

Práctica 17: Interpretación microscópica de la entropía y la temperatura

Objetivos

Ésta es una práctica de simulación numérica encaminada a que el estudiante adquiera nuevos conceptos teóricos, que le ayuden a comprender mejor la Termodinámica y le sirvan de introducción a la Física Estadística, y nuevas habilidades de cálculo. Desde un punto de vista conceptual, se pretende realizar una introducción a las bases estadísticas de la Termodinámica y, más concretamente, a la entropía de Boltzmann y al concepto estadístico de temperatura. Para ello se trabajarán dos modelos microscópicos sencillos se obtendrá la ecuación termodinámica fundamental en la representación entrópica. A partir de esta ecuación se evaluará la temperatura y analizarán tanto sus propiedades como su papel en la descripción de procesos de transferencia térmica. Por último, se realiza también una introducción al concepto de fluctuación. Para implementar las simulaciones numéricas se empleará el programa *Mathematica* de Wolfram Research, el cual se considera que es desconocido por el estudiante. Así, se pretende también dar a conocer las posibilidades del programa y conseguir que se adquieran unas habilidades básicas en su manejo, las cuales serán transferibles a otras materias de la licenciatura.

1. Introducción

Como nuestro interés se centra en los conceptos de entropía y temperatura absoluta, consideraremos sólo sistemas cerrados que no intercambian materia ni energía en forma de trabajo. La única variación posible en la energía interna U se deberá a intercambios de energía en forma de calor.

1.1 Temperatura y entropía en Termodinámica

La magnitud fundamental de la Termodinámica es la *entropía*, la cual se introduce a partir de la ecuación de Clausius para un proceso infinitesimal

$$dS \geq \frac{1}{T} \bar{d}Q \quad (1)$$

donde $\bar{d}Q$ es la energía transferida en forma de calor. La formulación matemática de Carathéodory confirma que existen las funciones entropía y temperatura, pero no aporta ecuaciones que definan T y S . De hecho, en Termodinámica caben ciertas dudas sobre si la ecuación (1) define la temperatura absoluta T o la entropía S .

El primer contacto con el concepto de temperatura se tiene a través del Principio Cero, que considera a la temperatura como la magnitud física común a dos sistemas en equilibrio térmico. Si dos sistemas tienen distinta temperatura, no están en equilibrio térmico, de modo que la temperatura mide la tendencia que tiene un cuerpo a ceder energía en forma de calor. Tenemos además la idea preconcebida de que los cuerpos con mayor valor de T son los que deben ceder energía al ponerlos en contacto térmico con otros de menor T , pero este convenio no se deriva del Principio Cero.

Consideremos un sistema aislado compuesto por dos subsistemas a y b en contacto térmico que evolucionan cuasiestáticamente desde un estado inicial, en que no están en equilibrio térmico y sus temperaturas son $T_{a,i}$ y $T_{b,i}$, a un estado final en que sí lo están y tienen una temperatura común T_f . El Segundo Principio establece que la entropía de todo sistema aislado tiende a aumentar y, por tanto, en el proceso de transferencia térmica entre los subsistemas a y b el cambio de entropía total es *positivo*. Las ecuaciones termodinámicas que describen este proceso son

$$dU_a = T_a dS_a, \quad dU_b = T_b dS_b, \quad dU = dU_a + dU_b = 0, \quad dS = dS_a + dS_b \geq 0 \quad (2)$$

donde el signo igual en la última ecuación corresponde al caso en que los subsistemas estuviesen inicialmente en equilibrio térmico. A partir de las ecuaciones anteriores resulta

$$dS = dS_a + dS_b = \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right) dU_a \geq 0 \quad (3)$$

de modo que el subsistema b cede energía ($dU_a \geq 0$) si

$$\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \geq 0 \Rightarrow -\frac{1}{T_b} \geq -\frac{1}{T_a}. \quad (4)$$

Por tanto, el *Segundo Principio* establece que la magnitud que mide la tendencia a ceder energía en forma de calor es $-1/T$; lo cual no contradice el Principio Cero. Dado que implícitamente pensamos que la temperatura absoluta debe ser positiva (pues así ocurre en el gas ideal, que es el sistema en que se basa la Termodinámica para construir una escala absoluta de temperaturas), el criterio de la ecuación (4) se considera equivalente a $T_b \geq T_a$, de acuerdo con nuestra idea preconcebida de que *el cuerpo caliente es que el tiene mayor temperatura T* . Veremos más adelante que esto no siempre es así.

