Isobarico Isotermico

侍

Gas Real

Proponemos que el Hamiltoniano del sistema es:

$$\boxed{H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v_{ij}}$$

Donde $\mathbf{p}_i$ es el momento de la iesima particula.

Supondremos el termino de interaccion mas sencillo:

$v_{ij} = v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$

"esferico"

Planteamos el sistema canonico

$$\boxed{Q_N(V,T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int\int d^{3N}p\, d^{3N}r \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \exp\left(-\beta \sum_{i<j} v_{ij}\right)}$$

Las integrales se factorizan

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \overbrace{\int d^{3N}p \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right)} \overbrace{\int d^{3N}r \exp\left(-\beta \sum_{i<j} v_{ij}\right)}$$

y la integral sobre los momentos se hace inmediatamente

$$\boxed{Q_N(V,T) = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int d^{3N}r \exp\left(-\beta \sum_{i<j} v_{ij}\right)}$$

donde como siempre

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

Ensemble Isobarico Isotermico

Referencia fundamental : Mol.Phys.23(1968)415

Recordemos el canonico en una caja de dimension L

$$\boxed{\begin{aligned} Q_N(V,T) &= \frac{1}{N!\lambda^{3N}}\int_0^L d^{3N}r\exp(-\beta\sum_{i<j}v_{ij}) \\ &= \frac{1}{N!\lambda^{3N}}\int_0^L d^{3N}r\exp(-\beta U(r^N)) \end{aligned}}$$

Si es isobarico tenemos que permitir variaciones de volumen

Sea entonces

$$\boxed{r_i = L s_i}$$

donde las s_i son variables escaleadas

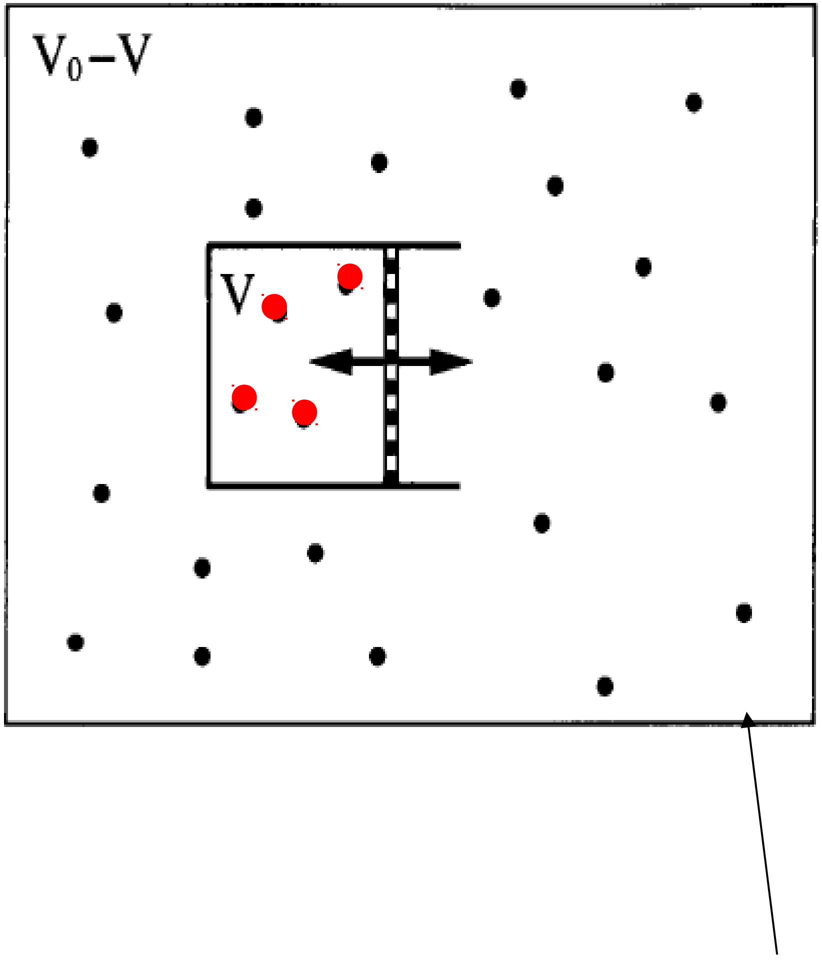
$$\boxed{Q_N(V,T) = \frac{V^N}{N!\lambda^{3N}} \int_0^1 \ldots \int_0^1 d^{3N}r \exp(-\beta U(s^N, L))}$$

