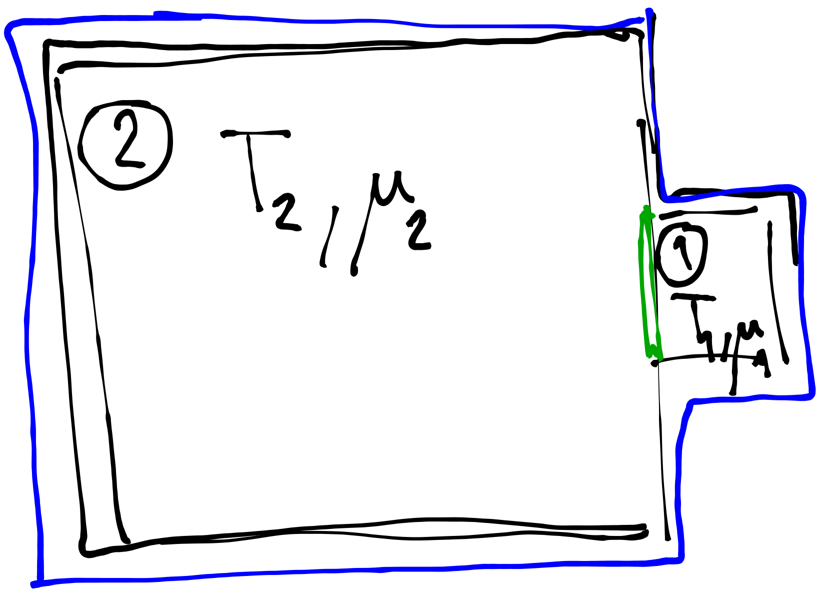
vie 23.oct. 2020.

Clase 11

▷ Ensemble Grancanónico : (T, V, μ)

Sistema volumen V, en reservorio de energía
partículas



en equilibrio

$$T_1 = T_2 = T$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu$$

$$E_1 << E_2 \simeq E \qquad V = V_1 + V_2$$

$$N_1 << N_2 \simeq N \qquad E \doteq \boxed{\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2}$$

Consideremos $\rho \approx \rho_1 \rho_2$

con $\rho_2 \approx \dfrac{1}{\Omega_2(E_2, N_2)}$ ¡reservorio muy grande!

$$\Rightarrow \quad \rho_1 \simeq \rho\, \Omega_2(E_2, N_2)$$

Desarrollamos en serie Taylor $\Omega_2(E - \mathcal{H}_1, N - N_1)$

$$k_B \ln \Omega_2 = S_2(E - \mathcal{H}_1, N - N_1)$$

$$S_2(E-\mathcal{H}_1, N-N_1) \simeq S_2(E,N) - \mathcal{H}_1 \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right|_{E_2=E} - N_1 \left.\frac{\partial S_2}{\partial N_2}\right|_{N_2=N} + \mathcal{O}(\mathcal{H}_1^2, N_1^2)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2} \to \frac{1}{T} \qquad \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \to -\frac{\mu}{T}$$

$$S_2 \simeq S_2|_{E,N} - \frac{\mathcal{H}_1}{T} + \frac{\mu}{T} N_1 \quad / \; \exp$$

$$\boxed{\Omega_2 \approx e^{S_2/k_B} \, e^{-\frac{\mathcal{H}_1}{k_B T}} \, e^{\frac{\mu}{k_B T} N_1}}$$

$$\therefore \quad \rho_1 = \rho \, e^{S_2/k_B} \, e^{-\beta(\mathcal{H}_1 - \mu N_1)} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

→ cte de factor de normalización.

$$\rho_1 = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}_1(q_1,p_1) - \mu N_1)}}{\sum_{N_1=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N}_{q_1} d^{3N}_{p_1}}{N! \, h^{3N}} e^{-\beta(\mathcal{H}(q_1,p_1) - \mu N_1)}}$$

$\rho_1 \to \rho_1(q_1, p_1, N_1)$

$\to \mathcal{Z}(\beta, \mu)$

funcion de part. grc.

