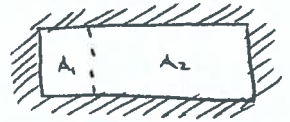


TEMA 3. COLECTIVIDAD GRAN CANÓNICA

3.1. COLECTIVIDAD CANÓNICA GENERALIZADA (Examen; poco probable)

Al discutir la paradoja de Gibbs y la expresión correcta de la entropía en Mecánica Estadística clásica pusimos de manifiesto que una descripción completa del equilibrio de un sistema exige considerar también la dependencia de las distintas magnitudes respecto del número de partículas que componen el sistema. Siguiendo este razonamiento vamos a generalizar la distribución canónica para poder describir el equilibrio de sistemas abiertos y heterogéneos.

Consideremos un sistema A_1 en contacto térmico con otro sistema A_2 . Supongamos ahora que A_2 no es sólo actúa como foco térmico sino que también lo hace como "foco de partículas" con el que el sistema A_1 puede intercambiar partículas.



La densidad de probabilidad de encontrar al sistema A_1 en un microestado tal que contenga N_1 partículas dadas, con posiciones comprendidas en el intervalo $(q, q+da)$ y cantidades de movimiento en el margen $(p, p+dp)$ viene dado por

$$p^0(N_1; q, p) = \frac{1}{h^{f_1} \Omega(E, N)} \Omega_2 [E - H_{A_1}(q, p), N - N_1]$$

— considerando que el segundo miembro de la igualdad no depende de cuales sean las N_1 partículas seleccionadas, si admitimos que todas ellas son iguales podemos tomar la densidad de probabilidad de encontrar N_1 partículas cualesquiera

$$p(N_1; q, p) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} p^0(N_1; q, p) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \frac{\Omega_2 [E - H_{A_1}(q, p), N - N_1]}{h^{f_1} \Omega(E, N)}$$

escribiéndola de manera compacta

$$p(N_1; q, p) = B \frac{1}{h^{f_1} N_1!} \frac{\Omega_2 [E - H_{A_1}(q, p), N - N_1]}{(N - N_1)!}$$

En el tema anterior hemos visto que esta densidad de probabilidad es prácticamente nula excepto cuando corresponde a valores muy próximos de \tilde{N}_1 y \tilde{E}_1 determinados por las ecuaciones

$$\left[\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right]_{E_1=\tilde{E}_1, N_1=\tilde{N}_1} = \left[\frac{\partial}{\partial E_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right]_{E_2=\tilde{E}_1, N_2=\tilde{N}_1} ; \left[\frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right]_{E_1=\tilde{E}_1, N_1=\tilde{N}_1} = \left[\frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right]_{E_2=\tilde{E}_1, N_2=\tilde{N}_1}$$

Debido al carácter de foco del sistema A_2 (sistema con muchos más grados de libertad que A_1) nos dicen que en la región donde $p(N_1; q, p) \neq 0$ tenemos que

$$E_1 \ll E \quad ; \quad N_1 \ll N$$

podemos entonces desarrollar el último factor del segundo miembro de $p(N_1; q, p)$ reteniendo únicamente el primer orden (recordar que $N_2 = N - N_1$)

$$\ln \frac{\Omega_2 [E - H_{A_1}(q, p), N - N_1]}{(N - N_1)!} = \ln \frac{\Omega_2(E, N)}{N!} - \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial E} \ln \frac{\Omega_2}{N!} \right)_{E_2=E, N_2=N}}_{\beta} H_{A_1} - \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial N} \ln \frac{\Omega_2}{N!} \right)_{E_2=E, N_2=N}}_{\beta \mu_1} N_1$$

— podemos identificar

$$-\beta \mu = \left(\frac{\partial}{\partial N} \ln \frac{\Omega_2}{N!} \right)_{E_2=E, N_2=N} \begin{cases} \text{derivada calculada en } E \text{ y } N, \text{ no en } \tilde{E}_2 \text{ y } \tilde{N}_2 \\ \text{cuando se pone en contacto dos sistemas, el potencial químico de uno de ellos permanecerá invariante} \Rightarrow \text{foco de partículas} \end{cases}$$

— así podremos escribir que

$$\frac{\Omega_2 [E - H_{A_1}(q, p), N - N_1]}{(N - N_1)!} = \frac{\Omega_2(E, N)}{N!} e^{-\beta H_{A_1}(q, p) - \beta \mu_1 N_1} \Rightarrow p(N_1; q, p) = C \frac{1}{h^{f_1} N_1!} e^{-\beta [H_{A_1}(q, p) - \mu_1 N_1]}$$

