



mecánica estadística

Conjuntos Canónicos Generalizados

Capítulo 3

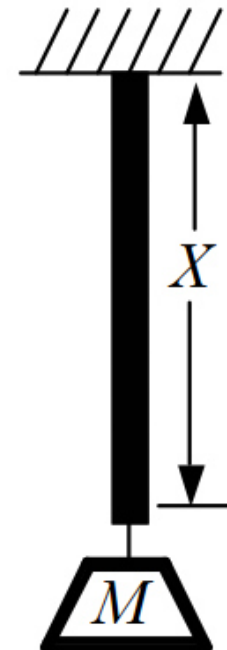
2014

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:

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

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 .

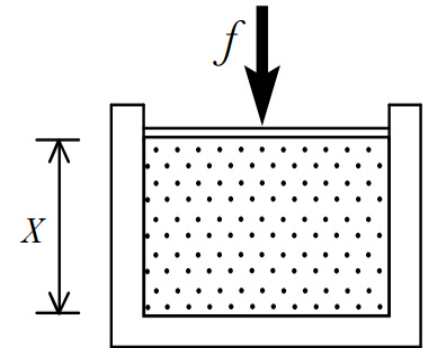
De la misma manera,

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

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:

$$\psi = U - \mu N - TS$$

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

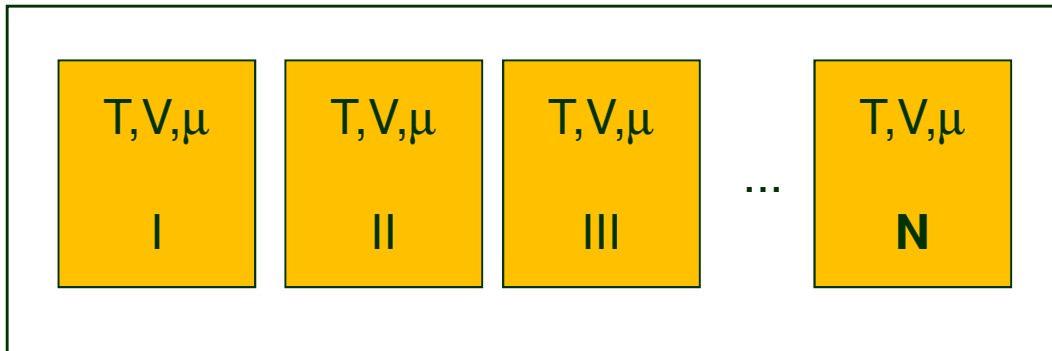
Tabla III.1. Diferenciales de los potenciales termodinámicos

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

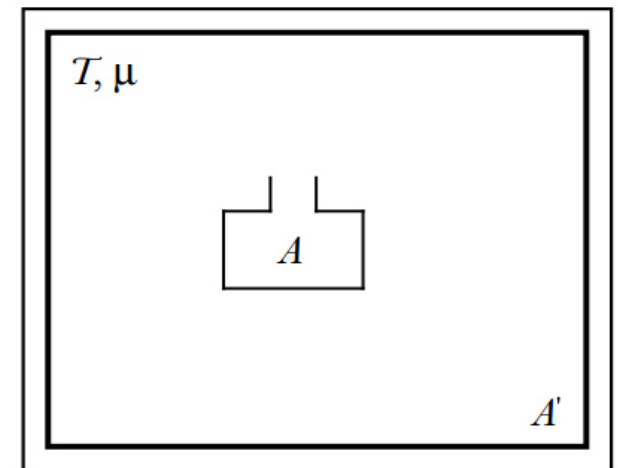
Temperatura constante: T

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 : $\psi = U - \mu N - TS$

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

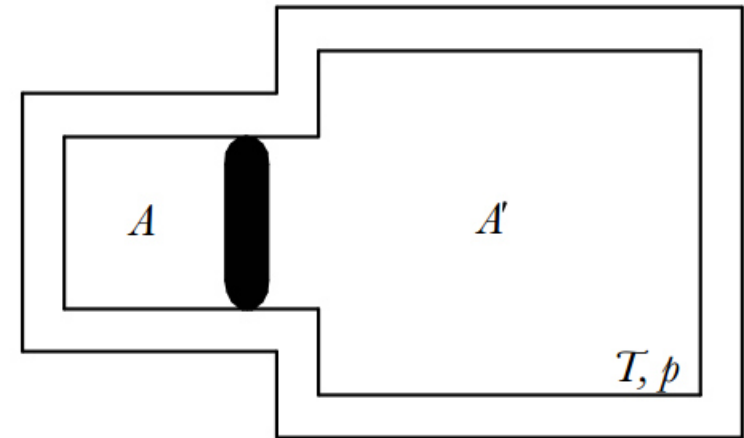
$$\Delta \psi \leq 0$$

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

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 : $G = U - pV - TS$

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

$$\Delta G \leq 0$$

$$G = \text{minimo}$$

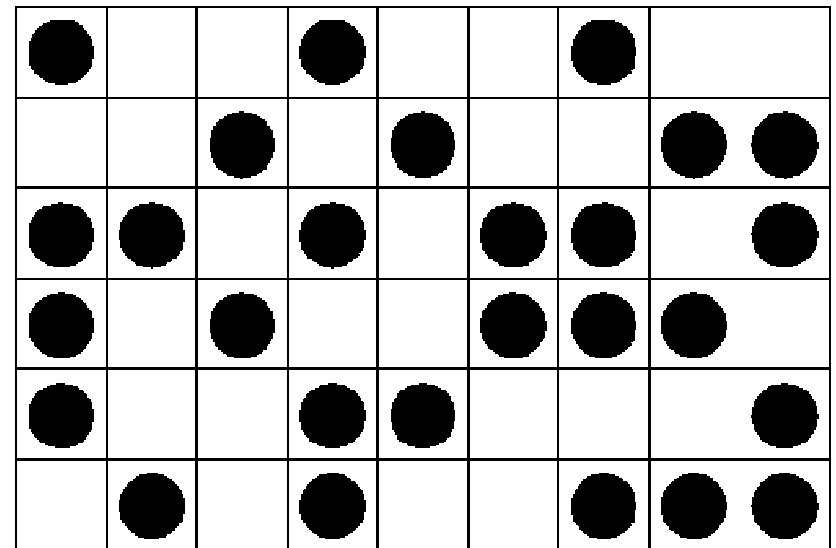
caracteriza el propio estado de equilibrio a T , p y N constantes.