Luego

$$\rho_{gc} = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}(q,p) - \mu N)}}{\mathcal{Z}(\beta,\mu)}$$

gran canónico

$\rho_{gc}(q,p;N)$ estado

Con $$\mathcal{Z}(\beta,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{N!\, h^{3N}} e^{-\beta(\mathcal{H}(q,p) - \mu N)}$$

- Para sistemas discretos:

$$\rho_{\{i,N\}} = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta(E_i - \mu N)}$$

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

$\{\text{estados}\} \longrightarrow$ incluye # de partículas.

- La termodinámica:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN$$

$$d(\underbrace{E - TS - \mu N}) = -SdT - pdV - Nd\mu$$

$$\Phi = \Phi(T,V,\mu) = E - TS - \mu N$$

$$\boxed{\Phi(T,V,\mu) = -kT \ln \mathcal{Z}(T,V,\mu)}$$

$$\Phi = -\frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Z}$$

$$-S = \frac{\partial \Phi}{\partial T}$$

y $\mathcal{Z} = e^{-\beta\Phi}$; $-\langle N \rangle = \frac{\partial \Phi}{\partial \mu}$

- Relación del gran canónico con el canónico:

$$\mathcal{Z} = \sum_N \underbrace{\int \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{N!\, h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}}}_{= Z(\beta; N)} \cdot e^{\beta\mu N}$$

$$\therefore \mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\beta\mu}\right)^N Z_N(\beta)$$

$e^{\beta\mu}$: fugacidad

- caso discreto:

$$\rho_{r,N} = \frac{1}{\mathcal{Z}_\alpha} e^{-\beta(E_i - \mu N)} \quad ; \quad \mathcal{Z}_\alpha = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{estados\}} e^{-\beta(E - \mu N)}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} (e^{\beta\mu})^N Z_N(\beta)$$

discreto.

- Para sistemas no-interactuantes:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 \dots \mathcal{H}_M$$

$$Z = Z_1 \dots Z_M.$$

- Si hay N partículas no-interactuantes, e indistinguibles.

$$Z = \frac{z^N}{N!}$$

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[e^{\beta\mu} z \right]^N = \exp\left(e^{\beta\mu} z \right)$$

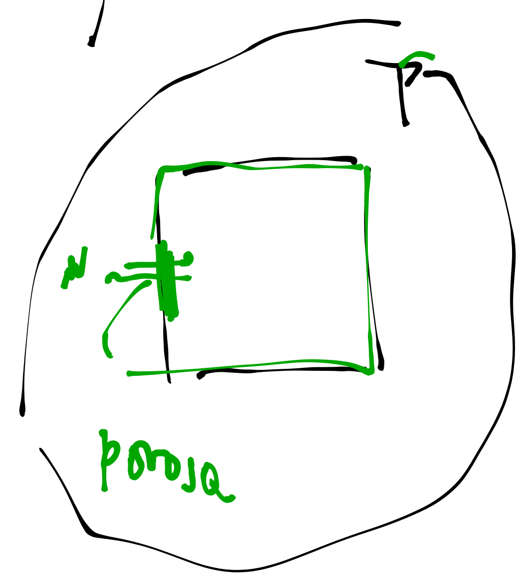
z de 1 partícula.

▷ Gas Ideal: $Z = V\left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3}$

$$\mathcal{Z} = \exp\left[e^{\beta\mu} V\left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\right]$$

$$\therefore \quad \Phi(T,V,\mu) = -kT\, e^{\beta\mu} V\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$\Phi = -kT\, e^{\beta\mu}\frac{V}{\lambda^3}.$$



$$\langle N\rangle = -\frac{\partial\Phi}{\partial\mu} = e^{\beta\mu} V\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

luego: $\boxed{\mathcal{Z} = e^{\langle N\rangle}}$ gas ideal.

- ¿Cuál es la probabilidad de tener un estado con N partículas (independiente de los valores de (q,p))

$$P_N = \frac{\int \frac{dq\,dp}{N!\,h^{3N}}\, e^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)}}{\mathcal{Z}} = \frac{e^{+\beta\mu N}}{\mathcal{Z}}\cdot\frac{Z^N}{N!}$$

$$\boxed{\mathcal{P}_N = \frac{e^{\beta\mu N}}{\mathcal{Z}} \frac{z^N}{N!} = \frac{1}{N!}\frac{\langle N\rangle^N}{e^{\langle N\rangle}}}$$

//.