También puede escribirse como

$$\text{con } C = B \frac{\Omega_2(E, N)}{N!}$$

$$p(N_1; q, p) = C \frac{1}{h^{f_1} N_1!} e^{-\beta H_{A_1}(q, p) - \alpha N_1}$$

$$\text{con } \alpha = -\beta \mu = \left(\frac{\partial}{\partial N} \ln \frac{\Omega}{N!} \right)_{E=E, N=N} ; \frac{e^{-\alpha N}}{N!} = \frac{e^{-\alpha N}}{N!}$$

La constante C puede determinarse por la condición de normalización sumando por todos los posibles n de partículas y todas las configuraciones

$$C^{-1} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{h^f N!} \int dq dp e^{-\beta H_N(q,p)}$$

y por extensión de la función de partición, introducimos

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{h^f N!} \int dq dp e^{-\beta H_N(q,p)} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h^f N!} \int dq dp e^{-\beta H_N(q,p)} \equiv \text{GRAN FUNCIÓN DE PARTICIÓN}$$

→ pudiendo ahora escribir que

$$p(N; q, p) = \frac{1}{h^f N!} \frac{1}{Q} e^{-\beta [H_N(q,p) - \mu N]} = \frac{1}{h^f N!} \frac{1}{Q} e^{-\beta H_N + \alpha N} \equiv \text{DISTRIBUCIÓN GRAN CANÓNICA}$$

normalizado de forma que $\sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp p(N; q, p) = 1$

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z(N) \quad \alpha = -\beta \mu$$

$$p = \frac{e^{-\beta H} e^{\beta \mu N}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \int dq dp e^{-\beta H}}$$

→ podemos escribir también la distribución de probabilidades por la energía en el caso de la electividad canónica generalizada, para lo cual no habrá más que integrar por todos los valores de q y p que hacen $H_N(q,p) = E$
 $p(N; q, p)$:

$$\omega(E; N) = \Omega(E; N) \frac{1}{N!} \frac{1}{Q} e^{-\beta(E - \mu N)}$$

3.2. CÁLCULO VALORES MEDIO Y FLUCTUACIONES

Las expresiones de los valores en el conjunto canónico generalizado son completamente análogas a las obtenidas por la distribución canónica

(i) ENERGÍA MEDIA

$$\bar{E} = \sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp H_N(q,p) p(N; q, p) = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h^f N!} \int dq dp H_N(q,p) e^{-\beta H_N(q,p)} = -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, x}$$

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, x} \quad \text{! } \alpha, x \text{ cte}$$

→ si la derivada por a $\mu = \text{cte}$, la expresión sería

$$\bar{E} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\mu, x}$$

(ii) NÚMERO MEDIO PARTÍCULAS

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp N p(N; q, p) = \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{e^{-\alpha N}}{h^f N!} \int dq dp e^{-\beta H_N(q,p)} = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, x} \Rightarrow \bar{N} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, x}$$

→ a partir de las expresiones anteriores puede obtenerse

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha} \right)_{\beta, x} = - \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \alpha \partial \beta} = - \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \beta \partial \alpha} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, x}$$

(iii) VALOR MEDIO FUERZAS GENERALIZADAS

$$\bar{Y}_k = - \sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp \frac{\partial H_N}{\partial x_k} p(N; q, p) = - \frac{1}{Q} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{h^f N!} \int dq dp \frac{\partial H_N}{\partial x_k} e^{-\beta H_N} = \frac{1}{Q} \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial Q}{\partial x_k} \right)_{\alpha, \beta, x_{i \neq k}}$$

$$\bar{Y}_k = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial x_k} \right)$$

(iv) DISPERSION ENERGÍA

$$\bar{E} = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, x} \Rightarrow \overline{(\Delta E)^2} = \bar{E}^2 - \bar{E}^2 = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} \right)_{\alpha, x} = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha, x} \Rightarrow \overline{(\Delta E)^2} = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} \right)_{\alpha, x}$$

(v) DISPERSION N° PARTÍCULAS

$$\bar{N} = \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_{\beta, \alpha} \Rightarrow \overline{(\Delta N)^2} = \bar{N}^2 - \bar{N}^2 = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial x} \right)_{\beta, \alpha} = - \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial x} \right)_{\beta, \alpha} \Rightarrow \overline{(\Delta N)^2} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial x} \right)_{\beta, \alpha}$$

