



mecánica estadística

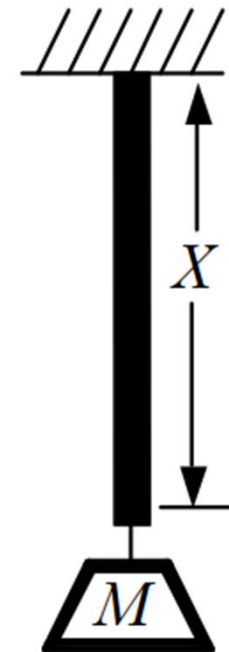
Conjuntos Canónicos
Generalizados
Capítulo 3

Potenciales termodinámicos

La energía interna U de un sistema cerrado se refiere a la energía de movimiento de las partículas que lo componen y a las interacciones entre ellas. Si el sistema interactúa con fuerzas externas, podremos introducir diferentes potenciales termodinámicos de acuerdo con diferentes tipos de fuerzas que se consideren.

Ejemplo 1: Barra metálica sometida a la acción de un peso

Consideremos una barra metálica sometida a la acción de un peso que produce una fuerza: $f = Mg$, como se muestra en la figura. Sea X_0 la longitud de la barra sin estirar.



La energía interna de la barra es:

$$U(S, X) = U(S, X_0) + \frac{1}{2} \kappa(S) (X - X_0)^2$$

donde S es la entropía y $\kappa(S)$ el coeficiente elástico adiabático de la barra.

En equilibrio la fuerza externa está balanceada por la tensión interna de la barra,

$$f = \kappa(S) (X - X_0) = \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)_S$$

ésta es una forma de expresar la condición de equilibrio.


Si definimos un potencial termodinámico que incluya la energía potencial del peso:

$$H(S, X) = U(S, X) + MgX = U(S, X) + fX$$

entonces la condición de equilibrio queda expresada en la forma más simple:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial X} \right)_S = 0$$

El potencial termodinámico H que toma en cuenta el trabajo realizado por la fuerza f sobre la coordenada espacial X, se denomina **entalpía**, y la condición H = mínimo es la condición de equilibrio.



Ahora consideremos que la barra está inmersa en el aire, que actúa como un reservorio térmico a temperatura T que intercambia calor con la barra en una cantidad $Q = T \Delta S$. Entonces podemos definir un potencial termodinámico:

$$F(S, X) = U(S, X) - TS$$

que es justamente la **energía libre de Helmholtz**.

En equilibrio, la temperatura de la barra $\partial U / \partial S$ es igual a la del reservorio T , entonces: $(\partial U / \partial S)_X = T$ y

$$\left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_X = 0$$

es decir, $F = \text{mínimo}$ caracteriza el equilibrio. Notemos que T y S juegan en un papel análogo al de f y X en la entalpia.

Por supuesto, si consideramos los efectos conjuntos del aire y del peso sobre la barra, podemos definir un nuevo potencial termodinámico:

$$G(S, X) = U(S, X) - TS - fX$$

que se conoce como energía libre de Gibbs. Donde $G = \text{mínimo}$, caracteriza el estado de equilibrio.

Los potenciales termodinámicos H , F y G corresponden a tensión constante, a temperatura constante, y a tensión y temperatura constantes, respectivamente.



Expresiones diferenciales

Los diferenciales de los potenciales termodinámicos adoptan formas especiales que pueden obtenerse fácilmente. Por ejemplo desde

$$H(S, X) = U(S, X) + f X$$

obtenemos:

$$dH = dU - X df - f dX$$

pero como $dU = T dS + f dX$, entonces:

$$dH = T dS - f dX$$

esta ecuación nos dice que $H = H(S, f)$ y que $(-X)$ es la fuerza generalizada correspondiente a la coordenada generalizada f .

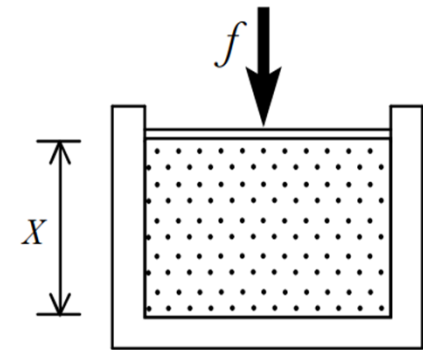
De la misma manera,

$$dF = -S dT + f dX$$

y esta ecuación expresa que $F = F(T, X)$ y que $(-S)$ es la fuerza generalizada correspondiente a la coordenada generalizada T .

