

Propedeúico Termodinámica (Clase 5)

- potenciales termodinámicos -

Tim Koslowski

ICN, UNAM

8 de octubre 2018

Ensembles

La física de un sistema termodinámico decide la descripción del sistema termodinámico:

Ensamble micro-canónico

- un sistema completamente aislado

⇒ Fijamos la energía E del sistema, el número N de "átomos" y el volumen V .

Ensamble canónico

- un sistema en contacto térmico

⇒ Fijamos la temperatura T (promedio de la energía), el número N de "átomos" y el volumen V .

Ensamble Gran-canónico

- un subsistema abierto

⇒ Fijamos la temperatura T , el potencial químico μ y el volumen V .

Incertidumbre de energía (I)

Fundamento: Postulado de Gibbs

En un sistema aislado se encuentra el sistema con la misma probabilidad en todos estados accesibles.

Para describir un ensamble micro-canónico usamos el potencial micro-canónico:

Potencial micro-canónico

Sea $H(s)$ la energía del sistema en estado s con N , V fijo, entonces definimos:

$$g(E) = \sum_s \delta(E - H(s))$$

la suma sobre todo estado con N y V fijo.

\Rightarrow Usamos la entropía $S(E) = \ln(g(E))$.

Incertidumbre de energía (II)

- Queremos considerar un sistema con energía no fija, usando la distribución de Boltzmann, por eso sustituimos

$g(E) = \sum_s \delta(E - H(s))$ con:

$$\bar{g}(E) = \sum_s \Delta(E - H(s)) = e^{-\beta(H(s)-E)}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \bar{g}(E) &= \sum_s e^{-\beta(H(s)-E)} = \sum_s \int d\epsilon \delta(\epsilon - H(s)) e^{-\beta(H(s)-E)} \\ &= \int d\epsilon g(\epsilon) e^{-\beta(\epsilon-E)} = \int d\epsilon e^{S(\epsilon) - \beta(\epsilon-E)} \end{aligned}$$

- la energía y la entropía son cantidades extensivas ($\propto N$), por eso podemos evaluar la integral con el método de la fase estacionaria, usando:

$$\left. \frac{\partial}{\partial \epsilon} (S(\epsilon) - \beta(\epsilon - E)) \right|_{\epsilon=E_0} = \frac{1}{k_B T(E)} - \beta = 0$$

usando la temperatura en el enfoque estadístico: $\frac{1}{k_B T} = S'(E)$.

Incertidumbre de energía (III)

• usando $\frac{1}{k_B T(E)} = \beta(\epsilon)$ entonces en el extremo tenemos:

$$\epsilon = E_o = E \quad \Rightarrow \quad \bar{g}(E) = e^{S(E)} = g(E).$$

\Rightarrow los dos potenciales son iguales $g(E) = \bar{g}(E)$ en el límite termodinámico (cuando podemos usar el método de la fase estacionaria)

Así encontramos:

$$S(E) = \ln(\bar{g}(E)) = \ln \left[\sum_s e^{-\beta(E-H(s))} \right] = \ln \left[\sum_s e^{-\beta H(s)} \right] + \beta E$$

Usando la función generatriz $Z := \sum_s e^{-\beta H(s)}$ obtenemos

$$S(E) = \ln(Z) + \beta E.$$

Usando la energía libre $F = -T \ln(Z)$ obtenemos

$$F = U - TS$$

(usando la energía interna $U = E$ en el cuento anterior)

Incertidumbre Energía y Volumen (I)

Consideremos la libertad de un volumen variable:

$$S(E, V) = \ln \left[\sum_s \delta(E - H(s)) \delta(V - V(s)) \right]$$

tomando la suma sobre estados con N fijo.