3.3. RELACION CONJ. GRAN CANÓNICO Y TERMODINÁMICA

La gran función de partición será función en general de los parámetros externos, de los α_i y de la temperatura. Por lo tanto:

$$d \ln Q = \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{\alpha_i, x_k} d\beta + \sum_i \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha_i} \right)_{\beta, \alpha_j \neq i, x_k} d\alpha_i + \sum_k \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial x_k} \right)_{\beta, \alpha_i, x_l \neq k} dx_k = -\bar{E} d\beta - \sum_i \bar{N}_i d\alpha_i + \sum_k \bar{Y}_k dx_k$$

→ si queremos hallar una expresión para la entropía tenemos de buscar (igual que hicimos en el tema anterior) una diferencial exacta que provenga de δQ , mediante el uso de la temperatura como factor integrador.

$$d(\ln Q + \beta \bar{E} + \sum_i \alpha_i \bar{N}_i) = \beta (d\bar{E} - \sum_i \mu_i d\bar{N}_i + \sum_k \bar{Y}_k dx_k)$$

considerando que la variación de la energía de un sistema puede provenir de la realización de trabajo, de un intercambio de partículas o de una transferencia de calor, es lógico escribir:

$$\delta Q = d\bar{E} - \sum_i \mu_i d\bar{N}_i + \delta W$$

así:

$$d(\ln Q + \beta \bar{E} + \sum_i \alpha_i \bar{N}_i) = \beta (d\bar{E} - \sum_i \mu_i d\bar{N}_i + \delta W) \Rightarrow S = k (\ln Q + \beta \bar{E} + \sum_i \alpha_i \bar{N}_i)$$

$$S = k (\ln Q + \beta \bar{E} - \beta \sum_i \mu_i \bar{N}_i) \equiv \text{ENTROPÍA GRAN CANÓNICA}$$

deduciéndose también la relación mítica de Termodinámica:

$$T dS = d\bar{E} - \sum_i \mu_i d\bar{N}_i + \sum_k \bar{Y}_k dx_k$$

GRAN POTENCIAL

$$B = \bar{E} - TS - \mu \bar{N} = \bar{E} - kT \ln Q - \bar{E} + \mu \bar{N} - \mu \bar{N} \neq \\ B = -kT \ln Q$$

3.3.1 ECUACIÓN EULER

Definamos ahora la función de Gibbs

$$G = \bar{E} - TS + \sum_k \bar{Y}_k x_k$$

cuyo diferencial, utilizando la expresión de TdS :

$$dG = -S dT + \sum_k x_k d\bar{Y}_k + \sum_i \mu_i d\bar{N}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\bar{Y}_k, \bar{N}_i} dT + \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial \bar{Y}_k} \right)_{T, \bar{N}_i, \bar{Y}_{l \neq k}} d\bar{Y}_k + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial \bar{N}_i} \right)_{T, \bar{Y}_k, \bar{N}_{j \neq i}} d\bar{N}_i$$

obteniendo

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \bar{N}_i} \right)_{T, \bar{Y}_k, \bar{N}_{j \neq i}}$$

Como G por definición es una magnitud extensiva, ha de ser una función homogénea de primer grado en las variables extensivas independientes de las que depende. Ahora bien, el conjunto de variables T, \bar{Y}_k, \bar{N}_i sólo \bar{N}_i es una variable extensiva \Rightarrow th. Euler

$$G = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial \bar{N}_i} \right)_{T, \bar{Y}_k, \bar{N}_{j \neq i}} \bar{N}_i = \sum_i \mu_i \bar{N}_i$$

$$G = U - ST + pV = (TS - p + \mu N) - ST + pV \Rightarrow G = \mu N$$

Como $G = \bar{E} - TS + \sum_k \bar{Y}_k x_k$:

$$\sum_i \mu_i \bar{N}_i - \bar{E} + TS = \sum_k \bar{Y}_k x_k \Rightarrow \sum_k \bar{Y}_k x_k = kT \ln Q \quad (\text{modo directo al estado})$$

$$\text{SIST. HIDROSTÁTICO-} \\ \bar{p}V = kT \ln Q$$

— GAS IDEAL MONOATÓMICO —

La gran función de partición puede escribirse formalmente como

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha N}}{N!} \int dq dp e^{-\beta H_N(q,p)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z(N) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N)$$

donde $z \equiv$ fugacidad y $Z(N) \equiv$ función partición canónica de un sistema de N partículas. Sustituyendo ahora $Z(N) = \frac{E^N}{N!}$ esta ecuación toma la forma

