Guía 3, problema 4

Guillem Pérez Nadal

Enunciado

Sea un sistema de partículas distinguibles y no interactuantes cada una de las cuales puede tener dos valores de energía, $-\epsilon$ y $+\epsilon$.

(a) Suponiendo que dicho sistema está aislado y consiste de N partículas con una energía total E, calcule su entropía suponiendo $N \pm E/\epsilon \gg 1$.

(b) Suponga ahora que el sistema de N partículas es cerrado y su energía media vale E.

(i) Calcule su temperatura y el rango de E en la que es positiva.

(ii) Calcule la entropía y compare con la calculada en (a).

(c) Finalmente suponga que el sistema es abierto con un número medio de partículas N y una energía media E.

(i) Calcule E como función de la temperatura y del número medio de partículas. Compare con los resultados anteriores.

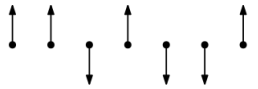
(ii) Generalice el resultado anterior demostrando que para un sistema formado por elementos independientes y distinguibles, existe la siguiente relación entre los ensambles canónico y gran canónico:

$$\frac{\langle E \rangle_{GC}}{\langle N \rangle_{GC}} = \langle E_1 \rangle_C$$

donde E_1 es la energía por elemento.

Resolución

(a) Podemos visualizar el sistema como una cadena de spines que pueden apuntar hacia arriba o hacia abajo. Digamos que un spin tiene energía ϵ si apunta hacia arriba y $-\epsilon$ si apunta hacia abajo. Un microestado genérico del sistema sería como se muestra en la figura.



En este ítem nos están pidiendo que calculemos la entropía en el ensamble microcanónico. Por lo tanto, tenemos que calcular el número de microestados Ω con un valor fijo de N y E. Podemos expresar estas dos cantidades en función del número N_+ de spines que apuntan hacia arriba y el número N_- de spines que apuntan hacia abajo,

$$N = N_+ + N_- \qquad E = \epsilon(N_+ - N_-). \tag{1}$$

Despejando N_+ y N_- de estas ecuaciones obtenemos

$$N_\pm = \frac{N \pm E/\epsilon}{2}. \tag{2}$$

Si N y E están fijos, entonces también lo están N_+ y N_-. ¿Qué es dar un microestado entonces? Es decir *cuáles* son los espines que apuntan hacia arriba o, en otras palabras, elegir una combinación de N_+ elementos de un conjunto de $N_+ + N_-$ elementos. Por lo tanto, el número de microestados es

$$\Omega = \binom{N_+ + N_-}{N_+} = \frac{(N_+ + N_-)!}{N_+! N_-!}. \tag{3}$$

Ahora, el enunciado nos dice que $N \pm E/\epsilon \gg 1$, y por lo tanto, por (2), $N_\pm \gg 1$. Eso implica que podemos calcular la entropía usando la aproximación de Stirling, $\ln n! \simeq n \ln n - n$ para $n \gg 1$,

$$S = k \ln \Omega = k \left[(N_+ + N_-) \ln(N_+ + N_-) - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_- \right]. \tag{4}$$

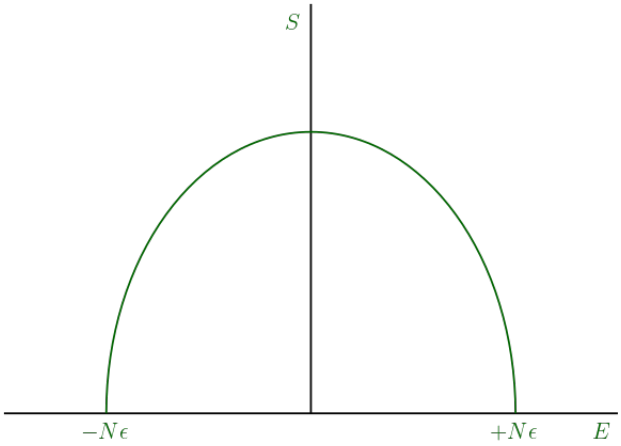
Fíjense que los términos lineales de la aproximación de Stirling se cancelaron entre sí. Eso ocurre siempre que calculamos el logaritmo de un combinatorio.

