

## Clase 5

### Gas ideal Multicomponente

**Teorema de Gibbs:** La entropía de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las entropías de cada gas, como si cada gas ocupará el volumen  $V$  solo, a una temperatura  $T$ . Obtuvimos la entropía de un gas ideal:

$$S = Ncte + N \ln \left( \frac{U^{cV}}{N^{c+1}} \right) \text{ con } c = \frac{3}{2} \text{ o } \frac{5}{2} \text{ segun sea mono o diatómico}$$

Para una mezcla de gases ideales usando el teorema de Gibbs:

$$S = Ncte + R \sum_i N_i \ln \left( \frac{U_i^{c_i V}}{N_i^{c_i+1}} \right) \quad (1) \text{ con } N = \sum_i N_i$$

$$U_i = c_i N_i RT$$

Reemplazando  $U_i$ :

$$S(T, V, N_i) = Ncte + R \sum_i N_i \ln \left( \frac{(c_i N_i RT)^{c_i V}}{N_i^{c_i+1}} \right) = Ncte + R \sum_i N_i \ln \left( \frac{(c_i RT)^{c_i V}}{N_i} \right)$$

$$S = Ncte + R \sum_i N_i \ln \left( \frac{T^{c_i V}}{N_i} \right) + \sum_i N_i c_i \ln(c_i R) = S_0 + R \sum_i N_i \ln \left( \frac{T^{c_i V}}{N_i} \right),$$

donde  $S_0 = Ncte + \sum_i N_i c_i \ln(c_i R)$ .

$$S = S_0 + R \sum_i N_i c_i \ln(T) + R \sum_i N_i \ln \left( \frac{V}{N_i} \right)$$

El ultimo termino podemos reescribir usando  $\frac{1}{N_i} = \frac{N}{NN_i}$

$$S = NS_{0i} + R \sum_i N_i c_i \ln(T) + R \sum_i N_i \ln \left( \frac{V}{N} \right) - R \sum_i N_i \ln \left( \frac{N_i}{N} \right)$$

$$S = NS_{0i} + R \sum_i N_i c_i \ln(T) + RN \ln \left( \frac{V}{N} \right) - R \sum_i N_i \ln \left( \frac{N_i}{N} \right) \quad (2)$$

Definimos la entropía de mezcla como la diferencia entre la entropía de una mezcla (2) y la entropía de una colección de sistemas donde los gases están separados, pero a la misma temperatura, y con la misma densidad igual a la de la mezcla  $\frac{V}{N} = \frac{V_i}{N_i}$ .

$$S_{\text{colección}} = Ncte + R \sum_i N_i \ln \left( \frac{(c_i N_i RT)^{c_i V_i}}{N_i^{c_i+1}} \right) = Ncte + R \sum_i N_i \ln \left( \frac{(c_i RT)^{c_i V}}{N} \right)$$

$$S_{\text{colección}} = NS_{0i} + R \sum_i N_i c_i \ln(T) + RN \ln \left( \frac{V}{N} \right)$$

$$S_{\text{mezcla}} = S - S_{\text{colección}} = - \sum_i N_i \ln \left( \frac{N_i}{N} \right) \quad (3)$$

Usando (1) podemos calcular el resto de las ecuaciones de estado:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{UN_i} = \frac{p}{T} = R \sum_i N_i \frac{N_i^{c_i+1}}{U_i^{c_i V}} \frac{U_i^{c_i}}{N_i^{c_i+1}} = \sum_i \frac{N_i R}{V}$$

$$PV = \sum_i N_i RT \Rightarrow P = \frac{\sum_i N_i RT}{V} = \sum_i P_i \quad \text{con } P_i = \frac{N_i RT}{V} \text{ presión parcial de la componente } i$$

$$-\frac{\mu_j}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N_j} \right|_{UVN_{i \neq j}} = cte + R \ln \left( \frac{U_j^{c_j V}}{N_j^{c_j+1}} \right) - RN_j \frac{N_j^{c_j+1}}{U_j^{c_j V}} \frac{U_j^{c_j V}}{N_j^{c_j+2}} (c_j + 1) = cte + R \ln \left( \frac{U_j^{c_j V}}{N_j^{c_j+1}} \right) - R(c_j + 1)$$

$$\mu_j = (R(c_j + 1) - cte)T - RT \ln \left( \frac{U_j^{c_j V}}{N_j^{c_j+1}} \right)$$

$$\mu_j = Cte_j T + RT \ln \left( \frac{N_j^{c_j+1}}{(c_j N_j RT)^{c_j} V} \right) = Cte_j T + RT \ln \left( \frac{1}{(c_j RT)^{c_j}} \right) + RT \ln \left( \frac{N_j}{V} \right)$$

Los primeros términos corresponden a una función de la temperatura y los agruparemos:

$$\mu_j = f_j(T) + RT \ln \left( \frac{N_j}{V} \right) \quad (4)$$

También la podemos escribir usando  $P_j = \frac{N_j RT}{V}$ :

$$\mu_j = \phi_j(T) + RT \ln(P_j)$$

Esta forma funcional si bien es para gases ideales se usa en mezclas que llamaremos ideales.

