Métodos Computacionales

Mecánica Estadística

Agosto 30, 2023

S. Alexis Paz

Departamento de QUÍMICA TEÓRICA Y COMPUTACIONAL
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba

Virginia Gewin, PLoS Biol 4(8)e278.

MECÁNICA

Propiedad Mecánica | Promedio Temporal $\longrightarrow$ Impracticable!! (10^{20} moleculas)

TERMODINÁMICA

$\downarrow$

Postulados +
Ensamble de Gibbs

$\downarrow$

Conjunto de sistemas con el mismo estado termodinámico en distintos estados mecánicos

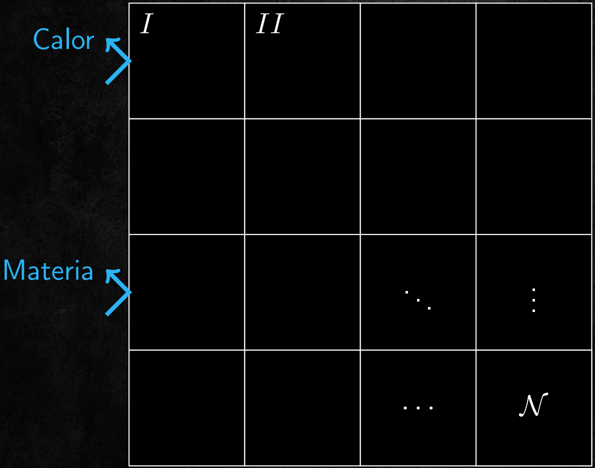
Ensamble de Gibbs

I	II		
		$\ddots$	$\vdots$
		$\cdots$	$\mathcal{N}$

Ejemplo

Sistemas Aislados

Ensamble de Gibbs



Ejemplo
Sistemas
Aislados

Ensamble de Gibbs