1.2 Macroestado y microestado

Los sistemas macroscópicos están formados por un gran número de individualidades microscópicas ("partículas") y su comportamiento puede entenderse a partir de sus propiedades microscópicas junto con razonamientos estadísticos. La esencia de la Termodinámica consiste en caracterizar los *estados de equilibrio* de estos sistemas mediante un número pequeño de variables macroscópicas. Por ejemplo, bastan el volumen V , el número de moles (o de átomos N) y la energía interna U para describir el estado macroscópico o *macroestado* de un gas. Por el contrario, la descripción de un estado microscópico o *microestado* del gas requiere especificar la posición y el momento lineal de cada átomo, es decir, $3N_A +$

$3N_A \approx 10^{24}$ variables para 1 mol de gas, donde N_A es el número de Avogadro.

Cada estado macroscópico es compatible con un gran número de estados microscópicos.* Para sistemas cerrados con parámetro externo constante, el macroestado viene descrito por la energía interna U . El número de microestados compatibles con el mismo se denomina la *multiplicidad* del macroestado y lo denotaremos como $g(U)$. Este importante concepto puede entenderse con un juego de dados: adivinar el resultado de la suma de dos dados de seis caras lanzados al azar. El número de combinaciones de los dados arroja $6 \times 6 = 36$ "microestados" diferentes, siendo posibles todos los resultados entre 2 y 12. Sin embargo, lo más sensato es apostar al "macroestado" 7 porque es el resultado que presenta un mayor número de "microestados" compatibles (combinaciones posibles de los dos dados que suman 7). En efecto, 6 de los 36 microestados posibles suman 7 puntos, es decir, la multiplicidad del macroestado 7 es 6 (mientras que, por ejemplo, la multiplicidad del macroestado 12 es 1).

La hipótesis fundamental de la Física Estadística es que *un sistema aislado en equilibrio termodinámico puede encontrarse con igual probabilidad $1/g$ en cualquiera de los g microestados accesibles*, lo que se conoce como el postulado de *igualdad de probabilidades a priori*. Este postulado conduce a que los sistemas macroscópicos exhiban un comportamiento irreversible (el flujo de energía en forma de calor sucede de forma espontánea de un cuerpo caliente a otro frío, por ejemplo).

1.3 Temperatura y entropía en Física Estadística

La *entropía de Boltzmann* de un sistema en equilibrio se define como

$$S \equiv k \ln g \quad (5)$$

donde $k = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann, con R la constante de los gases y N_A el número de Avogadro. La ecuación (5) es una de las más famosas de la historia de la Física, pues constituye un *punte de unión* entre los mundos microscópico (g) y macroscópico (S). Corresponde a una entropía *absoluta*, en contraposición a las expresiones que aparecen en Termodinámica, que involucran diferencias de entropía entre dos estados. El Segundo Principio puede reestablecerse así afirmando que *cualquier sistema macroscópico aislado evolucionará hacia un macroestado de equilibrio con multiplicidad máxima*. Además, como la entropía de los sistemas macroscópicos ha de ser una función extensiva, es decir, proporcional al número de individualidades N que componen el sistema, la multiplicidad g debe crecer exponencialmente con N .

En Física Estadística la temperatura absoluta se define como

* Compatibilidad debe de entenderse aquí en el sentido de accesibilidad. Debido a que el gas se encuentra a una temperatura finita, sus átomos están constantemente colisionando e intercambiando energía entre ellos. Se producen así transiciones entre microestados (muy rápidas en comparación con la escala temporal de nuestros experimentos) que permiten al gas visitar los distintos microestados compatibles con su macroestado.

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{dS}{dU} = k \frac{d \ln g}{dU} \quad (6)$$

y se interpreta como una medida del aumento de la entropía cuando aumenta la energía interna de un sistema cerrado a parámetro externo constante (o sea, sin intercambios de materia ni de energía en forma de trabajo). Una temperatura baja implica así un aumento relativo grande en el número de microestados accesibles cuando se suministra energía a un sistema.

