

Trabajo práctico N° 5

Ensamblés Gran Canónico - Gas Diluido Clásico - 13/05/19

La distribución Gran Canónica. Sea un estado de equilibrio caracterizado por su energía media (como en el ensemble canónico) pero fijando el número *medio* de partículas $\langle N \rangle$. La distribución de probabilidades que surge de maximizar la entropía con esta nueva restricción es la correspondiente al conjunto *Gran Canónico*. Dentro de este marco, $\alpha = \mu\beta$ es un multiplicador de Lagrange análogo a β , solo que asociado a la condición para el número medio de partículas. Muchas veces se recurre a una cantidad auxiliar denominada *fugacidad*, definida como $z \equiv \exp[\beta\mu] = \exp[\alpha]$. El signo tomado delante de α en las ecuaciones anteriores es coherente con el utilizado en la teoría, pero no siempre es uniforme en la bibliografía. Notar, no obstante, que α suele ser una variable intermedia: las relaciones fundamentales siempre se escribirán en términos de μ o de la fugacidad z , sobre cuya definición no hay ninguna incerteza.

El operador densidad que describe los macroestados de equilibrio es:

$$\hat{D} = \frac{\exp[-\beta\hat{\mathcal{H}} + \alpha\hat{N}]}{\mathcal{Z}_G}$$

La *función de partición* $\mathcal{Z}_G(\beta, \alpha)$ queda determinada por la normalización de \hat{D} :

$$\mathcal{Z}_G = \sum_{N=0}^{\infty} \exp[\alpha N] \sum_i \exp[-\beta E_i(N)] = \sum_N \exp[\alpha N] \mathcal{Z}_N(\beta),$$

en donde i es un índice que barre *todos* los microestados accesibles al sistema de N partículas, y \mathcal{Z}_N es la función de partición canónica asociada.

Problema 1. Demuestre las siguientes identidades:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = - \frac{\partial \log \mathcal{Z}_G}{\partial \beta}$$

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \log \mathcal{Z}_G}{\partial \alpha}$$

Problema 2. En el ensamble gran canónico la energía puede variar. Estudiemos sus fluctuaciones.

- Demuestre que el calor específico a volumen constante está relacionado con las fluctuaciones de equilibrio de la energía por $C_V = \frac{1}{\langle N \rangle k T^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2]$ ¹. Ayuda: en el problema 1 vimos que la derivada primera del logaritmo de la función de partición respecto de β es sumamente útil. ¿Por qué no mirar la derivada segunda?
- Utilizando la relación anterior, muestre que el tamaño relativo de las fluctuaciones en la energía en torno a su valor medio se hacen despreciables cuando $\langle N \rangle \rightarrow \infty$. Esto muestra que la equivalencia entre ensambles ocurre en este límite llamado *Límite Termodinámico*.
- * ¿En qué condiciones podría el tamaño de estas fluctuaciones relativas volverse apreciable aún en el límite termodinámico?

¹Esta relación es un caso particular del *teorema de fluctuación - disipación*, que relaciona fluctuaciones de equilibrio con funciones respuesta tales como el calor específico o la susceptibilidad magnética.

Problema 3. En el ensamble gran canónico también puede variar el número de partículas.

- ¿Cuál es la probabilidad de que un sistema abierto (es decir, un sistema que puede intercambiar calor y materia con el medio que lo rodea) tenga N partículas?
- Mostrar que la desviación media cuadrática del número de partículas puede escribirse como $\langle(N - \langle N \rangle)^2\rangle = kT \frac{\langle N \rangle^2}{V} \kappa_T$, donde κ_T es la compresibilidad isotérmica². ¿De qué orden son las fluctuaciones relativas del número de partículas en el límite termodinámico? Comente sobre la equivalencia entre los distintos ensembles.
Ayuda: recuerde la relación de Gibbs-Duhem, que puede utilizar para relacionar las variaciones en el potencial químico con las de otras cantidades intensivas.
- Dibuje una isoterma típica p vs. v para una transición líquido-gas y estudie donde espera que las fluctuaciones ΔN sean apreciables.
- Un recipiente muy grande de volumen Ω contiene N partículas de un gas ideal en condiciones normales de temperatura y presión. Dentro del mismo, un volumen pequeño V permite que las partículas entren y salgan. Dispongo de un aparato que me permite ver fluctuaciones en la densidad de partículas con una resolución tal que $\Delta\rho/\rho = 10^{-6}$. Dada la resolución de mi aparato, determinar el valor de V a partir del cual puedo despreciar las fluctuaciones de N y la distancia a partir de la cual puedo considerar al gas es homogéneo.

Problema 4. [Aproximación de Stirling]. La función gamma está dada por

$$\Gamma(n+1) \equiv n! \equiv \int_0^\infty e^{-x} x^n dx, n > -1.$$

Mostrar que el integrando puede escribirse como $e^{f(x)}$, donde $f(x)$ tiene un máximo super abrupto cuando n crece. Integrando con el desarrollo de $f(x)$ hasta segundo orden³, demostrar la fórmula de Stirling válida para n grandes: $n! \approx \sqrt{2\pi n} \frac{n^n}{\exp[n]}$.

