

Definición:

La probabilidad de que ocurra un suceso A está dada por:

$$P(A) = \frac{\# \text{ casos favorables}}{\# \text{ casos totales}} \quad (1)$$

Entonces la "probabilidad" de un resultado particular la entendemos como una estimación de la fracción más probable de un número de observaciones repetidas que darán ese resultado particular.

Además debe cumplir  $0 \leq P(A) \leq 1$ .

Relaciones Útiles: si  $N \gg 1$ , entonces  $\ln N! \sim N \ln N - N$  y si  $x \ll 1$ , entonces  $\ln(1+x) \sim x + \dots$

## I Defectos de un sólido (Intersticios).

Un sólido ideal se puede describir por  $N$  átomos colocados ordenadamente. En ciertos materiales se observan defectos en los que algunos átomos abandonan las posiciones de la red para ocupar intersticios. Suponga que un sistema de  $N$  átomos ( $N$  es un número enorme) contiene  $m$  defectos de este tipo ( $m \ll N$ , pero también es un número enorme). Existe un intersticio por cada átomo y los intersticios son equivalentes entre ellos.

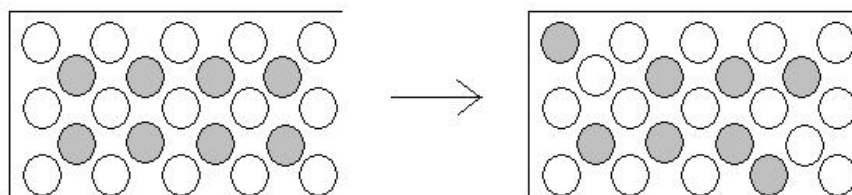


Figura 1: Intersticios

- Calcule el número de configuraciones accesibles  $\omega$  (multiplicidad) en función de  $N$  y  $m$ .
- Calcule la entropía del sistema en el límite  $N \gg m \gg 1$  despreciando términos en  $m^2$ .

Sol:

- Si  $N$  átomos se encuentran ordenados originalmente en una red, donde entre filas y columnas existirá un intersticio (para  $N$  lo suficientemente grande). De tales  $N$  átomos,  $m$  se mueven a los intersticios. Luego, para cada configuración (microestado) se debe elegir  $m$  nodos de la red de  $N$  nodos (o lo que es equivalente, elegir  $N-m$  nodos de la red de  $N$  nodos) y  $m$  intersticios entre los  $N$  (≈; recordar  $N$  grande) posibles (¿Cuáles átomos se mueven y a dónde?). Es decir,

$$\omega = (\text{formas de elegir } m \text{ nodos entre } N) * (\text{formas de elegir } m \text{ intersticios entre } N) \quad (2)$$

ya que ambas elecciones son independientes entre sí, y donde

$$(\text{formas de elegir } m \text{ nodos entre } N) = \frac{N!}{(m!)(N-m)!} = \frac{N!}{(N-(N-m))!(N-m)!} \quad (3)$$

donde además se tiene que

$$(\text{formas de elegir } N-m \text{ nodos entre } N) = \frac{N!}{(N-(N-m))!(N-m)!} = (\text{formas de elegir } m \text{ nodos entre } N) \quad (4)$$

y que

$$(\text{formas de elegir } m \text{ intersticios entre } N) = \frac{N!}{(m!)(N-m)!} \quad (5)$$

por lo que se concluye;

$$\omega = \left( \frac{N!}{(m!)(N-m)!} \right)^2 \quad (6)$$

- Si  $N \gg m \gg 1$  entonces se cumple que  $\ln N! \sim N \ln N - N$ , que  $\ln m! \sim m \ln m - m$  y que  $\ln(N-m) \sim (N-m) \ln(N-m) - (N-m)$ .

$$S = K \ln \omega = 2K \ln \frac{N!}{(m!)(N-m)!} \quad (7)$$

$$\approx 2K [N \ln N - N - m \ln m + m - (N-m) \ln N - m + (N-m)] \quad (8)$$

$$\approx 2KN [\ln N - m \ln m - (N-m) \ln N - m] \quad (9)$$

$$\approx 2KN \left[ \ln N - m \ln m - \left( N \left( 1 - \frac{m}{N} \right) \right) \ln \left( N \left( 1 - \frac{m}{N} \right) \right) \right] \quad (10)$$

$$\approx 2KN \left[ -\frac{m}{N} \ln m - \ln \left( 1 - \frac{m}{N} \right) + \frac{m}{N} \ln N + \frac{m}{N} \ln 1 - \frac{m}{N} \right] \quad (11)$$

pero

$$\ln 1 - \frac{m}{N} \approx -\frac{m}{N} \quad (12)$$

con lo cual

$$S \approx 2KN \left[ -\frac{m}{N} \ln m + \frac{m}{N} + \frac{m}{N} \ln N - \left( \frac{m}{n} \right)^2 \right] \quad (13)$$

