

Condiciones de Equilibrio.

Cuando eliminamos una ligadura interna nos planteamos encontrar el nuevo estado de equilibrio de entropía máxima. Nos preguntamos que propiedades comunes caracterizan estos estados de equilibrio.

Parámetros INTENSIVOS: escribimos la relación fundamental (en la versión energética)

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$$

En su forma diferencial:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} dN_j$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T, \text{ the temperature}$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv P, \text{ the pressure}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_k, \dots} \equiv \mu_j, \text{ the electrochemical potential of the } j\text{th component}$$

$$dU = T dS - P dV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r$$

$-PdV$ se identifica con el *trabajo mecánico cuasiestático*. Luego

$$T dS = dU - \delta W_M \quad \text{if} \quad dN_1 = dN_2 = \dots = dN_r = 0$$

y por tanto se identifica:

$$\delta Q = T dS$$

El flujo cuasiestático de calor se identifica con el cambio de entropía.

El término que queda representa el incremento de energía interna asociado con el intercambio de materia. Lo llamamos *trabajo químico cuasiestático*.

$$dW_c \equiv \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

y por tanto, la conservación de la energía queda:

$$dU = dQ + dW_M + dW_c$$

TdS $-PdV$ μdN

Ecuaciones de estado : expresan los parámetros intensivos en función de los extensivos.

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

$$P = P(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

El conocimiento de *una sola* ecuación de estado **no** constituye el conocimiento de las propiedades termodinámicas. El conocimiento de *todas* las ecuaciones de estado es *equivalente al conocimiento de la ecuación fundamental*.

Las ecuaciones de estado son homogéneas de orden cero:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

La temperatura o la presión de una parte del sistema es igual a la de todo el sistema.

Parámetros intensivos entrópicos: consideremos la relación fundamental

$$S = S(U, V, N_1 \dots N_r)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_j} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_j} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{V, N_j} dN_j$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_j} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_j} = \frac{P}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{V, N_j} = \frac{\mu_i}{T}$$

$$\psi(x, y, z) = \text{constant}$$

$$z = z(x, y)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_{\psi, z} = \frac{-(\partial \psi / \partial x)_{y, z}}{(\partial \psi / \partial y)_{x, z}}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_{\psi, x} = \frac{-(\partial \psi / \partial y)_{x, z}}{(\partial \psi / \partial z)_{x, y}}$$

Equilibrio Térmico – Temperatura: consideremos un sistema cerrado compuesto de dos sistemas simples separados por una pared que es rígida e impermeable ($V, N = \text{cte}$) pero que permite el flujo de calor.

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constant} \quad \text{debido a la condición de sistema cerrado.}$$

El 2º postulado exige que los nuevo valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ sean tales que maximizan la entropía i.e.:

$$dS = 0$$

La aditividad de la entropía da la relación:

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots).$$

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}, \dots} dU^{(2)}$$

Empleando la definición de Temperatura y la conservación de la energía:

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} \quad dU^{(2)} = -dU^{(1)}$$

Sustituyendo:

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}$$

La consecuencia de que la entropía sea un extremo es que las temperaturas de los subsistemas se igualan. No hemos usado el hecho de que tiene que ser un máximo. i.e. $d^2S < 0$.

Si conocemos las ecuaciones fundamentales de cada subsistema y como $1/T$ es función de U y por tanto podemos calcular $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ en el equilibrio.

Acuerdo con el concepto intuitivo de temperatura: Supongamos que inicialmente tenemos los dos subsistemas aislados adiabáticamente a

$$T^{(1)} \approx T^{(2)} \text{ pero con } T^{(1)} > T^{(2)}.$$

Ahora quitamos la restricción a la energía y la entropía del sistema compuesto aumenta.

$$\Delta S > 0 \qquad \Delta S \approx \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) \Delta U^{(1)}$$

$$\Delta U^{(1)} < 0$$

- El flujo de energía pasa del cuerpo “caliente” al cuerpo “frío”.
- La temperatura es un parámetro intensivo.

