Introducción a la termodinámica estadística

Conjunto isotérmico-isobárico

Prof. J Jesús Hernández Trujillo   Oscar Aguilar Cuevas

Facultad de Química, UNAM

El objetivo consiste en obtener una función de partición que describa un conjunto estadístico formado por sistemas individuales (réplicas) que cumplan con el requisito de poder intercambiar energía, variar sus volúmenes, y que el número de partículas en ellos sea constante. Es decir, que tengan paredes diatérmicas, móviles e impermeables.

Para obtener la función de partición asociada a este ensamble, es conveniente utilizar primeramente el peso estadístico, W, dado por:

$$W = \frac{A!}{\Pi_j \Pi_V \, a_{iV}!} \tag{1}$$

que representa el número de maneras de obtener la distribución dada por los números de ocupación, $\{a_{0r}, a_{1V}, a_{2V}, \cdots\} \equiv \{a_{jV}\}$, tal que hayan a_{0V} réplicas en el primer grupo, a_{1V} en el siguiente, y así sucesivamente.

Para obtener la distribución dominante, se maximiza $\ln W$ con respecto a los números de ocupación a_{iV} de los estados con energías $E_{iV}(N)$, donde V y N son el volumen y el número de partículas, respectivamente, sujeto a las restricciones:

$$A = \sum_j \sum_V a_{jV} \tag{2}$$

$$\mathcal{E} = \sum_j \sum_V E_{jV} a_{jV} \tag{3}$$

$$\mathcal{V} = \sum_j \sum_V V a_{jV} \tag{4}$$

El logaritmo neperiano de W queda expresado como:

$$\begin{aligned}
\ln W &= \ln A! - \ln \left(\Pi_j \Pi_V \, a_{iV}!\right) \\
&= \ln A! - \sum_j \sum_V (\ln a_{iV}!) \\
&= (A \ln A - A) - \sum_j \sum_V (a_{iV} \ln a_{iV} - a_{iV}) \\
\ln W &= A \ln A - \sum_j \sum_V (a_{iV} \ln a_{iV}) \qquad (5)
\end{aligned}$$

donde se usaron la aproximación de Stirling y la ec. (2) en el tercer paso.

Para determinar la distribución más probable, $\{a_{iV}^*\}$, las condiciones anteriores se introducen mediante el método de los multiplicadores de Lagrange, el cual permite obtener una función maximizada de acuerdo con las restricciones dadas por las variables características del sistema. En este caso:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial a_{iV}}\left(\sum_j\sum_{V'}\ln W\right)-\alpha\frac{\partial}{\partial a_{iV}}\left(\sum_j\sum_{V'}a_{jV'}-A\right)& \\
-\beta\frac{\partial}{\partial a_{iV'}}\left(\sum_j\sum_{V'}E_{jV'}\,a_{jV'}-\mathcal{E}\right)-\gamma\frac{\partial}{\partial a_{iV}}\left(\sum_j\sum_{V'}V'a_{jV'}-\mathcal{V}'\right) &= 0 \qquad (6)
\end{aligned}
$$

donde α, β y γ son los multiplicadores de Lagrange. A continuación, se evalúan las derivadas que aparecen en la ec. (6).

A partir de la ec. (5):

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \ln W}{\partial a_{iV}} &= \cancelto{0}{\frac{(A\ln A)}{\partial a_{iV}}}-\frac{\partial\left(\sum_j\sum_{V'}a_{jV'}\ln a_{jV'}\right)}{\partial a_{iV}} \\
&= -\sum_j\sum_{V'}\left\{\left(\frac{\partial a_{jV'}}{\partial a_{iV}}\right)\ln a_{jV'}+a_{jV'}\left(\frac{\partial \ln a_{jV'}}{\partial a_{iV}}\right)\right\} \\
&= -\sum_j\sum_{V'}\left\{\left(\frac{\partial a_{jV'}}{\partial a_{iV}}\right)\ln a_{jV'}+a_{jV'}\left(\frac{1}{a_{jV'}}\right)\left(\frac{\partial a_{jV'}}{\partial a_{iV}}\right)\right\} \\
&= -\sum_j\sum_{V'}\left(\cancelto{\delta_{ij}\delta_{VV'}}{\frac{\partial a_{jV'}}{\partial a_{iV}}}\right)(\ln a_{jV'}+1)
\end{aligned}
$$