y realizando la siguiente aproximación y luego factorizando;

$$\left( \frac{m}{n} \right)^2 \approx 0 \quad (14)$$

se obtiene lo siguiente;

$$S \approx 2KN \left[ 1 + \ln \frac{N}{m} \right] \quad (15)$$

## II Paramagnetismo.

Un sólido, compuesto por  $N$  átomos de espín  $1/2$ , está colocado en un campo magnético uniforme  $\vec{B} = B\hat{z}$ . El efecto del campo magnético es agregar a la energía interna del sólido  $U = -\vec{M} \cdot \vec{B}$ , en que  $\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i$  es la suma de los momentos magnéticos de cada átomo. Para un átomo con espín  $1/2$ ,  $\vec{\mu}$  es paralelo o antiparalelo a  $\vec{B}$ , i.e.  $\vec{\mu} = +\mu\hat{z}$  o  $\vec{\mu} = -\mu\hat{z}$ .

1. Si el sólido se mantiene a una temperatura  $T$ , y si la energía de un átomo es  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ , escriba las probabilidades  $P_1$  y  $P_2$  asociadas con los dos estados energéticos de un átomo (use la estadística de Boltzmann,  $P \propto e^{-\beta E}$ ).
2. Muestre que el momento magnético medio de un átomo es  $\langle \mu \rangle = \mu \tanh\left(\frac{\mu B}{kT}\right)$ , y escribir  $\langle \vec{M} \rangle$ .
3. Explique por qué si  $kT \gg \mu B$ ,  $M \sim 0$ , y el sólido es insensible a un campo magnético (si  $M \neq 0$ , el sólido se mueve hacia regiones de campo más intenso para minimizar su energía  $U$ ).
4. Si  $n_1$  y  $n_2$  espines apuntan hacia arriba y hacia abajo,  $U = -(n_1 - n_2)\mu B$ , y  $N = n_1 + n_2$ . Calcule  $\omega = N!/(n_1!n_2!)$ , el número de estados accesibles al sistema, en función de  $N$ ,  $U$ ,  $\mu$  y  $B$ .

Sol:

1. Sabemos que

$$\vec{B} = B\hat{z} \quad (16)$$

$$U = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -MB \quad (17)$$

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (18)$$

$$\vec{\mu} = \pm\mu\hat{z} \quad (19)$$

De Boltzman sabemos que la probabilidad de encontrar un sistema en un estado energético  $U_r$  está dada por;

$$P_r = Ce^{-\beta U_r} \quad (20)$$

donde  $U_r$  es  $\mp\mu B$  dependiendo de si es paralelo o antiparalelo respectivamente. Por ello se tiene que las probabilidades correspondientes a cada estado energético son;

$$P_1 = Ce^{+\beta\mu B} \quad (21)$$

$$P_2 = Ce^{-\beta\mu B} \quad (22)$$

Sumando ambas ecuaciones obtenemos (o bien por condición de normalización);

$$C = e^{+\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B} \quad (23)$$

2. La probabilidad media o esperanza es

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \sum_{i=1}^2 P_i \mu_i \quad (24)$$

que en nuestro caso está dada por;

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \mu C e^{+\beta \mu B} - \mu C e^{-\beta \mu B} \quad (25)$$

$$= \mu C [e^{+\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}] \quad (26)$$

$$= \mu \frac{[e^{+\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}]}{[e^{+\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}]} \quad (27)$$

$$= \mu \frac{\sin \beta \mu B}{\cos \beta \mu B} \quad (28)$$

$$= \mu \tanh \beta \mu B \quad (29)$$

$$= \mu \tanh \frac{\mu B}{KT} \quad (30)$$

Y por otro lado, el momento magnético total promedio está dado por;

$$M = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad / \langle \rangle \quad (31)$$

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \vec{\mu}_i \rangle \quad (32)$$

$$= N \mu \tanh \frac{\mu B}{KT} \quad (33)$$

3. Si  $\mu B \ll KT$  entonces  $\frac{\mu B}{KT} \sim 0$ , por lo que  $\tanh \frac{\mu B}{KT} \sim 0$ , y por ende  $\langle \vec{M} \rangle \sim 0$  lo que da cuenta de la insensibilidad del sólido a los efectos del campo magnético, ya que la condición  $\mu B \ll KT$  indica que los efectos de agitación térmica predominan por sobre los efectos del campo magnético, es decir los átomos están muy excitados por efectos de la elevada temperatura, por lo cual no se orientarán de acuerdo a los efectos del campo magnético.

