

Clase 16

Ecuación de Euler

- Vimos que las variables de estado que describen un sistema pueden ser extensivas (proporcionales al “tamaño” del sistema) o intensivas (independientes del “tamaño” del sistema). Podemos usar el hecho de que estos distintos tipos de variables se comportan de manera distinta y de que pares de variables intensivas y extensivas (variables conjugadas) están asociadas entre sí para derivar relaciones útiles entre distintas variables de estado.
- La Ecuación de Euler relaciona todas las variables intensivas y extensivas que describen un sistema. Para derivarla partamos con un sistema compuesto por un número **k** de especies de partículas:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i$$

Ecuación de Euler

- Las variables de estado extensivas (**U, S, V, N_i**) son proporcionales al “tamaño” del sistema, por lo tanto si una de ellas cambia por un cierto factor multiplicativo, también lo deben hacer las otras. Para la función fundamental **U(S, V, N_i)** particularmente se cumple que:

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_k)$$

- Por otra parte las variables intensivas son independientes del “tamaño” del sistema, por lo tanto su valor no cambia si el sistema “crece” por un factor α . Por ejemplo en el caso de la temperatura se cumple que:

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k) = T(S, V, N_1, \dots, N_k)$$

- Funciones como U se llaman funciones homogéneas de primer orden y funciones como T se llaman funciones homogéneas de orden cero.

Ecuación de Euler

- Supongamos que sometemos a un sistema a un crecimiento infinitesimal de su tamaño ($\alpha = \mathbf{1} + \epsilon$, con $\epsilon \ll \mathbf{1}$). En ese caso podemos expandir la función fundamental en una serie de Taylor:

$$U((1 + \epsilon)S, \dots) = U + \frac{\partial U}{\partial S} \epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \epsilon V + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_k} \epsilon N_k$$

- Recordando que para la función fundamental las ecuaciones de estado están dadas por:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \quad ; \quad \frac{\partial U}{\partial V} = P \quad ; \quad \frac{\partial U}{\partial N_1} = \mu_1 \quad ; \quad \dots \quad \frac{\partial U}{\partial N_k} = \mu_k$$

- Tenemos que:

$$U((1 + \epsilon)S, \dots) = U + \epsilon U = U + \epsilon \left(TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i \right)$$

Ecuación de Euler

- Por lo tanto, basado en la forma en la que escalan las variables de estado extensivas e intensivas tenemos que para todo sistema termodinámico se cumple de forma general que:

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i$$

- Esta es la Ecuación de Euler, la que relaciona todas las variables de estado que describen el sistema (y no solo sus diferenciales). Notar que su validez no es obvia a partir del diferencial de la función fundamental, ya que las variables de estado dependen unas de otras. El hecho de que se cumpla la Ecuación de Euler implica que las variables intensivas no se comportan de manera absolutamente independiente entre sí, sino que están relacionadas unas con otras de una manera específica.

Relación de Gibbs-Duhem

- Partiendo de la Ecuación de Euler

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i$$

y tomando el diferencial de U tenemos que:

$$dU = TdS + PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i + SdT - VdP + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i$$

- Comparando esto con la I ra ley de la termodinámica:

$$dU = TdS + PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$$

Relación de Gibbs-Duhem

- Implica que de forma general se debe cumplir que:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i = 0$$

- Esta es la Relación de Gibbs-Duhem. Es una ecuación diferencial que permite obtener la dependencia funcional de una variable intensiva con respecto a las otras variables intensivas. Esta relación impone una restricción en la forma en que pueden variar las variables de estado intensivas por lo tanto refleja el hecho de que no son independientes entre sí.
- Veamos un ejemplo de como podemos usar la Ecuación de Euler y la Relación de Gibbs-Duhem para derivar la dependencia de una variable intensiva con respecto a las otras.

El Potencial Químico (μ) de un Gas Ideal

- La relación de Gibbs-Duhem para un gas ideal compuesto por una sola especie de partículas es:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

- Por lo tanto el diferencial del potencial químico es:

$$d\mu(P, T) = -\frac{S(P, T)}{N}dT + \frac{V(P, T)}{N}dP$$

- Recordemos (clase 7) que la entropía de un gas ideal está dada por:

$$S(T, V) = Nk \left(s_0(T_0, V_0) + \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \right)$$