Unidades de Temperatura y su medida: el producto de TS tiene dimensiones de energía. Adoptamos el convenio que S no tiene dimensiones y por tanto T tiene dimensiones de energía. Sin embargo, las unidades que se utilizan no son las mismas. La temperatura se mide en Kelvin (K). La relación entre Kelvin y Julios es la constante de Boltzmann.

$$k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Termómetros: se basan en relacionar una propiedad termométrica X y la función termométrica $\theta(X)$. Elegimos arbitrariamente $\theta(X) = aX$.

TABLA 1-1

Termómetros y propiedades termométricas

Termómetro	Propiedad termométrica	Símbolo
Gas (volumen constante)	Presión	P
Resistencia eléctrica (tensión constante)...	Resistencia eléctrica	R'
Par termoeléctrico (tensión constante) ...	Fem térmica	ε
Vapor de helio (saturado)	Presión	P
Sal paramagnética	Susceptibilidad magnética.	χ
Radiación del cuerpo negro	Emitancia radiante	$\mathcal{R}_{B,\lambda}$

$$\frac{\theta(X_1)}{\theta(X_2)} = \frac{X_1}{X_2}$$

para determinar la temperatura $\theta(X)$ se puede utilizar dos métodos.

Método de 2 puntos fijos (antes 1954): *punto fijo es un estado físicamente reproducible de un sistema patrón elegido arbitrariamente.*

Se eligen : 1) punto de fusión del hielo (a 1Atm.) 2) punto de ebullición del agua (a 1Atm.)

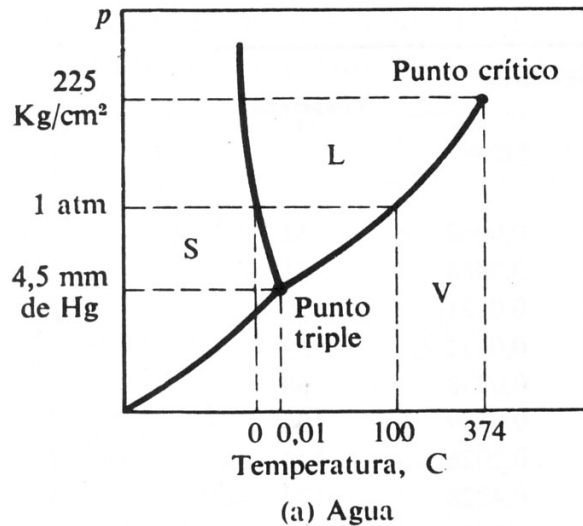
$$\frac{\theta(X_1)}{\theta(X)} = \frac{X_1}{X}$$

$$\frac{\theta(X_2)}{\theta(X)} = \frac{X_2}{X}$$

$$\frac{\theta(X_1) - \theta(X_2)}{\theta(X)} = \frac{X_1 - X_2}{X},$$

$$\theta(X) = \frac{\theta(X_1) - \theta(X_2)}{X_1 - X_2} X$$

Método de 1 punto fijo (después 1954): *Se utiliza como único punto fijo el denominado punto triple del agua donde coexisten sólido, líquido y gas. A este punto le asignamos una temperatura 273,16 K.*



$$\frac{\theta(X)}{\theta(X_3)} = \frac{X}{X_3},$$

$$\theta(X_3) = 273,16 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

$$\theta(X) = 273,16^\circ \frac{X}{X_3} \quad (Y \text{ constante})$$

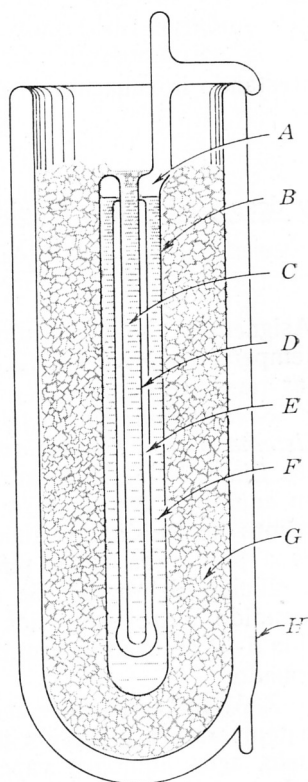


FIG. 1-6. Esquema del aparato del NBS para la obtención del punto triple dentro de un baño (G) de hielo contenido en un vaso Dewar (H): A, vapor de agua; C, cavidad interior para el termómetro; E, capa de hielo; F, agua líquida.

