

2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

1. OBJETIVOS

El objetivo principal de este capítulo es el de mostrar cómo se puede obtener la Termodinámica partiendo del Segundo Postulado, con lo que se justifica la Termodinámica desde el punto de vista microscópico. Observe que hay otra justificación de distinta índole: su universal aplicación a cualquier sistema macroscópico sin que jamás se hayan violado sus Principios o Leyes. Al paso podemos dar un significado microscópico a la enigmática entropía y entender su comportamiento. Para dar una base microscópica a los procesos termodinámicos relacionaré estos procesos con los cambios de estados microscópicos accesibles del sistema. Estableceré el significado de variables propias de la termodinámica, tales como la temperatura y la presión, con variaciones de los microestados accesibles.

Y así sucesivamente. De esta forma se recupera toda la Termodinámica. Aquí sólo mostraré partes de este proceso. En definitiva, una vez recuperadas las Leyes de la Termodinámica sería volver a repetir lo que se ha visto en el curso de Termodinámica salvo la interpretación probabilística y la descripción microscópica subyacente. Fuera del contexto anterior incluiré, al final de este capítulo y como un recordatorio, un resumen de las expresiones relacionadas con los potenciales Termodinámicos. Nos serán útiles cuando presente los otros conjuntos estadísticos en los siguientes capítulos: veremos que la Mecánica Estadística tiene una estructura paralela a la de la Termodinámica como no podía ser de otra manera.

ATENCIÓN:

He cambiado un poco el orden de presentación de los temas de este capítulo:

2. INTERACCIONES TÉRMICAS Y MECÁNICAS. CALOR. TRABAJO. PRIMER PRINCIPIO

Que se entiende por interacciones microscópicas y macroscópicas.

Procesos térmicos. Calor.

Primer Principio de la Termodinámica.

Procesos mecánicos. Trabajo.

3. EQUILIBRIO TÉRMICO. TEMPERATURA. CALOR Y ENTROPÍA. CAPACIDAD CALORÍFICA.

Condición de equilibrio térmico entre dos sistemas.

Temperatura.

Principio Cero de la Termodinámica.

Calor y entropía. Desigualdad de Clausius.

Capacidad calorífica; calor específico

4. EQUILIBRIO MECÁNICO. FUERZA GENERALIZADA. TRABAJO Y ENTROPÍA.

Generalización de la desigualdad de Clausius.

Trabajo y fuerza generalizada. Presión.

Primer Principio de nuevo para procesos reversibles.

Condición de equilibrio mecánico entre dos sistemas.

5. SISTEMAS ABIERTOS. POTENCIAL QUÍMICO.

6. PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

7. TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

8. POTENCIALES TERMODINÁMICOS (UN RESUMEN)

EN VEZ DE

Interacciones microscópicas y macroscópicas. Interacción térmica. Calor, temperatura y Entropía. Condiciones de Equilibrio. Interacción mecánica. Trabajo, presión (fuerza generalizada) y volumen. Primer Principio de la Termodinámica. Justificación de la Termodinámica. Repaso estadístico de la Termodinámica. Tercer Principio de la Termodinámica.

2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

2. INTERACCIONES TÉRMICAS Y MECÁNICAS. CALOR. TRABAJO. PRIMER PRINCIPIO.

Que se entiende por interacciones microscópicas y macroscópicas

Las interacciones entre partículas o entre partículas y un campo externo se consideran interacciones MICROSCÓPICAS, son las interacciones usuales que se utilizan en mecánica clásica o mecánica cuántica. Los efectos de estas interacciones sobre las variables macroscópicas pueden describirse de forma mucho más simple por medio de otras interacciones que llamamos MACROSCÓPICAS. Estas se caracterizan por sus efectos sobre las variables macroscópicas. Igual que con las variables macroscópicas, las interacciones macroscópicas sólo tienen interés como tales, es decir cuando describen interacciones entre sistemas macroscópicos durante un intervalo finito de tiempo. Las interacciones MACROSCÓPICAS no son sino la "suma adecuada" de todas las interacciones microscópicas.

Las interacciones macroscópicas pueden ser TÉRMICAS y MECÁNICAS. El primer caso se caracteriza porque las interacciones no modifican los parámetros externos (volúmenes, áreas, campos, ...) y el resultado final global, es decir el resultado desde el punto de vista macroscópico, es una simple variación de la energía total del sistema; desde el punto de vista microscópico el sistema pasa de ocupar unos microestados de cierta energía a otros de energía distinta pero todos ellos pertenecientes a un mismo espectro. La interacción macroscópica está descrita por un intercambio de energía del sistema con el mundo exterior. A este intercambio de energía se le llama CALOR. Las interacciones macroscópicas que modifican los parámetros externos pueden describirse globalmente, macroscópicamente, con un cambio de la energía total, TRABAJO, y los correspondientes cambios de los parámetros externos, como por ejemplo el volumen; desde el punto de vista microscópico el sistema pasa a ocupar microestados con la energía final pero de otro espectro de energía, el espectro que corresponde a los nuevos parámetros externos.

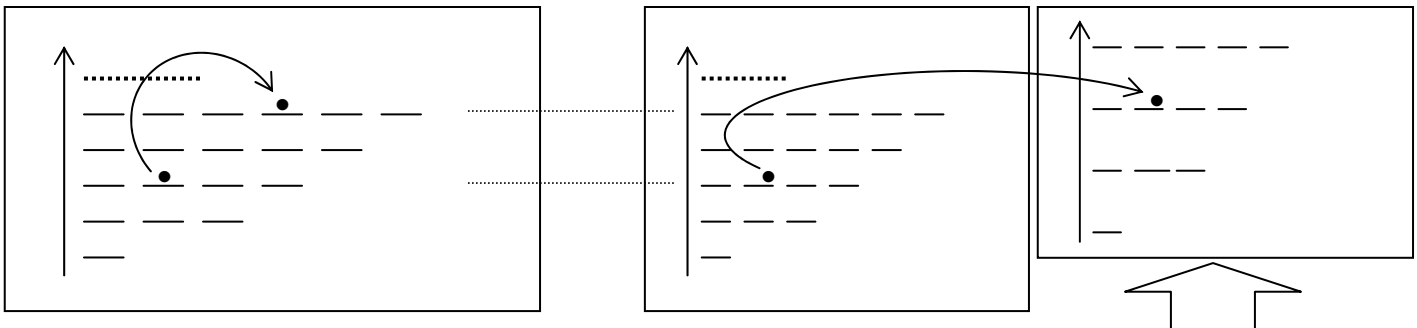
En lo que sigue utilizaré V o N o ambos como parámetros externos pero podrían ser otros cualesquiera. Veamos esto algo más detalladamente.

Efecto de las interacciones macroscópicas en los microestados del sistema: dependencia de la energía con los parámetros externos.

Es importante recordar y poner explícitamente de manifiesto que la probabilidad de ocupación de los estados microscópicos depende sólo de la energía (segundo postulado) pero ésta depende de los valores de los parámetros externos del sistema. Los parámetros externos pueden en general describirse con un campo externo al sistema, así por ejemplo, en el caso de un gas ideal de partículas distinguibles encerrado en una caja cúbica de lado L ($V=L^3$) es $E = E_c + U(q_1, q_2, \dots)$ donde U es un potencial que es cero si todas las partículas del gas están dentro de la caja e infinito en otro caso. Los niveles de energía del gas se obtienen sumando las contribuciones individuales:

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mV^{2/3}}$$

En esta expresión se observa explícitamente cómo depende la energía del parámetro externo V , el volumen



