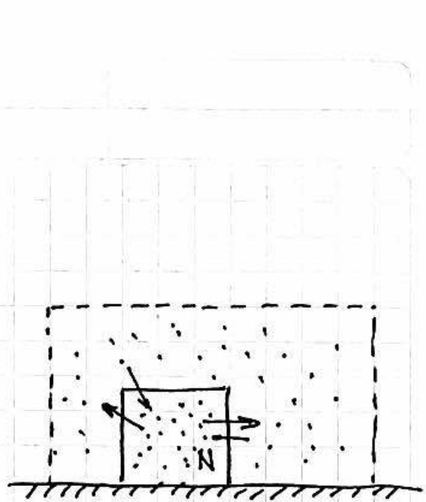
Ensamble gran canónico

Ahora tenemos el sistema abierto, en contacto con una fuente térmica y con un reservorio de partículas.



$T = cte$

$N + N' = cte$

pero $N' \gg N$

En el equilibrio, N va a fluctuar alrededor de un valor medio $\overline{N}$.

Ahora tenemos que tener mas cuidado con el número de elementos del ensamble, y el nro. de partículas que va a variar de elemento a elemento.

Consideremos η copias, tal que

$$(1) \qquad \sum_{i=1,j=1}^{r,s} n_{ij} = \eta$$

n_{ij} : nro. de elementos con energía ϵ_i y N_j partículas

$$(2) \qquad \sum_{ij} n_{ij}\epsilon_i = E = \eta U$$

$$(3) \qquad \sum_{ij} n_{ij} N_j = \eta \overline{N}$$

cada copia tiene N_j partículas

Nuevamente tenemos que repartir los η elementos del ensamble en ϵ_r valores posibles de la energía, y en N_s posibles números de partículas. El nro. de formas es

$$\Gamma = \frac{\eta!}{n_{11}!\, n_{12}! \ldots n_{21}!\, n_{22}! \ldots} = \frac{\eta!}{\prod_{i,j} n_{ij}!}$$

Si vuelvo a usar el método de la dist. mas probable

$$\ln \Gamma = \ln \eta! - \sum_{ij} \ln n_{ij}! \approx \eta(\ln \eta - 1) - \sum_{ij} n_{ij}(\ln n_{ij} - 1)$$

con los vínculos (1) a (3).

$$\Rightarrow \delta\left[\ln\Gamma - \alpha\left(\sum n_{ij} - \eta\right) - \beta\left(\sum \epsilon_i n_{ij} - \eta U\right) - \gamma\left(\sum N_j n_{ij} - \eta \bar{N}\right)\right] = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{ij} \delta n_{ij}\left(\ln n_{ij} + \alpha + \beta\epsilon_i + \gamma N_j\right) = 0$$

$$\text{y} \qquad \bar{n}_{ij} = C\, e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j} \qquad (4)$$

Como los vínculos (1) y (2) no cambiaron, C y β son iguales. La distribución de probabilidad queda

$$\boxed{P_{ij} = \frac{1}{Z}\, e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}} \qquad \text{con} \quad Z = \sum_{i,j} e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}$$

func. de partición
gran canónica

Como en el canónico:

$$U = \frac{\sum \epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum_{ij} e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\left(\sum_{ij} e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}\right)\right] = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z$$

$$\text{y} \quad \bar{N} = \frac{\sum N_j e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum_{ij} e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}} = -\frac{\partial}{\partial\gamma}\left[\ln\left(\sum_{ij} e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}\right)\right] = -\frac{\partial}{\partial\gamma}\ln Z$$

Falta ver cuanto vale γ. Tomemos

puedo elegir n_{ij}
ϵ_i o N_j
como var.

$$q = \ln Z = \ln\left(\sum e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}\right) = q(\beta, \gamma, \epsilon_i)$$

$$\Rightarrow dq = \frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z)\, d\beta + \frac{\partial}{\partial\gamma}(\ln Z)\, d\gamma - \sum_{i,j} \frac{\beta e^{-\beta\epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum_{i'j'} e^{-\beta\epsilon_{i'} - \gamma N_{j'}}}\, d\epsilon_i$$

$$= -U d\beta - \bar{N} d\gamma - \sum_{i,j} \beta \frac{\bar{n}_{ij}}{\eta}\, d\epsilon_i$$ ← de (4)

$$\Rightarrow d(q + \beta U + \gamma\bar{N}) = \beta dU + \gamma d\bar{N} - \frac{\beta}{\eta}\sum \bar{n}_{ij}\, d\epsilon_i =$$

$$= \beta\left(dU + \frac{\gamma}{\beta} d\bar{N} - \frac{1}{\eta}\sum \bar{n}_{ij}\, d\epsilon_i \right)$$

