

Clase 26

Relación entre Ensamblés Canónico y Microcanónico

- En el ensamble canónico la probabilidad de encontrar a un sistema en un microestado $(\mathbf{q}_\nu, \mathbf{p}_\nu)$ es (asumiendo partículas distinguibles):

$$dp = \frac{1}{h^{3N}} \rho(q_\nu, p_\nu) d^{3N} q d^{3N} p = \frac{1}{h^{3N} Z} \exp(-\beta H(q_\nu, p_\nu)) d^{3N} q d^{3N} p$$

- Esta probabilidad es constante sobre la hyper-superficie de energía $\mathbf{H}(\mathbf{q}_\nu, \mathbf{p}_\nu) = \mathbf{E}$, o sea es la misma para todos los microestados que tienen la misma energía. Por lo tanto la probabilidad de encontrar un sistema en un microestado con energía entre \mathbf{E} y $\mathbf{E} + \Delta \mathbf{E}$ (con $\Delta \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{0}$) es simplemente la integral de $d\mathbf{p}$ sobre el cascarón $\mathbf{E} < \mathbf{H}(\mathbf{q}_\nu, \mathbf{p}_\nu) < \mathbf{E} + \Delta \mathbf{E}$. Como la probabilidad es constante puede salir fuera de la integral y tenemos:

$$dp(E) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E) \frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(q_\nu, p_\nu) \leq E + \Delta E} d^{3N} q d^{3N} p$$

Relación entre Ensamblés Canónico y Microcanónico

- Recordando nuestra definición de $\Sigma(\mathbf{E}, \mathbf{V}, \mathbf{N})$ como el número de microestados dentro del volumen encerrado por la hyper-superficie de energía \mathbf{E} y $\mathbf{g}(\mathbf{E})$ como la densidad de microestados por intervalo de energía en el ensamble microcanónico (ver clase 22) tenemos que:

$$\Sigma(E, V, N) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p$$

$$g(E, V, N) = \frac{\partial}{\partial E} \Sigma(E, V, N)$$

- Por lo que la integral anterior es:

$$\frac{1}{h^{3N}} \int_{E \leq H(q_\nu, p_\nu) \leq E + dE} d^{3N}q d^{3N}p = \frac{\partial \Sigma}{\partial E} dE = g(E) dE$$

Relación entre Ensamblés Canónico y Microcanónico

- Por lo tanto la probabilidad de encontrar al sistema en un microestado con energía entre \mathbf{E} y $\mathbf{E+dE}$ es:

$$p(E) = \frac{dp(E)}{dE} = \frac{g(E) \exp(-\beta E)}{Z}$$

- Es fácil interpretar esta ecuación. Dado el axioma básico de la física estadística, que **microestados de igual energía tienen la misma probabilidad**, entonces la probabilidad de estar en **cualquier** microestado con energía E es simplemente la probabilidad de estar en **un** microestado de energía E multiplicada por $\mathbf{g(E)}$ que es el número de microestados sobre la superficie de energía \mathbf{E} .
- La función $\mathbf{g(E)}$ se conoce como el **factor de degeneración**, o **multiplicidad**. Como la integral de $\mathbf{p(E)}$ sobre todos los valores posibles de E debe ser 1, entonces la función de partición se puede escribir como una integral (suma) sobre todos los $\mathbf{g(E)}$ microestados posibles ponderados por su probabilidad:

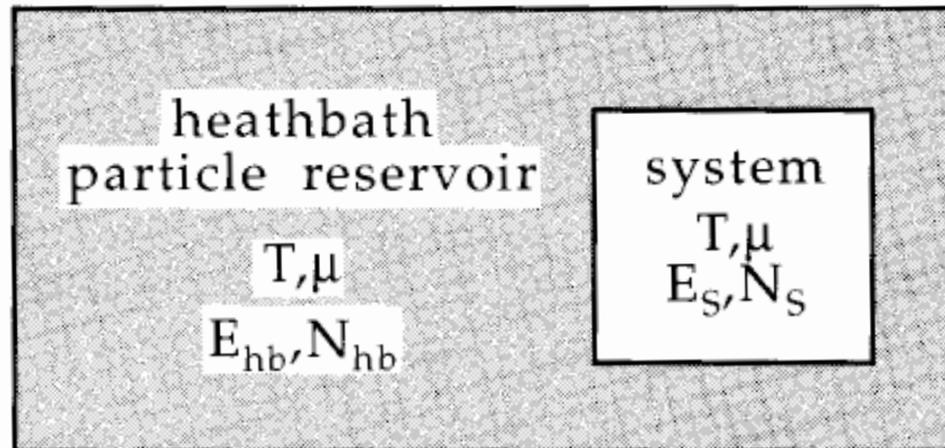
$$Z(T, V, N) = \int g(E) \exp(-\beta E) dE$$