PROCESO TÉRMICO

PROCESO MECÁNICO

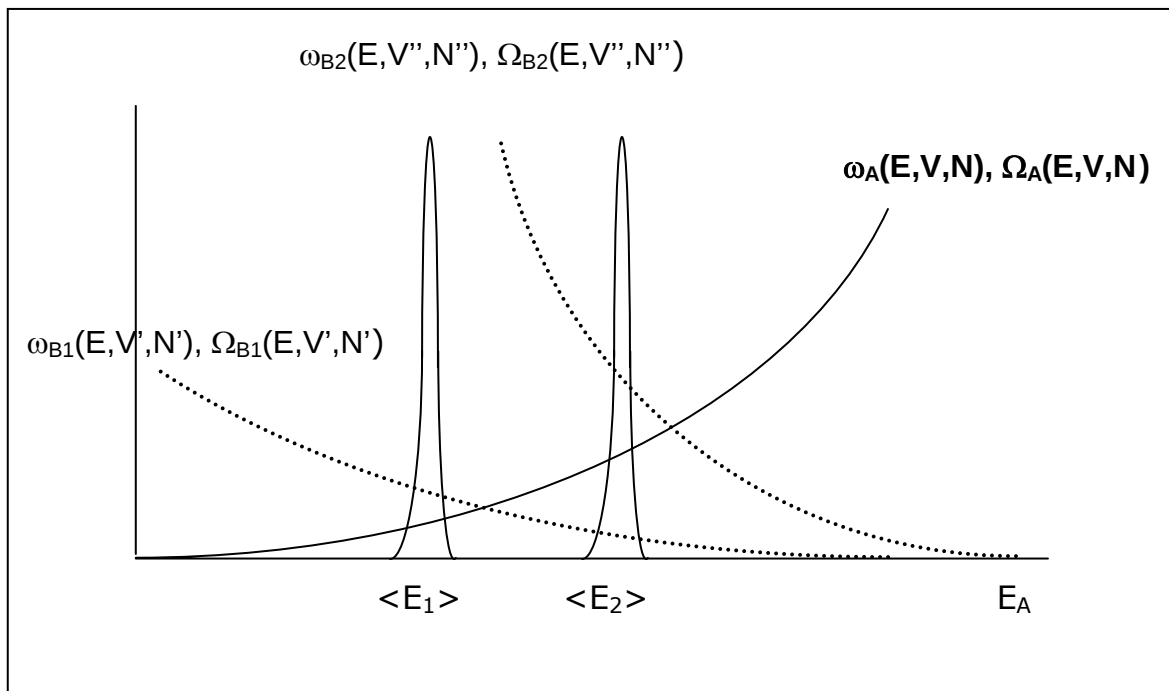
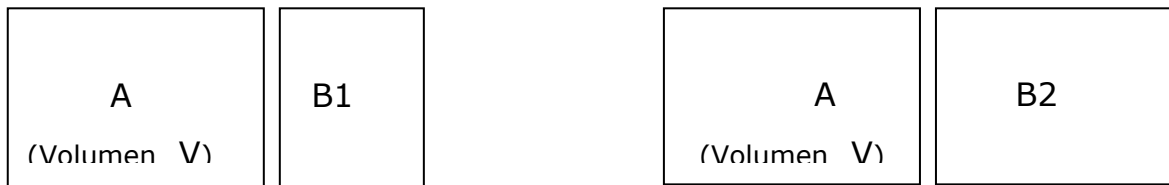
de la caja. Si el sistema está sometido a una interacción puramente térmica, el parámetro externo V no cambia y por lo tanto el espectro de energías, de cada partícula y del sistema total, se mantiene exactamente igual. Lo que habrá pasado es que el sistema estará en otro grupo de microestados compatible con la nueva energía. Si el proceso es mecánico el sistema no sólo estará, obviamente, en los microestados compatibles con la nueva energía sino que los propios microestados estarán distribuidos de otra forma de acuerdo con los nuevos valores de los parámetros externos.

2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

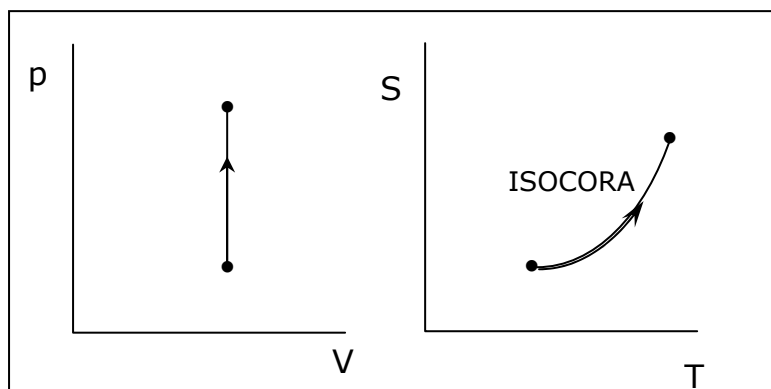
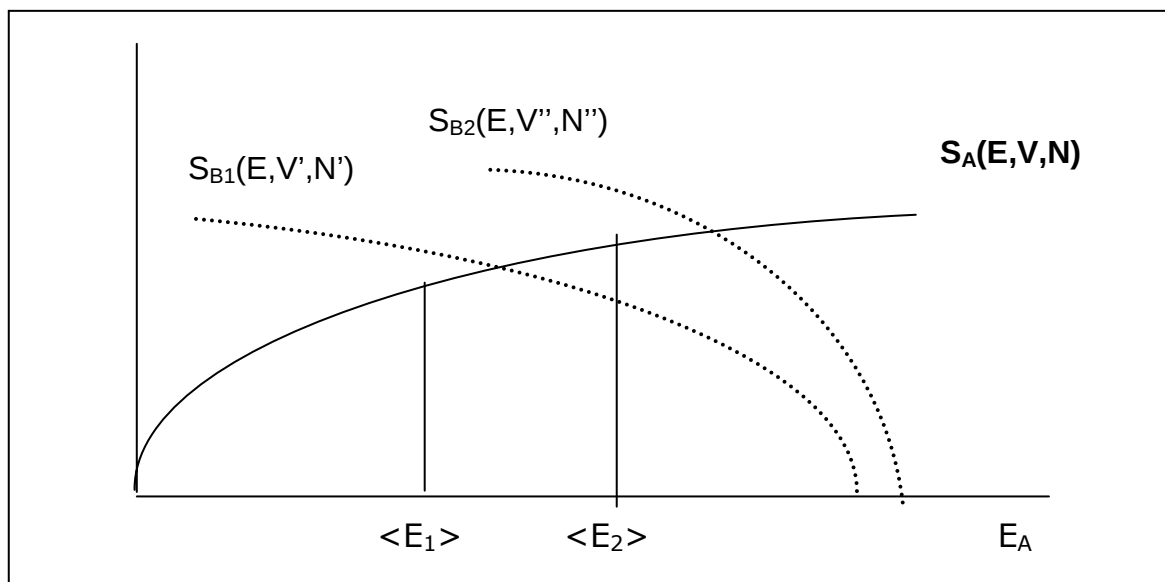
Procesos térmicos. Calor.

Considere un sistema A en equilibrio con un sistema B1, en estas condiciones el sistema A tiene una energía media $\langle E_1 \rangle$, lo más probable es que se mantenga con esa energía salvo pequeñas fluctuaciones. Se aísla el sistema A del B1. Lo más probable es que al aislarlo su energía sea $\langle E_1 \rangle$, una vez aislado su energía no puede fluctuar (naturalmente hay fluctuaciones internas, entre partes de A). A continuación se pone en contacto con otro sistema B2 que vamos a suponer que, por ejemplo, es "más grande" que B1 (el sentido de más grande significa que densidad de estados es mayor, esto puede conseguir por ejemplo si B2 tiene mayor volumen o mayor número de partículas). Después de un cierto tiempo ($t > \tau$) lo más probable es que los dos sistemas lleguen al equilibrio. En este equilibrio la nueva energía media de A es $\langle E_2 \rangle$. Durante todo el proceso los parámetros externos se han mantenido fijos de forma que LOS POSIBLES MICROESTADOS SON LOS MISMOS al final que antes de sufrir el proceso, es decir la densidad de estados es la misma, LO QUE HA CAMBIADO ES LA PROBABILIDAD DE SU OCUPACIÓN al cambiar las condiciones macroscópicas del sistema (salvo los parámetros externos) el peso estadístico ha cambiado, es decir la entropía. A la variación de energía media $\Delta E = \langle E_2 \rangle - \langle E_1 \rangle = Q$

se le llama calor adquirido ($Q > 0$) o cedido ($Q < 0$) por el sistema. (Observar que el calor es una cantidad relacionada con un proceso y por lo tanto no se puede hablar de calor de un sistema). En el proceso lo que ha ocurrido es que debido a las interacciones microscópicas entre las partículas del sistema A y de estas con el sistema B2, el sistema A ha obtenido (o dado) energía y ha accedido a estados de mayor (o menor) energía de forma que el equilibrio final tiene una nueva energía media con los mismos parámetros externos. En las figuras siguientes está representado esquemáticamente el proceso térmico usando la densidad de estados (y el número de estados) y la entropía. Ambas figuras son equivalentes. En la figura de las entropías no se ha incluido la entropía total de B1 y B2 que se obtendrían de tomar logaritmos de las dos "deltas" de la otra figura.



2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

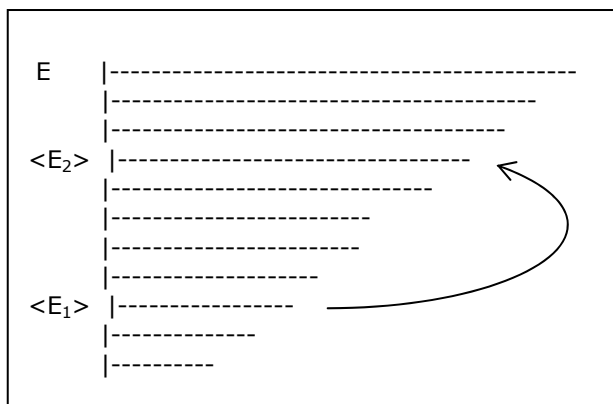


Observe que el estado final del sistema A no depende de cómo haya evolucionado hasta llegar al equilibrio con una energía determinada. Fijados los parámetros externos y la energía final el sistema está determinado macroscópicamente. En los diagramas adjuntos se representa el proceso térmico que lleva el sistema del estado inicial al final. El proceso puede haber sido parcialmente irreversible, durante la evolución irreversible no se puede representar el estado macroscópico en estos diagramas. Naturalmente aunque el estado final del sistema A es la misma sea cual sea el

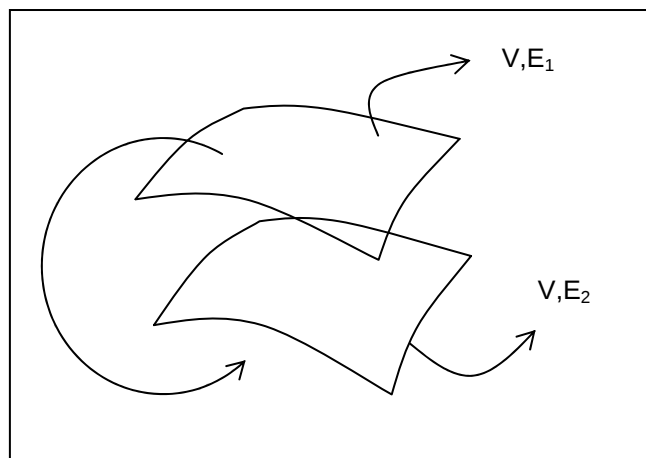
proceso (reversible o irreversible) no es así para el sistema total.