I NVE	II NVE		
		$\ddots$	$\vdots$
		$\cdots$	$\mathcal{N}$ NVE

Ejemplo

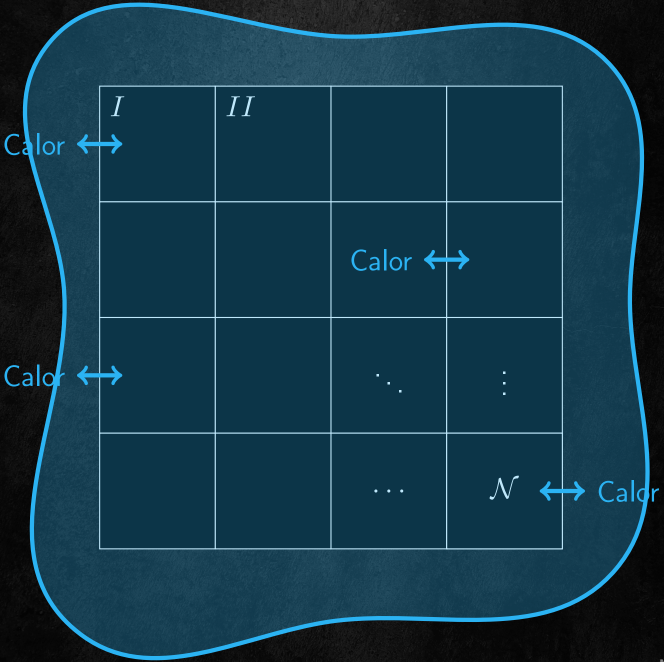
Sistemas Aislados

Ensamble de Gibbs

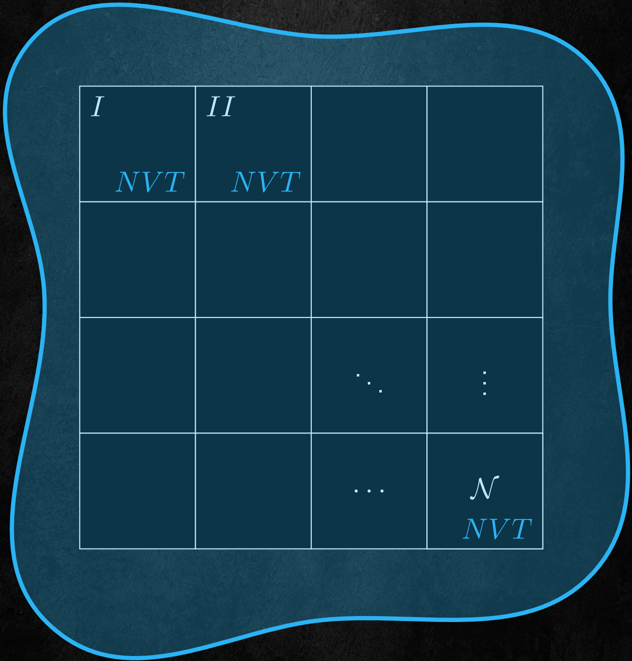
I NVE	II NVE		
		$\ddots$	$\vdots$
		$\cdots$	$\mathcal{N}$ NVE

Ensamble Microcanónico

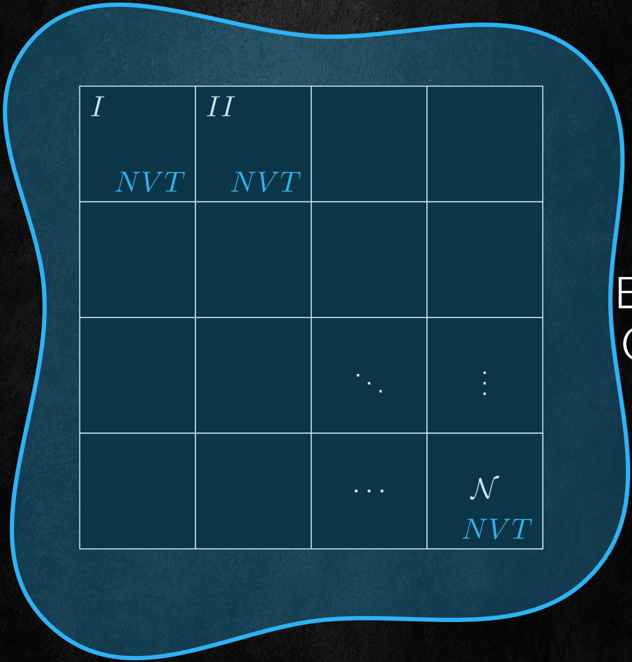
Reservorio a T



Reservorio a T



Reservorio a T



Ensamble
Canónico

Ensambles

Microcanónico: NVE

Canónico: NVT

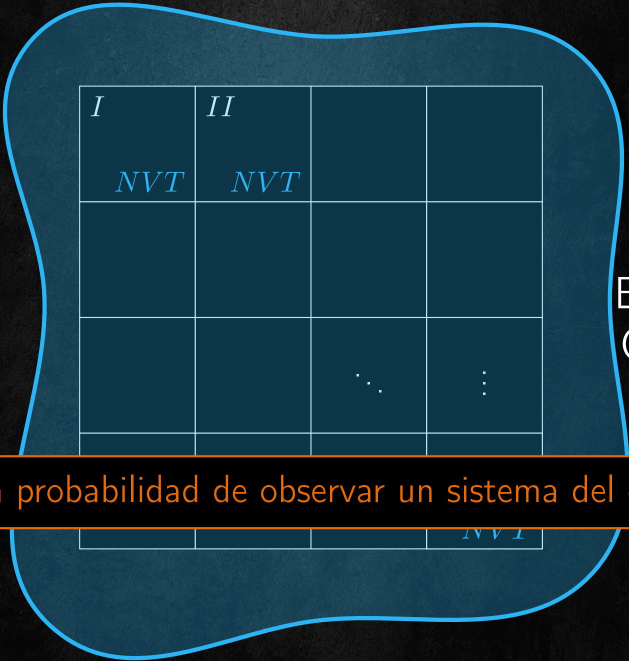
Gran Canónico: μVT

Isotérmico/Isobárico: NPT

POSTULADO 1:

El promedio temporal de una propiedad mecánica es igual al promedio de ensamble de $\mathcal{N} \to \infty$ réplicas con el mismo estado y entorno termodinámico.

