TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

Tema 10 - APLICACIÓN DE LA TERMODINÁMICA A SISTEMAS ABIERTOS

Sistemas abiertos. Teorema de Euler. Potencial químico. Potenciales químicos en sistemas homogéneos y heterogéneos. Ecuación de Gibbs-Duhem. Equilibrio térmico, mecánico y químico o difusivo. Generalización a sistemas abiertos. Resumen de los principios de la termodinámica desde el punto de vista axiomático. Principios de mínimo para los potenciales y de máxima entropía.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

- Callen, Capítulos 6 y 11
- Zemansky (7^{th} ed.), Capítulo 11

Generalización a sistemas abiertos

Sistemas cerrados (sólo intercambian calor o trabajo con su entorno; su composición permanece constante) :

$$dU(V,S)=-PdV+TdS$$

Sistemas abiertos
(las paredes son ***permeables*** al paso o intercambio de materia) :

$$dU(V,S,n)=-PdV+TdS+\mu dn$$

$$dU(V,S,n)=\left(\frac{\partial U}{\quad}\right. \quad dV+\left(\frac{\partial U}{\quad}\right. \quad dS+\left(\frac{\partial U}{\quad}\right. \quad dn$$

Generalización a sistemas abiertos

$$dU(V,S,n) = -PdV + TdS + \mu dn$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,S}$$

μ : potencial químico

Sistemas cerrados:

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$$

Sistemas abiertos:

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS + \mu \cdot dn$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS + \mu \cdot dn$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \mu \cdot dn$$

Generalización a sistemas abiertos

Sistemas con ***c*** multicomponentes::

$$dU(V,S,n_i) = -PdV + TdS + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j \neq n_i}$$

μ : potenciales químicos

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$i=1$

Funciones homogéneas y teorema de Euler

DEFINICIÓN: ***f*** **(*x,y,z*)** es función homogénea de grado ν si:

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda^{\nu} \cdot f(x,y,z)$$

TEOREMA de EULER:

Si ***f*** **(*x,y,z*)** es homogénea de grado ν se verifica que

$$x\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) + y\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) + z\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) = \nu \cdot f(x,y,z)$$

Propiedades molares parciales

Consideremos una magnitud extensiva cualquiera
***A* (*T,P; n*$_1$*, n*$_2$*,…, n*$_c$)**

$$A(T,P;\lambda n_1,\lambda n_2,...,\lambda n_c)=\lambda\cdot A(T,P;n_1,n_2,...,n_c)$$

que es homogénea de grado 1
respecto a las cantidades de cada componente

Aplicando el Teorema de Euler: $$n_1\left(\frac{\partial A}{\partial n_1}\right)+n_2\left(\frac{\partial A}{\partial n_2}\right)+...+n_c\left(\frac{\partial A}{\partial n_c}\right)=1\cdot A$$

$$A=\sum_{i=1}^{c} n_i\left(\frac{\partial A}{\partial \dots}\right)$$

Relación entre el potencial químico y la energía libre de Gibbs

$$dG(P,T,n_i) = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq n_i}$$

$$G = \sum_{i=1}^{c} n_i \cdot \overline{g_i}$$

$$\overline{g_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

$$\overline{g_i} = \mu_i$$

¡ El potencial químico de un componente coincide con su energía libre de Gibbs molar !

$$G = \sum^{c} n_i \cdot \mu_i$$

$$dG(P,T,n_i) = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum^{c} \mu_i dn_i$$

Ecuación de Gibbs-Duhem

$$dG(P,T,n_i) = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i}$$

$$G = \sum_{i=1}^{c} n_i \cdot \overline{g_i} = \sum_{i=1}^{c} n_i \cdot \mu_i$$

$$dG = \sum_{i=1}^{c} n_i \cdot d\mu_i + \sum_{i=1}^{c} \mu_i \cdot dn_i$$

Resumen de la formulación axiomática de la termodinámica [Callen]

Postulado I. *Existen estados particulares (denominados estados de equilibrio) que, macroscópicamente, quedan caracterizados por completo cuando se especifica su energía interna U y un conjunto de parámetros extensivos $X_1, X_2, \ldots, X_t$ que se enumerarán más adelante explícitamente.*

Postulado II. *Existe una función (denominada entropía) de los parámetros extensivos, definida para todos los estados de equilibrio, que tiene la propiedad siguiente. Los valores asumidos por los parámetros extensivos en ausencia de ligaduras son aquellos que maximizan la entropía respecto al conjunto de estados de equilibrio ligados.*

Postulado III. *La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto a la de los subsistemas constituyentes (por lo que la entropía de cada sistema constituyente es una función de primer orden homogénea de los parámetros extensivos). La entropía es continua y diferenciable, y es una función monótonamente creciente de la energía.*

Postulado IV. *La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el que* $T \equiv (\partial U/\partial S)_{X_1, X_2, \ldots} = 0$.

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

$(T > 0)$

Resumen de la formulación axiomática de la termodinámica [Callen]

Principios extremales de entropía máxima y energía mínima

Principio de entropía máxima: en estado de equilibrio y en ausencia de ligaduras los parámetros internos toman aquellos valores que maximizan la ENTROPÍA para una energía interna dada.

Principio de energía mínima: en estado de equilibrio y en ausencia de ligaduras los parámetros internos toman aquellos valores que minimizan la ENERGÍA INTERNA para ***S*** = constante.

Principios extremales de los potenciales termodinámicos:
en estado de equilibrio y en ausencia de ligaduras los parámetros internos toman aquellos valores que minimizan

Resumen de la formulación axiomática de la termodinámica [Callen]

Principios extremales de entropía máxima y energía mínima