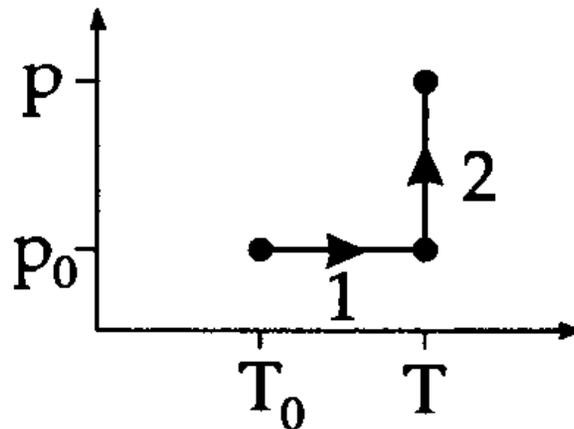
donde $\mathbf{s_0}$ es una constante que determina el valor de la entropía en el estado $\mathbf{T_0, P_0, V_0}$.

El Potencial Químico (μ) de un Gas Ideal

- Con lo que tenemos:

$$d\mu(P, T) = - \left(s_0 k + k \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \right) dT + kT \frac{dP}{P}$$

- Para obtener el potencial químico en función de T y P debemos integrar esta ecuación diferencial entre un estado ($\mathbf{T}_0, \mathbf{P}_0, \mathbf{V}_0$) y un estado ($\mathbf{T}, \mathbf{P}, \mathbf{V}$). Usando el hecho de que μ es una variable de estado (i.e. tiene un diferencial exacto) podemos elegir cualquier trayectoria de integración y el resultado debe ser el mismo. Eligiendo la trayectoria que muestra la figura tenemos:



El Potencial Químico (μ) de un Gas Ideal

$$\mu(P, T) = \mu_0(P_0, T_0) - \int_{T_0}^T \left(s_0 k + \frac{5}{2} k \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) dT + kT \int_{P_0}^P \frac{dP}{P}$$

- Donde usamos el hecho de que en la parte 1 de la trayectoria $d\mathbf{P}=\mathbf{0}$ y $\mathbf{P}=\mathbf{P}_0$, y en la parte 2 de la trayectoria $d\mathbf{T}=\mathbf{0}$ y $\mathbf{T}=\mathbf{T}$. Ahora usando el hecho de que:

$$\int \ln x \, dx = x \ln x - x$$

- Llegamos a que:

$$\mu(P, T) = \mu_0(P_0, T_0) - s_0 k(T - T_0) - \frac{5}{2} kT \ln \frac{T}{T_0} + \frac{5}{2} k(T - T_0) + kT \ln \frac{P}{P_0}$$

El Potencial Químico (μ) de un Gas Ideal

- Reordenando:

$$\mu(P, T) = \mu_0(P_0, T_0) - kT \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) k(T - T_0)$$

- Ahora usando la Ecuación de Euler: $U = TS - PV + \mu N$

- Para cada uno de los términos tenemos:

$$U = \frac{2}{3} NkT$$

$$PV = NkT$$

$$TS = NkT s_0 + NkT \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]$$

$$N\mu = N\mu_0 - NkT \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] + \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) Nk(T - T_0)$$

El Potencial Químico (μ) de un Gas Ideal

- Reemplazando en la Ecuación de Euler y reordenando podemos llegar a que:

$$\mu_0 = \left(\frac{5}{2} - s_0 \right) kT_0$$

- Ahora podemos usar esto para reemplazar s_0 en la ecuación que habíamos derivado para el potencial químico de modo de obtener el potencial químico en función de \mathbf{P} y \mathbf{T} :

$$\mu(P, T) = kT \left[\frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/3} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right) \right]$$

- Este es el potencial químico de un gas ideal. Depende principalmente de la energía cinética de las partículas que es proporcional a $k\mathbf{T}$, pero también depende de la presión del gas.

El Potencial Químico (μ) de un Gas Ideal

$$\mu(P, T) = kT \left[\frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left(\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/3} \left(\frac{P_0}{P} \right) \right) \right]$$

- Si un sistema a temperatura \mathbf{T} y presión \mathbf{P} aumenta su número de partículas por una cantidad \mathbf{dN} , manteniendo la entropía \mathbf{S} y el volumen \mathbf{V} constantes, el cambio en la energía \mathbf{U} es $\mu(\mathbf{P}, \mathbf{T})\mathbf{dN}$
- $\mu(\mathbf{P}, \mathbf{T})$ suele ser negativo en condiciones standard. Si agrego una partícula y quiero mantener \mathbf{S} y \mathbf{V} constante debo compensar los nuevos microestados posibles para esa partícula con una disminución de los microestados en el espacio de velocidades de todas las otras partículas. Por lo tanto \mathbf{T} y \mathbf{U} deben disminuir.
- También, vimos que alcanzar el equilibrio químico entre dos sistemas que pueden intercambiar partículas requiere que las partículas se muevan del sistema de alto potencial químico al sistema de bajo potencial químico. La dependencia con \mathbf{P} indica que zonas de alta presión tienen un mayor potencial químico que zonas de baja presión a la misma temperatura. Por esto las partículas fluyen de zonas de alta presión a zonas de baja presión.

