

Guía 3, Problema 5

Juan Schmidt

Enunciado

Un sistema está compuesto por N elementos distinguibles e independientes, cada uno de los cuales puede tener tres valores de energía $-\epsilon$, 0 o ϵ . Encuentre $S(T)$ y $U(T)$ por dos caminos alternativos: i) usando el ensamble microcanónico, ii) usando el ensamble canónico.

Resolución

Ensamble microcanónico

En este problema resulta intuitivo clasificar a los microestados según N_0 , N_+ y N_- que corresponden al número de partículas en el nivel 0 , ϵ y $-\epsilon$, respectivamente. Podemos empezar contando cuántos microestados hay para cada combinación de N_0 , N_+ y N_- . Para esto tengamos presente que las partículas (o elementos) del sistema son distinguibles, como dice el enunciado. Por lo tanto, si tomamos dos partículas en estados diferentes, e intercambiamos sus estados entre sí, a pesar de que el número de partículas en cada estado será el mismo que antes, "quién" está en cada estado habrá cambiado. Distinto es si tomamos dos partículas en estados iguales; en este caso, al intercambiar los estados entre sí, en el fondo no habremos cambiado el estado de nadie. Por lo tanto, para cada elección de N_0 , N_+ y N_- , habrá tantos microestados como permutación podamos hacer (que cambien algo en el sistema). El total de permutaciones posibles es $(N_0 + N_+ + N_-)! = N!$. A esto le tenemos que descontar todas las permutaciones entre partículas que estén en el nivel ϵ (que son $N_+!$); las permutaciones entre partículas que estén en nivel $-\epsilon$ (que son $N_-!$); y las permutaciones entre partículas que estén en el nivel 0 (que son $N_0!$). Por lo tanto, el número de configuraciones diferentes que podemos tener para un dado N_0 , N_+ y N_- es:

$$\Omega(N_0, N_+, N_-) = \frac{N!}{N_0!N_+!N_-!} \quad (1)$$

Sin embargo, para calcular correctamente la entropía en el ensamble microcanónico, hay que contar el número de microestados compatibles para un dado N y un dado E . Para cada N y E que fijemos, habrá más de una única combinación de N_0 , N_+ y N_- . Esta es una diferencia crucial con el Problema 4, en donde únicamente teníamos dos niveles, con N_+ y N_- , y estos números quedaban unívocamente determinados al fijar un N y una E . En cambio en el problema 5, nos sobra un grado de libertad extra, por decirlo de algún modo. Elijamos, por ejemplo, cederle esa libertad a N_0 , y escribir a N_+ y N_- en términos de N , E y N_0 . Para eso partimos de que

$$N = N_0 + N_+ + N_- \quad (2)$$

$$E = \epsilon N_+ - \epsilon N_- \quad (3)$$

y despejamos N_+ y N_- para obtener

$$N_+ = \frac{1}{2}(N + E/\epsilon - N_0) \quad (4)$$

$$N_- = \frac{1}{2}(N - E/\epsilon - N_0) \quad (5)$$

Para asegurar que los resultados de N_+ y N_- sean enteros mayores o iguales a cero, debemos exigir que N_0 sea menor o igual a $N - |E|/\epsilon$. Por otro lado, los posibles valores de N_0 van saltando de a 2:

si N y E/ϵ son ambos pares o ambos impares, entonces N_0 deberá ser siempre par para que N_+ y N_- sean enteros; mientras que si N es par y E/ϵ impar (o viceversa), N_0 deberá ser siempre impar.