Reservorio a T



Ensamble Canónico

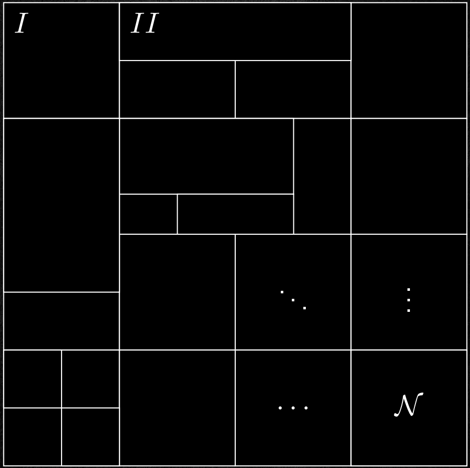
¿Cuál es la probabilidad de observar un sistema del ensamble?

POSTULADO 1:

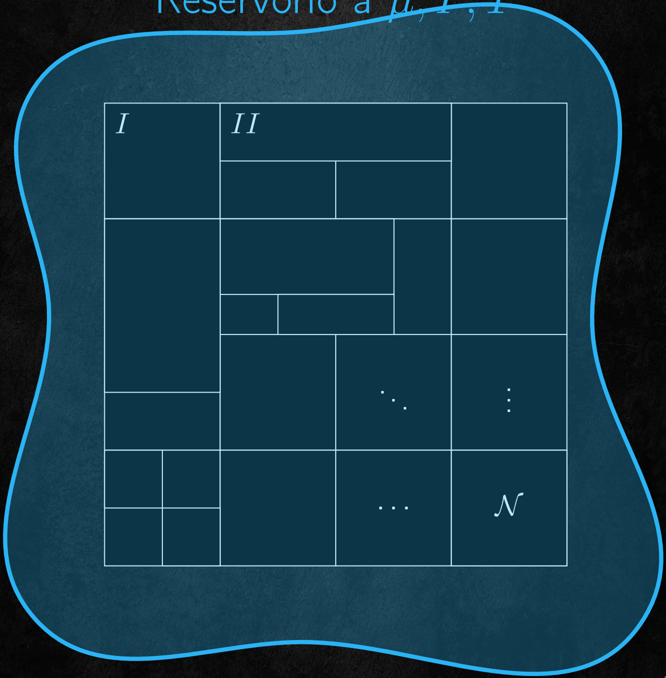
El promedio temporal de una propiedad mecánica es igual al promedio de ensamble de $\mathcal{N} \to \infty$ réplicas con el mismo estado y entorno termodinámico.

POSTULADO 2:

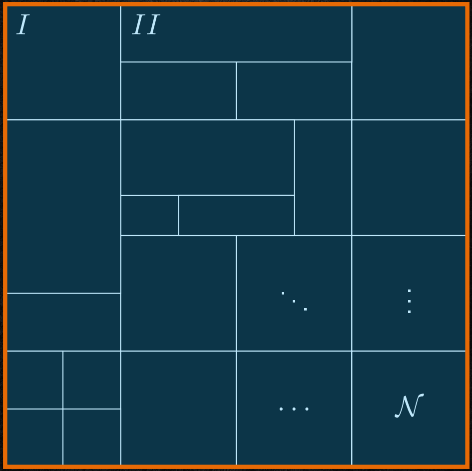
Los sistemas de un ensamble $\mathcal{N} \to \infty$ representativo de un sistema aislado (i.e. NVE) tienen distribución uniforme.