> *Cuando calculamos el logaritmo de un combinatorio usando la aproximación de Stirling, los términos lineales siempre se cancelan.*

La ecuación (4), con $N_\pm$ dado por (2), es la respuesta a la pregunta de este ítem. Fíjense que la entropía es invariante frente al cambio de N_+ por N_- o, en otras palabras, frente al cambio de E por $-E$. Así pues, S es una función par de la energía. Nótese también a partir de (4) que $S \geq 0$, y que la igualdad se da cuando $N_+ = 0$ o bien $N_- = 0$, es decir, cuando $E = \pm N\epsilon$. Esto nos da una idea de qué forma tiene la entropía en función de la energía. Para tener un poco más de información, calculemos también la derivada de esta función,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N &= \left(\frac{\partial S}{\partial N_+}\right)_{N_-} \left(\frac{\partial N_+}{\partial E}\right)_N + \left(\frac{\partial S}{\partial N_-}\right)_{N_+} \left(\frac{\partial N_-}{\partial E}\right)_N \\ &= \frac{1}{2\epsilon} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial N_+}\right)_{N_-} - \left(\frac{\partial S}{\partial N_-}\right)_{N_+} \right] = \frac{k}{2\epsilon} \ln \frac{N_-}{N_+}. \end{aligned} \tag{5}$$

Como vemos, entonces, la derivada diverge en los puntos donde se anula la entropía. Con toda esta información podemos hacer un buen gráfico cualitativo de S en función de E a N constante.



Preguntas para ustedes

1. Prueben que la entropía que hemos obtenido, ecuación (4) con $N_\pm$ dado por (2), es extensiva.
2. ¿Cuánto valdría la entropía si las partículas fueran indistinguibles en lugar de distinguibles?
3. ¿Cuánto valdría la entropía si el nivel de energía $+\epsilon$ tuviera degeneración g_+ y el nivel $-\epsilon$ tuviera degeneración g_-?
4. El gráfico de la entropía tiene una característica muy, pero que muy muy rara. ¿Cuál es esa característica?

(b) En este ítem se nos pide que estudiemos el sistema en el ensamble canónico. Éste es el más fácil porque, dado que las partículas son distinguibles y no interactuantes y sus estados son independientes en este ensamble (a diferencia del microcanónico, donde están relacionados por el vínculo de la energía), la función de partición factoriza como el producto de las de cada partícula. Como además las partículas son idénticas tenemos

$$Z_{\mathrm{C}} = (Z_1)^N, \tag{6}$$

donde Z_1 es la función de partición de una partícula,

$$Z_1 = e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon} = 2\cosh(\beta\epsilon). \tag{7}$$

Es instructivo ver que también podemos llegar al resultado de otra manera, usando lo que vimos en el ensamble microcanónico. La función de partición es

una suma sobre microestados pero se puede reexpresar como una suma sobre energías si se incluye la multiplicidad de cada energía,

$$Z_{\mathrm{C}} = \sum_m e^{-\beta E_m} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E}. \tag{8}$$

Por otra parte, la ecuación (1) implica

$$E = \epsilon(2N_+ - N), \tag{9}$$

de manera que, a N fijo, la energía está completamente caracterizada por N_+. Podemos, pues, reescribir la suma en (8) como una suma sobre N_+. La multiplicidad $\Omega(E)$ no es otra cosa que el número de microestados que calculamos en el ítem anterior, así que

$$\begin{aligned} Z_{\mathrm{C}} &= \sum_{N_+=0}^{N} \binom{N}{N_+} e^{-\beta\epsilon(2N_+-N)} = \sum_{N_+=0}^{N} \binom{N}{N_+} e^{-\beta\epsilon N_+} e^{\beta\epsilon(N-N_+)} \\ &= (e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon})^N, \end{aligned} \tag{10}$$

donde en la última igualdad hemos usado la fórmula del binomio. Este resultado es lo mismo que (6) y (7). Ahora, el ítem nos pide que calculemos T en función de E (que es el dato del problema). Para hacer eso, calcularemos primero E en función de T y después despejaremos. Por (6) y (7) tenemos

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_{\mathrm{C}} = -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_1 = -N\epsilon \tanh(\beta\epsilon). \tag{11}$$

Fíjense que esto tiene sentido: cuando $T \to 0$ tenemos $\beta \to \infty$ y la energía tiende a $-N\epsilon$, que es la del estado fundamental. En cambio, cuando $T \to \infty$ tenemos $\beta \to 0$ y la energía tiende a 0, que es el promedio de todas las energías posibles. Bueno, para entender por qué estas dos cosas eran de esperar tenemos que hacer una pequeña digresión.

Pequeña digresión. *En el ensamble canónico, a temperatura 0 el sistema está seguro en el estado fundamental, y a temperatura infinita todos los microestados son igualmente probables sin importar su energía.*

Para ver lo primero, calculemos el cociente de probabilidades entre un estado cualquiera m y el fundamental f,

$$\frac{p_m}{p_f} = e^{-\beta(E_m - E_f)}.$$

Si m no es el estado fundamental tenemos $E_m - E_f > 0$, y por lo tanto este cociente tiende a 0 cuando $\beta \to \infty$, que es lo mismo que decir que en ese límite el fundamental ocurre seguro. Para ver lo segundo, simplemente notemos que en el límite $\beta \to 0$ el ensamble canónico se vuelve independiente de m, $p_m \to 1/Z_{\mathrm{C}}$.