Comparando con

$$dQ = dU + dW - \mu\, d\bar{N}$$

en un sist. en el que el nro. de partículas no está fijo ($\mu \to$ pot. químico)

$$\Rightarrow \begin{cases} \mu = -\dfrac{\gamma}{\beta} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\gamma = -\mu\beta} \\ dW = -\dfrac{1}{\eta}\sum \bar{n}_{ij}\, d\epsilon_i \\ d(q + \gamma\bar{N} + \beta U) = \beta\, dQ = \dfrac{dS}{k} \end{cases}$$

μ es el mult. de Lagrange asociado a $\bar{N}$, y juega el mismo papel que T para U.

Integrando la última igualdad

$$G = U - TS + PV$$

$$q = \frac{S}{k} + \mu\beta\bar{N} - \beta U = \frac{TS + \mu\bar{N} - U}{kT}$$

$$\Rightarrow kTq = \boxed{kT \ln Z = PV}$$

y esta expresión me relaciona la estadística con la termodinámica del sistema. Para $Z = Z(\mu, V, T)$, me da la función de estado.

Usualmente se define $\quad z = e^{-\gamma} = e^{\mu\beta}$ fugacidad

$$\Rightarrow \quad Z = \sum_{i,j} z^{N_j} e^{-\beta\epsilon_i}$$

$$\boxed{Z = \sum_{N=0}^{\infty} z^N\, Q_N(V,T)}$$

func. de partición canónica para N partículas

Func. de partición gran canónica
(esta expresión es mas útil en el límite continuo)

El resto de las cantidades termodinámicas ahora se pueden escribir como

$$\begin{cases} U = -\dfrac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ \bar{N} = kT \dfrac{\partial}{\partial \mu} \ln Z = z \dfrac{\partial}{\partial z} \ln Z \end{cases}$$

y $$\boxed{S = k \underbrace{\ln Z}_{PV/T} - \frac{\mu \bar{N}}{T} + \frac{U}{T}} = \frac{U-F}{T}$$

$$\Rightarrow \quad F = \mu \bar{N} - PV$$

Pero $\mu = \dfrac{\ln z}{\beta} = kT \ln z$

$$\Rightarrow \quad F = \bar{N} kT \ln z - kT \ln Z$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{F = -kT \ln \left(\frac{Z}{z^{\bar{N}}} \right)}$$

que es equivalente a la expresión para F en el canónico.

<u>Fluctuaciones del número de partículas en el gran canónico</u>

Veamos que los resultados de este ensamble son equivalentes a los del canónico. Calculemos la amplitud de las fluctuaciones de N alrededor de $\bar{N}$.

Tenemos

$$\bar{N} = \frac{\sum N_j e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum_{i,j} e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial \bar{N}}{\partial \gamma}\bigg|_{T,V} = kT \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\bigg|_{T,V} = -\frac{\sum N_j^2 e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}}{\sum_{ij} e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}} + \frac{\left(\sum N_j e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}\right)\left(\sum N_j e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}\right)}{\left(\sum_{ij} e^{-\beta \epsilon_i - \gamma N_j}\right)^2}$$

$$= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle \Delta N^2 \rangle$$

Usando $\quad v = \frac{V}{\bar{N}} \Longrightarrow \bar{N} = \frac{V}{v}$

$$y \quad \left.\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right|_{T,V} = V \left.\frac{\partial(1/v)}{\partial \mu}\right|_T = -\frac{V}{v^2}\left.\frac{\partial v}{\partial \mu}\right|_T = -\frac{\bar{N}^2}{V}\left.\frac{\partial v}{\partial \mu}\right|_T$$

$$\Longrightarrow \quad \frac{\langle \Delta N \rangle^2}{\bar{N}^2} = -\frac{kT}{V}\left.\frac{\partial v}{\partial \mu}\right|_T$$

Finalmente

$$d\mu = dg = -s\,dT + v\,dP$$

$$y \text{ a } T = cte \qquad d\mu = v\,dP$$

$$\Rightarrow \frac{\langle \Delta N \rangle^2}{\bar{N}^2} = -\frac{kT}{V}\left.\underbrace{\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial P}}_{=}\right|_T = -\frac{kT}{V}K_T \xrightarrow[\substack{\bar{N}\to\infty \\ V\to\infty}]{} 0$$

K_T coef. de compresibilidad a $T = cte$

excepto en transiciones de fase, pero en ese caso solo tiene sentido usar el ensamble gran canónico. En cualquier otro caso, el ensamble gran canónico y el canónico son equivalentes.