### Ecuación de Nernst:

Consideremos un sistema aislado compuesto de dos subsistemas (A y B) separados por una membrana diatérmica permeable solo a uno de los componentes, ejemplo el 1, y que las partículas del componente 1, y también podría ser de otros, están cargadas eléctricamente. En este caso el equilibrio a trabajar es electroquímico. Debemos considerar tanto al gradiente de concentración como el eléctrico como fuerzas impulsoras que compiten para alcanzar el equilibrio. Esto quiere decir, la diferencia de concentración de 1 lleva necesariamente a una diferencia de carga eléctrica a ambos lados de la membrana, que puede estar influida si existen otros tipos de partículas cargadas. Si consideramos una solución ideal aproximamos a su potencial químico con la ecuación (4).

En equilibrio:  $T^A = T^B = T$  y  $\tilde{\mu}_1^A = \tilde{\mu}_1^B$  con  $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_E$ , reemplazando (4):

$$f_1(T) + RT \ln \left( \frac{N_1^A}{V^A} \right) + z_1 F \phi_E^A = f_1(T) + RT \ln \left( \frac{N_1^B}{V^B} \right) + z_1 F \phi_E^B$$

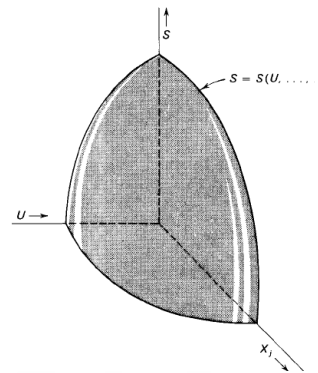
$$RT \ln \left( \frac{C_1^A}{C_1^B} \right) = z_1 F (\phi_E^B - \phi_E^A)$$

$$(\phi_E^B - \phi_E^A) = \frac{RT}{z_1 F} \ln \left( \frac{C_1^A}{C_1^B} \right) \text{ Ec. de Nernst}$$

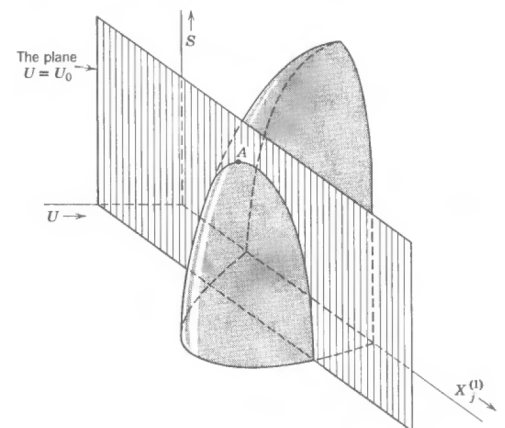
### Equivalencia de los principios extremales en las representaciones entrópica y energética:

#### Espacio de Configuraciones:

Para describir los posibles procesos que puede realizar un sistema macroscópico, debemos describir los estados termodinámicos por los que pasa. Con este fin, definimos el espacio de configuraciones termodinámicas para un sistema simple generado por la entropía  $S$  y los parámetros extensivos  $U, X_j$  (ej,  $V, N_j$ ). La ecuación fundamental  $S(U, X_j)$  define una hipersuperficie en este espacio que debe cumplir  $T > 0$  y en la cual cada punto es un estado de equilibrio. Los estados fuera de equilibrio no se representan en el espacio de configuraciones por no estar definidas las correspondientes variables termodinámicas.



En el caso de un sistema compuesto el espacio configuracional involucra los parámetros extensivos de cada subsistema. Para un sistema compuesto por dos subsistemas simples,  $S$  suele escribirse en función de los parámetros del sistema total y de uno de los subsistemas  $S(U, X_j, U^1, X_j^1)$ ; o con parámetros representativos de las ligaduras internas.



