Formalismo gran canónico - Gibbs

- Repaso:

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

$$\Psi = -k_B T \ln \mathcal{Z}$$

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

- Algunas propiedades de Ψ:

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

$$d\Psi = \underset{\substack{\uparrow \\ TdS - PdV + \mu dN}}{dU} - TdS - SdT - \mu dN - N d\mu$$

$$= -PdV - Nd\mu - SdT$$

De aquí resulta:

$$S = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad N = -\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mu}\right)_{V,T}, \quad P = \left(-\frac{\partial \Psi}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

- El primer ppio. en forma integrada dice que:

$$\mathcal{U} = TS - PV + \mu N$$

$$\Psi = \mathcal{U} - TS - \mu N$$

$$\left\{ \Psi = -PV \right\}$$

- La gran función de partición se puede reescribir como:

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

$$= \sum_{\varepsilon_j, N_j} e^{-\beta N_j(\varepsilon_j - \mu)} = \sum_{\varepsilon_j, N_j} \left(e^{-\beta\mu}\right)^{N_j} e^{-\beta \varepsilon_j N_j}$$

Aquí se ha usado el hecho que $E_j = N_j \varepsilon_j$

Se define la fugacidad como

$$\lambda = e^{\beta\mu} = e^{\mu/k_B T}$$

Entonces:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\varepsilon_j} \sum_{N_j=0}^{\infty} \lambda^{N_j} e^{-\beta N_j \varepsilon_j}$$

$$= \sum_{N_j=0}^{\infty} \lambda^{N_j} \underbrace{\sum_{\varepsilon_j} \left(e^{-\beta \varepsilon_j}\right)^{N_j}}_{\text{función de partición de } N_j \text{ partículas}}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_j=0}^{\infty} \lambda^{N_j} Z(N_j)$$

Para el caso de un gas de partículas indistinguibles

$$Z(N_j) = \frac{z_1^{N_j}}{N_j!}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{N_j=0}^{\infty} \lambda^{N_j} \frac{z_1^{N_j}}{N_j!} = e^{\lambda z_1}$$

- Interpretación física de la fugacidad

Se vió que $\bar{N} = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial (\beta \mu)} = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \lambda} \cdot \frac{d\lambda}{d(\beta \mu)}$

$$\bar{N} = \lambda \cdot \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \lambda} = \lambda \cdot \frac{\partial (e^{\lambda z_1})}{\partial \lambda} = \lambda z_1 \quad (1)$$

- z_1 es la función de partición de una molécula de gas ideal.
- En los problemas se vió que $z_1 = \frac{V}{\Lambda^3}$ (2)

siendo Λ la longitud de onda de De Broglie y V el volumen del recipiente

De (1) y (2) resulta:

$$\lambda = \frac{\bar{N}}{V} \cdot \Lambda^3$$

La fugacidad es el nº medio de partículas en un cubo de lado Λ

Relación entre el canónico y el gran canónico

- Se vió al estudiar el canónico que:

$$U_c = NkT^2 \frac{z_1'}{z_1} \qquad Z = z_1^N$$

$$F_c = -NkT \ln z_1$$

$$S_c = Nk\left[T \frac{z_1'}{z_1} + \ln z_1\right]$$

- Ahora se quiere encontrar expresiones análogas para el gran canónico:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(N) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \cdot z_1^N$$

$$= \frac{1}{1 - e^{\beta\mu} z_1} \quad (1)$$

La energía será:

$$U_{g.c} = -\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \beta}\right)_{\beta\mu, V} = NkT^2 \frac{z_1'}{z_1} = U_c$$

- El número medio de partículas resulta:

$$N = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial(\beta\mu)}\right)_{T,V} = \frac{e^{\beta\mu} z_1}{1 - e^{\beta\mu} z_1}$$