Bueno, volvamos a lo nuestro: queremos despejar T de (11). Usando la definición de la tangente hiperbólica en términos de exponenciales y definiendo $x = e^{\beta\epsilon}$, esa ecuación se puede reescribir como

$$E = -N\epsilon \frac{x^2 - 1}{x^2 + 1}. \tag{12}$$

De esta ecuación despejamos x inmediatamente,

$$x^2 = \frac{N\epsilon - E}{N\epsilon + E} \tag{13}$$

y de ahí obtenemos lo que buscamos,

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{2\epsilon} \ln \frac{N\epsilon - E}{N\epsilon + E}. \tag{14}$$

Fíjense, comparando con (5) y usando (2), que esto está de acuerdo con lo que obtuvimos en el microcanónico. La segunda parte del ítem nos pide calcular la entropía. La energía libre de Helmholtz es

$$F = -kT \ln Z_{\mathrm{C}} = -NkT \ln Z_1 = -NkT \ln[2\cosh(\beta\epsilon)], \tag{15}$$

de manera que, por (14),

$$S = \frac{E - F}{T} = k \left\{ \frac{E}{2\epsilon} \ln \frac{N\epsilon - E}{N\epsilon + E} + N \ln[2\cosh(\beta\epsilon)] \right\}. \tag{16}$$

Nos falta expresar el segundo término en función de E (que es el dato del problema) en lugar de β. La manera más fácil de hacerlo es usar (13) y la definición del coseno hiperbólico en términos de exponenciales,

$$\cosh(\beta\epsilon) = \frac{1}{2}\left(x + \frac{1}{x}\right) = \frac{N\epsilon}{\sqrt{(N\epsilon + E)(N\epsilon - E)}}. \tag{17}$$

Reemplazando en (16) obtenemos finalmente

$$S = k \left[\frac{E}{2\epsilon} \ln \frac{N\epsilon - E}{N\epsilon + E} + N \ln \frac{2N\epsilon}{\sqrt{(N\epsilon + E)(N\epsilon - E)}} \right]. \tag{18}$$

Usando (1) para expresar N y E en función de N_+ y N_-, es fácil comprobar que este resultado es el mismo que el que obtuvimos en el microcanónico, ecuación (4). Uno podría pensar que la cuenta en el microcanónico ha sido más fácil que en el canónico, pero eso es sólo porque hemos querido expresar todo en función de E en lugar de T. Ahí estuvo toda la dificultad de este ítem; la función de partición, en cambio, ha sido inmediata de calcular.

(c) Vamos a responder directamente a la segunda pregunta, que incluye a la

primera. La observación básica es que la función de partición grancanónica se puede expresar en términos de la canónica[1],

$$Z_{\rm GC} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_{\rm C}(N). \tag{19}$$

donde $z = e^{\beta\mu}$ (esta cantidad se llama la *fugacidad*). Ahora, para un sistema de partículas distinguibles e independientes la función de partición canónica factoriza, $Z_{\rm C}(N) = (Z_1)^N$ (estamos asumiendo también que las partículas son idénticas), de manera que

$$Z_{\rm GC} = \sum_{N=0}^{\infty} (zZ_1)^N = \frac{1}{1 - zZ_1}, \tag{20}$$

donde en la última igualdad hemos usado la fórmula de la serie geométrica. Para calcular la energía y el número de partículas usamos las expresiones correspondientes a este ensamble, ecuación (24) del repaso de física estadística,

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_{\rm GC} = -\frac{z}{1 - zZ_1} \frac{\partial Z_1}{\partial\beta} \\ N &= \frac{\partial}{\partial(\beta\mu)} \ln Z_{\rm GC} = z\frac{\partial}{\partial z} \ln Z_{\rm GC} = \frac{zZ_1}{1 - zZ_1}. \end{aligned} \tag{21}$$

Recuerden que, como enfaticé en las notas de repaso, la derivada respecto a β en la primera ecuación es a $\beta\mu$ constante (no a μ constante), y por lo tanto también a z constante. Dividiendo ambas ecuaciones se obtiene

$$\frac{E}{N} = -\frac{1}{Z_1}\frac{\partial}{\partial\beta} Z_1 = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_1 = E_1, \tag{22}$$

que es lo que queríamos demostrar.

[1] Esto se ve fácilmente si se organiza la suma sobre microestados de la siguiente manera: primero se suma sobre todos los valores de N y después, para cada N, se suma sobre todos los microestados con ese número de partículas.