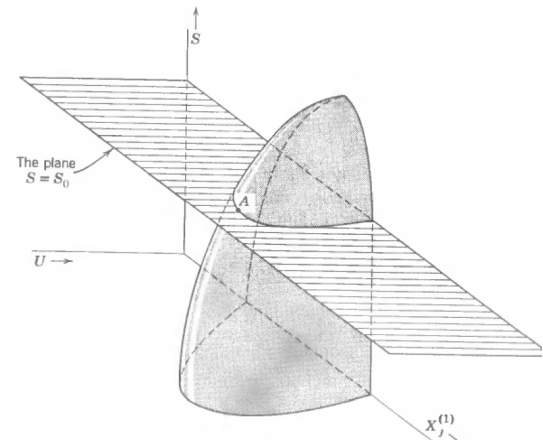
Observar que esta figura es apropiada porque nos permite buscar máximo de  $S$  (mínimo de  $U$ ) variando los parámetros extensivos del sistema compuesto. Recordemos nuestro ejemplo, un sistema aislado compuesto por dos subsistemas simples separados por una pared móvil impermeable y diatérmica. La situación es representada por un plano normal al eje  $U$ , y  $X_j^1$  relacionado con las distintas posiciones de la pared

interna. Los valores de entropía para distintas posiciones de la pared que corresponden al equilibrio están sobre la curva que pasa por A. El punto A corresponde al estado de equilibrio en ausencia de ligaduras, en acuerdo al principio de máxima entropía.

### Equivalencia de los principios extremales para U y S

**Principio Máxima Entropía:** en el estado de equilibrio los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de ligaduras internas son aquellos que maximizan la entropía respecto de un conjunto de estados ligados. Recordemos que esto es para valores dados de los parámetros extensivos del sistema total.

**Principio de mínima Energía:** en el estado de equilibrio el valor que toman los parámetros extensivos, en ausencia de ligaduras internas, son aquellos que minimizan la energía respecto de un conjunto de estados ligados (para valores dados de los parámetros extensivos del sistema total).



La equivalencia implica probar que si la entropía es máxima para valores fijos de los parámetros U y X, y  $X^1$  no ligado tomando el valor que la maximiza, entonces la energía es mínima para esos valores. La condición de máximo implica:

$$\left. \frac{\partial S(U, X, X^1)}{\partial X^1} \right|_{UX} = 0 \quad (5) \quad \left. \frac{\partial^2 S(U, X, X^1)}{\partial X^{1^2}} \right|_{UX} < 0 \quad (6),$$

Fijemos la entropía en el máximo  $S(U, X, X^1) = S_{max}$  pero permitamos una variación de U cuando varía  $X^1$  con X constante:

$$dS = 0 = \left. \frac{\partial S(U, X, X^1)}{\partial U} \right|_{XX^1} dU + \left. \frac{\partial S(U, X, X^1)}{\partial X^1} \right|_{UX} dX^1$$

Dividiendo por  $dX^1$

$$0 = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{XX^1} \left. \frac{\partial U}{\partial X^1} \right|_{SX} + \left. \frac{\partial S}{\partial X^1} \right|_{UX} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial U}{\partial X^1} \right|_{SX} + \left. \frac{\partial S}{\partial X^1} \right|_{UX}$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial X^1} \right|_{SX} = -T \left. \frac{\partial S}{\partial X^1} \right|_{UX} \quad (7)$$

Usando (5) llegamos a:  $\left. \frac{\partial U}{\partial X^1} \right|_{SX} = 0$  con lo cual U tiene un extremo en  $X^1$ .

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial X^{1^2}} \right|_{SX} = - \left. \frac{\partial T}{\partial X^1} \right|_{SX} \left. \frac{\partial S}{\partial X^1} \right|_{UX} - T \left. \frac{\partial^2 S}{\partial X^{1^2}} \right|_{UX}$$

Usando (5) y (6):  $\left. \frac{\partial^2 U}{\partial X^{1^2}} \right|_{SX} = -T \left. \frac{\partial^2 S}{\partial X^{1^2}} \right|_{UX} > 0$  Mínimo.

Esto cumple el postulado I que establece que los estados de equilibrio son independientes del proceso por el cual el sistema alcanza dicho estado.

### Procesos cuasiestáticos, reversibles e irreversibles.

Si un sistema simple está en equilibrio, no evolucionará espontáneamente. Para que esto ocurra es necesario perturbarlo, es decir, que interactúe con el entorno. En consecuencia, para analizar procesos debemos considerar sistemas compuestos que pueden estar o no en equilibrio, en el primer caso el proceso será en respuesta a la remoción de una ligadura interna.

Un proceso cuasiestático, sucesión de estados de equilibrio, corresponde a una curva en la hipersuperficie. Esta curva no es un continuo realmente sino una sucesión de puntos, ya que los procesos reales siempre involucran estados intermedios que están fuera del equilibrio y es necesario esperar un tiempo de relajación  $\tau$  para alcanzar el equilibrio. Un proceso se aproximará a uno cuasiestático cuando  $\tau \ll t$  tiempo de medida y en ese caso podemos decir que  $dS = dQ/T$ .