2. Modelos microscópicos

En Física Estadística se introducen modelos microscópicos para deducir ecuaciones de estado y evaluar valores absolutos de la energía interna, la entropía y otras magnitudes. A continuación vamos a analizar un par de estos modelos. Conviene advertir que trabajaremos siempre empleando variables adimensionales. Así, por ejemplo, si el sistema bajo estudio tiene una energía característica por partícula ε , la energía del sistema global se dará en unidades $N\varepsilon$. Es decir, en todos nuestros cálculos intervendrá una energía adimensional $u \equiv U/N\varepsilon$ y, del mismo modo, una entropía adimensional $s \equiv S/Nk$ y una temperatura absoluta adimensional $t \equiv kT/\varepsilon$. Así, por ejemplo, la ecuación (6) quedará

$$\frac{1}{t} \equiv \frac{ds}{du} \quad (7)$$

2.1 Sistemas de imanes (sólido paramagnético)

Consideremos un conjunto de partículas que pueden ocupar dos niveles de energía. Un ejemplo práctico de este sistema es un sólido paramagnético con N átomos en un campo magnético externo B . Si el momento magnético μ de cada átomo sólo puede alinearse paralela o antiparalelamente al campo, los niveles energéticos son $\varepsilon_{\uparrow} = -\varepsilon$ y $\varepsilon_{\downarrow} = \varepsilon$, con $\varepsilon = \mu B$. La energía interna del sistema puede tomar cualquier valor entre $-N\varepsilon$ y $N\varepsilon$ y viene dada por

$$U = -N_{\uparrow}\varepsilon + N_{\downarrow}\varepsilon \quad (8)$$

donde N_{\uparrow} y N_{\downarrow} son los números de átomos con momento magnético alineado paralela y antiparalelamente al campo, respectivamente. Las fracciones de momentos magnéticos alineados paralela y antiparalelamente al campo son

$$\frac{N_{\uparrow}}{N} = \frac{1-u}{2}, \quad \frac{N_{\downarrow}}{N} = \frac{1+u}{2} \quad (9)$$

donde $u \equiv U/N\varepsilon$.

La multiplicidad del macroestado es el número de formas diferentes de elegir N_{\uparrow} entre N ,

$$g(u) = \binom{N}{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{N_{\uparrow}! N_{\downarrow}!} = \frac{N!}{[N(1-u)/2]! [N(1+u)/2]!} \quad (10)$$

y la entropía queda entonces como

$$S(u) = k \ln g = k \ln \frac{N!}{[N(1-u)/2]! [N(1+u)/2]!} \quad (11)$$

Esta relación es la ecuación termodinámica fundamental (en la representación entrópica) y de ella puede obtenerse toda la información acerca de los estados de equilibrio del sistema, incluida la temperatura.

Es sencillo representar las funciones anteriores empleando el programa *Mathematica*. Así, por ejemplo, el cálculo de la entropía en la ecuación (11) y su representación gráfica para distintos valores de N puede hacerse con el comando

```
Clear[NN]; S[NN_] := Log[NN! / (.5 (1 - u) NN)! (.5 (1 + u) NN)!] / NN;
Plot[{S[10], S[100], S[1000], S[10000]}, {u, -1, 1}, AxesLabel -> {U / Nε, S / Nk}]
```

Los resultados aparecen en la Figura 1. Vemos que el comportamiento del sistema se hace independiente de su tamaño cuando N es de sólo unos 10^3 imanes, número muy inferior al de Avogadro (del orden de 10^{24}).

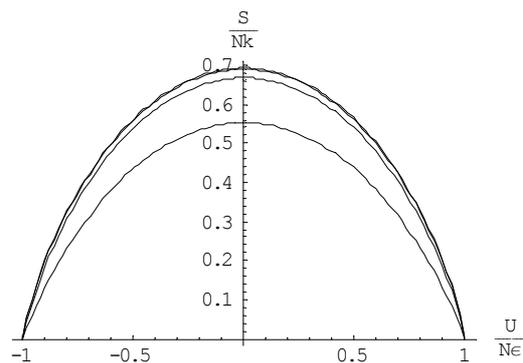


Figura 1. Entropía de un sistema de N imanes (en unidades Nk) en función de la energía interna U para $N = 10$ (curva inferior), 10^2 , 10^3 y 10^4 (curva superior).