De aquí se infiere que

$$e^{\beta\mu} z_1 = \frac{N}{N+1} \quad (2)$$

y

$$\mu = -kT \ln\left(\frac{(N+1) z_1}{N}\right)$$

Se puede calcular el gran potencial:

$$\Psi = -k_B T \ln \mathcal{Z} = kT \ln\left(1 - e^{\beta\mu} z_1\right)$$

$$\Psi = kT \ln(N+1) \quad (\text{usando } (2))$$

La energía libre de Helmholtz será

$$F_{GC} = \Psi - \mu N = kT\left[N \ln z_1 + (N+1)\ln(N+1) - N \ln N\right]$$

La entropía puede calcularse de aquí

$$F = U - TS \Rightarrow S = \frac{U - F}{T}$$

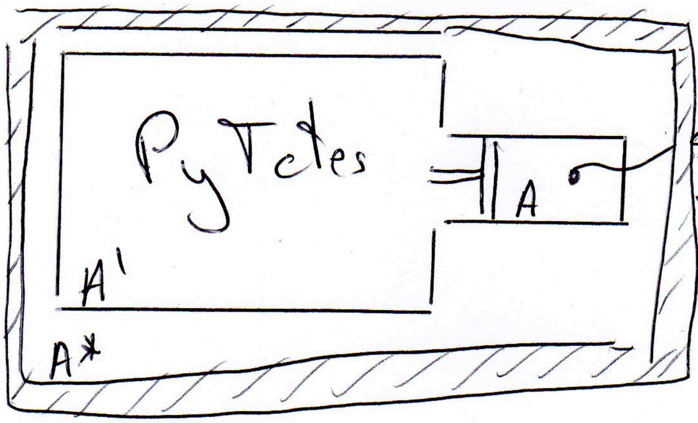
$$S_{GC} = NkT \frac{z_1'}{z_1} - k\left[N \ln z_1 + (N+1)\ln(N+1) - N \ln N\right]$$

Observa que la $S_{GC} \neq S_C$ sin embargo la diferencia desaparece en el límite termodinámico (Problema)

$$\frac{S_{GC} - S_C}{k_B} \approx \frac{\ln N}{N} \rightarrow 0 \text{ si } N \rightarrow \infty$$

Conjunto/ensemble de Gibbs

- Se considera el sistema A en contacto con un reservorio A' de T y P constantes



sistema de interés N cte. E y V variables

- El sistema A^* $(A + A')$ está encerrado entre paredes adiabáticas $\Rightarrow$ está aislado $\Rightarrow$ está en el microcanónico.
- Se quiere calcular la probabilidad f_J que el sistema esté en un estado caracterizado por cierta energía E_J y volumen V_J

$$f_J = \frac{W_A(E_J, V_J)}{W_{A^*}(E_{tot}, V_{tot})} = \frac{W_{A'}(E_{tot} - E_J, V_{tot} - V_J)}{W_{A^*}(E_{tot}, V_{tot})}$$

$$S = k_B \ln W \Rightarrow W = e^{S/k_B}$$

$$f_J = \frac{\exp\left\{ 1/k_B \, S_{A'}(E_{tot}-E_J, V_{tot}-V_J) \right\}}{\exp\left\{ \frac{1}{k_B} S_{A^*}(E_{tot}, V_{tot}) \right\}} \quad (1)$$

- Por la aditividad de la entropía:

$$S_{A^*}(E_{tot}, V_{tot}) = S(\mathcal{U}, V) + S_{A'}(E_{tot}-\mathcal{U}, V_{tot}-V) \quad (2)$$

entropía del sistema A

energía media de A

volumen medio de A

- Desarrollando en Taylor $S_{A'}$ se tiene:

$$S_{A'}(E_{tot}-E_J, V_{tot}-V_J) = S_{A'}(E_{tot}-\mathcal{U}+\mathcal{U}-E_J, \; V_{tot}-V+V-V_J) =$$

$$= S_{A'}(E_{tot}-\mathcal{U}, V_{tot}-V) + \frac{1}{T}(\mathcal{U}-E_J) + \frac{P}{T}(V-V_J) \quad (3)$$

ya que $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$

- La serie de Taylor tiene todos los otros términos nulos

Reemplazando (3) y (2) en (1) se llega a:

$$f_j = e^{\beta G} e^{-\beta H_j}$$

siendo $G = U - TS + PV$

$$H_j = E_j + PV_j$$

- Se define la función canónica de Gibbs como una generalización de la función de partición

$$\Gamma = \sum_j e^{-\beta H_j} = \sum_j e^{-\beta(E_j + PV_j)}$$

$$G = -k_B T \ln \Gamma$$

- La probabilidad de que el sistema esté en un estado j es:

$$f_j = \frac{e^{-\beta H_j}}{\Gamma}$$