La energia libre de Helmholtz es

$$
\begin{aligned}
A &= -kT \ln Q \\
&= -kT \ln\left[\frac{V^N}{N!\lambda^{3N}}\right] - kT \ln \int_0^1 \ldots \int_0^1 d^{3N}r \exp(-\beta U(s^N, L)) \\
&= \boxed{A^{id}(N,V,T)} + \boxed{A^{ex}(N,V,T)}
\end{aligned}
$$

Hay dos contribuciones, de gas ideal y de "exceso".

Supongamos que pensamos en un sistema compuesto por

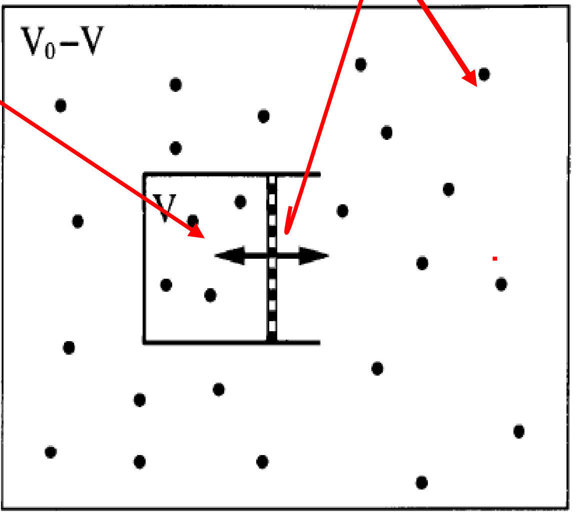


a) un gran contenedor rigido con volumen V_0

b) dentro de este un recipiente con piston movil cuyo volumen instantaneo denotamos V

c) el contenedor tiene un gas ideal a temperatura T

d) en el recipiente el gas de interes



$$Q_N(V,T) = \frac{V^N}{N!\lambda^{3N}} \int_0^1 \dots \int_0^1 d^{3N} r \exp(-\beta U(s^N, L))$$

El numero total de particulas es M

$M - N$ son del gasi deal en un volumen $V_0 - V$

N son del gas real en el recipiente en un volumen V

Para el sistema completo tenemos

$$\boxed{Q(N, M, V, V_0) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N! (M-N)!} \int ds^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)]}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

Donde tomamas el mismo λ para los dos gases

$\boxed{\int ds^{M-N}}$ dara 1 (volumen escaleado)

Para la energia libre

$$\boxed{A^{tot} = -kT \ln Q(N, M, V, V_0)}$$

Proba

Como el piston es libre de moverse , sea $P_N(V)$ la densidad de probabilidad que el sistema de N particulas tenga un volumen V

$$P_N(V) = \left[\frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\cancel{\lambda^{3M}} N! \cancel{(M-N)!}} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)] \right] \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{1}{\cancel{\lambda^{3M}} N! \cancel{(M-N)!}} \int dV' \, V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)] \right]^{-1}$$

$$\boxed{P_N(V) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)]}{\int_0^{V_0} dV' \, V'^N (V_0 - V')^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L')]}} \qquad \#$$

Tenemos la proba de un volumen V para N particulas

Si trabajamos en el limite:

$$\boxed{V_0 \to \infty\,,\, N_0 \to \infty\,,\, (M-N)/V_0 \to \rho \Rightarrow}$$

variaciones de volumen pequeñas en el sistema pequeño no afectan la presion P del sistema mayor que actua como un manostato.