El Ensemble Macrocanónico o Gran Canónico

- Hasta ahora hemos estudiado el ensemble microcanónico que nos permite describir sistemas **cerrados** ($dN=0$) y **aislados** ($dE=0$) y el ensemble canónico que nos permite describir sistemas **cerrados** ($dN=0$) a **temperatura constante** ($dT=0$) debido a que **intercambian energía** con un baño termal ($dE \neq 0$).
- Ahora estudiaremos otro ensemble aun más general que nos permite describir **sistemas abiertos en equilibrio químico** con un baño de partículas. Esto es, sistemas en los que **el número de partículas puede cambiar** ($dN \neq 0$) pero que poseen un **potencial químico constante** ($d\mu=0$) gracias a estar sumergidos en un baño de partículas.
- En un sistema de este tipo el número de partículas fluctúa constantemente alrededor de un valor promedio, por lo que microestados con distintos números de partículas están permitidos con una cierta probabilidad asociada. En la práctica **el baño de partículas que establece el equilibrio químico inevitablemente establece también equilibrio termal**, por lo que actúa también como un baño termal. Asumiremos entonces que $dT=0$.

El Ensamble Macrocanónico o Gran Canónico

- Para derivar la densidad de espacio de fase en el ensamble macrocanónico hacemos la misma aproximación que cuando derivamos el ensamble canónico. Esto es, asumimos que el sistema (**S**) posee una energía total que es mucho menor que la de el baño termal y de partículas (**R**), y que el universo (sistema + baño) es un sistema cerrado y aislado que puede ser descrito por el ensamble microcanónico (i.e. tiene una energía $\mathbf{E}=\mathbf{E}_S+\mathbf{E}_R$ constante, un número de partículas $\mathbf{N}=\mathbf{N}_S+\mathbf{N}_R$ constante y todos sus microestados son equiprobables).



El Ensemble Macrocanónico o Gran Canónico

- Asumiendo que $\mathbf{E}_S \ll \mathbf{E}_R$ y que $\mathbf{N}_S \ll \mathbf{N}_R$ tenemos:

$$\frac{E_S}{E} = \left(1 - \frac{E_R}{E}\right) \ll 1 \quad ; \quad \frac{N_S}{N} = \left(1 - \frac{N_R}{N}\right) \ll 1$$

- El sistema **S** puede adoptar cualquier energía entre **0** y **E** y poseer cualquier número de partículas entre **0** y **N**. Si en un momento dado el sistema posee un número **N_S** de partículas y se encuentra en un cierto microestado **i** con energía **E_S=E_i**, entonces el baño **R** puede estar en cualquiera de sus muchos **Ω_R** microestados posibles que cumplen con **E_R=E-E_i** y **N_R=N-N_i**. Por lo tanto, si asumimos que todos los microestados en los que puede estar el baño son equiprobables, la probabilidad **p_{i,N_S}** de encontrar al sistema en un estado de energía **E_i** y número de partículas **N_S** es proporcional a **Ω_R(E_R,N_R)=Ω_R(E-E_i,N-N_S)**:

$$p_{i,N_S} \propto \Omega_R(E_R, N_R) = \Omega(E - E_i, N - N_S)$$

El Ensamble Macrocanónico o Gran Canónico

- Si hacemos una expansión de Taylor de la entropía del baño $S_R = k \ln \Omega_R$ con respecto a las pequeñas perturbaciones E_i y N_S tenemos:

$$S_R(E - E_i, N - N_S) = S_R(E, N) - \frac{\partial S_R(E, N)}{\partial E} E_i - \frac{\partial S_R(E, N)}{\partial N} N_S + \dots$$