Actividades para el estudiante

A1) Obtén la gráfica de la temperatura absoluta adimensional $t \equiv kT/\epsilon$ en función de la energía u para distintos valores de N mediante el comando

```
T[NN_] := 1 / D[S[NN], u]; t1 = T[10]; t2 = T[100]; t3 = T[1000]; t4 = T[10000];
Plot[{t1, t2, t3, t4}, {u, -1, 1}, AxesLabel -> {U / Nε, kT / ε}]
```

Observa que la temperatura toma valores tanto positivos como negativos, divergiendo cuando $u = 0$ (es decir, cuando $N_{\uparrow} = N_{\downarrow}$).

A2) Aunque el resultado anterior pueda parecer sorprendente, la ecuación (4) establece que la magnitud que caracteriza la tendencia a ceder energía térmica es $-1/T$ y no T . Por tanto, debes cambiar la magnitud representada en el eje de ordenadas y rehacer la gráfica anterior con el comando

`Plot[{-1 / t1, -1 / t2, -1 / t3, -1 / t4}, {u, -1, 1}, AxesLabel -> {U / Nε, -ε / kT}]`

Esta nueva figura debe mostrar una función monótona creciente, de modo que cuanto mayor es la energía interna del sistema mayor es también su tendencia a ceder energía en forma de calor.

A3) Discute: ¿Cuándo está *más caliente* el sistema, cuando $T < 0$ ($-1/T > 0$) o cuando $T > 0$ ($-1/T < 0$)? ¿Qué sucede si ponemos en contacto térmico dos sistemas idénticos, uno a temperatura negativa ($T < 0$, $U > 0$) y otro a positiva ($T > 0$, $U < 0$)?

3.2 Sistema de osciladores armónicos (sólido de Einstein)

Otro sistema interesante cuyas multiplicidades pueden calcularse utilizando métodos elementales es el denominado *sólido de Einstein*. Se trata de un conjunto de N osciladores cuánticos* con un espectro de energías discreto, $\epsilon_j = j\epsilon$ ($j = 1, 2, \dots$), de modo que cada oscilador puede almacenar una cantidad entera de unidades de energía $\epsilon = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del oscilador. La letra n denota el número entero de unidades de energía ϵ que almacenan los N osciladores, de modo que la energía interna del sistema es $U = n\epsilon$. Dado que N es constante, los macroestados vienen descritos por el valor de la energía interna U o, equivalentemente, de $u \equiv U/N\epsilon = n/N$, variable que puede tomar valores entre desde 0 hasta ∞ . Las multiplicidades se denotan como $g(u)$ y necesitamos calcularlas para poder evaluar la entropía $S = k \ln g$.

Consideremos en primer lugar el caso de un sistema con sólo $N = 3$ osciladores en un macroestado con $u = 1$ ($U = 3\epsilon$). Los microestados compatibles con dicho macroestado son 300, 030, 003, 210, 120, 201, 102, 021, 012 y 111, donde el primer número indica las unidades de energía que almacena el primer oscilador, el segundo número las del segundo y el tercer número las del tercero. La multiplicidad de este macroestado es pues $g = 10$, que resulta también del número combinatorio:

$$g(u) = \binom{n+N-1}{n} = \binom{N(1+u)-1}{Nu} = \frac{[N(1+u)-1]!}{(Nu)!(N-1)!} \quad (12)$$

La demostración de la ecuación (12) se basa en un *truco* sencillo que consiste en representar cada microestado como una secuencia de *puntos* (.) que simbolizan unidades de energía y de *líneas verticales* (|) que simbolizan las separaciones entre un oscilador y el siguiente. Con esta notación, el microestado 102 es simplemente .|.|. (la primera y última líneas verticales se han omitido, pues su posición es siempre la misma independientemente del microestado). Puesto que N osciladores suponen un total de

* Este modelo describe las vibraciones de los átomos de un sólido alrededor de sus posiciones de equilibrio. Cada átomo se asimila a tres osciladores unidimensionales que corresponden a la vibración según los ejes x , y , z .