4. Tenemos que

$$n_1 + n_2 = N \quad (34)$$

$$U = -(n_1 - n_2)\mu B \quad (35)$$

$$(36)$$

De ambas ecuaciones se obtiene lo siguiente

$$n_1 = \frac{N}{2} + \frac{U}{2\mu B} \quad (37)$$

$$n_2 = \frac{N}{2} - \frac{U}{2\mu B} \quad (38)$$

Reemplazando en la fórmula de  $\omega$  se obtiene;

$$\omega = \frac{N!}{\left[\frac{N}{2} + \frac{U}{2\mu B}\right]! \left[\frac{N}{2} - \frac{U}{2\mu B}\right]!} \quad (39)$$

### III Modelo de banda elástica (Polímeros).

Una banda elástica se dilata al *enfriarse*. Cualitativamente, esto se debe a que se enrollan los largos polímeros que componen la banda al aumentar su agitación térmica. Se encoje la banda porque se doblan los polímeros al chocar entre ellos. Queremos estudiar este fenómeno modelando los largos polímeros por una sola cadena de segmentos. Consideramos una cadena de largo total  $L$ , orientada paralelamente a un eje de coordenadas  $x$ , compuesta por  $N$  segmentos, cada uno de los cuales tiene largo  $a$ . Hay  $n_1$  segmentos en dirección  $+\hat{x}$ , y  $n_2$  en dirección  $-\hat{x}$ , de manera que  $L = an_1 - an_2$  y  $N = n_1 + n_2$ .

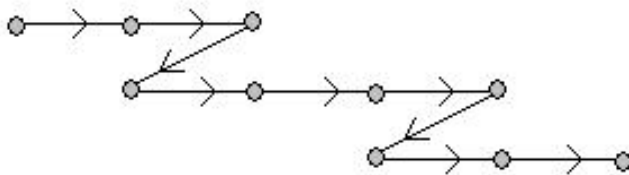


Figura 2: Modelo de la Banda Elástica

1. Un estado de la cadena con largo  $L$  y número de segmentos  $N$  está caracterizado por  $(n_1, n_2)$ . Explicar por qué hay  $N!/(n_1!n_2!)$  estados posibles para  $L$  y  $N$  dados.
2. Si los segmentos no tienen orientación privilegiada, calcular la entropía de la cadena  $S = k \ln \omega$ , en que  $\omega$  es el número de estados accesibles a la cadena. Exprese  $S$  en función de  $a$ ,  $N$ , y  $L$ , si  $N \gg 1$ .
3. Un extremo de la cadena está amarrado a una pared, y sometemos la cadena a una tensión  $R$  tirandola del otro extremo. La cadena se mantiene a temperatura constante  $T$ , poniendola en contacto con un reservorio de temperatura (la pared, por ejemplo). Hacemos la analogía entre la cadena y un gas identificando el largo  $L$  con volumen, y la tensión  $R$  con presión (por  $-1$ ). Escribir  $dE$ , y  $dF$ , en que  $F = E - TS$  es la energía libre de la cadena. Relacionar la tensión  $R$  con derivadas parciales de  $F$ .
4. La energía de la cadena no depende de  $L$ , porque no hay diferencia de energía entre las dos orientaciones posibles de cada segmento (son igualmente probables), de manera que  $\partial E / \partial L|_T = 0$ . Calcular  $R$  en función de  $a$ ,  $N$ ,  $L$ , y  $T$ .
5. Muestre que recuperamos cuantitativamente el fenómeno de contracción de la cuerda a mayor  $T$ . Aproxime  $L \ll Na$ , y recupere la ley de Hooke.

Sol:

1. Un estado de la cadena con largo  $L$  está caracterizado por el número de eslabones hacia la derecha y el número de eslabones a la izquierda. Los estados posibles de la cadena está dado por el número de posibles elecciones de orientaciones entre los  $N$  eslabones de la cadena (donde elegir los  $n_1$  eslabones que estarán orientados a la derecha es igual que elegir los  $n_2$  eslabones orientados hacia la izquierda, dado que  $n_1 + n_2 = N$ ) y que corresponde a

$$\omega = \frac{N!}{n_1!n_2!} \quad (40)$$

2. Se quiere calcular  $\omega$  en función de  $N$ ,  $L$  y  $a$ , donde  $a$  es el largo de cada eslabón. Tenemos que

$$n_1 + n_2 = N \quad (41)$$

$$an_1 - an_2 = L \quad (42)$$

De ambas ecuaciones se obtiene lo siguiente

$$n_1 = \frac{N}{2} + \frac{L}{2a} \quad (43)$$

$$n_2 = \frac{N}{2} - \frac{L}{2a} \quad (44)$$

Reemplazando en la fórmula de  $\Omega$  se obtiene;

$$\omega = \frac{N!}{\left[\frac{N}{2} + \frac{L}{2a}\right]! \left[\frac{N}{2} - \frac{L}{2a}\right]!} \quad (45)$$

