侍

Gran Canónico

El ensemble gran canonico

Recordemos el canonico en una caja de dimension L

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

Para el isobarico tenemos que permitir variaciones de volumen

D.J.Adams Mol.Phys. 32 (1979) 211-221

Sea entonces (como ya hicimos para calcular la ecuacion de la presion)

$$r_i = Ls_i$$

donde las s_i son variables escaleadas

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

La energia libre de Helmholtz es

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

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

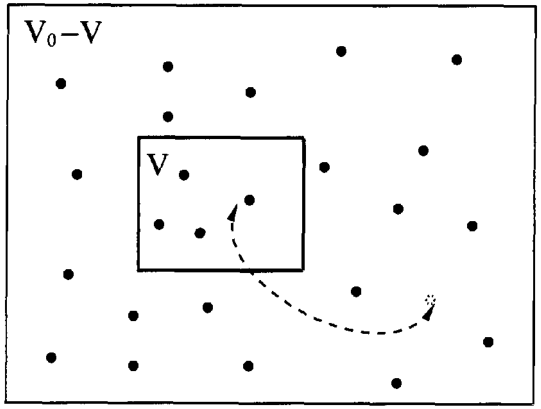
Supongamos que pensamos en un sistema compuesto por

$\boxed{\text{a) un gran contenedor rigido con volumen } V_0}$

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



El numero total de particulas es M

$M-N$ son del gas ideal en un volumen V_0-V

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

Para el sistema completo tenemos

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

Donde tomamos el mismo λ para los dos gases

$$\int ds^{M-N} \longrightarrow 1$$

Para la energia libre

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

Tomando la expresion:

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

En el caso isobarico-isotermico permitiamos "intercambiar volumen", ahora necesitamos permitir el intercambio de particulas.

Luego el piston queda fijo

Tomando el mismo esquema que antes:

Entonces no tenemos variacion de volumenes (estan fijos) pero si

podemos permitir que particulas en el volumen "exterior" pasen alinterior

Pero con la condicion de que en el exterior son gas ideal y en el interior son interactuantes!!!!!!

La Funcion de particion se escribe al sumar sobre todos los posibles numeros de particulas

$$Q(M,V,V_0,T) = \sum_{N=0}^{M} \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N!(M-N)!} \int ds^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L)] \quad \#$$

Entonces la Probabilidad de tener N de M en el interior del volumen de interes

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

$$= \frac{V^N (V')^{M-N} \exp[-\beta U(s^N)]}{Q(M, V, V', T)\lambda^{3M} N!(M-N)!}$$

Ahora tenemos un movimiento nuevo que es transferir la particula.

Al agregar una particula la energia en el interior del volumen V pasa de $U(s^N) \rightarrow U(s^{N+1})$

Calculandola "a la Metropolis" , es decir con el cociente de las correspondientes probabilidades $\Rightarrow$

$$\boxed{(N \to N+1) \Rightarrow \frac{V^{N+1}(V')^{M-N-1}\exp[-\beta U(s^{N+1})]}{Q(M,V,V',T)\lambda^{3M}(N+1)!(M-N-1)!} \cdot \left[\frac{V^{N}(V')^{M-N}\exp[-\beta U(s^{N})]}{Q(M,V,V',T)\lambda^{3M}N!(M-N)!} \right]^{-1}}$$

$$= \frac{V \cdot V'^{-1} \cdot (M-N)}{(N+1)} \exp[-\beta U(s^{N+1})] \cdot \exp[-\beta U(s^{N})]^{-1}$$

$$\boxed{= \frac{V(M-N)}{V'(N+1)} \exp[-\beta \{U(s^{N+1}) - U(s^{N})\}]}$$

Del mismo modo para el otro movimiento

$$(N+1 \rightarrow N) \Rightarrow \frac{V'(N+1)}{V(M-N)} \exp[-\beta\{U(s^N) - U(s^{N+1})\}]$$

Que paso con el potencial quimico μ?

Trabajamos en el limite $M \rightarrow \infty,\ V' \rightarrow \infty$ con $\left[\frac{M}{V'}\right] \rightarrow \rho$

Recordemos que para el gas ideal

$$\mu = kT\ln(\lambda^3\rho)$$

con ρ la densidad

Entonces usando :

$$Q(M,V,V_0,T) = \sum_{N=0}^{M} \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N!(M-N)!} \int ds^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N;L)]$$

$$
\left.
\begin{aligned}
&\mu = -T\frac{\partial S}{\partial N} \\
&S = kN\left[\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2}\right)^{3/2}\right] + 5/2\right] \\
&\mu = -kT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{4\pi mU}{3Nh^2}\right)^{3/2}\right] \\
&U = \frac{3}{2}NkT \\
&\mu = -kT\ln\left[\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right] \\
&\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} = \lambda^{-1}
\end{aligned}
\right\}
\quad \mu = kT\left\lfloor \lambda^3 \rho \right\rfloor
$$

$$\mu = kT\ln(\lambda^3\rho)$$

con ρ la densidad

Entonces usando :

$$Q(M,V,V_0,T) = \sum_{N=0}^{M} \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3M} N!(M-N)!} \int ds^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)]$$

$$Q(M,V,V_0,T) = \sum_{N=0}^{M} \frac{V^N (V_0 - V)^{M-N}}{\lambda^{3(M-N)} \lambda^{3N} N! (M-N)^{(M-N)}} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)]$$

$$= \sum_{N=0}^{M} \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \left[\frac{(V_0 - V)}{\lambda^3 (M-N)} \right]^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)]$$

$$\propto \sum_{N=0}^{M} \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \left[\frac{1}{\lambda^3 \rho} \right]^{M-N} \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)]$$

$$\propto \left[\frac{1}{\lambda^3 \rho} \right]^{M} \sum_{N=0}^{M} \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \exp(\beta \mu N) \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)]$$

$$\propto \sum_{N=0}^{M} \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \exp(\beta \mu N) \int ds^N \exp[-\beta U(s^N; L)]$$

$$\boxed{P_{\mu VT}(s^N, N) \propto \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \exp(\beta \mu N) \exp[-\beta U(s^N)]}$$

La simulacion de Monte Carlo

Procesos :

a) desplazamiento de particulas

$$(s \to s') = \min[1, \exp[-\beta\{U(s'^N) - U(s^N)\}]]$$

b) agregar particulas

$$(N \to N+1) = \min\left[1, \frac{\frac{V^{N+1}}{\lambda^{3(N+1)}(N+1)!}\exp(\beta\mu(N+1))\exp[-\beta U(s^{N+1})]}{\frac{V^N}{\lambda^{3N}N!}\exp(\beta\mu N)\exp[-\beta U(s^N)]}\right]$$

$$= \min\left[1, \frac{V}{\lambda^3 N}\frac{\exp[\mu - \beta U(s^{N+1})]}{\exp[-\beta U(s^N)]}\right]$$

c) retirar particulas

$$(N \to N-1) = \min\left[1, \frac{\lambda^3 N}{V}\frac{\exp[-\beta[\mu + U(s^{N-1})]]}{\exp[-\beta U(s^N)]}\right]$$