Potenciales Termodinámicos

- Sabemos por experiencia que un sistema que no está aislado tiende a minimizar su energía potencial. Por ejemplo, un péndulo que sufre de roce con el aire tiende a minimizar su energía potencial por medio de transmitirle calor al entorno (i.e. el aire).
- Por otra parte la 2da ley de la termodinámica nos dice que los sistemas aislados tienden siempre de manera irreversible hacia un máximo en la entropía.
- Podemos asociar la tendencia de un sistema aislado a maximizar la entropía con la tendencia de una parte de ese sistema a minimizar su energía potencial.
- Podemos hacernos la pregunta: **¿Tienden los sistemas no aislados a minimizar su energía potencial debido a la tendencia del Universo a maximizar su entropía? La respuesta es si.** Veámoslo con un ejemplo.

Potenciales Termodinámicos

- Supongamos que tenemos el sistema en la figura, el cual está aislado pero dividido en dos sub-sistemas. El de la izquierda (sistema **1**) posee energía potencial (interna) de algún tipo (e.g. gravitacional, electromagnética, química, etc.) y por lo tanto puede hacer trabajo a expensas de ésta sobre el sistema de la derecha (sistema **2**). Supongamos que una fracción ϵ de ese trabajo se dispersa en **2** en forma de calor y una fracción $(1-\epsilon)$ en forma de trabajo. Supongamos también por simplicidad que el sistema **1** es adiabático. Tenemos entonces:

$$dU_2 = \delta Q_2 + \delta W_2 = -dU_1 = -\delta W_1 > 0$$

$$\delta Q_2 = -\epsilon \delta W_1 > 0$$

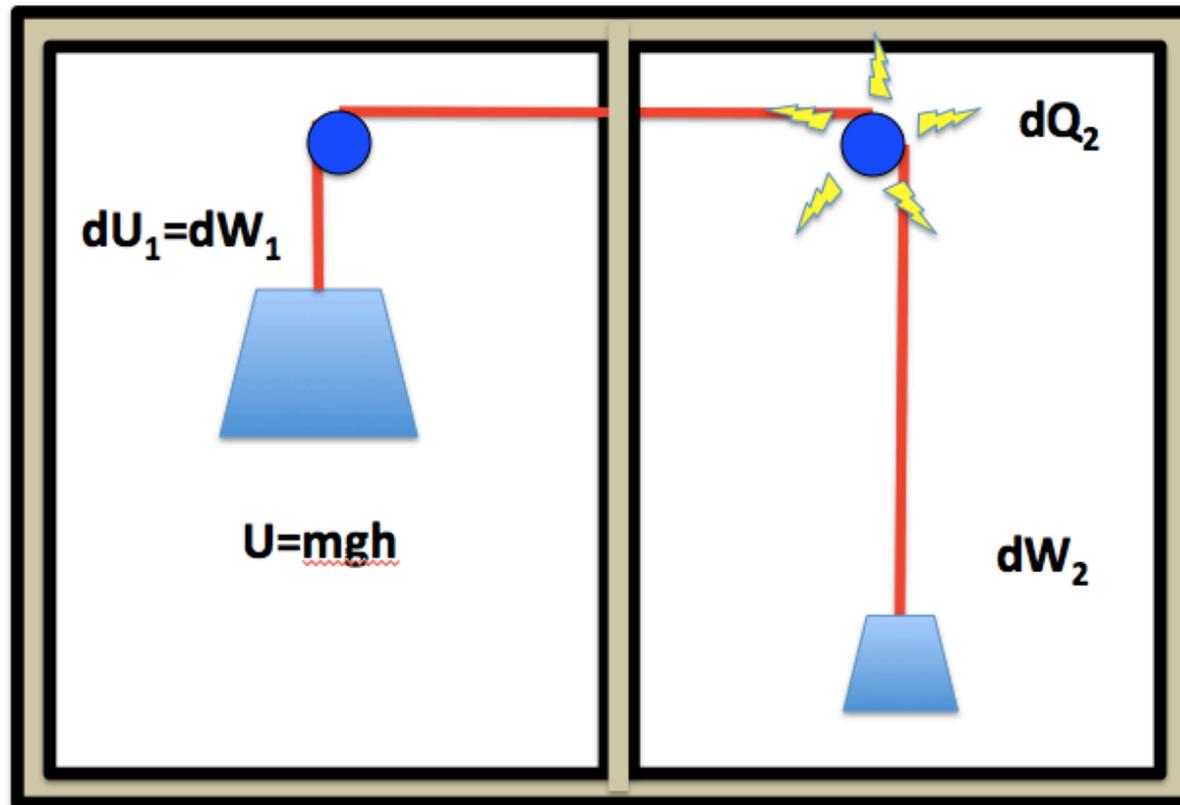
$$\delta W_2 = -(1 - \epsilon) \delta W_1 > 0$$

