

Mec. Estadística 2022 Clase 20

Ensemble gran canónico (Kittel y Kroemer cap. 5, también caps. 6 y 9)

Este ensemble describe un sistema en equilibrio con un reservorio R de partículas y calor (energía), con temperatura T y potencial químico μ dados.

Permite extender la noción de equilibrio difusivo a sistemas de pocas partículas.

Desarrollo a partir del ensemble microcanónico para partículas indistinguibles

Sistema conjunto $A+R$, formado por sistema A y reservorio R , es aislado.

DIBUJO

Probabilidad que A está en estado $|e\rangle$ con N_e partículas y energía E_e es

$$P_e = \frac{\text{Numero de estados accesibles de } A+R \text{ con } A \text{ en estado } |e\rangle}{\text{Numero de estados accesibles de } A+R}$$
$$= \frac{1 \times \mathcal{N}_R(N_{tot} - N_e, E_{tot} - E_e)}{\mathcal{N}_{A+R}(N_{tot}, E_{tot})}$$

R es un reservorio, entonces $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$ y $-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$ son independientes de

$$E_R = E_{tot} - E_e \text{ y } N_R = N_{tot} - N_e$$

(sobre el rango de valores que pueden tener estas variables en el sistema $A+R$ con probabilidad no despreciable).

$$\text{Entonces } S_R(N_{tot} - N_e, E_{tot} - E_e) = S_R(N_{tot}, E_{tot}) + \frac{\mu}{T} N_e - \frac{1}{T} E_e .$$

Pero $S = k_B \ln \mathcal{N}$, y por lo tanto $\mathcal{N} = e^{S/k_B}$. Entonces

$$P_e = \text{constante} \times e^{\frac{1}{k_B T}(\mu N_e - E_e)}$$
$$\Rightarrow \frac{P_e}{P_0} = e^{\frac{1}{k_B T}(\mu N_e - E_e)}$$

$|0\rangle$ es el estado de A sin partículas y sin energía. Se podría llamar el estado vacío.

El exponencial $e^{\frac{1}{k_B T}(\mu N_e - E_e)}$ es una generalización del factor de Boltzmann que se llama el *factor de Gibbs*.

Definición La *gran función de partición*, o *suma de Gibbs*, es

$$\Xi = \sum_e e^{\beta(\mu N_e - E_e)},$$

la suma de todos los factores de Gibbs, incluyendo un término 1 por el estado vacío.

La suma de Gibbs juega el mismo rol en el ensemble gran canónico como la función de partición en el ensemble canónico.

El *ensemble gran canónico* está definido por la distribución de probabilidad

$$P_e = \frac{1}{\Xi} e^{\beta(\mu N_e - E_e)}.$$

El ensemble gran canónico es muy similar al canónico, pero con el sistema teniendo estados con distintos números de partículas. Nota sin embargo que $E_e - \mu N_e$ no es la energía del estado. La energía es solo E_e . La aparición de N_e en el factor de Gibbs refleja el hecho que hay una segunda ley de conservación, la conservación del número de partículas. Esta ley de conservación no es necesariamente absoluta. Por ejemplo, en reacciones químicas los átomos (o más precisamente, los núcleos) están conservados. Lo importante es que el sistema solo puede aumentar el número de partículas de las especies conservadas sustrayendo los al reservorio. Existen reacciones nucleares que violan la conservación de los elementos químicos, pero requieren energías enormes y por lo tanto se supone que el sistema conjunto $A+R$ no está necesariamente en equilibrio con respecto a estas reacciones – es atrapado en los estados con la cantidad inicial de cada elemento.

En temperaturas mucho más altas si son accesibles estados con distintas cantidades de elementos que se alcanzan mediante reacciones nucleares, y se supone que el sistema recorre estos estados, justificando a un ensemble microcanónico que les da igual peso a los otros estados accesibles. En este caso las especies conservadas serán los nucleones y electrones. En temperaturas más altas aun solo la carga eléctrica y otras cargas fundamentales se conservan, además de la energía, en $A+R$.