- Y si identificamos los términos:

$$\frac{\partial S_R}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \frac{\partial S_R}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$

- Tenemos que:

$$\Omega_R(E - E_i, N - N_S) \propto \Omega_R(E, N) \exp \left(-\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_S}{kT} \right)$$

El Ensamble Macrocanónico o Gran Canónico

- Como **E** y **N** son constantes, $\Omega_R(\mathbf{E}, \mathbf{N})$ también es una constante y esto implica que para el sistema **S**, la probabilidad p_{i, N_S} es proporcional a:

$$p_{i, N_S} \propto \exp \left(-\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_S}{kT} \right)$$

- Demandando que la suma sobre todos los posibles **E_i** y **N_s** sea **1** podemos obtener la constante de proporcionalidad, de modo que:

$$p_{i, N_S} = \frac{\exp \left(-\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_S}{kT} \right)}{\sum_N \sum_i \exp \left(-\frac{E_i}{kT} + \frac{\mu N_S}{kT} \right)}$$

El Ensamble Macrocanónico o Gran Canónico

- O equivalentemente en notación continua:

$$\rho_{gc}(N, q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp(-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N))}{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp(-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N)) d^{3N}q d^{3N}p}$$

- Esta es la densidad de espacio de fase es el **ensamble macrocanónico o “gran canónico”**. Es la densidad de probabilidad asociada con un estado arbitrario en el cual un **sistema abierto en equilibrio químico y termal con una baño de partículas**, posee un número de partículas **N** y está en un microestado **(q_v, p_v)** con energía **H(q_v, p_v)**.

Función de Partición Macrocanónica

- De la misma manera en que definimos \mathbf{Z} para el ensamble canónico, podemos definir la **función de partición macrocanónica** (suma sobre todos los estados) \mathcal{Z} como (para partículas distinguibles):

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp(-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N))$$

- De modo que el ensamble macrocanónico es:

$$\rho_{gc}(N, q_\nu, p_\nu) = \frac{\exp(-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N))}{\mathcal{Z}}$$

Función de Partición Macrocanónica

- O equivalentemente para sistemas que solo pueden adoptar microestados discretos \mathbf{i} con energías \mathbf{E}_i (para partículas distinguibles):

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp(-\beta(E_i - \mu N))$$

- De modo que el ensamble macrocanónico es:

$$\rho_{gc,i}(N) = \frac{\exp(-\beta(E_i - \mu N))}{\mathcal{Z}}$$

Función de Partición Macrocanónica

- Como ya sabemos la entropía es el promedio de ensamble de la cantidad **-k ln ρ**, por lo que para el ensamble macrocanónico tenemos:

$$S(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N}} \int \rho_{gc}(N, q_\nu, p_\nu) \left[k \ln \mathcal{Z} + \frac{1}{T} H(q_\nu, p_\nu) - \frac{\mu}{T} N \right] d^{3N} q d^{3N} p$$

- Separando las integrales el segundo término en la suma corresponde a la energía promedio **⟨H(q_ν, p_ν)⟩** y el tercer término al número de partículas promedio **⟨N⟩**, modulo constantes que salen fuera de las integrales. Por lo tanto tenemos:

$$S(T, V, \mu) = k \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) + \frac{\langle H \rangle}{T} - \frac{\mu \langle N \rangle}{T}$$

Función de Partición Macrocanónica

- Identificando $\langle H \rangle$ como la energía interna U del sistema tenemos:

$$U - TS - \mu \langle N \rangle = -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu)$$

- Y recordando la definición del “gran potencial termodinámico” Φ (clase 16):

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

- Tenemos que:

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

Función de Partición Macrocanónica

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

- En el ensamble macrocanónico esta es la relación que conecta el comportamiento microscópico del sistema con su comportamiento macroscópico.
- Φ , al igual que \mathbf{S} y \mathbf{F} , es una función fundamental que conserva toda la información necesaria para derivar las ecuaciones de estado del sistema. Por lo tanto si conocemos el Hamiltoniano a nivel microscópico, podemos calcular \mathcal{Z} lo que nos permite calcular Φ , para luego derivar las ecuaciones de estado:

$$S = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu} ; \quad P = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} ; \quad N = - \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V}$$