Como  $S = K \ln \omega$  y aplicando la propiedad de logaritmo más la aproximación de Stirling a  $\ln \omega$  se obtiene lo siguiente

$$\begin{aligned} \ln \omega &= \ln N! - \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{L}{2a}\right)! - \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{L}{2a}\right)! \\ &\approx N \ln N - N - \left(\frac{N}{2} + \frac{L}{2a}\right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{L}{2a}\right) + \left(\frac{N}{2} + \frac{L}{2a}\right) \\ &\quad - \left(\frac{N}{2} - \frac{L}{2a}\right) \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{L}{2a}\right) + \left(\frac{N}{2} - \frac{L}{2a}\right) \\ &\approx N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \frac{L}{2a}\right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{L}{2a}\right) - \left(\frac{N}{2} - \frac{L}{2a}\right) \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{L}{2a}\right) \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$S = K \left[ N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \frac{L}{2a}\right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{L}{2a}\right) - \left(\frac{N}{2} - \frac{L}{2a}\right) \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{L}{2a}\right) \right] \quad (46)$$

3. Sabemos que  $F=U-TS$  (Energía Libre de Helmholtz), por lo que

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (47)$$

, pero como  $T=\text{cte}$  ya que está en contacto con un reservorio (la pared que es mucho más grande) entonces  $dT=0$ . Por otro lado una variación infinitesimal en la energía libre de Helmholtz es

$$dF = \frac{\partial F}{\partial U} dU + \frac{\partial F}{\partial S} dS \quad (48)$$

(nuevamente se elimina el término multiplicado por  $dT$ ). Igualando ambas ecuaciones obtenemos que

$$\frac{\partial F}{\partial U} = 1 \quad (49)$$

y

$$\frac{\partial F}{\partial S} = -T \quad (50)$$

De la primera ley de la termodinámica sabemos que  $dU = TdS - PdV$ . Además

$$pdV = \frac{Fza}{\dot{A}_{\text{area}}} dL \dot{A}_{\text{area}} = Fza dL \quad (51)$$

, donde la  $Fza$  es  $R$ . Entonces se obtiene que  $dU = TdS + RdL$  y que  $dF = RdL - SdT$  donde  $dT = 0$ , y

$$\frac{dF}{dL} = R \quad (52)$$

es decir que la tensión representa el cambio de la energía libre con respecto a variaciones en la longitud.

4. Tenemos la entropía en función de  $N$ ,  $L$  y  $a$ , por lo cual para obtener la tensión, relacionaremos la energía libre con la entropía (ya que tenemos la tensión en función de la energía libre de la parte anterior). Derivando la ecuación (25) con respecto a la longitud, se obtiene;

$$\frac{dF}{dL} = -T \frac{dS}{dL} \quad (53)$$

y como

$$\frac{dF}{dL} = R \quad (54)$$

entonces se tiene que

$$R = -T \frac{dS}{dL} = -TK \frac{d \ln \omega}{dL} \quad (55)$$

De la parte 2 se tiene que

$$\frac{d \ln \omega}{dL} = \frac{1}{2a} \ln \frac{aN + L}{aN - L} \quad (56)$$

, por lo que finalmente se obtiene

$$R(a, N, L, T) = -KT \frac{1}{2a} \ln \frac{aN + L}{aN - L} \quad (57)$$

5. Si  $L \ll aN$ , entonces  $\frac{L}{aN} \rightarrow 0$ . Si definimos  $\alpha = \frac{L}{aN}$ , entonces  $\alpha \ll 1$ , ya que tiende a cero. Tenemos que

$$R = -\frac{KT}{2a} \ln \frac{aN + L}{aN - L} \quad (58)$$

$$= -\frac{KT}{2a} [\ln(aN + L) - \ln(aN - L)] \quad (59)$$

$$= -\frac{KT}{2a} [\ln(1 - (-\alpha)) - \ln(1 - \alpha)] \quad (60)$$

y como sabemos que  $\ln(1 - \alpha) \approx -\alpha$  si  $\alpha \ll 1$ , entonces

$$R \approx -\frac{KT}{2a} [+ \alpha + \alpha] \quad (61)$$

$$\approx -\frac{KT}{2a} 2\alpha = -\frac{KT}{a} \alpha = -\frac{KT}{a} \frac{L}{aN} = -\frac{KTL}{a^2 N} \quad (62)$$

y se recupera la Ley de Hook que postula que  $F = -Kx$ , que en nuestro caso corresponde a  $F = R = -\bar{K}L$  que efectivamente se cumple al tomar  $\bar{K} = -\frac{KT}{a^2 N} = cte$ .