Definición La *fugacidad* o *actividad absoluta* es $\lambda = e^{\beta\mu}$.

$$\Xi = \sum_e e^{\beta(\mu N_e - E_e)} = \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_{e \text{ tal que } N_e=N} e^{-\beta E_e} = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N$$

donde Z_N es la función de partición para N partículas en A .

¿Como funciona esto para partículas distinguibles pero equivalentes?

Sea P_{de} la probabilidad que *algún* conjunto de N_e del las partículas distinguibles pero equivalentes se encuentran en A en el estado e de partículas indistinguibles.

$$P_{de} = \binom{N_{tot}}{N_e} \frac{1 \times \mathcal{N}_{dR}(N_{tot} - N_e, E_{tot} - E_e)}{\mathcal{N}_{dA+R}(N_{tot}, E_{tot})} = \frac{1}{N_e!} \frac{\mathcal{N}_{dR}/N_R!}{\mathcal{N}_{dA+R}/N_{tot}!}$$

$$= \frac{1}{N_e!} \frac{e^{S_R/k_B}}{e^{S_{A+R}/k_B}} = constant \times \frac{1}{N_e!} e^{\frac{1}{k_B T}(\mu N_e - E_e)},$$

porque $S = k_B \ln(\mathcal{N}_d/N!)$ para partículas distinguibles equivalentes.

Entonces $P_{de} = \frac{1}{\Xi_d} \frac{1}{N_e!} e^{\beta(\mu N_e - E_e)}$ con $\Xi_d = \sum_{e \in \text{estados de distinguibles}} \frac{1}{N_e!} e^{\beta(\mu N_e - E_e)}$.

Esto es equivalente al caso de partículas indistinguibles en régimen clásico o diluido: Hay $N_e!$ estados de partículas distinguibles para cada estado e de partículas indistinguibles en este régimen. Entonces $\Xi = \Xi_d$ y $P_e = N_e! P_{de}$.

Ejemplo: Gas ideal de partículas distinguibles equivalentes o partículas indistinguibles en régimen clásico.

$$\Xi = \sum_e \frac{\lambda_e^N e^{-\beta E_e}}{N_e!} = \sum_N \frac{\lambda^N}{N!} \sum_{e \text{ tal que } N_e=N} e^{-\beta E_e} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} Z_1^N = e^{\lambda Z_1}$$

Z_1 es la función de partición para una sola partícula:

$$Z_1 = \sum_{s \in \text{orbitales}} e^{-\beta \epsilon_s},$$

con ϵ_s la energía del orbital s .

Nota que la suma de Gibbs anterior se puede obtener o a partir de la teoría del ensemble gran canónico para partículas distinguibles equivalentes recién desarrollado, o a partir del hecho que para tales partículas $Z_N = Z_1^N / N!$.

Si la temperatura no es muy baja y/o el recipiente muy chico la función de partición para una sola partícula en el recipiente esta dada por su expresión clásica. Si la partícula no tiene grados de libertad internos.

$$Z_1 = \int \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} e^{-\beta H} = \frac{V}{h^3} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} d^3 p$$

$$= \frac{V}{h^3} \left(2\pi \frac{m}{\beta} \right)^{3/2} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{V}{v_Q}$$

Ya hemos definido el volumen cuántico $v_Q = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2}$ en clase 13

Vamos a usar también la *concentración cuántica*, $n_Q = \frac{1}{v_Q}$.

El cálculo clásico es válido mientras $k_B T$ es muy mayor al espaciado mayor entre niveles de energía vecinos. En un cubo de lado L esto es $\frac{3}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2$ - la diferencia de energía entre el fundamental y el primer nivel excitado en un cubo de lado L .

Que sea este el mayor espacio es plausible porque la densidad en energía ε de orbitales va como $\sqrt{\varepsilon}$, y por cálculo bruto se puede ver que los primeros muchos niveles no tienen saltos mayores. Usando oscuros resultados de teoría de números, y una versión de la conjetura de Riemann se puede aparentemente mostrar que hay a lo sumo un solo salto de $\frac{4}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2$ con todos los demás más chicos.