$dU_1 = \delta W_1$ $\delta Q_1 = 0$ S_1	dU_2 $= \delta W_2 + \delta Q_2$ S_2
--	--

Potenciales Termodinámicos

Polea sin roce

Polea con roce



Potenciales Termodinámicos

- En este ejemplo, como el sistema 1 es adiabático ($\delta Q_1=0$) y como $\delta Q_2>0$ tenemos que si la transferencia de calor sucede a temperatura constante:

$$\delta Q_1 = TdS_1 = 0$$

$$\delta Q_2 = TdS_2 > 0$$

- Y el cambio en la entropía total del sistema es:

$$dS_{tot} = dS_1 + dS_2 > 0$$

- O sea que la disminución en la energía potencial del sistema 1 va de la mano de un aumento en la entropía del sistema total debido a la transferencia de calor al sistema 2. También vemos que como $dS_{tot}>0$ el sistema no está en equilibrio y el sistema 1 no dejará de hacer trabajo hasta que se alcance el equilibrio ($dS_{tot}=0$), lo que sucede cuando su energía potencial alcance un mínimo ($dU_1=dW_1=0$). El principio de “minimización de la energía potencial” se deriva de la 2da ley de la termodinámica.

Potenciales Termodinámicos

- Por lo tanto podemos pensar en la entropía como un potencial, el cual se maximiza en vez de minimizarse. Decimos que la entropía **S** es un **potencial termodinámico**. La energía interna **U** también es un potencial termodinámico.
- Tanto la función **U(S,V,N)** como **S(U,V,N)** son **funciones fundamentales**, o sea contienen toda la información necesaria para describir al sistema, ya que sus derivadas permiten obtener todas las ecuaciones de estado.

- Para la energía interna: $dU = TdS - PdV + \mu dN + \dots$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N,\dots} \quad -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N,\dots} \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V,\dots}$$

- Para la entropía: $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN - \dots$

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N,\dots} \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N,\dots} \quad -\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U,V,\dots}$$

Potenciales Termodinámicos

- En la práctica, rara vez se encuentra uno con un sistema aislado. Para sistemas no aislados el equilibrio no implica $d\mathbf{S}=\mathbf{0}$, por lo que la entropía no adquiere un valor constante y es por lo tanto difícil de medir. Recordar que la 2da ley se aplica solo a sistemas aislados. Describir estos sistemas con una función fundamental $\mathbf{U}(\mathbf{S},\mathbf{V},\mathbf{N})$ o $\mathbf{S}(\mathbf{U},\mathbf{V},\mathbf{N})$ no es trivial.
- Para lidiar con sistemas no aislados, es conveniente definir otro potencial termodinámico que no dependa de \mathbf{S} , pero que conserve la información completa para describir el sistema y se minimize (i.e. adopte un valor constante) cuando el sistema está en equilibrio.
- Por ejemplo, para un sistema no aislado que se mantiene a temperatura constante \mathbf{T} la cual está bien definida, podemos construir un potencial que dependa de \mathbf{T} en vez de \mathbf{S} .

Potenciales Termodinámicos

- Los potenciales termodinámicos son funciones de estado que **cumplen con tres características:**

1 - Tienen unidades de energía.

2 - Conservan toda la información necesaria para derivar todas las ecuaciones de estado que describen al sistema.

3 - Son funciones que adoptan un extremo (mínimo o máximo) en un estado de equilibrio termodinámico.

- Además de la Entropía (**S**) y la Energía Interna (**U**) vamos a estudiar otros cuatro de potenciales termodinámico:

1 - La Energía Libre de Helmholtz (**F**)

2 - La Entalpía (**H**)

3 - La Entalpía Libre de Gibbs (**G**)

4 - El Gran Potencial Termodinámico (**Φ**)