Dados N y E , tendremos todos estos posibles valores de N_0 , y para cada uno de ellos tendremos un número de microestados dados por la ec. (1). En otras palabras, el número total de microestados para un dado N y un dado E es

$$\Omega(E, N) = \sum_{N_0 \text{ par}}^{N-|E|/\epsilon} \frac{N!}{N_0!N_+!N_-!} \quad \text{ó} \quad \Omega(E, N) = \sum_{N_0 \text{ impar}}^{N-|E|/\epsilon} \frac{N!}{N_0!N_+!N_-!} \quad (6)$$

Reemplazando las expresiones (4) y (5), podemos escribir todo explícitamente en términos de N_0 , E y N

$$\Omega(E, N) = \sum_{N_0 \text{ par o impar}}^{N-|E|/\epsilon} \frac{N!}{(N_0)! \left(\frac{1}{2}(N + E/\epsilon - N_0)\right)! \left(\frac{1}{2}(N - E/\epsilon - N_0)\right)!} \quad (7)$$

Podríamos a partir de acá decir que tomando logaritmo sobre esa expresión obtenemos $S(E, N)$, y luego derivando a S respecto de E hacemos aparecer a T . Es fácil de decirlo, pero andá a hacerlo... Por eso, utilizaremos la siguiente aproximación antes

En el límite termodinámico, cuando tengamos Ω expresado en términos de una sumatoria de N términos o menos, podemos aproximar la serie por el término más grande. Para entender esto, veamos que podemos acotar una serie de N elementos de la forma

$$\text{máx}(\Omega_n) \leq \sum_{n=1}^N \Omega_n \leq N \text{máx}(\Omega_n) \quad (8)$$

Estas cotas implican que para la entropía valdrá que

$$k_B \ln (\text{máx}(\Omega_n)) \leq S \leq k_B \ln (\text{máx}(\Omega_n)) + k_B \ln N \quad (9)$$

Recordemos que S es extensiva, es decir, si aumentáramos el tamaño del sistema en un factor λ , entonces $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$. Sin embargo, el término $k_B \ln N$ crecería más lentamente (como $\ln \lambda$). Es por eso que, en el límite termodinámico, lo despreciamos. Para este límite, nos quedó S acotado entre dos valores que coinciden, por lo tanto

$$S = k_B \ln (\text{máx}(\Omega_n)) \quad (10)$$

En caso de que la cantidad de términos en la serie sea menor a N , está claro que la aproximación es aun mejor. De todas formas, la aproximación seguirá siendo válida siempre y cuando el número de términos en la serie no crezca exponencialmente con N .

En nuestro caso, comprobamos que el número de términos que tenemos es menor a N , así que tranquilamente podemos decir que

$$S = k_B \ln \left(\text{máx}_{N_0} \left(\frac{N!}{(N_0)! \left(\frac{1}{2}(N + E/\epsilon - N_0)\right)! \left(\frac{1}{2}(N - E/\epsilon - N_0)\right)!} \right) \right) \quad (11)$$

Dado que el logaritmo es una función monótona creciente, alcanzará su valor máximo cuando su argumento sea máximo, es decir que $\text{máx}(\ln a_n) = \ln(\text{máx} a_n)$. Esto implica que podemos buscar el máximo una vez tomado el logaritmo, lo cual nos simplifica la vida a la hora de derivar. En esencia, vamos a buscar el n que maximice la entropía, siendo

$$S(N_0) = k_b \left\{ \ln N! - \ln N_0! - \ln \left(\frac{1}{2}(N + E/\epsilon - N_0)\right)! - \ln \left(\frac{1}{2}(N - E/\epsilon - N_0)\right)! \right\} \quad (12)$$

Como de costumbre, aplicamos la aproximación de Stirling que nos dice que $\ln(f(n)!) \approx f(n) \ln(f(n)) - f(n)$, obteniendo

$$S(N_0) = k_b \left\{ N \ln N - N_0 \ln N_0 - \left(\frac{1}{2}(N + E/\epsilon - N_0) \right) \ln \left(\frac{1}{2}(N + E/\epsilon - N_0) \right) - \left(\frac{1}{2}(N - E/\epsilon - N_0) \right) \ln \left(\frac{1}{2}(N - E/\epsilon - N_0) \right) \right\} \quad (13)$$