Entonces el cálculo funciona si

$$\frac{3}{2m} \left(\frac{h}{2L} \right)^2 \ll k_B T \Leftrightarrow \frac{3h^2}{8mk_B T} \ll L^2 \Leftrightarrow \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \ll V^{2/3}.$$

Es decir, si $V \gg v_Q$.

Entonces

$$\Xi = e^{\lambda V / v_Q}$$

Gas de partículas con grados de libertad internas

Esto incluye a gases diatómicas, como O_2 , o átomos con espín.

$Z_1 = \frac{V}{v_Q} Z_{\text{int}}$ con Z_{int} la función de partición de los grados de libertad internos de una partícula, es decir la suma de los factores de Boltzmann sobre los estados de la partícula con el estado de movimiento del centro de masa fijo.

Ejemplo: Un gas monoatómico con espín $1/2$, como plata, Ag, en un campo magnético. La energía del átomo es $E_{\pm} = \pm \mu_{\text{Bohr}} B$, entonces

$$Z_{\text{int}} = e^{\beta \mu_{\text{Bohr}} B} + e^{-\beta \mu_{\text{Bohr}} B} = 2 \cosh(\beta \mu_{\text{Bohr}} B)$$

Tomando en cuenta a los grados de libertad internos

$$\Xi = e^{\lambda \frac{V}{v_Q} Z_{\text{int}}}$$

Numero de partículas y potencial químico

El valor esperado del número de partículas es

$$\langle N \rangle = \sum_e N_e P_e = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N \lambda^N Z_N}{\Xi} = \lambda \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi \right]_{\beta} = \lambda \frac{V}{v_Q} Z_{\text{int}} = \ln \Xi.$$

(Entonces $\Xi = e^{\langle N \rangle}$.)

Esto da el número de partículas como función del potencial químico. También se puede desprender el potencial químico del número de partículas.

Sea n la concentración $\frac{\langle N \rangle}{V}$. Entonces $n = \lambda n_Q Z_{\text{int}}$, por lo cual $\lambda = \frac{n}{n_Q} \frac{1}{Z_{\text{int}}}$.

El potencial químico es

$$\mu = k_B T \ln \lambda = k_B T \ln(n/n_Q) - k_B T \ln Z_{\text{int}} = k_B T \ln(n/n_Q) + F_{\text{int}},$$

con F_{int} la energía libre por partícula por los grados de libertad internas.

Otros modos de obtener potencial químico de gas ideal

Por la ley de Sakur-Tetrode la entropía por partícula de un gas monatómico ideal es

$$\frac{\sigma}{N} = \ln(v/v_Q) + 5/2 \quad \text{con } v_Q \text{ dado como función de energía en lugar de}$$

$$\text{temperatura: } v_Q = \left[\frac{h^2}{2\pi \left(\frac{2mE}{3N} \right)} \right]^{3/2}. \quad (\text{Nota que } v/v_Q \propto N^{-5/2})$$

$$\text{Entonces } \mu = -\tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{E, V, \dots} = -\tau \left[\ln(v/v_Q) + 5/2 - N \frac{5}{2} \frac{1}{N} \right] = k_B T \ln(n/n_Q).$$

Como vimos recién, la función de partición para un gas ideal de partículas distinguibles pero equivalentes o indistinguibles en régimen clásico es

$$Z_N = \left(\frac{V}{v_Q} Z_{\text{int}} \right)^N / N!$$

Entonces, usando la aproximación de Stirling

$$F = -k_B T \ln(v/v_Q e^N Z_{\text{int}}^N [2\pi N]^{-1/2}) = -k_B T N [\ln(v/v_Q) + 1] + N F_{\text{int}} + O(\ln N)$$

Los términos $O(\ln N)$ se descartan porque no contribuyen a la energía libre por partícula en el límite $N \rightarrow \infty$. Así,

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V, \dots} = k_B T \ln(n/n_Q) + F_{\text{int}}.$$

Ocupación de un orbital

Recuerden que orbitales son estados de una sola partícula. (En química, que trata de sistemas de muchos electrones, se llaman orbitales a estados de un solo electrón, a menos de su estado de espín. Es decir, para cada orbital hay dos estados ortogonales de un electrón – espín según el eje z , o espín contrario al eje z . Nosotros seguimos la

usanza de física y llamamos orbital a un estado completamente especificado de una sola partícula. Entonces hay dos orbitales nuestro por cada orbital de los químicos.)

