

Clase 3 Termodinámica desde los postulados de Callen

Vamos a replantear la termodinámica formalizándola en base de postulados.

Postulado I:

Existen estados particulares de los sistemas simples, llamados estados de equilibrio, que desde el punto de vista macroscópico están completamente caracterizados por la energía, el volumen y el número de moles de los componentes químicos.

¿Qué plantea este enunciado?

Los estados de equilibrio se pueden caracterizar por los parámetros extensivos U , V y N_i . Recordar que dentro de estos sistemas no consideramos efectos tales como campos gravitatorio, electromagnético, etc.

Observaciones:

-Si ampliamos los sistemas a tratar e incluimos aquellos que poseen propiedades magnéticas, eléctricas, etc., ampliaremos el número de parámetros extensivos necesarios para caracterizar el estado de equilibrio.

-Si solo dependen de U , V , N_i entonces las propiedades de un sistema en equilibrio no dependen de la historia. No es fácil probar que las propiedades efectivamente no dependen del tiempo, pero si es fácil probar cuando dependen (ej. distintos tipos de aceros de igual composición), lo cual nos permite un criterio para analizar si esta fuera de equilibrio

¿Cómo? Por ejemplo, aplicando la idea que si un sistema fuera de equilibrio se analiza utilizando el formalismo de la termodinámica, se llega a inconsistencias.

¿Recuerdan el problema central de la termodinámica? “El problema central de la termodinámica es predecir el estado al que evoluciona un sistema físico compuesto cuando se remueve una ligadura interior” En busca de su solución postulamos:

Postulado II (principio maximal)

Existe una función llamada entropía S de los parámetros extensivos de cualquier sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio, que tiene la propiedad: los valores que toman los parámetros extensivos, en ausencia de ligaduras internas, son aquellos que maximizan S respecto al conjunto de los **estados de equilibrio ligados**.

-En ausencia de ligaduras el sistema puede “elegir” entre un conjunto de estados, cada uno alcanzable por una ligadura adecuada, el elegido es aquel para el cual S del sistema compuesto es máxima.

Ejemplo: Supongamos un gas encerrado en un cilindro adiabático y rígido dividido a la mitad por una pared impermeable y diatérmica. N moles del gas se encuentran en el compartimiento de la izquierda y N' en el de la derecha, con $N \gg N'$. Si permitimos que la pared se mueva, ¿dónde se ubicará la pared cuando el sistema alcance el equilibrio?

¿Cuáles son los estados ligados de los que habla el postulado? Distintas ubicaciones de la pared.

¿Cómo probamos que una ubicación de la pared propuesta corresponde a un máximo de la entropía?

Para esto necesitamos conocer la función $S(U, V, N_i)$ y maximizarla en función del parámetro que caracterice la ligadura (pared móvil interior). La función $S(U, V, N_i)$ se llama **ecuación fundamental** y como veremos más adelante contiene toda la información deducible para el sistema.

Postulado III

La entropía de un sistema compuesto es aditiva respecto a los subsistemas constituyentes, la entropía es continua, diferenciable y es una función monótonamente creciente de la energía.

Consecuencias de este postulado:

-Cuando aplicamos esta aditividad a un sistema compuesto por λ subsistemas idénticos:

$$S_T(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \sum_{i=1}^{\lambda} S(U, V, N) = \lambda S(U, V, N)$$

Esto significa que la entropía es una función homogénea de grado 1, lo mismo ocurre con la energía, y se condice con el hecho de que estas funciones son variables termodinámicas extensivas.

-El hecho que S sea monótonamente creciente con la energía implica que $\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} > 0$, recordando que para un sistema cerrado (N constante) $dU = dQ - pdV$, $TdS = dU + pdV$, es decir $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$

$$\text{Así, } \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} = \frac{1}{T} > 0$$

-Continuidad, diferenciabilidad y monotonía nos permiten invertir la relación obteniendo la ecuación fundamental en la representación energética: $U(S, V, N_i)$, a la cual los estados de equilibrio corresponden a un mínimo.