En las siguientes figuras adjuntas muestro esquemáticamente los microestados accesibles iniciales y finales del proceso térmico usando un espectro de energías cuantizado y en el espacio de las fases. .

En el caso cuántico:



En el esquema del espacio de las fases:

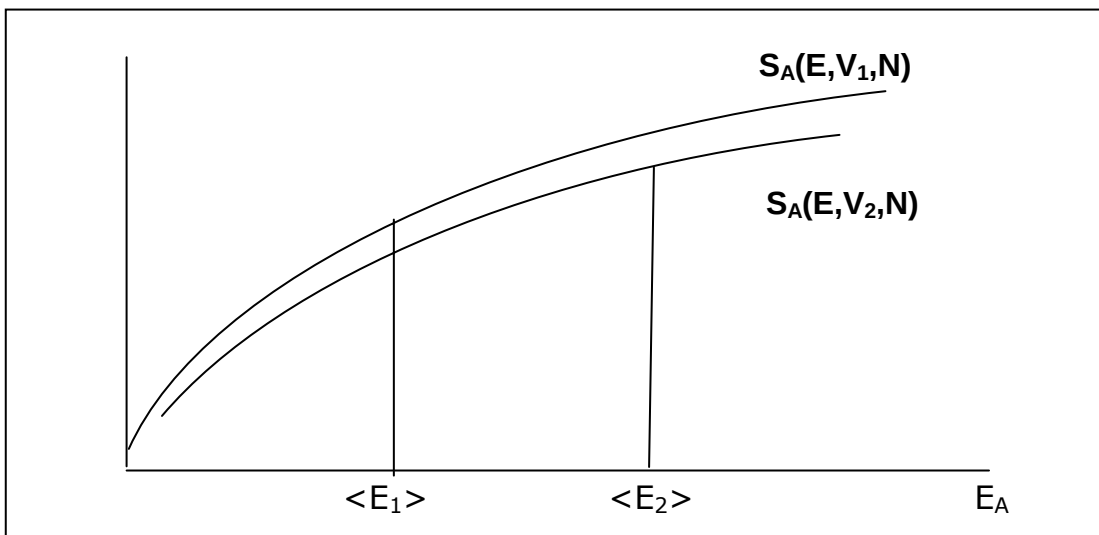
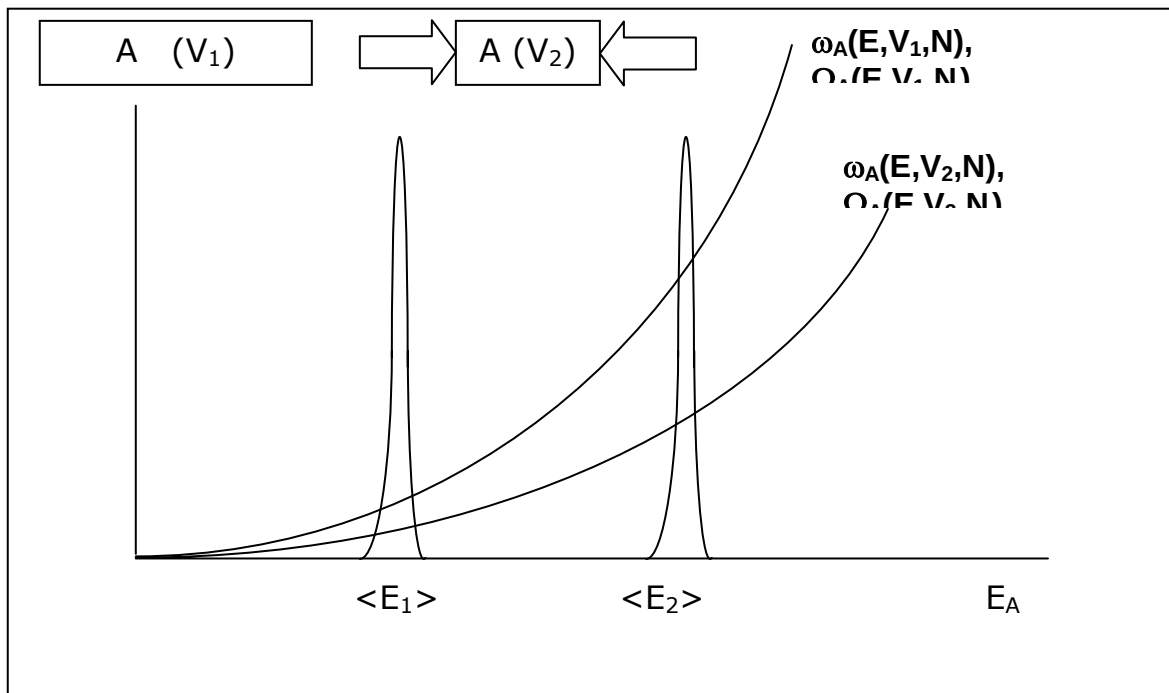


2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

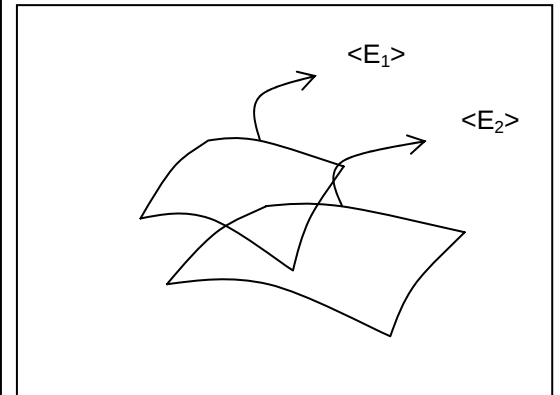
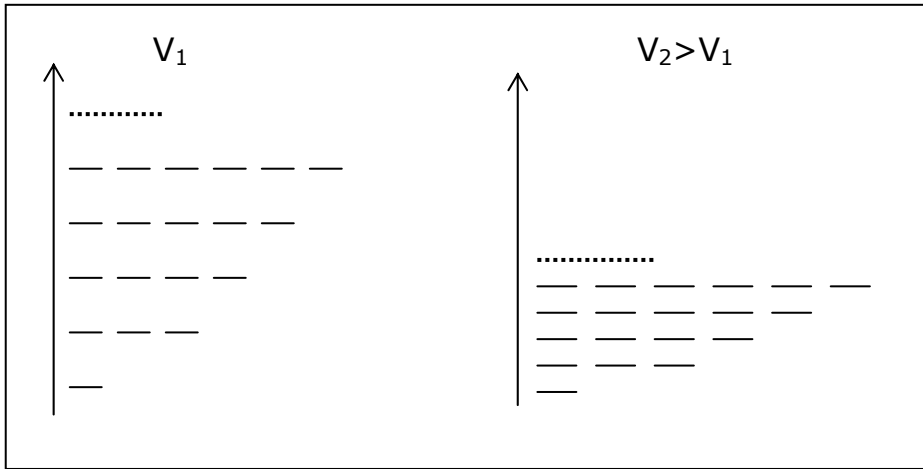
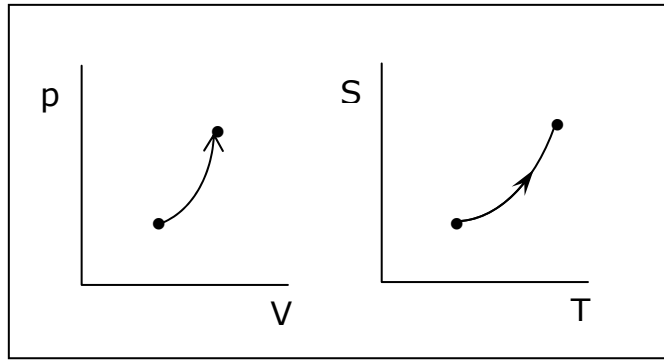
Procesos mecánicos. Trabajo.

