Acoplamiento mecánico con el exterior

sistema en contacto con baño térmico y también bajo un **campo Y constante**

(variable intensiva asociada al trabajo externo $Y \, \mathrm{d}X$)

$\rightarrow$ otro vínculo al maximizar S : $\langle X \rangle$ constante

- gas a P constante : volumen $\langle V \rangle$ del recipiente
- sustancia magnética a inducción externa B constante : M magnetización total
  dieléctrica campo eléctrico E polarización eléctrica $\mathcal{P}$
- cadena (molecular) a tensión constante : longitud media $\langle L \rangle$

$\hookrightarrow$ sistema magnético con B externo

Acoplamiento mecánico con el exterior

$\rightarrow$ **sistema magnético con B externo**

núcleos interactúan entre ellos + acoplamiento con el campo externo : **modelo de Ising**

$$H' = -\sum_{ij} J_{ij}\sigma_i\sigma_j - \mu_{\rm B} B \sum_j \sigma_j \qquad \boldsymbol{B} = B\hat{z}$$

σ_i : autovalores de S_z (individuales) $\qquad$ $\mu_{\rm B}$: momento magnético *asociado* a cada núcleo

$$Z = \sum e^{-\beta H'} \quad \rightarrow \quad G = -kT \ln Z$$

energía libre de Gibbs

¿por qué Gibbs y no Helmholtz?

al maximizar S , además de la normalización y de $U = \langle H \rangle$

agregamos el vínculo $M = \mu_{\rm B} \sum \langle \sigma_i \rangle = N \mu_{\rm B} \langle \sigma_i \rangle$

... variacional ... (ejercicio) $\qquad -kT \ln Z = U - TS - BM$

Acoplamiento con el exterior: sistemas magnéticos

$$-kT\ln Z = U - TS - BM \qquad \rightarrow \qquad \text{energía libre de Gibbs}$$

OJO : es necesario distinguir $U \equiv \langle H \rangle$ de $\langle H' \rangle$

en H' $\underline{B \text{ constante}}$: las configuraciones $\{\sigma_j\}$ **no** modifican el valor de B

$$\langle H' \rangle = \left\langle - \sum_{ij} J_{ij}\sigma_i\sigma_j \right\rangle - B\left\langle \mu_{\mathrm{B}} \sum_j \sigma_j \right\rangle = U - BM$$

entalpía magnética

(acoplamiento)

$$\rightarrow \quad H = -\sum_{ij} J_{ij}\sigma_i\sigma_j$$

H' incluye las fuentes de B

$$\hookrightarrow \quad M = -\left(\frac{\partial G}{\partial B}\right)_{T,N} \qquad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{B,N}$$

espines no interactuantes : $J_{ij} = 0 \quad \rightarrow \quad U \equiv 0$

cuando $B = 0$ el sistema no almacena ninguna energía

Ensamble gran canónico (Reichl)

sistemas abiertos : intercambian calor con baño térmico $+$ partículas con un reservorio

microestados con cualquier E , con $\langle E \rangle = U$ y *cualquier* N , con $\langle N \rangle$ (bien definidos)

$\hookrightarrow$ ***ensamble gran canónico***

$\rightarrow$ *formalismo cuántico*

maximizamos $S = \mathrm{Tr}\,(-k\ \hat{\rho}\ \ln \hat{\rho})$ con los vínculos

$$\mathrm{Tr}\,\hat{\rho} = 1 \quad , \quad \mathrm{Tr}\,(\hat{H}\,\hat{\rho}) = U \quad \text{y} \quad \mathrm{Tr}\,(\hat{N}\,\hat{\rho}) = \langle N \rangle$$

multipl. Lagrange α_o α_E α_N

... condición de máximo ...

$$\mathrm{Tr}\ \left\{ \delta\hat{\rho} \left[(\alpha_o - k)\,\hat{I} + \alpha_E\,\hat{H} + \alpha_N\,\hat{N} - k\ \ln \hat{\rho} \right] \right\} = 0$$ (ejercicio)

cualquier variación $\delta\hat{\rho}$ $\rightarrow$ $(\alpha_o - k)\,\hat{I} + \alpha_E\,\hat{H} + \alpha_N\,\hat{N} - k\ \ln \hat{\rho} = 0$