Ejemplo 2. Compresión de un gas a temperatura constante .

Consideremos un gas en un recipiente de sección transversal A y altura X al que se le aplica una fuerza f a través de un pistón móvil, como se representa en la figura.



$$P = f/A$$

$$V = XA$$

Potenciales Termodinámicos

Entalpía:

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + VdP$$

$$dH = TdS - PdV + VdP + PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dH_{S,P} \leq 0$$

variables independientes = S y P

Energía Helmholtz:

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS$$

$$dF = TdS - PdV - (TdS + SdT)$$

$$dF = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - PdV$$

$$dF_{T,V} \leq 0$$

variables independientes = T y V

Energía Gibbs:

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$dG_{T,P} \leq 0$$

variables independientes = T y P



Potencial Químico

Ahora consideremos al sistema anterior, en contacto con un reservorio térmico y de partículas, de manera que el gas puede intercambiar no sólo calor sino partículas (por ejemplo a través de un agujero en el pistón), el pasaje de ΔN partículas del reservorio al sistema implica la realización de un trabajo:

$$W = \mu \Delta N$$

donde μ (el cual se denomina potencial químico) es la fuerza generalizada correspondiente a la variable N . Entonces podemos definir un nuevo potencial termodinámico denominado gran potencial:

$$\psi = U - \mu N - T S$$

donde ψ = mínimo, caracteriza el equilibrio para un sistema en contacto con un reservorio térmico ($T = \text{constante}$) y de partículas ($\mu = \text{constante}$).

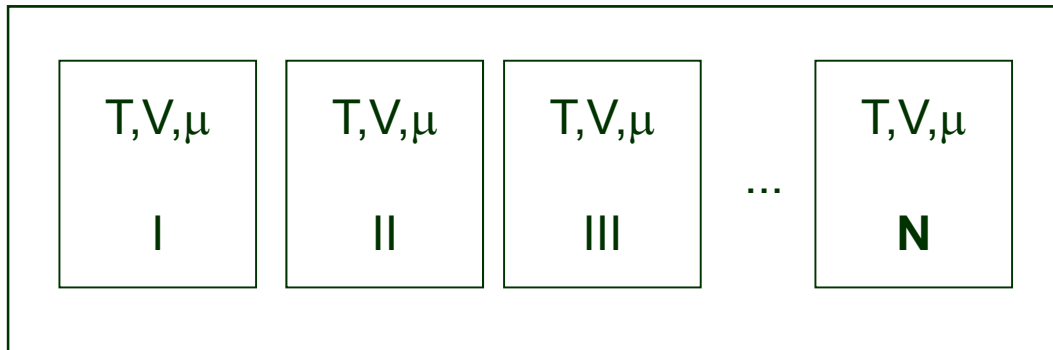
Tabla III.1. Diferenciales de los potenciales termodinámicos

Potencial	Definición	Diferencial
U	U	$dU = T dS - p dV + \mu dN$
H	$U + pV$	$dH = T dS + V dp + \mu dN$
F	$U - TS$	$dF = -S dT - p dV + \mu dN$
G	$U - TS + pV$	$dG = -S dT + V dp + \mu dN$
ψ	$U - TS - \mu N$	$d\psi = -S dT - p dV - N d\mu$

Tabla III.2. Derivadas parciales de los potenciales termodinámicos

$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$	$N = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right)_{T, V}$
$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N}$	$T = p \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{U, N}$
$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}$	$p = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial V} \right)_{T, \mu}$

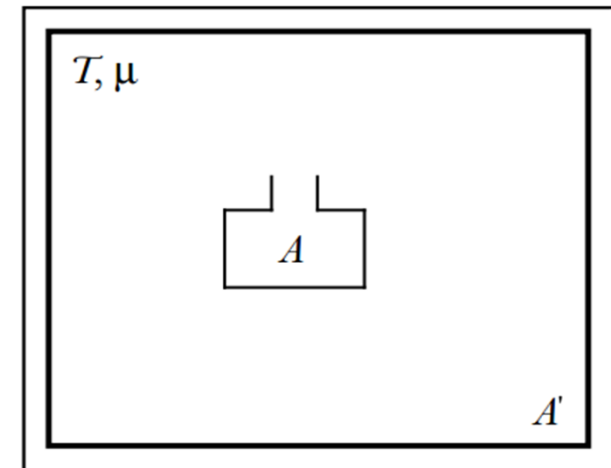
Conjunto macrocanónico o gran canónico



Los miembros del colectivo son idénticos pero distinguibles

Temperatura constante: T
Volumen constante: V
Potencial Químico constante: μ

Consideremos un sistema A de volumen V en contacto con un reservorio térmico A' ($T = \text{constante}$) y de partículas ($\mu = \text{constante}$), como se muestra en la figura. El sistema $A^* = A + A'$ es un sistema aislado al que puede aplicársele el postulado fundamental de equiprobabilidad de los estados accesibles.