Considere un sistema A en equilibrio consigo mismo y caracterizado con un parámetro externo V . A continuación se modifica este parámetro, desde un valor inicial V_1 hasta uno final V_2 , lo cuál exige realizar un intercambio de energía con el mundo externo. Contrariamente a la interacción térmica el estado final de equilibrio depende, no sólo de CUANTO sino de CÓMO se ha modificado el parámetro externo. El cuanto determina la nueva densidad de estados, $w(E, N, V_2)$ pero el cómo determina la energía final E_2 . Por ejemplo, en el caso del gas en un volumen V_1 podemos dejar que se expanda hasta un volumen V_2 , pero la expansión la podemos hacer más o menos lenta con el consiguiente mayor o menor trabajo necesario para realizarla. La situación final es por lo tanto distinta excepto por el mismo valor final del parámetro externo.

El cambio de la energía media en estas circunstancias se le llama TRABAJO: $\Delta E = \langle E_2 \rangle - \langle E_1 \rangle = W$ y al proceso MECANICO. Igual que antes $W > 0$ ($W < 0$) indica que el medio exterior (sistema) trabaja sobre el sistema (medio exterior) y por lo tanto la energía media del sistema aumenta (disminuye). (Observar que por su definición también el trabajo es una magnitud que está relacionada con un proceso y no se puede hablar de trabajo en un sistema o en un instante). Esquemáticamente se muestra, un caso donde el parámetro externo es mayor y la energía aumenta, en distintos diagramas (recuerde la discusión de clase de los detalles de estas gráficas):



2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA



Primer Principio de la Termodinámica:

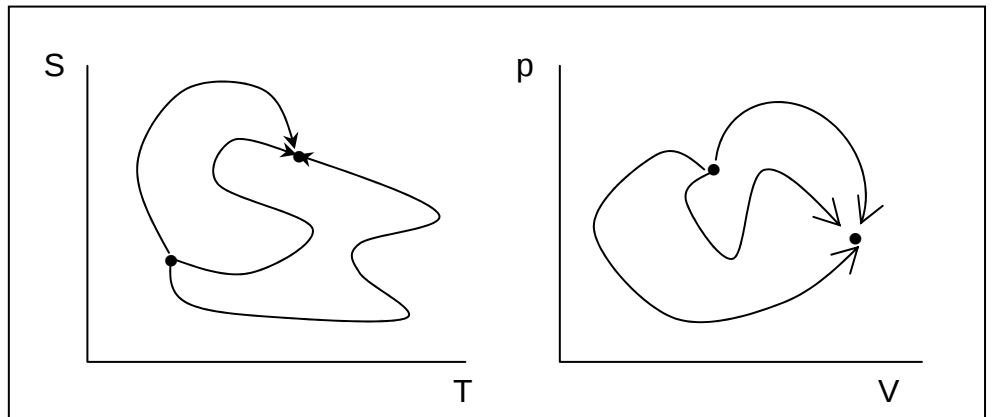
Si un sistema sufre un cambio entre dos estados de equilibrio a través de un proceso donde existe interacción térmica y mecánica se deberá tener, por el principio de conservación de la energía:

$$\Delta E = \langle E_2 \rangle - \langle E_1 \rangle = W + Q.$$

(A partir de ahora ocasionalmente suprimiré el símbolo $\langle \rangle$ para referirme a la media de una variable, en el contexto estará claro si se trata de la media o de un valor específico; así por ejemplo en una relación macroscópica como el Primer Principio de la Termodinámica escribiré $\Delta E = E_2 - E_1 = W + Q$).

La forma diferencial del Primer Principio es $dE = dW + dQ$.

Nota: Ojo, dW y dQ no son auténticas diferenciales. Recuerde de la Termodinámica que ΔE no depende del proceso sino de los macroestados inicial y final, pero W y Q si, aunque la suma sea siempre ΔE . Ejemplo en un diagrama p - V o S - T . Hay un número ilimitado de caminos para ir de 1 a 2 incluyendo procesos reversibles e irreversibles. La diferencia entre la energía final e inicial es siempre la misma pero Q y W serán diferentes en cada proceso.



2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

3. EQUILIBRIO TÉRMICO. TEMPERATURA. CALOR Y ENTROPÍA. CAPACIDAD CALORÍFICA.

Condición de equilibrio térmico entre dos sistemas:

Considere dos sistemas A y B cada uno en equilibrio consigo mismo y con energías E_A y E_B respectivamente, pero no en equilibrio entre ellos. Ponga los dos sistemas en contacto térmico de tal forma que los parámetros externos, V_A y V_B , de cada uno de ellos no cambie pero que se produzca interacción térmica entre ambos; el nuevo sistema es un sistema cerrado y aislado que no está en equilibrio así que, por primer postulado, tarde o temprano llegará al equilibrio (mediante la interacción térmica) y con una energía total que no puede cambiar $E = \langle E_A \rangle + \langle E_B \rangle = E_A + E_B$. En el proceso cada sistema cambia a un nuevo estado de equilibrio con una variación de energías medias:

$$\Delta E_A = Q_A, \quad \Delta E_B = Q_B, \quad \text{con} \quad Q_A = -Q_B.$$

La entropía $S=S(E,N,V)$ del sistema total al llegar al equilibrio como función de la repartición de la energía entre los dos sistemas (además de N y V , pero estos no cambian en el proceso actual), es según vimos:

$$S = S(E_A, E_B) = S(E_A, E - E_A) = S_A(E_A) + S_B(E_B) = S_A(E_A) + S_B(E - E_A).$$

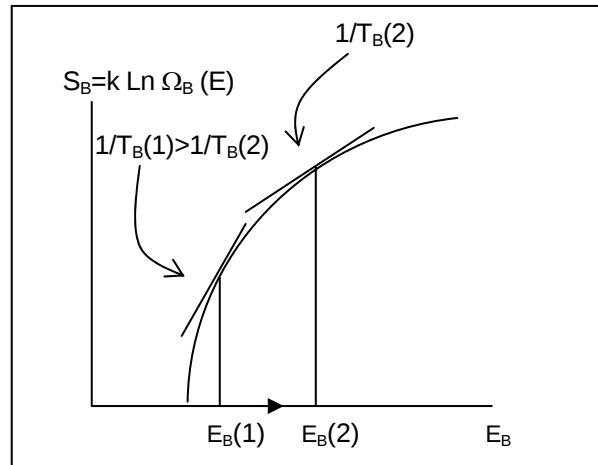
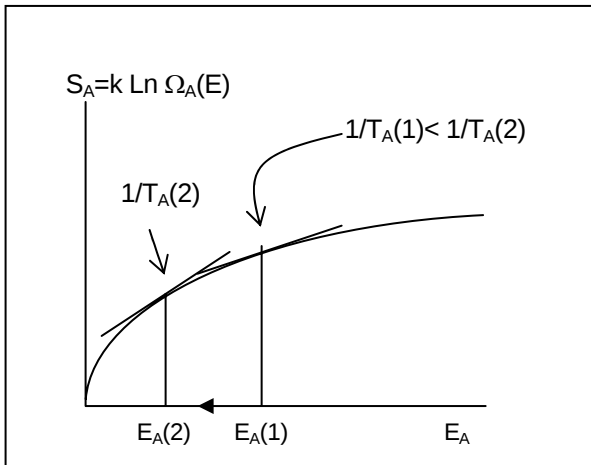
En equilibrio la entropía es máxima:

$$0 = (\partial S / \partial E_A)_{V_A, V_B} = (\partial S_A / \partial E_A)_{V_A} + (\partial S_B / \partial E_A)_{V_B} = (\partial S_A / \partial E_A)_{V_A} - (\partial S_B / \partial E_B)_{V_B}.$$

$$\Rightarrow \boxed{\text{EQUILIBRIO TÉRMICO} \quad \Leftrightarrow \quad (\partial S_A / \partial E_A)_{V_A, N} = (\partial S_B / \partial E_B)_{V_B, N}}$$

Esto es equivalente también a:

$$\frac{\partial \Omega_A}{\partial E} \frac{1}{\Omega_A} = \frac{\partial \Omega_B}{\partial E} \frac{1}{\Omega_B}$$



Temperatura:

Se define la TEMPERATURA de un sistema en equilibrio como: $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right)_{N, V}$

donde se sobreentiende que la derivada se evalúa en $E = \langle E \rangle$ y V representa los posibles parámetros externos. Con lo que podemos concluir que el equilibrio térmico está determinado por la condición equivalente se puede también escribir como

$$\boxed{T_A = T_B.}$$

2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

mayor temperatura cede energía menor temperatura. En efecto suponga que inicialmente el sistema A tiene una mayor temperatura que el B. En el proceso de llegada al equilibrio la entropía total S debe crecer y por lo tanto su derivada con respecto al tiempo debe ser positiva:

$$dS/dt = dS_A/dt + dS_B/dt = \partial S_A/\partial \langle E_A \rangle d\langle E_A \rangle/dt + \partial S_B/\partial \langle E_B \rangle d\langle E_B \rangle/dt > 0.$$

pero como la energía total es constante $d\langle E_A \rangle/dt + d\langle E_B \rangle/dt = 0$,

$$\Rightarrow dS/dt = (\partial S_A/\partial \langle E_A \rangle - \partial S_B/\partial \langle E_B \rangle) * d\langle E_A \rangle/dt = (1/T_A - 1/T_B) * d\langle E_A \rangle/dt > 0.$$

Si $T_A > T_B \Rightarrow d\langle E_A \rangle < 0$ y si $T_A < T_B \Rightarrow d\langle E_B \rangle < 0$. Y esto es cierto independientemente del tamaño de los sistemas, es decir una barra de hielo suficientemente grande tiene mayor energía media que una gota de agua a temperatura ambiente pero será la gota la que ceda energía a la barra para llegar al equilibrio.