Ahora bien, un gas ideal se puede pensar como una colección de orbitales en equilibrio térmico y difusivo – como la radiación térmica es una colección de modos del campo EM en equilibrio térmico.

Para partículas distinguibles a suma de Gibbs para un orbital es

$$\Xi_{orbital} = \sum_{n_o=0}^{\infty} \frac{1}{n_o!} e^{\beta n_o(\mu - \epsilon_o)} = e^{e^{\beta(\mu - \epsilon_o)}}$$

con n_o el número de partículas en el orbital, y ϵ la energía por partícula en el orbital. n_o es análogo al numero n del nivel de energía de un oscilador armónico correspondiendo de un modo del campo EM.

$$\Xi = \prod_{o \in orbitales} \Xi_o = e^{e^{\beta \mu} \sum_o e^{-\beta \epsilon_o}} = e^{\lambda Z_1}$$

El numero de ocupación del orbital es el valor esperado del numero de partículas en el:

$$f \equiv \langle n_o \rangle = \lambda \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi_o \right]_{\beta} = \lambda \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda e^{-\beta \epsilon_o} \right]_{\beta} = \lambda e^{-\beta \epsilon_o} = e^{\beta(\mu - \epsilon_o)}$$

¿Cuando vale la condición que no haya mas que una partícula por orbital? El orbital con mayor ocupación es el de menor energía ϵ_o . Tomemos como cero de energía la energía de este orbital fundamental. Entonces su ocupacion es $f = \lambda = \frac{n}{n_Q Z_{int}}$. Así, hay ocupación menos que 2 casi seguro si la concentración $n = N/V \ll n_Q Z_{int}$.

En este caso los resultados anteriores valen también para partículas indistinguibles.

Pronto calcularemos directamente todas estas magnitudes, incluido la ocupación, para gases ideales de partículas indistinguibles de dos tipos, bosones y fermiones.

Una aplicación:

He mencionado muchas veces el ejemplo de las limaduras de hierro suspendidos en un coloide en un campo magnético. Calculemos su concentración.

Vamos a tratar a las limaduras como un gas ideal de bastones de masa M y momento de inercia I que son distinguibles pero equivalentes. Seguramente interactúan poco entre si. Cada limadura tiene un momento dipolar magnético \mathbf{m} paralelo a su eje, y por lo tanto una energía de interacción $-\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$. Su función de partición interna es

$$Z_{int} = \int e^{\beta m B \cos \theta} d\Omega \times \frac{2\pi I \tau}{h^2} = 2\pi \int_{-1}^1 e^{\beta m B \cos \theta} d \cos \theta \times \frac{2\pi I \tau}{h^2} = 8\pi^2 \frac{\tau^2 I}{h^2 m B} \sinh\left(\frac{mB}{\tau}\right)$$

Aquí $d\Omega = d\phi \sin\theta d\theta$ es el elemento de ángulo sólido. Se puede pensar los grados de libertad de rotación de una limadura como una partícula moviendo sobre la esfera unitaria con energía cinética $\frac{1}{2}I\omega^2$, con ω la velocidad angular.

Se puede ahora imaginar dividir el espacio en pequeñas celdas en equilibrio térmico y difusivo. Entonces la fugacidad $\lambda = e^{\beta\mu} = \frac{n}{n_Q} \frac{1}{Z_{\text{int}}}$ es constante en el espacio. De ahí la concentración de limaduras es

$$n = \text{constante} \times n_Q Z_{\text{int}} = \frac{(2\pi M \tau)^{3/2}}{h^3} 8\pi^2 \frac{\tau^2 I}{h^2 m B} \sinh\left(\frac{mB}{\tau}\right) = \text{constante}' \times \frac{\tau}{mB} \sinh\left(\frac{mB}{\tau}\right)$$

Efectivamente las limaduras acumulan donde esta fuerte el campo magnético.