I
II
N

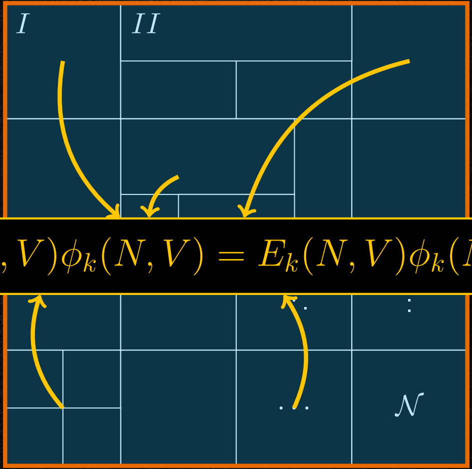
Reservorio a μ, P, T



Sistema con N_T, V_T, E_T

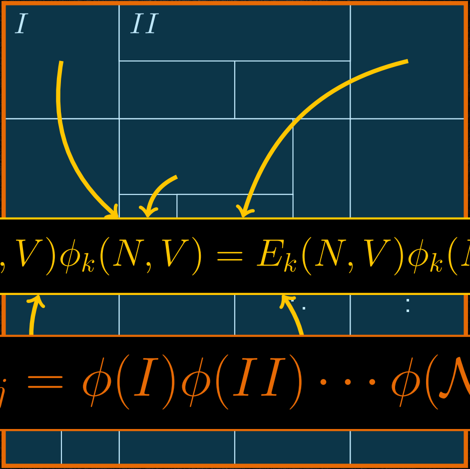


Sistema con N_T, V_T, E_T



$$H(N,V)\phi_k(N,V) = E_k(N,V)\phi_k(N,V)$$

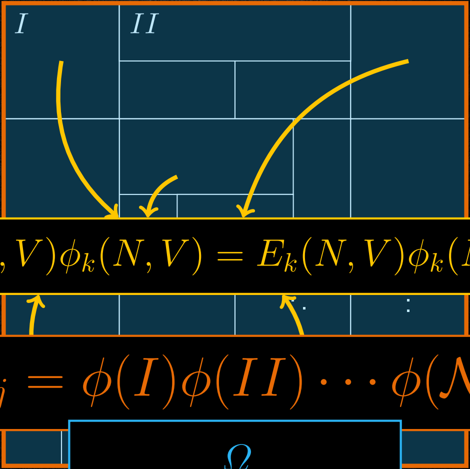
Sistema con N_T, V_T, E_T



$$H(N,V)\phi_k(N,V) = E_k(N,V)\phi_k(N,V)$$

$$\psi_j = \phi(I)\phi(II)\cdots\phi(\mathcal{N})$$

Sistema con N_T, V_T, E_T



$$H(N,V)\phi_k(N,V) = E_k(N,V)\phi_k(N,V)$$

$$\psi_j = \phi(I)\phi(II)\cdots\phi(\mathcal{N})$$

$$\Psi = \sum^{\Omega} c_j \psi_j$$

$n_k(N,V) \rightarrow$ Número de estados ϕ con k, N, V

$\mathbf{n} \quad \rightarrow$ Distribución de $n_k(N,V)$

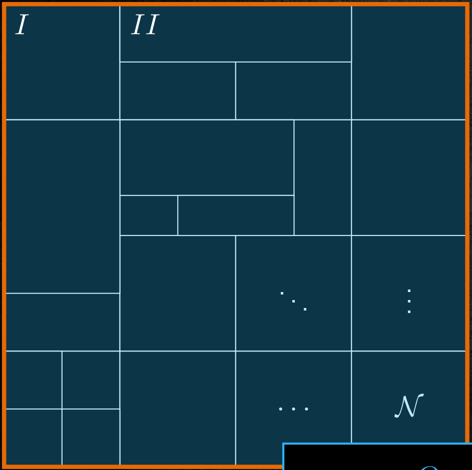
Ejemplo

$$\left\{ \begin{array}{ccc} n_1(V_1,N_1) & n_1(V_2,N_2) & \dots \\ n_1(V_2,N_2) & n_2(V_2,N_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{ccc} 3 & 4 & \dots \\ 2 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{array} \right\}$$

¿Cuantos sistemas se pueden hacer con una cierta $\mathbf{n}$?

$$\Omega_{\mathbf{n}} = \frac{\mathcal{N}!}{\prod_{k,N,V} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)!}$$

Sistema con N_T, V_T, E_T



$$\mathcal{N} = \sum_{k,N,V} n_k(N,V)$$

$$N_T = \sum_{k,N,V} n_k(N,V)N$$

$$V_T = \sum_{k,N,V} n_k(N,V)V$$

$$E_T = \sum_{k,N,V} n_k(N,V)E_k(N,V)$$

$$\boxed{\Psi = \sum^{\Omega} c_j \psi_j}$$

La probabilidiad de ver un $\{k, N, V\}$:

$$P_k(N,V) = \sum_j^{\Omega} |c_j|^2 \, \frac{n_k^{(j)}(N,V)}{\mathcal{N}}$$

pero por el postulado 2

$$P_k(N,V) = \sum_j^{\Omega} \frac{n_k^{(j)}(N,V)}{\Omega \mathcal{N}}$$

y teniendo en cuenta la degeneración de $\mathbf{n}$

$$P_k(N,V) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{\Omega_{\mathbf{n}} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)}{\Omega \mathcal{N}}$$