Las unidades en que se debe medir la temperatura son las de energía dividido por entropía. Si la entropía se define como logaritmo del peso estadístico, sin la constante de Boltzmann, no tendría unidades, teniendo una relación más inmediata con peso estadístico, entonces la temperatura se mediría en unidades de energía como la forma más natural. Sin embargo las unidades de energía son enormes para la temperatura es decir la temperatura habría que expresarla en fracciones pequeñísimas, por ejemplo de ergios, con la consiguiente incomodidad. Por otra parte está el aspecto práctico del uso de los grados como la forma consagrada en el laboratorio; para evitar todo esto se introduce la constante de Boltzmann $k = 1.36 \cdot 10^{-16}$ erg/Kelvin de forma que la temperatura se mide en grados Kelvin. ($T(\text{ergios}) = k(\text{erg/grados}) \times T(\text{grado})$)

Principio Cero de la Termodinámica:

De lo dicho anteriormente se deduce inmediatamente el llamado Principio Cero de la Termodinámica que dice que si A está en equilibrio térmico con B y B lo está con C entonces A también lo está con C.

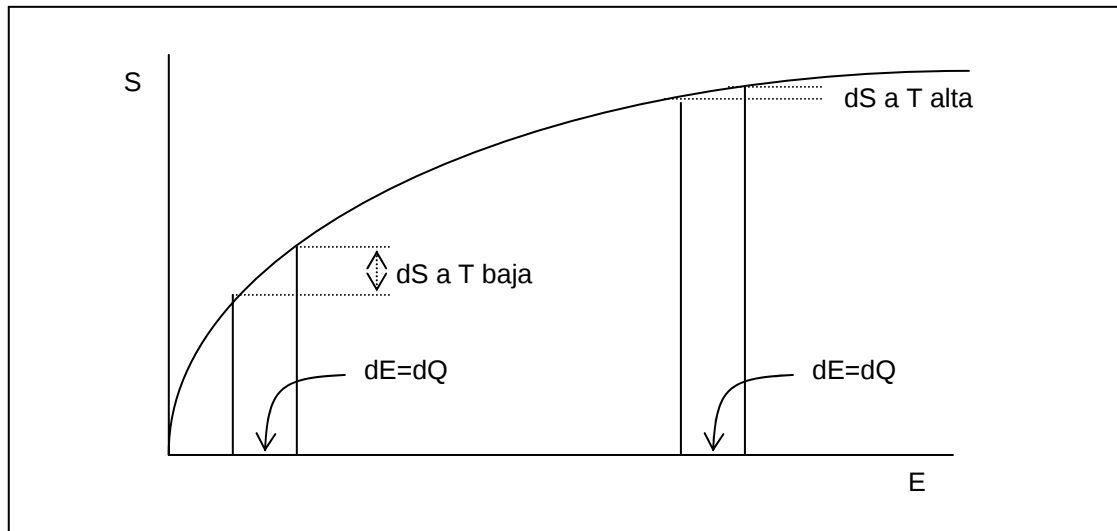
Calor y entropía

Considere un sistema de N partículas, con unos ciertos parámetros externos V y una energía media $\langle E \rangle$ en equilibrio con un medio externo. Suponga que el sistema sufre una pequeña interacción térmica (los parámetros externos fijos), manteniéndose en equilibrio (proceso infinitamente lento), la energía ha cambiado en una pequeña cantidad dE que en este caso es dQ , entonces de $S = S(E, N, V)$ o $E = E(S, N, V)$:

$$dQ = dE = (\partial E/\partial S)_{V,N} dS = T dS, \quad \text{ó} \quad dS = dQ/T.$$

(dQ no es una verdadera diferencial al no existir la función Q). Exigimos que el sistema no haya perdido su equilibrio interno, pero el proceso global no tiene porqué ser así, es decir el proceso sufrido por el sistema MÁS el medio como un sistema global cerrado, puede ser reversible o irreversible. Así que, en una interacción térmica se produce una variación de entropía del sistema que está dada por la energía intercambiada por el sistema dividida por la temperatura a la que lo cambia. La entropía cambia por modificarse la energía media del sistema y por lo tanto el peso estadístico. Naturalmente no es lo mismo cambiar una determinada cantidad de energía a una u otra temperatura, y por tanto dS también depende de la temperatura. Si la temperatura es relativamente baja significa que $(\partial S/\partial E)_V$ es alta o lo que es lo mismo la E del sistema está en una zona baja del espectro de energía, si intercambia energía en un proceso térmico pasará a zonas cercanas del espectro dando variaciones grandes del peso estadístico y por tanto de la entropía, por lo contrario si todo esto estuviera pasando en zonas de energía alta (T alta) del espectro los cambios de entropía serían menores de ahí que la temperatura esté dividiendo en la expresión anterior (por supuesto todo se refiere a sistemas que se comportan bien estadísticamente):

2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA



Considere ahora un sistema que no está en equilibrio interno y está en contacto térmico con un medio de temperatura T y suficientemente grande de manera que prácticamente no le afecte la interacción con el sistema (baño térmico). Al considerar un cambio infinitesimal se produce un intercambio de energía mediante interacción térmica tal que $dQ(\text{sistema}) = -dQ(\text{medio})$. Como el proceso global ahora ese ha supuesto irreversible $dS(\text{total}) > 0$:

$$dS(\text{total}) = dS(\text{sistema}) + dS(\text{medio}) = dS(\text{sistema}) + dQ(\text{medio})/T > 0,$$

$$\Rightarrow dS(\text{sistema}) > dQ(\text{sistema})/T(\text{medio}).$$

Juntando los dos resultados se llega a la desigualdad de Clausius: $dS \geq dQ/T$, que es básicamente el 2º principio de la termodinámica. Pero volveré a él después para ver cómo intervienen las interacciones mecánicas en este Principio. Puede ocurrir que el sistema tenga una temperatura definida (e incluso presión) pero no esté en equilibrio como por ejemplo una mezcla homogénea de productos que reaccionan entre sí. La reacción es un proceso irreversible que genera energía calorífica por lo tanto se vuelve a tener la desigualdad $dS > dQ/T$ pero ahora T es la propia temperatura del sistema. Otro tipo de proceso es aquél en el que el sistema pasa de un estado de equilibrio a otro muy próximo también de equilibrio pero no está en equilibrio durante el proceso (proceso Joule-Thompson), otra vez la desigualdad se verifica siendo T la temperatura de sistema.

Capacidad calorífica; calor específico:

Se define la capacidad calorífica C_V de un sistema a parámetros externos constantes, como el cociente entre el calor adsorbido dQ , para variar la temperatura en una cantidad dT , y esta variación de temperatura:

$$C_V = (dQ/dT)_{V,N} = T (\partial S / \partial T)_{V,N}.$$

Observar que mientras que dQ/dT es un cociente entre cantidades pequeñas, dS/dT es una derivada. La dependencia de S con T se puede obtener de la definición de T : $1/T = (\partial S(E,N,V)/\partial E)_{V,N}$ que es una relación entre E, N, V y T , y que se puede usar para cambiar E por T en la expresión de la entropía $S = S(E(T,V,N), N, V) = S(T, V, N)$. La capacidad calorífica a V constante, C_V , por unidad de masa, por mol, por unidad de volumen, etc, se denomina calor específico por gramo, por mol, por litro, etc, a V constante: c_V . La definición se puede generalizar:

$$C_X = (dQ/dT)_X = T (\partial S / \partial T)_X$$

Donde X es una variable que se mantiene constante. Por lo visto anteriormente (dQ y dT tienen el mismo signo) las capacidades caloríficas son POSITIVAS.