Dado que A puede intercambiar energía y partículas con A, la probabilidad de encontrar en A una configuración particular j con energía E_j y número de partículas N_j es:

$$P_j = \frac{\Omega_{A'}(E_{Tot} - E_j, N_{Tot} - N_j)}{\Omega_{A^*}(E_{Tot}, N_{Tot})}$$

en función de la entropía tenemos:


$$P_j = e^{\left\{ \frac{1}{k_B} \left[S_{A'}(E_{Tot} - E_j, N_{Tot} - N_j) - S_{A^*}(E_{Tot}, N_{Tot}) \right] \right\}}$$

Si U y N son los valores medios de energía y número de partículas de A, entonces:

$$S_{A^*}(E_{Tot}, N_{Tot}) = S(U, N) - S_{A'}(E_{Tot} - U, N_{Tot} - N)$$

Expandiendo $S_{A'}$ alrededor del valor de equilibrio, $(E_{Tot} - U)$ y $(N_{Tot} - N)$, obtenemos:

$$S_{A'}(E_{Tot} - E_j, N_{Tot} - N_j) = S_{A'}(E_{Tot} - U + U - E_j, N_{Tot} - N + N - N_j)$$



$$S_{A'}(E_{Tot} - E_j, N_{Tot} - N_j) = S_{A'}(E_{Tot} - U, N_{Tot} - N) + \frac{U - E_j}{T} + (N - N_j) \frac{\partial S}{\partial N}$$

Pero, de la tabla, tenemos $\partial S/\partial N = \mu/T$, además no hay más términos en la expansión, dado que $T = \text{constante}$ y $\mu = \text{constante}$.

Si se reemplaza todo y se introduce el gran potencial termodinámico $\psi = U - T S - \mu N$, resulta:

$$P_j = e^{\beta\psi} e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$$

Aplicando a P_j la condición de normalización $\sum_j P_j = 1$ y definiendo la **función de partición macrocanónica** (o **gran función de partición**):

$$\Xi = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$$

donde:

$$\psi = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi$$

y

$$P_j = \frac{e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\Xi}$$

Una identidad de gran utilidad, que resulta inmediatamente de esas ecuaciones, es:

$$U = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu} = \left(\frac{\partial (\beta \psi)}{\partial \beta} \right)_{\beta, \mu}$$

Condición de equilibrio en el conjunto macrocanónico

Siendo A^* en un sistema aislado: $\Delta S_{A^*} = \Delta S_A + \Delta S_{A'} \geq 0$

Por el primer principio, A absorbe un calor: $\Delta Q = \Delta U + p\Delta V - \mu\Delta N$
 $= \Delta U - \mu\Delta N$

Entonces: $\Delta S_{A^*} = \Delta S_A - \frac{\Delta Q}{T} = \frac{T\Delta S_A - \Delta U + \mu\Delta N}{T} \geq 0$

Si el gran potencial es : $\psi = U - \mu N - TS$

$$-\frac{\Delta \psi}{T} \geq 0$$

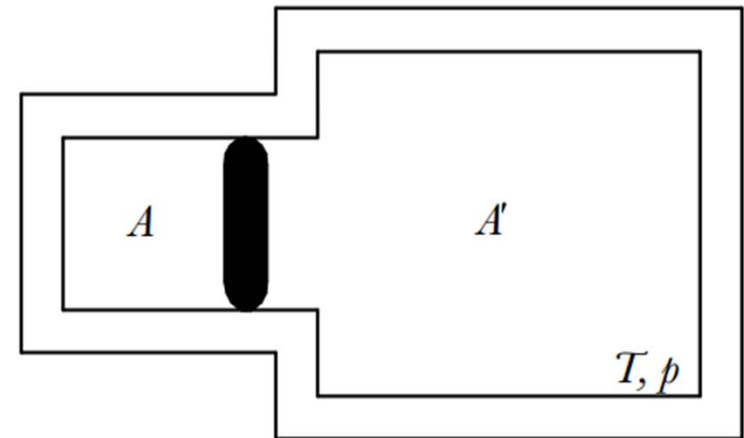
$$\Delta \psi \leq 0$$

$$\psi = \text{minimo}$$

caracteriza el propio estado de equilibrio a V , T y μ constantes.

