Ensamble Gran Canónico

Lectura: M. Kardar Caps. 4; R. K. Pathria & D. Beale Cap. 5.

» El Ensamble Gran Canónico

En este caso, suponemos que el sistema (s) puede intercambiar partículas, además de calor con el reservorio $\mathcal{R}$.

$$N_s + N_\mathcal{R} = N^0, (N_s/N^0) \ll 1$$
$$E_s + E_\mathcal{R} = E^0, (E_s/E^0) \ll 1$$

$$P(N_s, \mu_s) \propto \Omega_\mathcal{R}(N^0 - N_s, E^0 - E_s) = e^{S_\mathcal{R}(N^0 - N_s, E^0 - E_s)/k_B}$$

$$\begin{aligned} S_\mathcal{R}(N^0 - N_s, E^0 - E_s) =& S_\mathcal{R}(N^0, E^0) + \left.\frac{\partial S_\mathcal{R}}{\partial N_\mathcal{R}}\right|_{N_\mathcal{R}=N^0}(-N) \\ &+ \left.\frac{\partial S_\mathcal{R}}{\partial E_\mathcal{R}}\right|_{E_\mathcal{R}=E^0}(-E_s) + \cdots \\ &\simeq S_\mathcal{R} + \frac{\mu_\mathcal{R}}{k_B T_\mathcal{R}} N_s - \frac{E_s}{k_B T_\mathcal{R}} \end{aligned}$$

Como el sistema está en equilibrio con $\mathcal{R}$, $T_\mathcal{R} = T$ y $\mu_R = \mu$.

$$P_{N_s,\mu_s} = \frac{e^{-\alpha N_s - \beta E_s}}{\sum e^{-\alpha N_s - \beta E_s}}, \qquad \alpha = -\mu/k_B T; \beta = 1/k_B T$$

» Gran Canónico (Cont.)

La normalización de la probabilidad me define la función de partición Gran Canónica, Z_{GC}.

$$Z_{GC} = \sum_{N_s} e^{-\alpha N_s} \sum_{s|N_s} e^{-\beta E_s(N_s)}$$

$$= \boxed{\sum_{N_s} z^{N_s} Z(T, V, N_s)}$$

Z es la canónica

$$N = \langle N_s \rangle = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln Z_{GC} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_{GC}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{GC} \Big|_{\alpha}$$

¿Qué pasa con las fluctuaciones en N?

$$\sigma_N^2 = \langle N_s^2 \rangle - \langle N_s \rangle^2 = \frac{1}{Z_{GC}} \frac{\partial^2 Z_{GC}}{\partial (\beta\mu)^2} - \left(\frac{\partial}{\partial \beta\mu} \ln Z_{GC} \right)^2 = \frac{\partial \langle N_s \rangle}{\partial (\beta\mu)}$$

$$\boxed{\frac{\sigma_N}{\langle N_s \rangle} \propto \frac{1}{\langle N_s \rangle^{1/2}}}$$

» Las fluctuaciones de N (siguendo Balescu)

$$\left\langle (N_s - \langle N_s \rangle)^2 \right\rangle = k_B T \frac{\partial \langle N_s \rangle}{\partial \mu}$$

$$\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V} = \left.\frac{\partial N}{\partial p}\right|_{V,T} \left.\frac{\partial p}{\partial \mu}\right|_{V,T} = \left.\frac{\partial N}{\partial p}\right|_{V,T} \left.\frac{\partial N}{\partial V}\right|_{T,\mu}$$ de Maxwell para el Gran Potencial Ω, $d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$

Si tomo como variables independientes V, T, μ, entonces $N = Vf(T, \mu)$, ya que V es la única extensiva de las independientes. Así $\partial N / \partial V = f(T, \mu) = N/V$

$$\left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{V,T} = \frac{N}{V} \left.\frac{\partial N}{\partial p}\right|_{V,T} = N \frac{\partial}{\partial p} \left.\left(\frac{N}{V}\right)\right|_{V,T}$$

» Las fluctuaciones de N (siguendo Balescu) (cont.)

Si ahora pienso V, T, p como independientes, $N/V = g(p,T)$, y

$$\frac{\partial(N/V)}{\partial p}\Big|_{V,T} = \frac{\partial g(p,T)}{\partial p} = N\frac{\partial(V^{-1})}{\partial p}\Bigg|_{N,T}$$

ya que $V^{-1} = N^{-1}g(p,T)$. Con todo

$$\frac{\partial N}{\partial \mu}\Bigg|_{V,T} = N^2\,\frac{\partial V^{-1}}{\partial p}\Bigg|_{N,T} = -\frac{\langle N\rangle^2}{V^2}\,\frac{\partial V}{\partial p}\Bigg|_{N,T}$$

$$\frac{\sigma_N^2}{N^2} = \frac{k_B T\, n}{N}\,\kappa_T \quad \text{con } \kappa_T \text{ la compresibilidad isotérmica}$$

» Las fluctuaciones de N (siguendo Balescu) (cont.)

Entonces, en el límite Termodinámico (y si κ_T es finita) solo cuenta $N_s \simeq N$ en la suma sobre N_s

$$Z_{GC} = \lim_{N\to\infty} \sum_{N_s=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} Z(T, N_s) = e^{\beta\mu N} Z(T, N) \simeq e^{\beta\mu N} e^{-\beta F} = e^{-\beta(U-TS-\mu N)} = e^{-\beta\Omega}$$

y así defino $\Omega = -k_B T \ln Z_{GC}$. Recordar además que de termodinámica el gran potencial $\Omega = -pV$.

» Las fluctuaciones de E (Pathria)

Como antes,

$$\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta}\bigg|_{z,V} = kT^2\frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_{z,V}$$

Pero z es medio "oscuro", pienso $N = N(z, T)$

$$\frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_{z,V} = \frac{\partial U}{\partial T}\bigg|_{N,V} + \frac{\partial U}{\partial N}\bigg|_{T,V}\frac{\partial N}{\partial T}\bigg|_{z,V}$$

y además

$$\frac{\partial N}{\partial \beta}\bigg|_{\alpha,V} = \frac{\partial U}{\partial \alpha}\bigg|_{\beta,V} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial N}{\partial T}\bigg|_{z,V} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \mu}\bigg|_{T,V}$$

$$\sigma_E^2 = k_B T^2 C_v + k_B T\frac{\partial U}{\partial N}\bigg|_{T,V}\frac{\partial U}{\partial \mu}\bigg|_{T,V} \quad \Rightarrow \quad \sigma_E^2 = \sigma_E^2\bigg|_{\text{canónico}} + \sigma_N^2\left(\frac{\partial U}{\partial N}\bigg|_{T,V}\right)^2$$

» Los ensambles más frecuentes

Ensamble	Condiciones	Probabilidad	Termodinámica
Microcanónico	E, N, V ctes	$\frac{1}{\Omega(E, V, N)}$	$S = k_B \ln(\Omega)$ Entropía
Canónico	N, V, T ctes	$P(s) = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z}$ $Z = \sum_s e^{-\beta E_s}$	$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N)$ Energía libre de Helmholtz
Gran Canónico	μ, V, T ctes	$P(N_s, s_N) = \frac{e^{\beta \mu N_s}\, e^{-\beta E_s(N_s)}}{Z_{GC}}$ $Z_{GC} = \sum_{N_s, s_N} e^{\beta \mu N} e^{-\beta E_s(N_s)}$	$\Omega(\mu, T, V) = -k_B T \ln Z_{GC}$ $(\Omega = -pV)$ Gran potencial