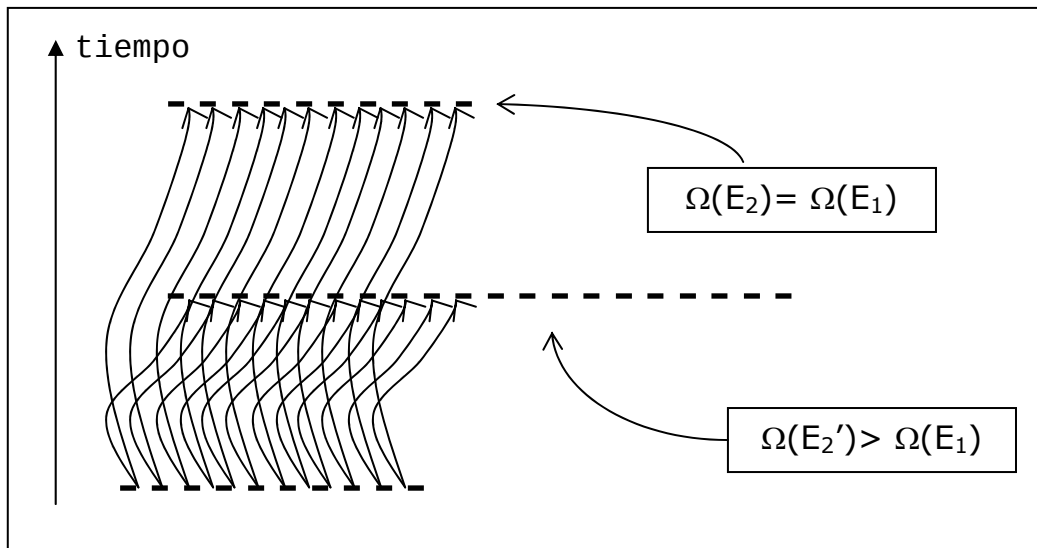
2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

4. EQUILIBRIO MECÁNICO. FUERZA GENERALIZADA. TRABAJO Y ENTROPÍA.

Generalización de la desigualdad de Clausius:

Considerar un sistema en equilibrio AISLADO TERMICAMENTE por lo cuál no puede intercambiar energía térmica con el medio que le rodea ($dQ=0$, proceso adiabático), sin embargo puede modificar su energía mediante un proceso de interacción mecánica, es decir, generando o recibiendo trabajo mediante un cambio de los parámetros externos. El medio con el que intercambia energía es un artefacto ideal sin entropía, si tuviese entropía induciría una interacción térmica que queremos evitar; el artefacto está en un único estado ($S=k\ln 1=0$) cuya energía puede cambiar de forma continua al modificar su parámetro externo. La interacción entre nuestro sistema y el artefacto mecánico exige modificar los parámetros externos de ambos, "intercambio" de volumen. Lo importante, desde el punto de vista microscópico, es que al final del proceso el sistema tiene igual o mayor número de microestados accesibles, es decir, la entropía no ha podido decrecer.

En efecto, partimos de un sistema aislado todos los microestados tienen la misma energía y por tanto la misma probabilidad; consecuentemente el conjunto estadístico correspondiente, microcanónico, estará formado por réplicas del sistema en cada uno de los estados accesibles. Sometemos a cada sistema del conjunto al proceso mecánico bajo el efecto del artefacto ideal mencionado. Como todos los sistemas son réplicas del mismo pero en distintos microestados, distintas condiciones iniciales, cada uno evolucionará de distinta manera de tal forma que al final de proceso tendremos el conjunto de sistemas en condiciones distintas, en distintos microestados aunque con la misma energía. Así que al menos tenemos tantos microestados como al principio. Pero dependiendo de la violencia del proceso, siempre para unos mismos valores finales de los parámetros externos, la energía final será distinta. A esa energía y valores de los parámetros externos el sistema podría tener otros microestados accesibles dando lugar a un aumento respecto al número inicial y por tanto un aumento de la entropía.



Cuando el proceso es suficientemente lento, estrictamente infinitamente lento (PROCESO CUASI-ESTÁTICO), $\Delta S=0$ y el proceso es reversible. Se puede intuir el resultado si pensamos que los microestados del sistema se desplazan, en energía, extremadamente poco de tal forma que el sistema está atrapado en ellos sin posibilidad de saltar a otros con distinta energía. Al sistema no le queda otro remedio que modificar su energía conforme los estados que son accesibles en este proceso vayan lentamente desplazándose en energías. Por lo tanto la entropía no cambiará. En efecto, la variación de la entropía con el tiempo dependerá de la variación de los parámetros externos con el tiempo dV/dt y como esta variación es pequeña siempre podremos escribir:

$$dS/dt = A + B * dV/dt + C * (dV/dt)^2 + \dots$$

Si $dV/dt=0 \Rightarrow S$ es constante $\Rightarrow A=0$. Si $dV \rightarrow -dV \Rightarrow dS/dt < 0$! que como acabamos de ver no es posible $\Rightarrow B=0$. Así al orden más bajo se tiene:

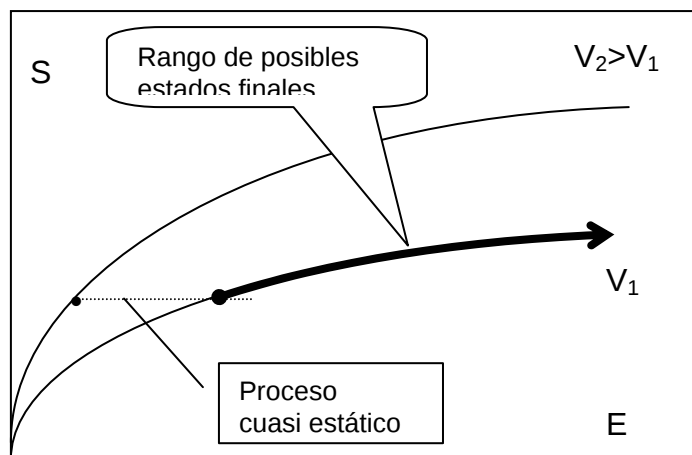
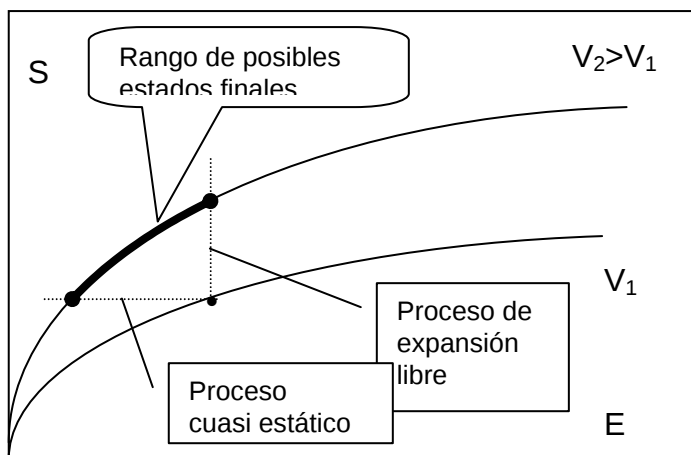
2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

$$dS/dt = C * (dV/dt)^2 \rightarrow dS/dV = C * dV/dt \rightarrow 0 \text{ si } dV/dt \rightarrow 0.$$

Con lo cuál en el proceso adiabático y cuasiestático $\Delta S = 0$. Observe que un proceso adiabático y cuasiestático es reversible pero no al revés, la condición adiabática junto con la cuasiestática son más fuertes en el sentido de que no sólo $\Delta S=0$ sino que cualquier subsistema del sistema también verifica $\Delta S_{\text{subs}}=0$ mientras que en general las partes en un proceso reversible pueden modificar su entropía; de otra forma se puede decir que $dV/dt \rightarrow 0$ de tal forma que para todo subsistema $dV(\text{subs.})/dt \rightarrow 0$. Observar también que $dV/dt \rightarrow 0$ es un concepto relativo en la práctica, por ejemplo en la compresión adiabática de un gas basta en la práctica que la velocidad del cambio de volumen sea más lenta que la velocidad del sonido para que le dé tiempo el sistema a equilibrarse en cada momento durante el proceso.

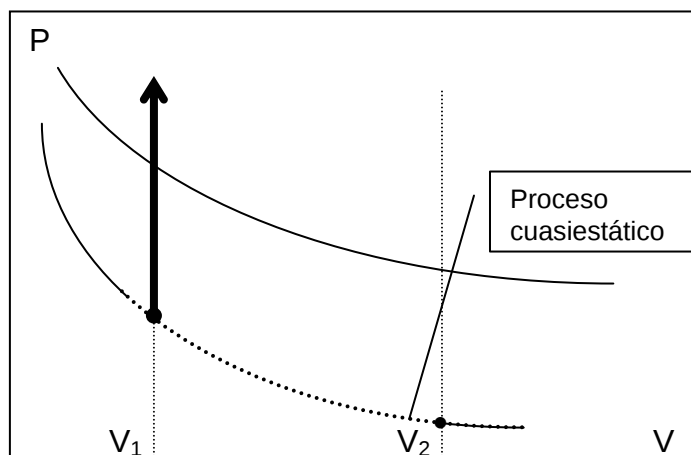
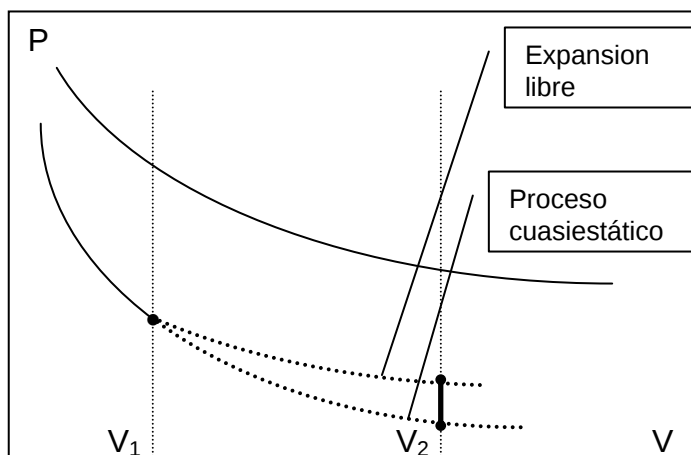
Así podemos llegar a la generalización de la desigualdad de Clausius para el caso de sistemas térmicamente aislados en los que se verifica que $\Delta S \geq 0$, La igualdad se aplica al caso cuasiestático.