Al derivar la expresión (13) e igualar a cero para hallar el máximo tenemos la ecuación

$$-\ln N_0 + \ln \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\epsilon} - N_0 \right) \right] + \ln \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\epsilon} - N_0 \right) \right] = 0 \quad (14)$$

que podemos reescribir como

$$\ln \left\{ \left[\frac{1}{2} \left(N + \frac{E}{\epsilon} - N_0 \right) \right] \cdot \left[\frac{1}{2} \left(N - \frac{E}{\epsilon} - N_0 \right) \right] \right\} = \ln N_0^2 \quad (15)$$

Al eliminar los logaritmos de ambos lados, nos quedamos con una ecuación cuadrática en N_0 , cuyas soluciones están dadas por

$$N_0 = -\frac{N}{3} \pm \frac{1}{3} \sqrt{4N^2 - 3(E/\epsilon)^2} \quad (16)$$

pero nos quedamos sólo con la elección de + en el \pm , ya que N_0 debe ser un número positivo. Además, notar que la máxima energía que podemos fijarle al sistema es $E_{max} = \epsilon N$, correspondiente a poner todas las partículas en el nivel de energía ϵ , y la mínima energía es $E_{min} = -\epsilon N$, correspondiente a poner todas en el nivel $-\epsilon$. Esto garantiza que el argumento de la raíz sea positivo, y por lo tanto que siempre exista solución real para N_0 . Verifiquen ustedes que efectivamente este N_0 corresponde a un máximo y no a un mínimo o a un punto silla. Noten que $\frac{\partial S}{\partial N_0}$ dada por (14) es una función monótona decreciente, con lo cual $\frac{\partial^2 S}{\partial N_0^2} < 0$ para todo N_0 en su dominio.

Reemplazando este valor de N_0 en (13) obtendríamos una expresión para $S(E, N)$ que es una relación fundamental. V en este problema no participa. De todas formas ésto no es lo que pide el enunciado, sino más bien $E(T, N)$ y $S(T, N)$. Para hacer aparecer T en escena, podemos usar que $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \frac{1}{T}$. Por lo tanto si deriváramos a $S(E, N)$ respecto de E y luego despejáramos E , obtendríamos el $E(T, N)$ que estamos buscando. Si quieren intenten realizar este camino explícitamente, pero van a ver que las cuentas se hacen inaccesiblemente largas.

Alternativamente, podemos partir de la expresión de $S(N_0(E, N), E, N)$ dada por la ecuación (13). Para derivarla respecto de E , habría que derivar respecto de su dependencia explícita, pero además respecto de su dependencia implícita a través de N_0 , es decir,

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N_0, N} + \left(\frac{\partial S}{\partial N_0} \right)_{E, N} \left(\frac{\partial N_0}{\partial E} \right)_N \quad (17)$$

Dado que buscamos el n que satisficiera $\left(\frac{\partial S}{\partial N_0} \right)_{E, N} = 0$ de forma tal de que maximice la entropía, el segundo término de la ec. (17) es nulo, con lo cual

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N_0, N} \quad (18)$$

es decir que podemos derivar directamente la expresión dada por (13) suponiendo n constante, lo cual facilita enormemente las cuentas. Así la ecuación (18) se traduce a

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\epsilon} \ln \left(\frac{\frac{1}{2}(N - E/\epsilon - N_0)}{\frac{1}{2}(N + E/\epsilon - N_0)} \right) \quad (19)$$

de la cual podemos despejar N_0 e igualarlo al valor que ya obtuvimos en la ec. (16)

$$N + \frac{E e^{2\beta\epsilon} + 1}{\epsilon e^{2\beta\epsilon} - 1} = N_0 = -\frac{N}{3} \pm \frac{1}{3} \sqrt{4N^2 - 3(E/\epsilon)^2} \quad (20)$$