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} z^N E^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} (zE)^N = \exp\{zE\} \Rightarrow \boxed{\ln Q = zE}$$

→ a partir de ahí obtenemos

$$\bar{N} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} = z \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial z} \right)_{\beta, V} = zE \Rightarrow \boxed{\bar{N} = \ln Q}$$

3.4. EQUIVALENCIA COLECTIVOS GRAN CANÓNICO-CANÓNICO (Examen)

Consideremos la expresión de la dispersión del número de partículas en el caso particular de un sistema microscópico con un solo tipo de partículas:

$$(\Delta N)^2 = \bar{N^2} - \bar{N}^2 = KT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

$$\bar{N} = \left(\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} N \int dq dp e^{-\beta H_N} \right) / Q = - \frac{\partial \ln Q}{\partial \alpha} \Big|_{\beta, V} \Big|_{\alpha = -\beta \mu} = KT \frac{\partial \ln Q}{\partial \mu}$$

$$(\Delta N)^2 = \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \alpha^2} = - \frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \Big|_{\beta, V} \Big|_{\alpha = -\beta \mu} = KT \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}$$

→ Tomando el segundo miembro

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V} &= \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta} \right)_{T, V} \left(\frac{\partial \beta}{\partial \mu} \right)_{T, V} \downarrow \frac{\bar{N}}{V} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta} \right)_{T, V} \Big|_{\beta = 1/(KT)} = \bar{N} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta} \right)_{T, V} \Big|_{\beta = 1/(KT)} = \\ &= \bar{N}^2 \left(\frac{\partial V^{-1}}{\partial \beta} \right)_{T, V} = - \frac{\bar{N}^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial \beta} \right)_{T, V} \end{aligned}$$

* $\frac{\partial \beta}{\partial \mu} \Big|_{\beta = 1/(KT)} = \frac{\partial \beta}{\partial \mu} \Big|_{\beta = 1/(KT)} = \frac{1}{V}$
relación Maxwell

→ así podemos obtener que

$$\bar{N^2} - \bar{N}^2 = KT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = KT \left[- \frac{\bar{N}^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial \beta} \right)_{T, V} \right] \Rightarrow \boxed{\frac{\bar{N^2} - \bar{N}^2}{\bar{N}^2} = \left(\frac{\Delta N}{\bar{N}} \right)^2 = \frac{1}{\bar{N}} KT n_{KT}} \quad n = \frac{\bar{N}}{V}$$

donde hemos introducido

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \beta} \right)_{T, V} \equiv \text{COMPRESIBILIDAD ISOTERMA}$$

El resultado obtenido es rico en consecuencias:

(i) Para sistemas macroscópicos, la dispersión del número de partículas es despreciable frente al valor medio

$$\frac{\Delta^2 N}{\bar{N}} \propto \frac{1}{\bar{N}} \Rightarrow \text{EQUIVALENCIA} \begin{cases} \text{c. canónica} \\ \text{c. gran canónica} \end{cases} \Leftrightarrow K_T \text{ (compresibilidad isoterma) finita}$$

$$\left. \begin{aligned} S &= K(\ln Q + \beta \bar{E} - \beta \mu \bar{N}) \\ Q &\approx \frac{e^{\beta \mu \bar{N}}}{\bar{N}!} \int dq dp e^{-\beta H_N(q,p)} \end{aligned} \right\} \Rightarrow S = K(\beta \mu \bar{N} + \ln Z(\bar{N}) + \beta \bar{E} - \beta \mu \bar{N}) \Rightarrow S = K[\ln Z(\bar{N}) + \beta \bar{E}]$$

$\ln Q = \beta \mu \bar{N} + \ln Z(\bar{N})$

$\boxed{S_{GC} = S_c}$

(ii) Fluctuaciones son tanto más grande cuanto más compresible sea el sistema (cuan to mayor sea K_T)

(iii) En todos los sistemas en un estado de equilibrio estable

$$(\Delta N)^2 > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial \beta} \right) < 0 \Rightarrow \underline{K_T > 0} \text{ (estabilidad mecánica)}$$

(iv) Proximidades pto crítico de la transición líquido-vapor

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \beta} \right) = 0 \Rightarrow K_T \rightarrow \infty \equiv \text{fluctuaciones densidad muy grandes}$$