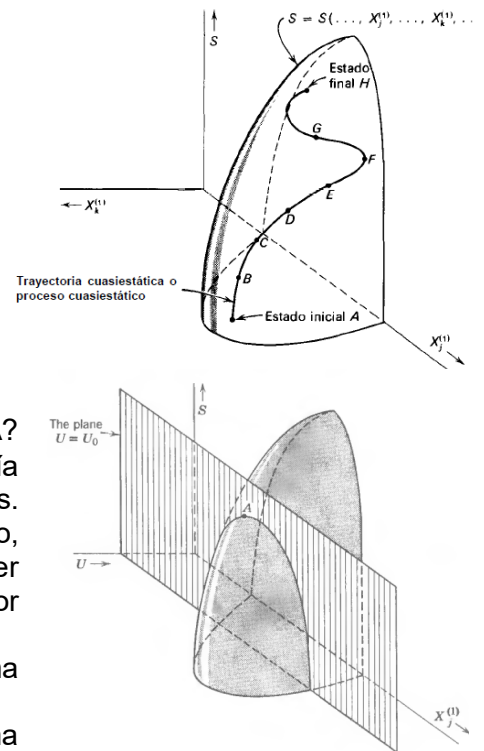
Si un sistema aislado realiza un proceso espontáneo que lo lleva al estado A de la figura por remoción de una ligadura interna  $X^1$  (ejemplo una expansión libre dentro de un cilindro) se produce un aumento de entropía. El proceso inverso no será espontáneo, ya que implicaría violar el principio extremal.

¿El estado inicial corresponde a un máximo de entropía? ¿y el A? Todos los estados sobre la curva intersección del plano de energía constante son máximos de entropía bajo las ligaduras adecuadas. Si el proceso de liberar la ligadura lleva a un proceso espontáneo, el principio maximal implica que será irreversible ya que cualquier cambio en las ligaduras internas debe llevar a estados de mayor entropía.

¿Podemos revertir los procesos irreversibles en un sistema aislado?

Solo es posible volver al estado inicial si acoplamos otro sistema tal que en el proceso el aumento de la entropía del sistema acoplado sea mayor o igual a la de nuestro sistema. Hay una "direccionalidad" establecida por el principio extremal.

Diremos que el proceso será reversible ya que el proceso inverso no contradice el principio extremal para la entropía. Toda trayectoria reversible (isoentrópica) será cuasiestática. Lo contrario no es correcto ya que el proceso cuasiestático puede llevar a un incremento de entropía.



**La energía interna juega el rol de potencial de trabajo para procesos a S, V y N constantes, determinando el máximo trabajo entregado por el sistema o el mínimo necesario para lograr dicho proceso:  $\Delta U|_{SVN} \leq W$**

Cómo interpreto esta desigualdad, trabajo máximo entregado, implica  $W < 0$  y  $\Delta U|_{SVN} < 0$  con lo cual en valor absoluto  $|\Delta U|_{SVN} \geq |W|$ . El máximo trabajo obtenible corresponde a un proceso reversible (cuasiestático e isoentrópico). Esto está de acuerdo con lo propuesto por **Carnot**: una maquina térmica operando entre dos reservorios a distintas temperaturas, el máximo trabajo producido cuando el proceso es cuasiestático y la maquina térmica reversible. Así, todas las maquinas térmicas reversibles que operan entre reservorios con las mismas temperaturas producen la misma cantidad de trabajo independientemente de su construcción:  $\eta = f(T_h, T_c)$ .

Consideremos un sistema compuesto aislado, como por ejemplo un gas contenido en un cilindro rígido, adiabático e impermeable, dividido por un pistón diatérmico inicialmente fijo. Si permitimos que el pistón se mueva lentamente, de modo que el proceso ejecutado pueda considerarse cuasiestático e isoentrópico, este será a S, V y N constantes.

$$\Delta S_{AB} = 0 = (S_A^1 - S_B^1) - (S_A^2 - S_B^2)$$

Los subsistemas intercambiarán calor en forma cuasiestática:  $Q^1 - Q^2 = \frac{(S_A^1 - S_B^1)}{T^1} - \frac{(S_A^2 - S_B^2)}{T^2}$

Si suponemos que ambos subsistemas tienen la misma T el movimiento de la pared podría darse por una diferencia de presión, el cambio de energía del sistema compuesto será enteramente aprovechado como trabajo entregado por el sistema:  $\Delta U_{AB} = W^R < 0$ .

Si en cambio, el proceso es espontáneo ya que el sistema producirá entropía. Para mantener la entropía constante debemos enfriar el cilindro retirando calor, de modo que el proceso una los mismos estados  $\Delta U|_{SVN}$ , el sistema entregará menos trabajo lo que lleva a plantear:

$$W^{ir} > W^R = \Delta U|_{SVN} \text{ o } \Delta U|_{SVN} \leq W$$