Por lo tanto:

$$
\frac{\partial \ln W}{\partial a_{iV}}=-\left(\ln a_{iV}+1\right) \qquad (7)
$$

Las demás derivadas que aparecen en la ec. (6) son:

$$
\frac{\partial}{\partial a_{iV}}\left(\sum_j\sum_{V'}a_{jV'}-A\right) = \sum_j\sum_{V'}\delta_{ij}\delta_{VV'}=1 \qquad (8)
$$

$$
\frac{\partial}{\partial a_{iV}}\left(\sum_j\sum_{V'}E_{jV'}a_{jV'}-\mathcal{E}\right) = \sum_j\sum_{V'}E_{jV'}\,\delta_{ij}\delta_{VV'}=E_{iV} \qquad (9)
$$

$$
\frac{\partial}{\partial a_{iV}}\left(\sum_j\sum_{V'}V'a_{jV'}-\mathcal{V}\right) = \sum_j\sum_{V'}V'\delta_{ij}\delta_{VV'}=V \qquad (10)
$$

Al sustituir las derivadas (7)-(10) en la ec. (6):

$$-\ln a_{iV}^* - 1 - \alpha - \beta E_{iV} - \gamma V = 0 \tag{11}$$

donde a_{iV}^* denota un número de ocupación de la distribución más probable. Al despejarla de la ecuación anterior, se obtiene

$$a_{iV}^* = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_{iV} - \gamma V}, \tag{12}$$

donde $\alpha' = \alpha + 1$. Al sumar sobre todas las a_{iV}^* y considerando la ec. (2):

$$\sum_i \sum_V a_{iV}^* = e^{-\alpha'} \sum_i \sum_V e^{-\beta E_{iV} - \gamma V} = A$$

Ahora, despejar $e^{-\alpha'}$:

$$e^{-\alpha'} = \frac{A}{\sum_i \sum_V e^{-\beta E_{iV} - \gamma V}}. \tag{13}$$

Por lo tanto, la probabilidad, P_{iV}, se puede expresar como:

$$P_{iV} = \frac{a_{iV}^*}{A} = e^{-\alpha'} e^{-\beta E_{iV}(p,N) - \gamma V} = \frac{e^{-\beta E_{iV}(N) - \gamma V}}{\sum_i \sum_V e^{-\beta E_{iV}(N) - \gamma V}},$$

donde se ha hecho explícita la dependencia de E_{iV} en el número de partículas. La función de partición del potencial isotérmico isobárico es:

$$\Delta(\beta, \gamma, N) = \sum_i \sum_V e^{-\beta E_{iV}(N) - \gamma V} \tag{14}$$

Ahora, se encontrarán los multiplicadores β y γ. Para ello, se obtienen los siguientes valores promedio para el ensamble, tomando en cuenta que β, γ y N son las variables independientes:

$$E(\beta, \gamma, N) = \frac{1}{\Delta} \sum_i \sum_j E_{iV}\, e^{-\beta E_{iV}(N) - \gamma V} = -\left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \beta}\right)_{\gamma, N} \tag{15}$$

$$V(\beta, \gamma, N) = \frac{1}{\Delta} \sum_i \sum_j V\, e^{-\beta E_{iV}(N) - \gamma V} = -\left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \gamma}\right)_{\beta, N} \tag{16}$$

$$\mu(\beta, \gamma, N) = \frac{1}{\Delta} \sum_i \sum_j \left(\frac{dE_{iV}}{dN}\right) e^{-\beta E_{iV}(N) - \gamma V} = -\beta^{-1} \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N}\right)_{\beta, \gamma} \tag{17}$$

