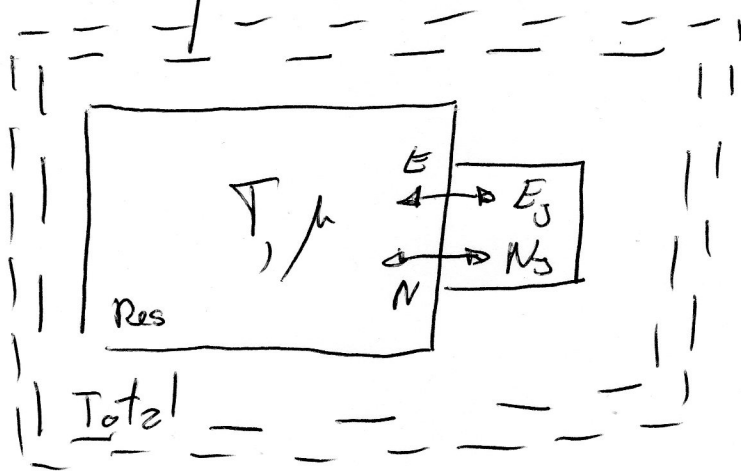


# Formalismo gran canónico

(1)

- Se considera un sistema que puede intercambiar Energía y partículas con un reservorio que está a  $T$  y  $\mu$  constantes.  
 $\mu$ : potencial químico



- Se quiere saber cuál es la probabilidad de que el sistema esté en un estado cuántico  $j$  caracterizado por una energía  $E_j$  y un número de partículas  $N_j$ .
- El sistema Total está en el microcanónico  
↑ sistema de interés  
+ reservorio

$$f_j = \frac{W_{\text{sist}}(E_j, N_j)}{W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})} = \frac{W_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_j, N_{\text{tot}} - N_j)}{W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})} \quad (2)$$

• Se puede usar  $S = k_B \ln W \Rightarrow W = e^{S/k_B}$

$$f_j = \frac{\exp\left(k_B^{-1} S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_j, N_{\text{tot}} - N_j)\right)}{\exp\left(k_B^{-1} S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}})\right)} \quad (1)$$

• Usando la aditividad de la entropía:

$$S_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) = \underbrace{S(\mu, N)}_{\text{entropía del sistema}} + S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - \mu, N_{\text{tot}} - N) \quad (2)$$

Por otra parte:

$$S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - E_j, N_{\text{tot}} - N_j) = S_{\text{res}}(E_{\text{tot}} - \mu + \mu - E_j, N_{\text{tot}} - N + N - N_j)$$

(3)

• Se hace una expansión en serie entorno a:

$(E_{tot} - \mu)$  y  $(N_{tot} - N)$ . Hay que recordar que

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad \text{y} \quad -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$$

$$S_{res} = S_{res}(E_{tot} - \mu) + \frac{\mu - E_J}{T} - \frac{N - N_J}{T} \cdot \mu \quad (3)$$

• Reemplazando (3) y (2) en (1):

$$f_J = \exp \left[ k_B^{-1} T^{-1} (\mu - TS - \mu N) \right]$$

$$\cdot \exp \left[ \frac{-1}{k_B T} (E_J - N_J) \right]$$

$$f_J = e^{\beta \Psi} \underbrace{e^{-\beta (E_J - \mu N_J)}}_{\text{nuevo "factor de Boltzmann"}}$$

nuevo "factor de Boltzmann"

• Potencial gran canónico (o potencial de Landau) (4)

$$\Psi = \mu - TS - \mu N$$

• Se define una "gran función de partición"

$$\Xi = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$$

$\sum_j$  suma sobre estados

$$\Psi = -k_B T \ln \Xi$$

• En los ejercicios se va a demostrar

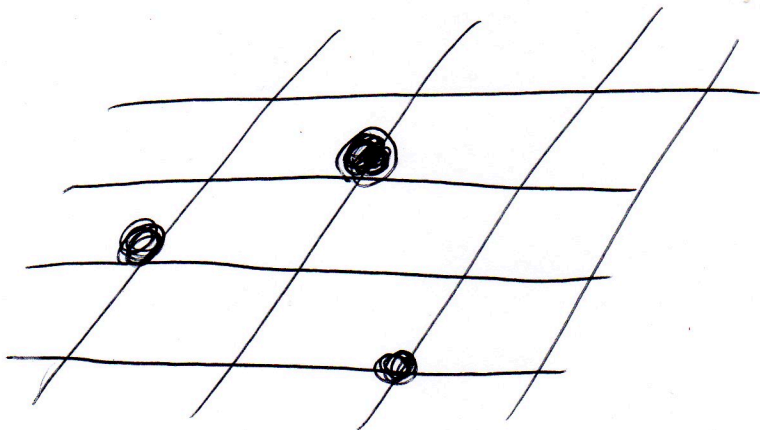
que:

$$S = - \frac{\partial \Psi}{\partial T} ; N = - \frac{\partial \Psi}{\partial \mu}$$

$$\mu = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} ; N = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial (\beta \mu)}$$

# Ejemplo: absorción de gases en superficies

(5)



+ Hay sitios adsorptivos sobre una superficie:  $N$

+ En  $M$  sitios se adsorben moléculas de gas

+ El cubrimiento es  $\theta = M/N$

+ El gas es ideal y se puede conocer  $\mu$  si se conoce  $T$  y  $P$

+ Un sitio con una molécula de gas tiene energía  $\epsilon$

+ La gran función de partición del sistema es

$$Z = z^N$$

gran f. de partición  
de un sitio

+ La función de partición de un sitio es fácil de calcular.

6

$$Z = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta(\epsilon - \mu)}$$

$$= 1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)} = 1 + e^{-\beta\epsilon} e^{+\beta\mu}$$

De aquí se puede sacar el número medio de ocupación del sitio:

$$\bar{n} = \frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta\mu)} = \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 + e^{+\beta\mu} e^{-\beta\epsilon}}$$

El número total de sitios ocupados  $M$  será

$$M = N \bar{n} = \frac{e^{-\beta(\epsilon - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}} \cdot N$$

Y el cubrimiento será  $\theta = M/N$

Isoterma de Langmuir

- Puede haber casos en los cuales se absorban (7) 2 moléculas por sitio. Si hay una, la energía es  $\epsilon_1$ . Si hay dos, la energía es  $\epsilon_2$ .

La gran función de partición para un sitio será

$$Z = \sum_{\text{estados}} e^{-\beta(\epsilon_j - \mu m_j)} = 1 + e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)} + e^{-\beta(\epsilon_2 - 2\mu)}$$

El cubrimiento tendrá el siguiente aspecto:

