + N E_B)}. \quad (58)$$

¡Para llegar a ella en realidad no se hizo ninguna suma!; simplemente notamos que el número de configuraciones adoptadas por la cadena lineal que son compatibles con una dada longitud y energía es $\binom{N}{N_A}$, según se discutió al hacer el análisis en el conjunto microcanónico.

El valor medio de la energía se calcula mediante:

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial \beta} = \Delta \epsilon N_A + N E_B, \quad (59)$$

esta ecuación no aporta nada nuevo porque ya se esperaba: a longitud fija también estará fija la energía. La tensión se introduce mediante la conexión con la termodinámica dada por la energía libre de Helmholtz:

$$F = -kT \ln(Z_C) \quad (60)$$

$$dF = d(U - TS) = -S dT + f dL + \mu dN \Rightarrow \quad (61)$$

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T, N} = -kT \left(\frac{\partial \ln(Z_C)}{\partial N_A} \right)_{T, N} \left(\frac{\partial N_A}{\partial L} \right)_{T, N} = -\frac{kT}{\Delta l} \frac{\partial}{\partial N_A} \left[\ln \binom{N}{N_A} - \beta (\Delta \epsilon N_A + N E_B) \right] \quad (62)$$

$$\boxed{\ln \left(\frac{N - N_A}{N_A} \right) = \beta (\Delta \epsilon - f \Delta l)} \quad (63)$$

Al igual que el resultado obtenido trabajando bajo la colectividad microcanónica.

(iii) **En el conjunto isotérmico-isobárico** tenemos copias del sistema con la posibilidad de intercambiar energía con un reservorio térmico, variar sus longitudes, con un número de partículas constante. Operamos entonces a número de partículas, temperatura y tensión constantes.

Como antes tenemos dos caminos para calcular la función de partición Z_{II} . Uno es aprovechar lo que encontramos para el conjunto microcanónico al notar que el número de estados con una dada longitud y

energía, $\binom{N}{N_A}$, depende sólo de el número de componentes en el estado A, y escribir:

$$\begin{aligned} Z_{II} &= \sum_s e^{-\beta(E_s + fL_s)} = \sum_{N_A=0}^N \binom{N}{N_A} [e^{-\beta(E_A - fa)}]^{N_A} [e^{-\beta(E_B - fb)}]^{N - N_A} \\ Z_{II} &= [e^{-\beta(E_A - fa)} + e^{-\beta(E_B - fb)}]^N. \end{aligned} \quad (64)$$

Otra opción para calcularla es hacer explícitamente la suma sobre estados. Puesto que los componentes del sistema son aquí independientes: $E_s = E_{s_1} + \dots + E_{s_N}$ y $L_s = L_{s_1} + \dots + L_{s_N}$, donde E_{s_i} y L_{s_i} son los estados de energía y longitud de la componente i-ésima de la cadena. Así:

$$\begin{aligned} Z_{II} &= \sum_s e^{-\beta(E_s + fL_s)} = \sum_{s_1, \dots, s_N} e^{-\beta(E_{s_1} + fL_{s_1})} \dots e^{-\beta(E_{s_N} + fL_{s_N})} \\ Z_{II} &= \prod_{i=1}^N \sum_{s_i=A,B} e^{-\beta(E_{s_i} + fL_{s_i})} = [e^{-\beta(E_A - fa)} + e^{-\beta(E_B - fb)}]^N. \end{aligned} \quad (65)$$

Al igual que ocurría para el problema anterior función de partición se factoriza en funciones de partición de un elemento.

Si bien podría establecer la conexión con la termodinámica por medio del potencial asociado a la colectividad isotérmina-isobárica, la energía libre de Gibbs:

$$G = -kT \ln(Z_{II}), \quad (66)$$

$$dG = d(U - TS - f \langle L \rangle) = -S dT - \langle L \rangle df + \mu dN, \quad (67)$$

es más fácil hallar los valores medios de la energía y de la longitud derivando respecto de los multiplicadores de Lagrange correspondientes β y βf , respectivamente:

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial \beta} = N \frac{E_A e^{-\beta(E_A - fa)} + E_B e^{-\beta(E_B - fb)}}{e^{-\beta(E_A - fa)} + e^{-\beta(E_B - fb)}}, \\ \langle L \rangle &= \frac{\partial \ln(Z_{II})}{\partial \beta f} = N \frac{a e^{-\beta(E_A - fa)} + b e^{-\beta(E_B - fb)}}{e^{-\beta(E_A - fa)} + e^{-\beta(E_B - fb)}}. \end{aligned} \quad (68)$$

¿Qué se deberían llevar de estas notas? (Además de dos ejercicios resueltos.)

- La teoría de conjuntos estadísticos de Gibbs nos permite obtener un vínculo entre las cantidades microscópicas y las macroscópicas (o termodinámicas) de sistemas en equilibrio.
- La física estadística nos proporciona una de forma explícita los potenciales termodinámicos en función de parámetros del sistema, lo que nos **permite calcular observables y no relaciones entre ellos**.
- El nexo entre la mecánica estadística y la termodinámica está dado por el potencial termodinámico que tiene como variables naturales a aquellas las magnitudes que en una dada colectividad estadística permanecen constantes.
- Los ensambles son termodinámicamente equivalentes. Predicen los mismos resultados físicos.
- En algunos casos es más sencillo utilizar un conjunto estadístico que en otro
- Si los componentes de un sistema no son independientes entre sí (por algún vínculo o por alguna interacción), entonces la función de partición no es factorizable.