Entonces

si $V/V_0 \to 0 \to$

$$\boxed{(V_0 - V)^{M-N}} = V_0^{M-N}\left[1 - \left(\frac{V}{V_0}\right)\right]^{M-N}$$

$$\left(\frac{M-N}{V_0}\right) = \rho$$

$$\to V_0^{M-N}\exp(-(M-N)V/V_0)$$

$$\to V_0^{M-N}\exp(-V\rho) = \boxed{V_0^{M-N}\exp(-\beta PV)}$$

$$PV = NkT = \frac{N}{\beta} \Rightarrow \beta P = \frac{N}{V} = \rho$$

Recordando que

$$Q(N,M,V,V_0) = \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N!(M-N)!} \int ds^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L)]$$

y

$$\frac{V_0}{(M-N)} = \frac{kT}{P} = \frac{1}{\beta P} \Rightarrow \beta P = \frac{(M-N)}{V_0} \Rightarrow \beta PV = (M-N)\frac{V}{V_0}$$

$$(V_0 - V)^{(M-N)} = V_0^{(M-N)} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{(M-N)} \approx V_0^{(M-N)} (\exp(-x))^{(M-N)}$$

$$= V_0^{(M-N)} \left(\exp\left(-(M-N)\frac{V}{V_0}\right)\right) = V_0^{(M-N)} \exp(-\beta PV)$$

$$(V_0 - V)^{(M-N)} = V_0^{(M-N)} \exp(-\beta PV)$$

$$(V_0 - V)^{M-N} \longrightarrow V_0^{M-N} \exp(-\beta PV)$$

$$Q(N,M,V,V_0) = \frac{V^N(V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M}N!(M-N)!}\int ds^{M-N}\int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L)]$$

de donde (integrando sobre el volumen V)

$$Q(N,P,T) = \frac{1}{\lambda^{3M}N!}\frac{V_0{}^{M-N}}{(M-N)!}\int V^N \exp(-\beta PV)dV\int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L)]$$

$$\approx \frac{1}{\lambda^{3M}N!}\left[\frac{V_0}{(M-N)}\right]^{M-N}\int V^N \exp(-\beta PV)dV\int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L)]$$

$$= \frac{1}{\lambda^{3M}N!}[\beta P]^{M-N}\underbrace{\int \exp(-\beta PV)V^N dV\int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L)]}$$

ahora

$$\boxed{P_N(V) = \frac{V^N \exp(-\beta PV)\int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L)]}{\int_0^{V_0} dV' V'^N \exp(-\beta PV')\int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L')]}}$$

$$P_N(V) = \frac{V^N \exp(-\beta PV) \int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L)]}{\int_0^{V_0} dV' \, V'^N \exp(-\beta PV') \int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L')]}$$

tomando esto como base la proba de encontrar al sistema pequeño de N atomos con cierta configuracion espacial es

$$\boxed{P_N(V, s^N) \propto V^N \exp(-\beta PV) \exp[-\beta U(s^N;L)]}$$

Hacemos entonces como en metropolis en s^N y V

entonces tenemos pasos en s y pasos en V

Para los pasos en V

La proba de aceptacion es

$$acc(0 \to n) = \min(1, \exp\{-\beta[U(s^N, V') - U(s^N, V) + P(V' - V) - N\beta^{-1}\ln(V'/V)]\}$$

Observar que cambiar el volumen es escalear todas las posiciones

Detalles

La cantidad de pasos en volumen esta relacionado con lo dificultoso que sea calcular la energia al escalear las posiciones.

Si el potencial es del tipo

$$\boxed{U_n = \sum \epsilon \left[\frac{\sigma}{r_{ij}} \right]^n}$$

Al hacer el escaleo

$$U_n(L) = \sum \epsilon \left[\frac{\sigma}{L s_{ij}} \right]^n$$

$$\boxed{U_n(L') = \sum \epsilon \left[\frac{\sigma}{L' s_{ij}} \right]^n = \left[\frac{L}{L'} \right]^n \sum \epsilon \left[\frac{\sigma}{L s_{ij}} \right]^n = \left[\frac{L}{L'} \right]^n U_n(L)}$$


BANANA KIDS