Ver apunte Ezequiel Leiva

Considerando una expansión de $\ln \Omega_{\mathbf{n}}$

alrededor de un valor máximo $n_k^*(N,V)$

Se puede demostrar que $\Omega_{\mathbf{n}} \sim \Omega$, por lo que

$$P_k(N,V) \sim \frac{n_k^*(N,V)}{\mathcal{N}}$$

Entonces, maximicemos $\Omega_{\mathbf{n}} = \dfrac{\mathcal{N}!}{\prod\limits_{k,N,V} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)!}$

o mejor, $\ln \Omega_{\mathbf{n}} = \ln(\mathcal{N}!) - \sum\limits_{k,N,V} \ln\left(n_k^{\mathbf{n}}(N,V)!\right)$

que permite usar la fórmula de Stirling

$$\ln \Omega_{\mathbf{n}} = \mathcal{N}\left[\ln(\mathcal{N}) - 1\right]$$
$$- \sum_{k,N,V} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)\left[\ln\left(n_k^{\mathbf{n}}(N,V)\right) - 1\right]$$

Pero con restricciones $\rightarrow$ Multiplicadores de Lagrange

$$\mathcal{L}[n_k^{\mathbf{n}}(N,V)] = \mathcal{N}[\ln(\mathcal{N})-1] - \sum_{k,N,V} n_k^{\mathbf{n}}(N,V)[\ln(n_k^{\mathbf{n}}(N,V))-1]$$

$$-\alpha\left(\mathcal{N}-\sum_{k,N,V} n_k(N,V)\right) - \gamma\left(N_T - \sum_{k,N,V} n_k(N,V)N\right)$$

$$-\nu\left(V_T-\sum_{k,N,V} n_k(N,V)V\right) - \beta\left(E_T - \sum_{k,N,V} n_k(N,V)E_k(N,V)\right)$$

$$n_k^*(N,V) = e^{-\alpha} e^{-\gamma N} e^{-\nu V} e^{-\beta E_k(N,V)}$$

$$n_k^*(N,V) = \mathcal{N} \frac{e^{-\gamma N} e^{-\nu V} e^{-\beta E_k(N,V)}}{\sum_{k,N,V} e^{-\gamma N} e^{-\nu V} e^{-\beta E_k(N,V)}}$$

Función de partición, $\mathcal{Z}$

$$\boxed{P_k(N,V) = \frac{e^{-\gamma N} e^{-\nu V} e^{-\beta E_k(N,V)}}{\mathcal{Z}}}$$

Luego de considerar

$$\mathrm{d}\langle E\rangle = \sum_{k,N,V} E(k,N,V)\,\mathrm{d}P_k(N\,\mathrm{d}V)$$

y comparar con la termodinámica

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V + \mu\,\mathrm{d}N$$

puedo ver que

$$\boxed{P_k(N,V) = \frac{e^{-\beta\mu N}e^{-\beta PV}e^{-\beta E_k(N,V)}}{\mathcal{Z}}}$$

MECÁNICA

Propiedad Mecánica | Promedio Temporal ⟶ Impracticable!! (10^{20} moleculas)

TERMODINÁMICA

Postulados +
Ensamble de Gibbs

Conjunto de sistemas con el mismo estado termodinámico en distintos estados mecánicos

MECÁNICA

Propiedad Mecánica

Promedio Temporal

$\longrightarrow$ Impracticable!! (10^{20} moleculas)

TERMODINÁMICA

Postulados +
Ensamble de Gibbs

Promedio de Ensamble

$$\boxed{P_k(N,V) = \frac{e^{-\beta\mu N} e^{-\beta PV} e^{-\beta E_k(N,V)}}{\mathcal{Z}}}$$