-Del hecho que S y U sean homogéneas de grado 1 podemos escribir la entropía molar de un sistema con una componente como:

$$S(U, V, N) = NS \left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1 \right) = NS(u, v, 1) = Ns(u, v)$$

con $s(u, v)$ la entropía de un sistema con $N=1$ o molar $s(u, v) = S(U, V, N)/N$

Postulado IV

La entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = 0$, es decir, $T=0$.

Las consecuencias de este postulado están relacionadas con la definición del valor absoluto de la entropía, el comportamiento de los observables en la cercanía del cero kelvin y la imposibilidad de alcanzarlo.

Relación de los parámetros intensivos con las derivadas parciales en la representación energética:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N_i} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N_i} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right|_{S,V} dN_i$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N_i} = T; \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N_i} = -P; \quad \left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right|_{S,V} = \mu_i \text{ es el potencial químico de la componente } i.$$

$$dU = TdS - PdV + \mu_i dN_i$$

$T(S, V, N_i)$, $P(S, V, N_i)$, $\mu_i(S, V, N_i)$ son relaciones entre los parámetros intensivos y extensivos y son llamadas ecuaciones de estado. Cada una de ellas posee información incompleta del sistema que representa y por lo tanto el conocimiento completo es posible si se conocen todas.

Como consecuencia de que, U es homogénea de grado 1, las ecuaciones de estado son homogéneas de grado cero, en acuerdo con que las mismas dan variables intensivas.

En la representación entrópica: $\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N_i} = \frac{1}{T}$; $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N_i} = \frac{P}{T}$; $\left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right|_{U,V} = -\frac{\mu_i}{T}$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu_i}{T}dN_i$$

¡Cuidado no mezclar representaciones!

Representación	Ec. Fundamental	Parámetros intensivos	Variables conjugadas
Energética	$U(S, V, N)$ $dU = TdS - PdV + \mu_i dN_i$	$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right _{V, N_i}$ $-p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _{S, N_i}$ $\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right _{S, V}$	$T \text{ y } S$ $-p \text{ y } V$ $\mu_i \text{ y } N_i$
Entrópica	$S(U, V, N)$ $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu_i}{T}dN_i$	$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right _{V, N_i}$ $\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right _{U, N_i}$ $-\frac{\mu_i}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right _{U, V}$	$\frac{1}{T} \text{ y } U$ $\frac{p}{T} \text{ y } V$ $-\frac{\mu_i}{T} \text{ y } N_i$

Observación: para reconocer una ecuación como relación fundamental (S o U) y diferenciarla de una ecuación de estado debemos preguntarnos:

- ¿En cuál representación está escrita?
- ¿Es homogénea de grado 1?
- ¿Es una función continua y diferenciable?
- ¿La entropía es monótona creciente con U?
- ¿La entropía tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero?

Ejemplo: Indicar cuál de las siguientes ecuaciones es una ecuación fundamental:

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

$$U = \frac{U_0 S^2}{V} e^{\frac{S}{NR}}$$

En el primer caso U no es función S, V y N. En el segundo *caso es una ecuación fundamental*.

Ecuación de Euler:

Sabemos obtener las ecuaciones de estado a partir de la ecuación fundamental, pero ¿cómo obtenemos la ecuación fundamental conociendo las ecuaciones de estado?

Derivemos la ecuación $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_n) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_n)$ respecto de λ .

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial(\lambda)} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \frac{\partial(\lambda V)}{\partial(\lambda)} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_1)} \frac{\partial(\lambda N_1)}{\partial(\lambda)} + \dots + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_n)} \frac{\partial(\lambda N_n)}{\partial(\lambda)} = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$$

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_1)} N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_n)} N_n = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$$

Esta relación se cumple para cualquier valor de λ y en particular para $\lambda = 1$.

$$\frac{\partial U}{\partial(S)} S + \frac{\partial U}{\partial(V)} V + \frac{\partial U}{\partial(N_1)} N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial(N_n)} N_n = U(S, V, N_1, \dots, N_n)$$

$$TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_n N_n = U$$

$$U = TS + \sum_{j=1}^{n+1} P_j X_j,$$

con $X_j = V, N_1, \dots, N_n$ los parámetros extensivos. T y $P_j = \frac{\partial U}{\partial X_j}$ los parámetros intensivos en la representación energética.