$N+1$ separaciones de las cuales la primera y la última ocupan posiciones fijas, resulta que sólo $N-1$ líneas verticales pueden alternarse con los n puntos que representan las unidades de energía. Por tanto, especificar un microestado consiste en elegir de entre el total de $n+N-1$ posiciones espaciales que componen la secuencia cuáles serán ocupadas por los n puntos (las $N-1$ posiciones restantes que han quedado vacantes serán ocupadas necesariamente por las líneas verticales).

La ecuación termodinámica fundamental (en la representación entrópica) queda entonces como

$$S(u) = k \ln g = k \ln \frac{[N(1+u)-1]!}{(Nu)!(N-1)!} \quad (13)$$

Actividades para el estudiante

A4) Obtén la gráfica de la entropía adimensional S/Nk en función de la energía u para distintos valores de N mediante el comando

```
S[NN_] := Log[(NN (1 + u) - 1) ! / ((u NN) ! (NN - 1) !)] / NN;
Plot[{S[10], S[100], S[1000], S[10000]}, {u, 0, 10}, AxesLabel -> {U / Ne, S / Nk}]
```

Comprueba que el comportamiento intensivo del sistema se hace independiente del tamaño del mismo cuando N es de tan sólo unos 1000 imanes.

A5) Discute las características de la función $S(U)$ y comenta las diferencias entre la Figura 1 y la obtenida en la actividad A4.

A6) Calcula también la temperatura adimensional en función de la energía u para distintos valores de N mediante el comando

```
T[NN_] := 1 / D[S[NN], u]; t1 = T[10]; t2 = T[100]; t3 = T[1000]; t4 = T[10000];
Plot[{t1, t2, t3, t4}, {u, 0, 10}, AxesLabel -> {U / Ne, kT / e}]
```

y discute qué signo presenta ahora la temperatura.

A7) Comenta las diferencias entre las figuras obtenidas en la actividades A2 y A6.

3. Transferencia térmica entre dos sólidos de Einstein

3.1 Descripción del proceso

Consideremos un sistema *aislado* formado por dos sólidos de Einstein a y b con N_a y N_b osciladores que pueden intercambiar energía en forma de calor. Los sólidos tienen energías iniciales $U_{a,i} = n_{a,i}\epsilon$ y $U_{b,i} = n_{b,i}\epsilon$ antes de ponerse en contacto térmico. En el estado final de equilibrio el sistema se comporta como

un sólido de $N = N_a + N_b$ osciladores y energía interna total $U = n\varepsilon = uN\varepsilon$.

La evolución desde un estado inicial de no equilibrio al final de equilibrio tiene lugar de tal modo que podemos admitir que los sólidos a y b se encuentran siempre en *equilibrio térmico interno* (tienen una temperatura uniforme) aunque no estén en equilibrio térmico entre ellos. Es decir, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio interno dentro de cada sólido es muchísimo menor que el necesario para alcanzar el equilibrio entre los dos sólidos*. Éstas son precisamente las condiciones en que podemos emplear las expresiones termodinámicas de la ecuación (2).

Dado que el sistema total está aislado, su energía interna U es constante, y se cumple siempre que $U_b = U - U_a$. Podemos caracterizar así cada macroestado del sistema total mediante la variable de estado $u_a = U_a/N\varepsilon$ que tomará un valor particular cuando el sistema alcance el estado final de equilibrio. A dicho estado le corresponde una entropía S_{eq} . Ahora bien, si los sólidos a y b en equilibrio mutuo tienen energías u_a y u_b distintas de las correspondientes al equilibrio, podemos definir la entropía del sistema total en este estado de no equilibrio como $S_{no\ eq} = S_a + S_b$ y evaluar cada una de estas componentes con las expresiones de la sección 2.2. Es posible entonces definir la magnitud positiva

$$\Delta S \equiv S_{eq} - S_{no\ eq} = k \ln \frac{[N(1+u) - 1]!}{(Nu)!(N-1)!} - k \ln \frac{(Nu_a + N_a - 1)!}{(Nu_a)!(N_a - 1)!} - k \ln \frac{(Nu_b + N_b - 1)!}{(Nu_b)!(N_b - 1)!} \quad (14)$$

que describe el cambio de entropía en el proceso que lleva al equilibrio una vez se asignan valores iniciales a u_a y $u_b = u - u_a$.