Función de Partición Macrocanónica

- Al igual que en el caso del ensamble canónico el caso de partículas no distinguibles se puede considerar simplemente dividiendo la función de partición macrocanónica por **N!**:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp(-\beta(H(q_\nu, p_\nu) - \mu N))$$

- Esta expresión se puede reescribir como:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \right)^N Z(T, V, N)$$

Conexión entre Ensamblas Microcanónico, Canónico y Macrocanónico

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) \right)^N Z(T, V, N)$$

- Esta expresión dice que la función de partición macrocanónica es simplemente la suma ponderada de todas las funciones de partición canónicas para cada valor de N. Es equivalente a la siguiente expresión que vimos al principio de esta clase:

$$Z(T, V, N) = \int g(E) \exp(-\beta E) dE$$

Sistemas no-interactuantes en el E. Macrocanónico

- Los mismos argumentos que vimos para sistemas no-interactuantes en el ensamble canónico se aplican al ensamble macrocanónico. Si el Hamiltoniano de un sistema de \mathbf{N} partículas es la suma de Hamiltonianos independientes para cada partícula tenemos que:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} [Z(T, V, 1)]^N$$

- Y usando la expresión anterior:

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) Z(T, V, 1) \right)^N$$

- Recordando la definición de la función exponencial: $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \exp \left(\exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) Z(T, V, 1) \right)$$

•

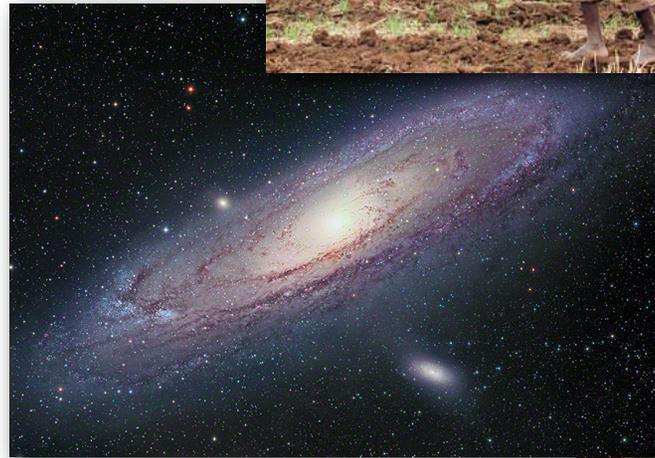
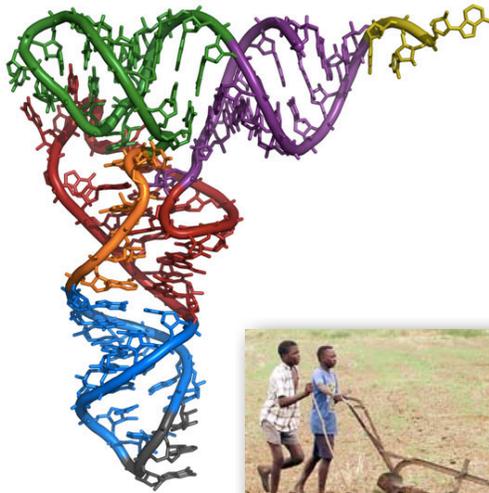
Sistemas no-interactuantes en el E. Macrocanónico

$$\mathcal{Z}(T, V, \mu) = \exp \left(\exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) Z(T, V, 1) \right)$$

- Por lo tanto para sistemas abiertos de partículas no interactuantes en equilibrio químico y termal con un baño de partículas podemos derivar el comportamiento macroscópico del sistema simplemente sabiendo como se comporta a nivel microscópico un sistema muy simple compuesto por solo una partícula (i.e. simplemente conociendo el Hamiltoniano para una partícula $\mathbf{h}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$).

Algunas Aplicaciones

- Generación de energía.
- Modelos atmosféricos y de cambio climático.
- Modelos de actividad económica y distribución de ingresos.
- Modelos del origen del Universo.
- Modelos del origen de la vida.
- Desarrollo de nuevos fármacos.
- etc, etc, etc ...



FIN