En la representación entrópica la ecuación de Euler: $S = \sum_{j=0}^{n+1} X_j F_j$ con $X_j = U, V, N_1, \dots, N_n$ los parámetros extensivos y $F_j = \frac{\partial S}{\partial X_j}$, los parámetros intensivos en la representación entrópica ($F_0 = \frac{1}{T}$ y $F_j = -\frac{P_j}{T}$).

La podemos escribir para un sistema simple de n componentes: $S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \frac{\mu_1}{T} N_1 + \dots - \frac{\mu_n}{T} N_n$

De esta forma si conocemos las ecuaciones de estado por sustitución en la ecuación de Euler es posible obtener la ecuación Fundamental

Relación de Gibbs-Duhem

Diferenciando la ecuación de Euler en la representación energética:

$$dU = TdS + SdT + \sum_{j=1}^{n+1} P_j dX_j + \sum_{j=1}^{n+1} X_j dP_j$$

Comparando con $dU = TdS + \sum_{j=1}^{n+1} P_j dX_j$ obtenemos la ecuación de Gibbs Duhem

$$SdT + \sum_{j=1}^{n+1} X_j dP_j = 0$$

La ecuación de Gibbs-Duhem prueba que los parámetros intensivos están relacionados y que para un sistema de n componentes solo $n+1$ parámetros intensivos son independientes, es decir tenemos $n+1$ grados de libertad termodinámicos ¿Quiénes son los $n+1$ parámetros intensivos?

Para un sistema simple de un solo componente: $SdT - VdP + Nd\mu = 0$

$$d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dP$$

$$d\mu = -sdT + vdP$$

En la representación entrópica la ecuación de Gibbs-Duhem: $\sum_{j=0}^{n+1} X_j dF_j = 0$

Para un sistema simple de un solo componente: $Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{P}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right)$$

La ecuación de Gibbs-Duhem nos permite obtener la totalidad de las ecuaciones de estado y a partir de esto con Euler podemos obtener la ecuación fundamental.

Apliquemos la idea para hallar la ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico a partir de las ecuaciones de estado: $PV = NRT$, $U = \frac{3}{2}NRT$

¿En qué representación trabajaremos?

¿En la representación elegida de cuáles variables de estado dependerá el potencial químico?

Elijo la entrópica: $\frac{P}{T} = \frac{R}{v}$ y $\frac{1}{T} = \frac{3R}{2u}$ $d\left(\frac{P}{T}\right) = -\frac{R}{v^2} dv$, $d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{3R}{2u^2} du$

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right) \Rightarrow d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{3R}{2u} du - \frac{R}{v} dv$$

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{3R}{2} \ln u + f(v)$$

$$\left. \frac{\partial \left(\frac{\mu}{T} \right)}{\partial v} \right|_u = f'(v) = -\frac{R}{v} \Rightarrow f(v) = -R \ln(v) + cte$$

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{3R}{2} \ln(u) - R \ln(v) + cte$$

Introduciendo en la ecuación de Euler:

$$S = \frac{3RN}{2U}U + \frac{RN}{V}V + \frac{3RN}{2} \ln\left(\frac{U}{N}\right) + RN \ln\left(\frac{V}{N}\right) + cte N$$

$$S = \frac{5RN}{2} + cteN + RN \ln\left(\frac{U}{N}\right)^{3/2} + RN \ln\left(\frac{V}{N}\right)$$

$$S = N \left(cte + R \ln\left(\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}}\right) \right)$$

Existe otra forma más directa:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$$

Usando las ecuaciones de estado: $\frac{1}{T} = \frac{3R}{2u}$ y $\frac{P}{T} = \frac{R}{v}$

$$ds = \frac{3R}{2u} du + \frac{R}{v} dv$$

Esta expresión sigue siendo un diferencial exacto y podemos trabajarla de igual manera que con el potencial químico.