• Análogamente sustituimos:

$$\delta(E - H(s)) \rightarrow \Delta(E - H(s)) = e^{-\beta(H(s)-E)}$$

$$\delta(V - V(s)) \rightarrow \Delta(V - V(s)) = e^{-\beta\tilde{p}(V(s)-V)}$$

- haremos las manipulaciones análogas encontramos otra vez una integral sobre ϵ y v que evaluamos con el método de la fase estacionaria.
- la condición de extremo del exponente nos da

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_o} = \beta \quad \left. \frac{\partial S}{\partial v} \right|_{v=V_o} = \beta\tilde{p}$$

Usando $1/(k_B T) = \beta$ y $p(V) = \tilde{p}$ encontramos

$$\begin{aligned} S(E, V) &= \ln \left[\sum_s e^{-\beta(H(s)-E)-\beta p(V(s)-V)} \right] \\ &= \ln \left[\sum_s e^{-\beta(H(s)+pV(s))} \right] + \beta E + \beta p V \end{aligned}$$

- Usando la función generatriz $\bar{Z} = \sum_s e^{-\beta(H(s)+pV(s))}$:

$$S(E, V) = \ln \bar{Z} + \beta E + \beta pV.$$

- Usando la **entalpía libre** $G := -T \ln(\bar{Z})$:

$$G(T, p) = -T \ln(\bar{Z}) = U - TS + pV$$

- usando la diferencial $dU = TdS - pdV$ obtenemos:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp$$

Así obtenemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = V.$$

- Cuando un sistema está en contacto térmico con una fuente a temperatura fija y en contacto mecánico con una fuente de presión fija \Rightarrow el equilibrio minimiza G .

Incertidumbre Energía E y Cantidad N (I)

Consideremos la libertad de N variable:

$$S(E, V) = \ln \left[\sum_s \delta(E - H(s)) \delta(N - N(s)) \right]$$

tomando la suma sobre estados con V fijo.

- Análogamente sustituimos:

$$\delta(E - H(s)) \rightarrow \Delta(E - H(s)) = e^{-\beta(H(s)-E)}$$

$$\delta(N - N(s)) \rightarrow \Delta(N - N(s)) = e^{\beta\mu(N(s)-N)} \quad (\text{tomando } \mu < 0!)$$

- haremos las manipulaciones análogas encontramos otra vez una nueva expresión de la entropía

- la condición de extremo del exponente nos da

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_o} = \beta \quad \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{N=N_o} = -\beta\mu$$

Análogamente al anterior encontramos:

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= \ln \left[\sum_s e^{-\beta(H(s)-E)+\beta\mu(N(s)-N)} \right] \\ &= \ln \left[\sum_s e^{-\beta(H(s)-\mu N(s))} \right] + \beta E - \beta\mu N \end{aligned}$$

Incertidumbre Energía E y Cantidad N (II)

Usando $Z_g = \sum_s e^{-\beta(H(s) - \mu N(s))}$ encontramos:

$$S(E, V, N) = \ln(Z_g) + \beta E - \beta \mu N$$

- definimos el **gran potencial** $\Omega = -T \ln Z_g$:

$$\Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu N$$

- usando la diferencial de la energía interna con N variable $dU = TdS - pdV + \mu dN$:

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu.$$

Así encontramos:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -p, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{V, T} = -N.$$

Potenciales Termodinámicos (I)

Se puede sustituir las variables extensivas U, V, N por variables intensivas T, p, μ .

- en la siguiente semana veremos que esto es una transformación de Legendre entre potenciales termodinámicos.

Potenciales más usados

- 1 energía interna: $U(S, V, N)$ con $dU = TdS - pdV + \mu dN$
- 2 energía libre: $F(T, V, N) = U - TS$ con $dF = -SdT - pdV + \mu dN$
- 3 Entalpía: $H(S, p, N) = U + pV$ con $dH = TdS + Vdp + \mu dN$
- 4 Entalpía libre: $G(T, p, N) = U - TS + pV$ con $dG = -Sdt + Vdp + \mu dN$
- 5 gran potencial: $\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$ con $d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$

Potenciales Termodinámicos (II)

- Cada potencial es una función de tres variables independientes
- las derivadas del potencial con respecto a una variable (fijando las otras dos) da las otras tres variables.