TABLA 1-3

Temperaturas de los puntos fijos

Puntos fijos		Temp., °C	Temp., °K
Patrón	Punto triple del agua	0,01	273,16
Fundamentales	PEN del hidrógeno (punto del hidrógeno)	-252,88	20,26
	PEN del oxígeno (punto del oxígeno)	-182,97	90,17
	Equilibrio del hielo y del agua saturada de aire (punto del hielo)	0,00	273,15
	PEN del agua (punto del vapor)	100,00	373,15
	PFN del cinc (punto del cinc)	419,51	692,66
	PFN del antimonio (punto del antimonio)	630,50	903,65
	PFN de la plata (punto de la plata)	961,90	1235,05
	PFN del oro (punto del oro)	1064,5	1337,65
Secundarios	PEN del helio	-268,93	4,22
	PEN del neón	-246,09	27,09
	PEN del nitrógeno	-195,81	77,35
	PFN del mercurio	-38,86	234,29
	Punto de transición del sulfato sódico	32,38	305,53
	PEN del naftaleno	217,96	491,11
	PFN del estaño	231,913	505,00
	PEN de la benzofenona	305,90	579,05
	PFN del cadmio	320,90	594,05
PFN del plomo	327,30	600,45	

Otros tipos de termómetros: (Presión, resistencia, termopar)

$$\theta(P) = 273,16^\circ \frac{P}{P_3} \quad (V \text{ constante}); \quad \theta(R') = 273,16^\circ \frac{R'}{R'_3};$$

$$\theta(\mathcal{E}) = 273,16^\circ \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_3}$$

TABLA 1-2

Comparación de termómetros

Punto fijo	Par termoelectrónico cobre-constantán		Termómetro de resistencia de platino		Termómetro de hidrógeno a volumen constante		Termómetro de hidrógeno a volumen constante	
	\mathcal{E} , mV	$\theta(\mathcal{E})$	R' , ohmios	$\theta(R')$	P , atm	$\theta(P)$	P , atm	$\theta(P)$
N ₂ (PEN)	0,73	32,0	1,96	54,5	1,82	73	0,29	79
O ₂ (PEN)	0,95	41,5	2,50	69,5	2,13	86	0,33	90
CO ₂ (PSN)	3,52	154	6,65	185	4,80	193	0,72	196
H ₂ O (PT)	$\mathcal{E}_3 = 6,26$	273	$R_3 = 9,83$	273	$P_3 = 6,80$	273	$P_3 = 1,00$	273
H ₂ O (PEN)	10,05	440	13,65	380	9,30	374	1,37	374
Sn (PFN)	17,50	762	18,56	516	12,70	510	1,85	505

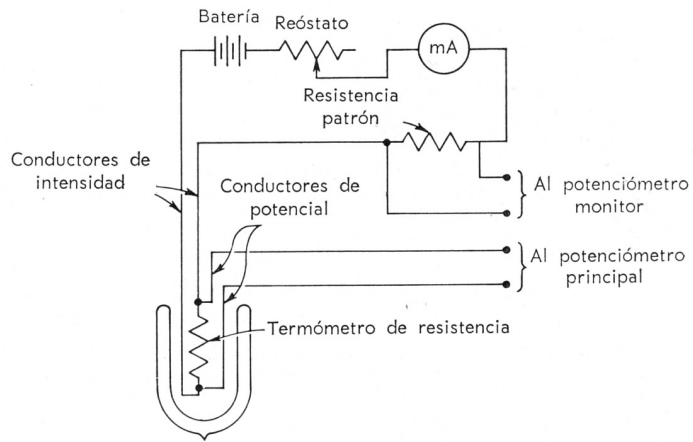


FIG. 1-10. Circuito para medir la resistencia de un termómetro de resistencia a través del cual se mantiene una corriente constante.