Problema 5. Un gas ideal clásico consiste de N moléculas no interactuantes confinadas por un potencial $\phi(\mathbf{r})$; este potencial es cero dentro de un volumen V e infinito fuera de él. El sistema está en contacto con un baño térmico que lo mantiene a la temperatura T fija.

a) Calcular la función de partición canónica, $\mathcal{Z}_N(\beta, V)$, teniendo en cuenta solamente los grados de libertad de traslación del centro de masas de las moléculas. Muestre que como estas no interactúan $\mathcal{Z}_N(V, T) = \mathcal{Z}_1(V, T)^N / N!$, donde $\mathcal{Z}_1(V, T)$ es la función de partición de una sola molécula.

b) Muestre que para un gas ideal la *gran función de partición* es $\mathcal{Z}_G = \exp(z\mathcal{Z}_1)$. Derive la termodinámica, es decir obtenga las ecuaciones de estado $\langle E \rangle(T, \langle N \rangle)$ y $P(T, V, \langle N \rangle)$, y la ecuación fundamental para el gas ideal $S(\langle E \rangle, V, \langle N \rangle)$.

c) Muestre que la entropía puede escribirse como $S = \langle N \rangle s_0 + k_B \langle N \rangle \log \frac{v}{\lambda(T)^3}$, donde v es el volumen por partícula, y $\lambda(T) \equiv \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}}$ es la *longitud de onda térmica*. Interpretaremos esta distancia como aquella en la cual persiste la *coherencia cuántica*. (Si el tiempo lo permite, otros ejercicios confirmarán esta interpretación). Encuentre la condición para la cual dejará de ser válida la aproximación clásica, e interprete.

²Este es otro caso particular del *teorema de fluctuación-disipación*

³Esta aproximación, usada en la teoría para calcular el límite termodinámico, es la llamada *aproximación de la silla de montar*

ch) Calcular el potencial químico $\mu(T, V, \langle N \rangle)$, y escribirlo en función de $\lambda(T)$. Dado que buena parte de la materia continuará trabajando en este ensamble, y la importancia de este parámetro intensivo, será bueno prestar atención: ¿qué signo tiene el potencial químico μ ? ¿Es en módulo una cantidad grande o pequeña (respecto de *otra* magnitud relevante)? ¿Cómo es la fugacidad z en un gas clásico?. ¿Cómo se comporta μ cuando baja la temperatura?

Problema 6. Adsorción. Una superficie con N_0 centros de adsorción tiene $N(\leq N_0)$ moléculas de gas adsorbidas sobre ella. Consideraremos que una molécula que se pega a la superficie tiene una energía $-\epsilon$ comparada con una no adsorbida. Nuestro modelo toma a las moléculas como “duras”: solamente una molécula puede pegarse en un sitio dado en un dado momento.

a) Encuentre el número de configuraciones para un valor dado de la energía (es decir, para un dado valor de moléculas adsorbidas N)

b) Utilizando lo anterior, encuentre la Gran función de partición, y con ella la fracción de sitios ocupados θ (o *cubrimiento* de la superficie) en función del potencial químico μ y la temperatura.

c) Muestre que el potencial químico de las moléculas adsorbidas está dado por $\mu = kT \ln \frac{N}{(N_0 - N)a(T)}$, donde $a(T) = \exp[\epsilon/kT]$.

d) Supongamos ahora que el sistema conformado por las moléculas adsorbidas está en equilibrio frente al intercambio de partículas con una fase gaseosa. Esta última puede describirse adecuadamente como un gas ideal. Muestre que el cubrimiento está dado por la *isoterma de adsorción de Langmuir*: $\theta = \frac{p}{p+p_0}$, donde $p_0 = (kT)^{\frac{5}{2}} \exp(-\epsilon/kT)(2m\pi/\hbar^2)^{\frac{3}{2}}$. Estudie la dependencia del cubrimiento con la temperatura.

Problema 7. *Un análogo clásico de la segunda cuantificación.* El ensamble canónico, desacoplando las energías individuales de entidades no interactuantes, permitía resolver ciertos problemas con mucha mayor facilidad que el ensamble microcanónico (Pregunta: si un sistema es no interactuante, la energía total es suma de las energías de cada entidad; ¿en qué sentido decimos que las energías individuales están *acopladas* en el ensamble microcanónico?). Veremos que la potencia del ensamble Gran Canónico reside en extender aún más este potencial, al levantar la restricción que mantenía fijo el número de partículas. Para mostrar esta capacidad resolveremos nuevamente el problema anterior, ahora desde otro punto de vista. En la versión anterior, las protagonistas del sistema eran las moléculas del sistema. Ahora pondremos el acento en en el *estado de ocupación* de los N_0 sitios que pueden alojarlas. Es importante notar que este número es fijo, y que los sitios son distinguibles; siempre tendrá sentido (más allá de la naturaleza de las partículas que se vayan a depositar sobre ellos) ponerles un nombre específico. Describiremos al estado de ocupación de cada sitio mediante N_0 variables n_1, n_2, \dots, n_{N_0} ; las mismas pueden tomar valores $n_i = 0, 1$ de acuerdo a si el sitio esta desocupado u ocupado.

a) Escriba la energía del sistema en función de los n_i , y luego la función de partición gran canónica del sistema como suma sobre todas las configuraciones $\{n_1, n_2, \dots, n_{N_0}\}$ posibles.

b) Muestre que —en un cálculo análogo al hecho al resolver el sistema de dos niveles en el ensamble canónico en la práctica anterior— \mathcal{Z} puede escribirse como $\mathcal{Z}_1^{N_0}$, donde \mathcal{Z}_1 es la función de partición de un *sitio* de la red. Encuentre \mathcal{Z} y compare con el resultado del problema anterior.