Como la entropía es aditiva, la multiplicidad de cada macroestado de no equilibrio del sistema total puede calcularse como producto de las multiplicidades de los macroestados de los sólidos por separado, $g_t(u_a) = g_a(u_a)g_b(u_b)$. Se cumple así que $\sum_{n_a=0}^n g_t(u_a) = g(u)$ para la multiplicidad $g(u)$ del sistema total, pues ésta puede evaluarse distribuyendo su energía u de todos los modos posibles entre los dos sólidos. La probabilidad de una distribución de energía particular es proporcional a la multiplicidad de la distribución y viene dada por $P(u_a) = g_t(u_a)/g(u)$. El cambio de entropía es pues

$$\Delta S \equiv k \ln g(u) - k \ln g_a(u_a) - k \ln g_b(u_b) = k \ln \frac{g(u)}{g_t(u_a)} = -k \ln P(u_a). \quad (15)$$

Actividades para el estudiante

A8) Considera el caso de dos sólidos idénticos, en que $N_a = N_b = N/2$, y mediante el comando

```
Snoeq[NN_] :=
  Log[ ((NN ua + NN xa - 1) ! (NN (u - ua) + NN (1 - xa) - 1) ! ) /
    ((NN ua) ! (NN (u - ua)) ! (NN xa - 1) ! (NN (1 - xa) - 1) ! ) ] / NN; ua = u va; xa = .5; u = 5;
Plot[{Snoeq[10], Snoeq[100], Snoeq[1000], Snoeq[10000]}, {va, 0, 1}, AxesLabel -> {Ua / U, "Snoeq/Nk"}]
```

* Suele afirmarse que la variable tiempo no interviene en Termodinámica. Se trata de *una verdad a medias*: la definición de entropía, como la de macroestado o la multiplicidad del mismo, depende de la escala de tiempos experimental que se considere, si bien es cierto que una vez especificada ésta las ecuaciones que describen el sistema no involucran la variable temporal.

representa la entropía en función de U_a/U para distintos valores de N .

A9) Discute cuál es la condición correspondiente a la entropía máxima (equilibrio entre los dos sólidos).

3.2 Igualdad de temperaturas en el equilibrio

La condición de equilibrio térmico se alcanza cuando las temperaturas de los sólidos a y b son iguales. La Figura 2 muestra una gráfica de la temperatura y la entropía de un sistema compuesto por dos sólidos de Einstein de $N_a = 33$ y $N_b = 67$ osciladores con una energía total $U = 5N\epsilon$ en función de U_a/U .

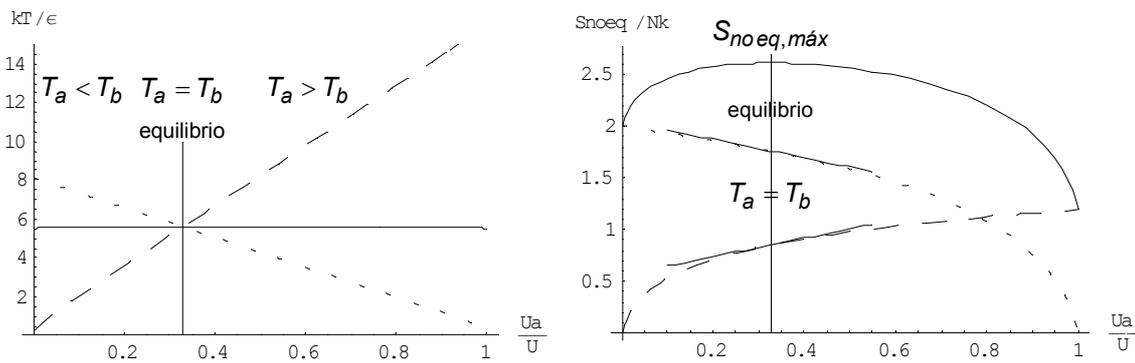


Figura 2. Temperatura y entropía de un sistema compuesto por dos sólidos de Einstein de $N_a = 33$ y $N_b = 67$ osciladores con una energía total $U = 5N\epsilon$ en función de U_a/U . Las curvas de trazo discontinuo largo corresponden al sólido a , las de trazo corto al b y las de trazo continuo al sistema total, siendo $T = x_a T_a + x_b T_b$ y $S_{no\ eq} = S_a + S_b$.