Ejemplo: Entalpía libre

- H depende de (S, p, N)
 \Rightarrow las variables (T, V, μ) encontramos:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} .$$

Sistemas homogéneos

- las cantidades extensivas U, S, N obtienen proporcionalidad al escalamiento del sistema en un sistema homogéneo
- las cantidades intensivas T, p, μ no dependen del escalamiento del sistema, por ejemplo:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N)$$

\Rightarrow la energía interna depende de λ :

$$\left. \frac{dU}{d\lambda} \right|_{\lambda=1} = \left(\frac{dU}{dS} \right)_{V,N} S + \left(\frac{dU}{dV} \right)_{S,N} V + \left(\frac{dU}{dN} \right)_{S,V} N = E$$

$\Rightarrow E = TS - pV + \mu N$ en un sistema homogéneo.

Ecuación de Duhem-Gibbs

⇒ en un sistema homogéneo:

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$

y usando $dU = TdS - pdV + \mu dN$ obtenemos $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$, o

en términos de las cantidades intensivas $s = S/N$ y $v = V/N$

encontramos la **ecuación de Duhem-Gibbs**:

$$d\mu = -s dT + v dp$$

• análogamente podríamos considerar otros potenciales:

$$G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N) \text{ o } \Omega(T, \lambda V, \mu) = \lambda \Omega(T, V, \mu)$$

⇒ en un sistema homogéneo: $G = \mu N$ y $\Omega = -pV$

• análogamente podríamos considerar cantidades intensivas, por

ejemplo p : $p(T, \lambda V, \lambda N) = p(T, V, N)$

$$\Rightarrow 0 = \frac{\partial p}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} V + \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} N$$

$$\Rightarrow v \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V}$$

(análogamente encontramos más ecuaciones)

Relaciones de Maxwell (I)

- Las segundas derivadas parciales conmutan
- Usando por ejemplo: $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} = T$ y $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} = V$ encontramos

relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p}\right)_N = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S}\right)_N = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

- Con los otros potenciales y derivadas parciales se puede encontrar más relaciones de Maxwell

- esto podemos usar para calcular relaciones entre capacidades caloríficas, compresibilidades y coeficientes de expansión

- Usando $C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_V$ y $C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_p$

$$y \kappa_T = -\frac{1}{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad y \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$$

$$y \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_p \quad (\text{siempre fijando } N)$$

Relaciones de Maxwell (II)

- Usando $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ encontramos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p$$

y para las capacidades caloríficas:

$$\begin{aligned}\Rightarrow C_V &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \\ &= -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = T \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}\Rightarrow C_p &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ &= -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = T \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\end{aligned}$$

Determinante de Jacobi

- cuando tenemos un volumen $dx dy$ y queremos expresarlo en variables $f(x, y)$ y $g(x, y)$ entonces encontramos el factor de proporcionalidad:

Determinante de Jacobi

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} f_{,x} & f_{,y} \\ g_{,x} & g_{,y} \end{vmatrix}$$

- por la definición de la determinante obtenemos

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}$$

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(u, v)} = -\frac{\partial(g, f)}{\partial(u, v)} \quad \text{y} \quad \frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)} = 1$$

- y la relación con las derivadas parciales

$$\frac{\partial(f, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$$

Relaciones de Maxwell (III)

- partiendo con relaciones de Maxwell podemos generar más ecuaciones usando la determinante de Jacobi

Ejemplos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V &= \frac{\partial(p,V)}{(\partial(T,V))} = \frac{\partial(p,V)}{\partial(p,T)} \frac{\partial(p,T)}{\partial(T,V)} \\ &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T \frac{\partial(S,p)}{\partial(T,p)} \\ &= T \frac{\partial(S,p)}{\partial(S,V)} \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} \frac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \\ &= C_V \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \end{aligned}$$