$$R'_{Pt} = R_0'(1 + At + Bt^2),$$

$$\mathcal{E} = a + bt + ct^2 + dt^3,$$

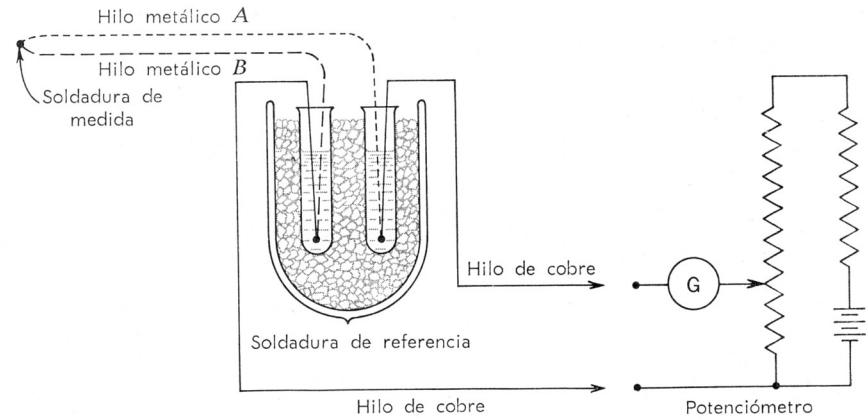


FIG. 1-11. Par termoeléctrico de los metales A y B con una soldadura de referencia compuesta de dos conexiones con hilo de cobre unidas a un potenciómetro.

Equilibrio Mecánico –Presión: consideremos un sistema cerrado compuesto de dos sistemas simples separados por una pared que es impermeable ($N = \text{cte}$) pero que permite el flujo de calor y es móvil.

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constant} \qquad V^{(1)} + V^{(2)} = \text{constant}$$

$$dS = 0$$

where

$$dS = \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}, \dots} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}, \dots} dV^{(1)} \\ + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_k^{(2)}, \dots} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, \dots, N_k^{(2)}, \dots} dV^{(2)}$$

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)}$$

$$dV^{(2)} = -dV^{(1)}$$

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dV^{(1)} = 0$$

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0$$

$$\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = 0$$

$$T^{(1)} = T^{(2)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)}$$

De acuerdo con lo que esperaríamos con un argumento mecánico.

A partir de estas relaciones y con el conocimiento de la ecuación fundamental (junto con las de conservación) se puede encontrar los valores $U^{(1)}$, $U^{(2)}$, $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$.

¿ Qué pasa con una pared móvil y adiabática ?

Equilibrio respecto al flujo de materia : consideremos un sistema cerrado compuesto de dos sistemas simples separados por una pared que es diaterma y permeable a un tipo de material ($V = \text{cte}$).

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} dN_1^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dN_1^{(2)}$$

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad dN_1^{(2)} = -dN_1^{(1)}$$

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}}$$

$$\frac{\mu_1^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} \quad (\text{hence also } \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)})$$

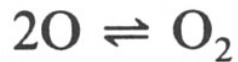
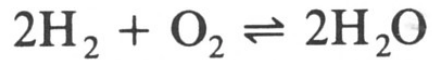
Así como la temperatura se puede ver como un “potencial” para el flujo de calor, la presión para los cambios de volumen, el potencial químico se puede ver como un “potencial” para el flujo de materia. Una diferencia de potencial químico proporciona una “fuerza” para el flujo de materia. Analizando el cambio de entropía (a $T^{(1)} = T^{(2)}$).

$$dS = \frac{\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}}{T} dN_1^{(1)}$$

Para que $dS > 0$, el flujo de materia debe ir de mayor potencial químico a menor.

Equilibrio Químico : en una reacción química el número de moles de una sustancia crece o decrece a expensas de otro.

Una reacción química tiene la forma:



$$0 \rightleftharpoons \sum_j \nu_j A_j$$

El cambio de entropía, si todos los demás parámetros permanecen constantes:

$$dS = - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dN_j$$

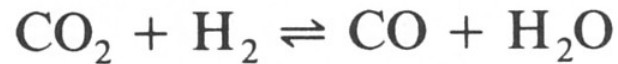
$$dS = - \frac{d\tilde{N}}{T} \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j$$

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0$$

Si introducimos H_2 , O_2 y CO_2 en una vasija.



$$\mu_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$



$$\mu_{\text{CO}_2} + \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{CO}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$



$$\mu_{\text{CO}} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{CO}_2}$$

Hay dos ecuaciones independientes y tres ligaduras (las cantidades de H, O y C). Hay por tanto 5 ecuaciones para saber 5 incógnitas $N(\text{H}_2)$, $N(\text{O}_2)$, $N(\text{CO}_2)$, $N(\text{CO})$ y $N(\text{H}_2\text{O})$.