Dependiendo de cómo sea de rápido el proceso mecánico el estado final será: vea figuras y discusión establecida en clase)



CASO $W < 0$

CASO $W > 0$



2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

Observe que para el caso $W < 0$, el sistema se expande, hay un límite en la variación de energía que corresponde al proceso reversible (cuasiestático), es decir el máximo trabajo que podemos obtener del sistema lo pagamos con el procedimiento más lento. Para el caso en el que hacemos trabajo sobre el sistema, $W > 0$, para comprimirlo resulta que lo más barato es hacerlo reversiblemente, es decir lentamente. La naturaleza siempre está en contra nuestra. Ambas consideraciones se pueden resumir en la desigualdad: $W(\text{reversible}) < W(\text{irreversible})$ teniendo en cuenta el signo de W (es otra forma de expresar el segundo principio de la Termodinámica).

Expresión general del cambio de entropía, Segundo Principio de la Termodinámica

Si el proceso incluye interacciones térmicas y mecánicas: (vea discusión de clase)

$$dS = dS(\text{interna que es } \geq 0) + dS(\text{externa térmica que es } \geq dQ/T) + dS(\text{externa mecánica que es } \geq 0),$$

$$\Rightarrow \boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}}$$

Trabajo y fuerza generalizada:

Considere un sistema que sufre un proceso adiabático. Determinemos la variación de la energía con el tiempo. La energía de los microestados cuánticos dependen de ciertos números cuánticos $\{n\}$ y de los parámetros externos $\{V\}$, en el caso clásico la energía depende de las coordenadas generalizadas $\{q\}$ y $\{p\}$ pero también de los parámetros externos $\{V\}$: $E = E(\{n\}, \{V\})$ y $E = E(\{q\}, \{p\}, \{V\})$ en ambos casos simplificaré la notación como $E = E(V)$. Así el cambio que sufre la energía media con el tiempo en un proceso cuasiestático es:

$$d\langle E \rangle / dt = d\langle E(V) \rangle / dt = \langle dE(V) / dt \rangle = \langle (\partial E(V) / \partial V) (dV / dt) \rangle = \langle \partial E(V) / \partial V \rangle dV / dt.$$

En donde $\langle \partial E(V) / \partial V \rangle$ se evalúa en la distribución estadística correspondiente al estar siempre en equilibrio. Por otra parte $S = S(\langle E \rangle, N, V)$ o $E = \langle E \rangle = E(S, N, V)$ y el cambio que estudiamos es a S constante (y N), entonces

$$d\langle E \rangle / dt = (\partial \langle E \rangle / \partial V)_{S, N} dV / dt,$$

que con la expresión anterior se llega a:

$$\boxed{\langle \partial E(V) / \partial V \rangle = (\partial \langle E \rangle / \partial V)_{S, N}}$$

que permite conocer valores medios de la derivada si conocemos la dependencia de la energía media con la variable paramétrica V . El trabajo sería $dW = d\langle E \rangle$, es decir:

$$\boxed{dW = \langle \partial E(V) / \partial V \rangle dV = (\partial \langle E \rangle / \partial V)_{S, N} dV \equiv f_V dV}$$

el coeficiente de dV se llama FUERZA GENERALIZADA, f_V , del parámetro V , observar que esta fuerza es una variable macroscópica. Si V representa el volumen la fuerza generalizada correspondiente es, como se puede adivinar, la -presión: $dW = -pdV$.

Primer Principio de nuevo para procesos reversibles:

Si el sistema en equilibrio sufre una pequeña interacción mecánica y térmica con el medio que le rodea:

$$d\langle E \rangle = dQ + dW = TdS + f_V dV.$$

A partir de ahora el valor medio de la energía $\langle E \rangle$ lo pondré como E , sin que haya confusión por el contexto con el valor de la energía E ($=E(q, p, V)$ caso clásico o $=E_i(V)$ caso discreto o cuántico) de un estado microscópico del sistema (esto lo he dicho ya antes pero ahora lo haré más a menudo). Observe que si N no cambia, como es el caso en el que estamos de momento, la energía media es función de S y V : $E = E(S, V)$ y lo que hace el primer principio es expresar la diferencial de energía:

2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

$$dE = (\partial E / \partial S)_{V,N} dS + (\partial E / \partial V)_{S,N} dV = T dS + f_V dV.$$

En este proceso infinitesimal uno puede imaginar que se producen sucesivamente la interacción térmica y mecánica o viceversa. La expresión anterior se puede describir como:

$$dS = (\partial S / \partial E)_{V,N} dE + (\partial S / \partial V)_{E,N} dV = dE/T - f_V dV/T,$$

en donde encontramos otra expresión para la fuerza generalizada: $f_V/T = -(\partial S / \partial V)_{E,N}$, que nos dice que en un proceso espontáneo (irreversible) como $dS > 0 \Rightarrow dV$ será + o - según sea la fuerza generalizada. En el caso de la presión $p = -f_V$ es positiva $\Rightarrow dV > 0$ es decir un gas puede expandirse, si tiene espacio para ello, pero nunca se contrae espontáneamente (excepto mediante formación de superficies, ver libro de Landau)

Condición de equilibrio mecánico entre dos sistemas:

Considere dos sistemas A y B cada uno en equilibrio consigo mismo con energías E_A y E_B respectivamente. Ponemos los dos sistemas en contacto térmico y mecánico de tal forma que los parámetros externos, V_A y V_B , de cada uno de ellos pueda cambiar pero el valor total $V = V_A + V_B$ es constante; y lo mismo ocurre con las energías. El sistema total es cerrado y aislado y al principio no está en equilibrio así que, por primer postulado, tarde o temprano llegará al equilibrio (mediante la interacción térmica y mecánica) con un incremento de entropía manteniendo la energía total y el parámetro externo total. En el equilibrio la entropía es máxima y cualquier fluctuación desde el equilibrio debe cumplir:

$$\begin{aligned} 0 = dS_T &= dS_A + dS_B = [(\partial S / \partial E)_{V,N} dE + (\partial S / \partial V)_{E,N} dV]_A + [(\partial S / \partial E)_{V,N} dE + (\partial S / \partial V)_{E,N} dV]_B = \\ &= dE_A/T_A - f_{VA} dV_A/T_A + dE_B/T_B - f_{VB} dV_B/T_B \end{aligned}$$

En el proceso cada sistema cambia a un nuevo estado de equilibrio con una variación de energías medias:

$$\Delta E_A = Q_A + W_A, \quad \Delta E_B = Q_B + W_B, \quad \text{con } Q_A = -Q_B \text{ y } W_A = -W_B.$$

Y durante el proceso de ir al equilibrio:

$$dE_A = -dE_B \quad dV_A = -dV_B$$

por lo que:

$$0 = dS_T = (1/T_A - 1/T_B) dE_A - (f_{VA}/T_A - f_{VB}/T_B) dV_A$$

Considerando fluctuaciones arbitrarias de energía y parámetro externo llegamos a la conclusión de que las temperaturas deben ser iguales y las fuerzas generalizadas también:

$f_{VA} = f_{VB} \quad (P_A = P_B \text{ si el parámetro externo es el volumen})$

El equilibrio mecánico está determinado por la condición de igualdad de las fuerzas generalizadas. Antes de llegar al equilibrio uno de los sistemas debe tener mayor fuerza generalizada que el otro, entonces el de mayor f_V da "parámetro externo" al otro. En el proceso de llegada al equilibrio S debe crecer y por lo tanto su derivada con respecto al tiempo debe ser positiva. Después de una fluctuación del parámetro externo, desde el equilibrio, el sistema vuelve al mismo y debe verificarse que:

$$dS/dt = dS_A/dt + dS_B/dt = \partial S_A / \partial V_A dV_A/dt + \partial S_B / \partial V_B dV_B/dt > 0,$$

pero como el parámetro total V es constante $dV_A/dt + dV_B/dt = 0$,

$$\Rightarrow dS/dt = (\partial S_A / \partial V_A - \partial S_B / \partial V_B) dV_A/dt = -(f_{VA} - f_{VB}) dV_A/dt > 0.$$

$\Rightarrow$ Si $f_{VA} > f_{VB} \Rightarrow d\langle V_A \rangle < 0$ y si $f_{VA} < f_{VB} \Rightarrow d\langle E_B \rangle < 0$. Y esto es cierto independientemente del tamaño de los sistemas.