Actividades para el estudiante

A10) Demuestra que si los sólidos a y b se comportasen como subsistemas de capacidad calorífica constante $C_a = N_a k = x_a N k$ y $C_b = N_b k = x_b N k$, su temperatura final de equilibrio sería $T_f = x_a T_a + x_b T_b$. El hecho de que esta expresión para la temperatura final coincida con la que se observa a partir del modelo microscópico (tal y como se muestra en la parte izquierda de la Figura 2) indica que estos sólidos se comportan como si tuviesen capacidad calorífica constante.

A11) Discute cuál es ahora la condición de entropía máxima que caracteriza el estado de equilibrio. ¿A qué valor de $S_{no\ eq}$ asociarías el estado de equilibrio térmico entre los dos sólidos? ¿A qué corresponde dicho valor en términos de temperaturas? ¿Qué sentido tiene el flujo de energía en forma de calor en las distintas partes de las curvas de temperatura?

3.4 Fluctuaciones

La ecuación (15) nos permite evaluar la probabilidad de cualquier estado del sistema formado por los dos sólidos en contacto térmico. Así por ejemplo, en el caso de dos sólidos a y b idénticos, la probabilidad de un estado de no equilibrio termodinámico del sistema total en el que el subsistema a tenga energía U_a es

$$P(u_a) = e^{-\Delta S/k} = \frac{g_t(u_a)}{g(u)} = \frac{(Nu_a + N_a - 1)!(Nu_b + N_b - 1)!(Nu)!(N - 1)!}{(Nu_a)!(N_a - 1)!(Nu_b)!(N_b - 1)![N(1 + u) - 1]!} \quad (16)$$

El estado final de equilibrio termodinámico es el estado más probable y la evolución irreversible desde un estado inicial relativamente poco probable hacia el estado final de probabilidad prácticamente unidad está de acuerdo con las predicciones del Segundo Principio para sistemas aislados.

Actividades para el estudiante

A12) Calcula y representa la probabilidad de la ecuación (16) para distintos valores de N mediante el comando

```
Clear[NN] ; NN = 10;
P[NN_] := ((NN u) ! (NN - 1) ! (NN u va + NN xa - 1) ! (NN (u - u va) + NN (1 - xa) - 1) !) /
  ((NN + NN u - 1) ! (NN u va) ! (NN (u - u va)) ! (NN xa - 1) ! (NN (1 - xa) - 1) !);
EM[NN_] := ((NN u) ! (NN - 1) ! (.5 NN u + NN xa - 1) ! (.5 NN u + NN (1 - xa) - 1) !) /
  ((NN + NN u - 1) ! (.5 NN u) ! (.5 NN u) ! (NN xa - 1) ! (NN (1 - xa) - 1) !);
xa = .5; u = 5; Plot[{P[10] / EM[10], P[100] / EM[100], P[100] / EM[1000], P[10000] / EM[10000]},
  {va, 0, 1}, AxesLabel -> {Ua / U, "P/Pmax"}, PlotRange -> {0, 1}, AspectRatio -> 1.4]
```

Observa que la anchura del máximo central (que proporciona una idea de la importancia de las desviaciones o fluctuaciones de la variable respecto de su valor medio) es proporcional a $1/\sqrt{N}$. ¿Qué probabilidad asignarías al máximo central en el límite de interés para la Termodinámica ($N = 10^{24}$ osciladores, es decir, el número de Avogadro aproximadamente)? ¿Se cumplirá también esto en sistemas con pocas individualidades?

A13) Considera que los dos sólidos *aislados térmicamente* se encuentran inicialmente en uno de los estados menos probables de la figura obtenida en la actividad A12 (con un cociente U_a/U cercano a 0 por ejemplo). Si ponemos a continuación los dos sólidos en *contacto térmico*, ¿qué crees que sucederá?

4. Lecturas recomendadas

- [1] T. A. Moore y D. V. Schroeder, *A different approach to introducing statistical mechanics*, Am. J. Phys. 65 (1997) 26-36.
- [2] J. L. Lebowitz, *Boltzmann's entropy and time's arrow*, Phys. Today. Sept. (1993) 32.
- [3] V. Ambegaokar y A. A. Clerk, *Entropy and time*, Am. J. Phys. 67 (1999) 1068-73.