Aplicación del formalismo macrocanónico. Adsorción

Toda superficie, debido a energías de interacción no compensadas entre las partículas del material, provee un ***potencial adsortivo que produce el fenómeno de adsorción***, es decir, toda partícula (por ejemplo las moléculas de un gas) que se acerque suficientemente a la superficie queda atrapada durante algún tiempo en un estado ligado a la superficie.

Consideraremos aquí dos modelos muy sencillos, en los que la energía adsortiva es igual para todos los sitios y las interacciones entre partículas adsorbidas sobre distintos sitios son despreciables. Bajo estas condiciones es aplicable al formalismo macrocanónico la factorizabilidad de la gran función de partición.





En este modelo cada sitio puede tener como máximo una sola partícula adsorbida. Es decir, el número de ocupación de cualquier sitio puede ser $n = 0, 1$. Si la energía de adsorción de un sitio es ε , el sistema puede considerarse como formado por M sitios, cada uno de los cuales puede estar en dos estados: $n = 0$ con energía cero y $n = 1$ con energía ε . Como los sitios adsorben independientemente unos de otros (no hay interacciones entre las partículas adsorbidas sobre distintos sitios):

$$\Xi = \vartheta^M$$

donde ϑ es la gran función de partición de un sitio y viene dada por:

$$\vartheta = 1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}$$

luego

$$\Psi = M/\beta \ln[1 + e^{-\beta(\varepsilon - \mu)}]$$

De aquí podemos calcular:

$$U = \left(\frac{\partial(\beta\Psi)}{\partial\beta} \right)_{\beta\mu} = \frac{M\varepsilon e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}$$

o bien:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{U}{M} = \varepsilon \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}$$

como: $N = -\partial\Psi/\partial\mu$, y entonces:

$$N = M \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}$$

$$\theta = \frac{N}{M} = \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}$$

La cantidad θ se denomina *cubrimiento* y la ecuación III.4.5 se llama *isoterma de adsorción de Langmuir*, que se representa en la figura III.5.

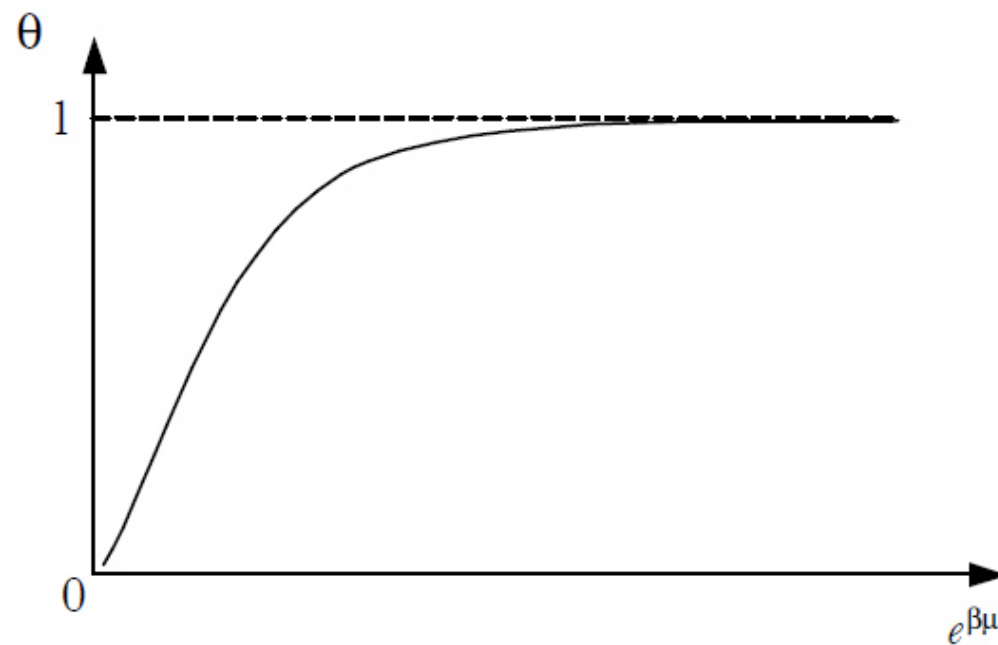


Figura III.5. Isoterma de Langmuir



Ensemble	Constants	Fundamental thermodynamics	Total differentials
Microcanonical	N, V, E	$S = k_b \ln \Omega$	$dS = \frac{dE}{T} + \frac{pdV}{T} - \frac{\mu dN}{T}$
Canonical	N, V, T	$F = -k_b T \ln [Z(N, V, T)]$	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$
Grand-canonical	μ, V, T	$\Psi = k_b T \ln [\Xi(\mu, V, T)]$	$d(\Psi) = SdT + pdV + Nd\mu$
Isothermal-isobaric	N, p, T	$G = -k_b T \ln [\Gamma(N, p, T)]$	$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$



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.