2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

5. SISTEMAS ABIERTOS. POTENCIAL QUÍMICO.

El principio de conservación de la energía en el caso de que el sistema cambie de número de partículas deberá escribirse:

$$\Delta E = Q + W + \Delta E(\text{debido a la variación de } N).$$

Como N es un número muy grande esta variable, esencialmente discreta, puede considerarse continua de forma que en un cambio infinitesimal:

$$dE = dQ + dW + \mu dN$$

donde dN es la variación de partículas y μ , potencial químico, la energía necesaria por partícula para variar en una partícula el sistema. Podemos también escribir:

$$dE(S, V, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} dN$$

de donde podemos expresar explícitamente la definición de μ : $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V}$

El primer y segundo principios se escribirán ahora:

$$dE \leq T dS + f_V dV + \mu dN \quad \text{o} \quad dS \geq dE/T - f_V/T dV - \mu/T dN.$$

De la segunda expresión se obtiene otra definición equivalente de μ como la variación de entropía con N a E y V constantes. Con estas expresiones podemos determinar la condición de equilibrio químico entre sistemas abiertos. De E mínimo a S, N, V constantes o de S máximo a E, N, V constantes se llega a que los potenciales químicos deben ser iguales. De igual modo se llega a demostrar que quien da partículas es aquella parte del sistema que tiene mayor potencial químico. Otra vez el tiempo para llegar al equilibrio químico no tiene que ser igual que para llegar al térmico y al mecánico. En resumen el equilibrio entre sistemas:

Sistema A	Sistema B
$T_A \quad \mu_A \quad -p_A$	$T_B \quad \mu_B \quad -p_B$

Sistema A	Sistema B
$T \quad \mu \quad -p$	$T \quad \mu \quad -p$

Si $T_A > T > T_B$	A cede energía a B
Si $\mu_A > \mu > \mu_B$	A cede partículas a B
$-p_A > -p > -p_B$	A cede volumen a B

2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

6. PRIMER Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

El primer principio se expresaría junto con el segundo como:

$$dE = dQ + dW + dE(\text{debido a cambios de } N) \leq TdS + f_v dV + \mu dN$$

o

$$dS \geq dE/T - f_v dV/T - \mu dN/T$$

Del mismo modo que cuando E , N y V son constantes $dS \geq 0$, es decir S es máxima, se deduce de lo anterior que para S , N , V constantes E , la energía media, es mínima: $dE \leq 0$. Para demostrar explícitamente que es un mínimo se puede ver que si el sistema está en equilibrio con el medio con una T y f_v , cualquier variación virtual de S y V solo es posible (lo más probable estadísticamente sería lo correcto) sí

$$dE - TdS - f_v dV - \mu dN/T \leq 0.$$

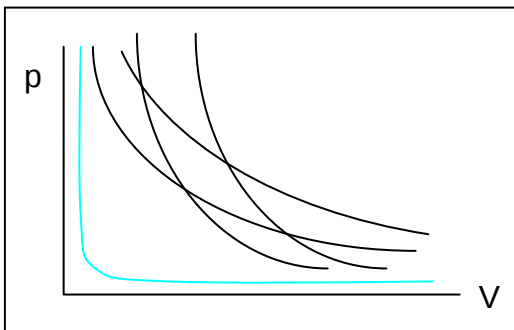
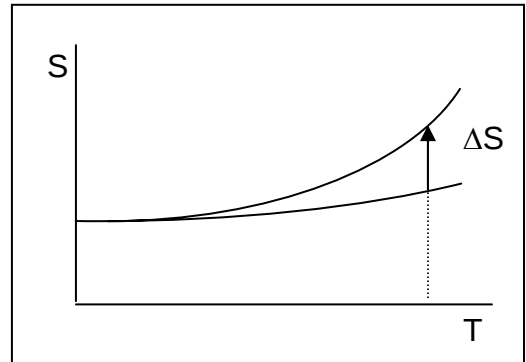
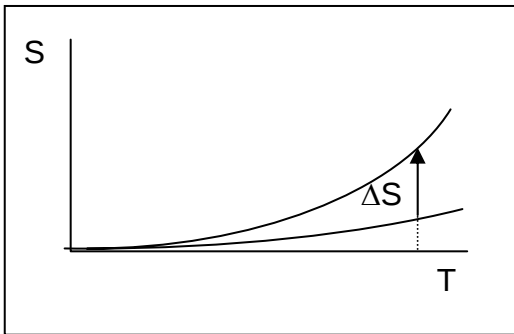
Cuando hay varios parámetros externos y componentes el segundo principio de debe escribir:

$$dS \geq dE/T - \sum_V f_v dV/T - \sum \mu_i dN_i/T \quad \text{o} \quad dE = dQ + dW + \sum \mu_i dN_i \leq TdS + \sum_V f_v dV + \sum \mu_i dN_i$$

7. TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

Enunciado de Nerst (1907): Si $T \rightarrow 0$, entonces $\Delta S \rightarrow 0$ en cualquier proceso isoterma.

El enunciado de Planck es mas fuerte: La isoterma $T=0$ es la misma que la adiabática $S=0$:



Desde el punto de vista estadístico si el estado fundamental no está degenerado, $\Omega(E_{\text{mínima}})=1$, automáticamente $S=0$ y el enunciado de Planck se cumple automáticamente. Claro que para ello hay que entender la entropía y la temperatura en la forma usual donde los saltos de energía cuántica deben seguir siendo despreciables. El estado fundamental no tiene porqué no estar degenerado, si esto ocurre, es decir que si $\Omega(E_{\text{mínima}}) > 1$ e incluso $\gg 1$, importa poco ya que esencialmente tenemos, de forma macroscópica, que cuando T y S tiene sentido, que S decrece con la energía de tal manera que la entropía del estado fundamental es despreciablemente pequeña frente a la entropía a temperatura distinta de cero.

2 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

8. POTENCIALES TERMODINAMICOS (UN RESUMEN)

POTENCIALES TERMODINAMICOS COMO FUNCION DE SUS VARIABLES NATURALES

ENTROPIA, $S = S(E, V, N)$

Proceso IRRVERSIBLE a E, V, N constantes (sistema aislado) $dS > 0$

$\Rightarrow S$ máx en equilibrio y S es cóncava respecto a E, V y N .

$$dS = (\partial S / \partial E)_{V,N} dE + (\partial S / \partial V)_{E,N} dV + (\partial S / \partial N)_{E,V} dN = dE/T + p dV/T - \mu dN/T$$

ENERGIA INTERNA, $E = E(S, V, N)$ ($= TS - pV + \mu N$ sistema homogéneo)

Proceso IRR. a S, V, N constantes $dE < 0 \Rightarrow E$ mín en equil. y E es convexa.

$$dE = (\partial E / \partial S)_{V,N} dS + (\partial E / \partial V)_{S,N} dV + (\partial E / \partial N)_{S,V} dN = T dS - p dV + \mu dN$$

ENERGIA LIBRE DE HELMHOLTZ, $F = F(T, V, N) = E - TS$ ($= -pV + \mu N$ sistema homogéneo)

Proceso irreversible a T, V, N constantes (sistema con un baño térmico) $dF < 0 \Rightarrow F$ mín en equilibrio y T -cóncava y NV -convexa.

$$dF = (\partial F / \partial T)_{V,N} dT + (\partial F / \partial V)_{T,N} dV + (\partial F / \partial N)_{T,V} dN = -S dT - p dV + \mu dN$$

ENERGIA LIBRE DE GIBBS, $G = G(T, p, N) = E - TS + pV$ ($= \mu N$ sistema homogéneo)

Proceso IRR. a T, p, N constantes (sistema con un baños térmico y mecánico) $dG < 0 \Rightarrow G$ mín en equilibrio y Tp -cóncava y N -convexa.

$$dG = (\partial G / \partial T)_{p,N} dT + (\partial G / \partial p)_{T,N} dp + (\partial G / \partial N)_{T,p} dN = -S dT + V dp + \mu dN$$

ENTALPIA, $H = H(S, p, N) = E + pV$ ($= TS + \mu N$ sistema homogéneo)

Proceso irreversible a S, p, N constantes $dH < 0 \Rightarrow H$ mín en equilibrio y es p -cóncava y SN -convexa.

$$dH = (\partial H / \partial S)_{p,N} dS + (\partial H / \partial p)_{S,N} dp + (\partial H / \partial N)_{S,p} dN = T dS + V dp + \mu dN$$

GRAN CANONICO o GRAN POTENCIAL, $\Omega = \Omega(T, V, \mu) = E - TS - \mu N$ ($= -pV$ sist. homogéneo)

Proceso irreversible a T, V, μ constantes (sistema con baños térmico y de partículas) $d\Omega < 0 \Rightarrow \Omega$ mín en equilibrio y $T\mu$ -cóncava y V -convexa.

$$d\Omega = (\partial \Omega / \partial T)_{V,\mu} dT + (\partial \Omega / \partial V)_{T,\mu} dV + (\partial \Omega / \partial \mu)_{T,V} d\mu = -S dT - p dV - N d\mu$$

etc.....

ECUACIONES DE ESTADO: De $S = S(E, V, N)$ o su equivalente $E = E(S, V, N)$ o sus transformadas de Legendre: $F, G, H, \dots$ se tiene toda la información sobre el sistema, cualquiera de estas expresiones es una ecuación fundamental. De las derivadas parciales de cualquiera de estas se obtienen las ecuaciones de estado; por ejemplo de $E = E(S, V, N)$ se obtienen sus derivadas parciales con respecto a S : $T = T(S, V, N)$, a V : $p = p(S, V, N)$ y a N : $\mu = \mu(S, V, N)$. SOLO las tres juntas tienen tanta información como la fundamental (salvo una constante).