Ensamble gran canónico

$$(\alpha_o - k)\,\hat{I} + \alpha_E\,\hat{H} + \alpha_N\,\hat{N} - k\,\ln\hat{\rho} = 0 \quad \star$$

normalización $\rightarrow$ función *gran partición*

$$Z(\alpha_E, \alpha_N) \equiv e^{1-\frac{\alpha_o}{k}} = \mathrm{Tr}\left[e^{\frac{\alpha_E}{k}\,\hat{H} + \frac{\alpha_N}{k}\,\hat{N}}\right]$$

$\star \;\times\; \hat{\rho}$ y $\mathrm{Tr}\,(\,\cdot\,)$

$$\rightarrow \quad -k\,\ln Z(\alpha_E, \alpha_N) + \alpha_E\,U + \alpha_N\,\langle N\rangle + S = 0$$

$$\hookrightarrow \quad -kT\,\ln Z(\alpha_E, \alpha_N) = U - TS - \mu\langle N\rangle \equiv \Omega(T, V, \mu)$$

si identificamos $\quad \alpha_E = -\dfrac{1}{T} \quad$ y $\quad \alpha_N = \dfrac{\mu}{T}$

$$\boxed{Z_\mu(T, V) \equiv \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right] \qquad \hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\mathrm{Tr}\left[e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\right]}}$$

$$Z_\mu = e^{-\beta\Omega}$$

$\hookrightarrow$ rel. fundamental : gran potencial $\quad \Omega(T, V, \mu) = -kT\,\ln Z_\mu(T, V)$

Ensamble gran canónico : fluctuaciones

$$\Omega(T,V,\mu) = U - TS - \mu\langle N\rangle \quad \to \quad \langle N\rangle = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad \ldots$$

$$\Omega = -kT\,\ln Z_\mu(T,V) \quad \leftrightarrow \quad Z_\mu = e^{-\beta\Omega} \qquad \mathrm{Tr}\;\hat\rho = \mathrm{Tr}\;\left[e^{-\beta(\hat H - \mu\hat N - \Omega)}\right] = 1$$

$$\partial^2/\partial\mu^2 \quad \to \quad \left\langle (N-\langle N\rangle)^2\right\rangle = -kT\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu^2}\right)_{T,V} = kT\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

(ejercicio)

extensiva

fluctuaciones *relativas* :

$$\frac{\sqrt{\left\langle (N-\langle N\rangle)^2\right\rangle}}{\langle N\rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N\rangle}} \quad \to 0$$

límite termodinámico

equivalencia de ensambles canónico y gran canónico

$\to$ elegimos la descipción más conveniente

Ensamble gran canónico : fluctuaciones

$$\left\langle (N - \langle N\rangle)^2 \right\rangle = kT \left(\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -kT \left(\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial V}\right)_{T,\mu} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{T,\langle N\rangle}$$

$$n \equiv \frac{\langle N\rangle}{V} = \frac{1}{v} = \left(\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial V}\right)_{T,P} \qquad \Big(v = v(T,P) = v(T,\mu)\Big)$$

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}\langle N\rangle \quad \rightarrow \quad \text{(rel. Maxwell)} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,\langle N\rangle} = -\left(\frac{\partial P}{\partial \langle N\rangle}\right)_{T,V}$$

$$\hookrightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{T,\langle N\rangle} = -\left(\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial P}\right)_{T,V} = +\left(\frac{\partial \langle N\rangle}{\partial V}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\langle N\rangle}$$

$$\frac{\sigma_N}{\langle N\rangle} \equiv \frac{\sqrt{\left\langle (N - \langle N\rangle)^2 \right\rangle}}{\langle N\rangle} = \sqrt{\frac{kT}{V}\,\kappa_T} \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\langle N\rangle}$$

(ejercicio)

la compresibilidad no diverge ,
salvo en proximidades de un punto crítico