Para despejar E de esta ecuación (que creanme que es mucho más sencillo que si hubieran ido por el camino más obvio), conviene despejar la raíz cuadrada, para poder pasarla elevando al cuadrado el otro miembro. Si hacen eso, deberían poder llegar a la siguiente ecuación cuadrática para E/ϵ

$$3(3\alpha^2 - 1)\frac{E^2}{\epsilon^2} + 24N\alpha\frac{E}{\epsilon} + 12N^2 = 0 \quad (21)$$

con $\alpha = \frac{e^{2\beta\epsilon} + 1}{e^{2\beta\epsilon} - 1}$. Las soluciones de dicha ecuación están dadas por

$$\frac{E}{\epsilon} = 2N\frac{2\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 1}}{3\alpha^2 + 1} \quad (22)$$

Si volvemos a reemplazar el valor explícito de α ya obtenemos la expresión $E(T)$ que queríamos. Aun así, podemos masajear bastante la expresión con un poco de cuentas (entre ellas factorizar algún polinomio), para obtener algo más limpio

$$\frac{E}{\epsilon} = N\frac{1 - e^{2\beta\epsilon}}{e^{2\beta\epsilon} \pm e^{\beta\epsilon} + 1} \quad (23)$$

Acá nos quedamos con el + del \pm , para garantizar que $E > -N\epsilon$ que corresponde a la configuración de mínima energía en el cual todas las partículas se ubican en el nivel $-\epsilon$.

Para calcular $S(T, N)$ podemos reemplazar este resultado de $E(T, N)$ en la expresión para $S(E, N)$ y estamos.

Como pueden ver, el procedimiento fue bastante cuentoso, aún habiendo realizado varios trucos, sin los cuales el problema sería inaccesible en lapiz y papel. Para quienes pueda interesarles, hay una resolución similar pero más compacta en el libro Dalvit et al., *Problems on Statistical Mechanics* (CRC Press), correspondiente al problema 3.8.

Ensamble canónico

Veamos que las cuentas se simplifican muchísimo si resolvemos este mismo problema desde el ensamble canónico. Para encararlo, recordemos la herramienta que utilizamos en el Problema 2: en un sistema de partículas distinguibles y no interactuantes, la función de partición del sistema se puede factorizar como

$$Z_C = \prod_{i=1}^N Z_i \quad (24)$$

donde Z_i es la función de partición canónica para una sola partícula. Para escribir esta última, sumamos sobre los tres estados posibles que tiene una partícula

$$Z_i = \sum_{n=1}^3 e^{-\beta\epsilon_n} = 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon} \quad (25)$$

Como esto vale por igual para todas las partículas, la función de partición de todo el sistema será un producto de N términos iguales, por ende

$$Z_C = \left(1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon}\right)^N \quad (26)$$

Podemos calcular el valor medio de la energía del sistema $U = \langle E \rangle$ derivando respecto del multiplicador de Lagrange asociado (en este caso β)

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z_C = \epsilon N \frac{e^{-\beta\epsilon} - e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon}} \quad (27)$$

que es equivalente a la ecuación (23), si tomamos la equivalencia entre $U = \langle E \rangle$ y E para el límite de N grande.

Por otra parte, a S podemos obtenerla a partir de derivar F , a quien obtenemos a partir de la función de partición como

$$F = -k_B T \ln Z_C = -k_B T N \ln \left(1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon}\right) \quad (28)$$

Esta F está escrita en términos de sus variables naturales T, V, N , con lo cual podemos obtener toda la información termodinámica de ahí. Por ejemplo, podemos calcular S como

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad (29)$$

obteniendo

$$S(T, N) = \frac{N}{T} \frac{\epsilon e^{-\beta\epsilon} - \epsilon e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon}} + k_B N \ln(1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon}) \quad (30)$$

Y así hallamos lo que pedía el enunciado de una forma mucho más sencilla que en el ensamble microcanónico.

Como extra, les propongo que analicen a que rango de energías le corresponde una temperatura negativa al sistema, siguiendo con el mismo razonamiento que realizamos en el Problema 4. Describan la población de los tres niveles posibles para alguna configuración con temperatura negativa.