Conjunto de Gibbs

Consideremos ahora un sistema A en contacto con un reservorio A' de temperatura y presión constantes. Esto puede lograrse, por ejemplo, con un émbolo libre entre A y A' . El sistema total $A^* = A + A'$ es un sistema aislado con estados equiprobables.



Dado que A puede intercambiar energía y volumen con A' , la probabilidad de encontrar a A en una configuración particular j con energía E_j y volumen V_j es:

$$P_j = \frac{\Omega_{A'}(E_{Tot} - E_j, V_{Tot} - V_j)}{\Omega_{A^*}(E_{Tot}, V_{Tot})}$$

en términos de entropía:

$$P_j = e^{\left\{ \frac{1}{k_B} \left[S_{A'}(E_{Tot} - E_j, V_{Tot} - V_j) - S_{A^*}(E_{Tot}, V_{Tot}) \right] \right\}}$$



Ahora:
$$S_{A^*}(E_{Tot}, V_{Tot}) = S(U, V) - S_{A'}(E_{Tot} - U, V_{Tot} - V)$$

y expandiendo alrededor de los valores medios U y V

$$S_{A'}(E_{Tot} - E_j, V_{Tot} - V_j) = S_{A'}(E_{Tot} - U + U - E_j, V_{Tot} - V + V - V_j)$$

$$S_{A'}(E_{Tot} - E_j, V_{Tot} - V_j) = S_{A'}(E_{Tot} - U, V_{Tot} - V) + \frac{U - E_j}{T} + (V - V_j) \frac{\partial S_{A'}}{\partial V}$$

Pero, de la tabla, tenemos:
$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S_{A'}}{\partial V}$$

y además no existen más términos en la expresión porque T y p son constantes. Con ello, e introduciendo el potencial termodinámico $\mathbf{G} = \mathbf{U} - \mathbf{T} \mathbf{S} + \mathbf{p} \mathbf{V}$ (**energía libre de Gibbs**), resulta:

$$P_j = e^{\beta G} e^{-\beta(E_j - pV_j)} = e^{\beta G} e^{-\beta(H_j)}$$

donde $H_j = E_j + pV_j$ es la entalpía de la configuración j.



Aplicando la condición de normalización $\sum_j P_j = 1$ y definiendo la **función de partición canónica de Gibbs**:

$$\Gamma = \sum_j e^{-\beta H_j}$$

donde:

$$G = -\frac{1}{\beta} \ln \Gamma$$

$$P_j = \frac{e^{-\beta H_j}}{\Gamma}$$

Estas tres ecuaciones constituyen el **formalismo canónico de Gibbs** para sistemas con T, p y N constantes.

Una identidad de gran utilidad, que resulta inmediatamente de esas ecuaciones, es:

$$V = - \left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

Condición de equilibrio en el conjunto de Gibbs

Siendo A^* en un sistema aislado: $\Delta S_{A^*} = \Delta S_A + \Delta S_{A'} \geq 0$

Por el primer principio, A' absorbe un calor: $\Delta Q = \Delta U + p\Delta V$

Entonces: $\Delta S_{A^*} = \Delta S_A - \frac{\Delta Q}{T} = \frac{1}{T} [\Delta(TS - U - pV)] \geq 0$

Si el potencial de Gibbs es : $G = U - pV - TS$

$$-\frac{\Delta G}{T} \geq 0$$

$$\Delta G \leq 0$$

$$G = \text{mínimo}$$

caracteriza el propio estado de equilibrio a T , p y N constantes.



Conclusiones:

- El formalismo canónico puede generalizarse a otros conjuntos estadísticos, en particular el **conjunto macrocanónico** (o **gran canónico**), que representa a un sistema en contacto con un reservorio térmico y de partículas (V , T y μ constantes) y el **conjunto de Gibbs**, que representa a un sistema en contacto con un reservorio térmico y de presión (T , p y N constantes).

- A cada conjunto estadístico le corresponde un potencial termodinámico:

$$\psi = U - T S - \mu N \quad \text{en el macrocanónico}$$

$$G = U - T S + pV \quad \text{en el de Gibbs}$$

La aproximación del sistema hacia el equilibrio está caracterizada por la disminución del potencial termodinámico correspondiente, y el estado de equilibrio por su valor mínimo.

- La relación potencial termodinámico \leftrightarrow función de partición, permite la obtención de los observables macroscópicos a partir de la descripción microscópica del sistema.