Nótese que, en la expresión del potencial químico, en la primera igualdad se ha tomado en cuenta que E_{iV} es función de N. Como siguiente paso, se obtiene la expresión de la diferencial total de $\ln \Delta$:

$$d \ln \Delta = \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \beta}\right)_{\gamma, N} d\beta + \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial \gamma}\right)_{\beta, N} d\gamma + \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N}\right)_{\beta, \gamma} dN$$

Al sustituir las ecs. (15)-(17) en la diferencial anterior:

$$d\ln\Delta = -Ed\beta - Vd\gamma - \beta\mu dN$$

Y como

$$\begin{aligned} Ed\beta &= d(\beta E) - \beta dE \\ Vd\gamma &= d(\gamma V) - \gamma dV \\ \mu\, dN &= d(\mu N) - \mu dN \end{aligned}$$

entonces

$$d\ln\Delta = -d(\beta E) + \beta dE - d(\gamma V) + \gamma dV - d(\mu N) + \mu dN$$

Al reacomodar, se obtiene la siguiente diferencial de una función $f(E, V, N)$:

$$df = d(\ln\Delta + \beta E + \gamma V + \beta\mu N) = \beta dE + \gamma dV + \beta\mu dN \tag{18}$$

Para establecer la conexión con la termodinámica, recordar que, para un componente:

$$\frac{dS}{k} = \frac{1}{kT}dE + \frac{p}{kT}dV - \frac{\mu}{kT}dN \tag{19}$$

Al comparar las ecs. (18) y (19):

$$S = k\ln\Delta + k\beta E + k\gamma V + k\beta\mu N \tag{20}$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{21}$$

$$\gamma = \frac{p}{kT} \tag{22}$$

Nótese que (21) se había obtenido ya para el ensamble canónico. Además, γ puede expresarse como

$$\gamma = \beta p \tag{23}$$

Al considerar las ecs. (14), (21) y (22), la función de partición del conjunto isotérmico-isobárico puede expresarse en términos de parámetros macroscópicos:

$$\Delta(T, p, N) = \sum_i \sum_V e^{-E_{iV}(N)/kT - pV/kT} \tag{24}$$

De igual manera, se expresa a la entropía al sustituir las ecs. (21) y (22) en (20):

$$S = k \ln \Delta + \frac{E}{T} + \frac{pV}{T} + \frac{\mu N}{N}, \tag{25}$$

donde E, V y μ se obtienen mediante las ecs. (15)-(17).

También es útil despejar S de la forma integrada de la energía libre de Gibbs, $G = E + pV - TS + \mu N$:

$$S = \frac{E}{T} + \frac{pV}{T} + \frac{\mu N}{T} - \frac{G}{T}$$

y sustituir en la ec. (25), para obtener:

$$G(T, p, N) = -kT \ln \Delta \tag{26}$$

o bien:

$$-\beta\, G(\beta, \gamma, N) = \ln \Delta(\beta, \gamma, N) \tag{27}$$

Es decir, la energía libre de Gibbs es el potencial termodinámico asociado a la función de partición del ensamble isotérmico-isobárico.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos son los mismos que se obtienen mediante la transformada de Legendre.

Finalmente, es posible relacionar esta función de partición con aquellas de los colectivos microcanónico, $\Omega(E, N, V)$, y canónico, $Q(N, V, T)$:

$$\begin{aligned} \Delta(T, p, N) &= \sum_V Q(N, V, T) e^{-pV/kT} \\ &= \sum_V \sum_E \Omega(E, N, V) e^{-E(N,V)/kT} e^{-pV/KT} \end{aligned} \tag{28}$$

donde la suma interna se hizo sobre niveles, y por lo tanto, involucra la degeneración.