

— • —

# Resumen de Termodinámica

**Rodrigo Medina A.**

Centro de Física - IVIC  
Departamento de Física - USB

— • —

## Introducción

El objetivo de este escrito es presentar los conceptos fundamentales de la Termodinámica en su forma tradicional, para que sirva como complemento de un curso de Termodinámica o como introducción a un curso de Mecánica Estadística. No pretende ser un curso completo de Termodinámica. Faltan totalmente las referencias a los experimentos, la calorimetría, la termometría, los ejemplos, etc. La idea es presentar de la manera más precisa y concisa posible las definiciones de los conceptos, las leyes y los razonamientos, que frecuentemente no aparecen con precisión en muchos textos.

## Parte A: 1ª Ley

### DEFINICIONES

**Sistema Termodinámico:** Todo sistema macroscópico.

**Sistema Aislado:** Sin interacciones con el resto del universo.

**Parámetros Termodinámicos:** Toda magnitud física macroscópica característica del sistema.

**Parámetros Extensivos:** Son proporcionales a la cantidad de materia.  
Ejemplos: Energía, volumen, masa, etc.

**Parámetros Intensivos:** No dependen de la cantidad de materia.  
Ejemplos: Presión, temperatura, densidades, concentraciones, etc.

**Macroestado o Estado Macroscópico:** Un valor determinado para cada uno de los parámetros termodinámicos.

**Estados Estacionarios:** Son estados que no cambian en el tiempo bajo condiciones externas constantes.

**Tiempo de Relajación:** Tiempo necesario para que un sistema llegue a un estado estacionario. Usualmente el tiempo de relajación crece con el tamaño del sistema. Para los sistemas muy grandes el tiempo de relación puede ser mayor que la edad del universo, o sea que esos sistemas nunca llegan a un estado estacionario.

Usualmente se asume que los sistemas en condiciones externas estacionarias tienden a un estado estacionario. Esta aserción es independiente de las cuatro leyes tradicionales de la Termodinámica, por lo que podríamos considerarla como la ley “-1”.

**Transformación Termodinámica:** Todo cambio en el macroestado del sistema.

**Transformación *Quasi-estática*:** Son transformaciones en las que las condiciones externas varían tan lentamente que el sistema puede ser considerado en un estado estacionario en cada instante.

**Transformación Reversible.**

Se llama reversible toda transformación tal que el sistema retroceda su historia en el tiempo cuando las condiciones externas retroceden en el tiempo. Toda transformación reversible debe ser *quasi-estática*.

**Energía Mecánica Macroscópica:** Es la parte de la energía del sistema que depende del movimiento y de la posición de sus partes macroscópicas.

**Energía Interna:** La parte ( $U$ ) de la energía del sistema que no es macroscópica.

$$E = E_{\text{mec}} + U$$

Usualmente en el estudio de la termodinámica se considera transformaciones que no cambian la energía mecánica ( $\Delta E_{\text{mec}} = 0$ ).

**Trabajo.**

En termodinámica se denomina “trabajo” ( $W$ ) hecho por el sistema durante una transformación, a la parte de ese trabajo, que es observable macroscópicamente.

**Calor.**

El trabajo no-macroscópico hecho por el sistema en una transformación se denomina “calor que sale del sistema”. Usualmente se considera positivo el calor que entra al sistema ( $Q$ ).

$$\text{Trabajo total} = W - Q$$

El trabajo se puede convertir libremente en calor, por ejemplo por frotamiento. En cambio lo contrario no es cierto.

**1ª Ley de la Termodinámica.**

Todas las interacciones fundamentales conocidas (el electromagnetismo, la gravedad y las fuerzas nucleares fuertes y débiles) conservan la energía. La no conservación de la energía mecánica que se observa macroscópicamente es debida a que no se toma en cuenta ni el calor ni la energía interna. La primera Ley de la Termodinámica no es otra cosa que la ley de conservación de la energía aplicada a una transformación termodinámica.

$$\Delta E = Q - W.$$

**Funciones de Estado.**

A las magnitudes físicas que dependen del estado del sistema se les denomina funciones de estado. El volumen, la densidad, la presión, la energía interna son funciones de estado. Ni el trabajo ni el calor son funciones de estado, porque son propiedades de las **transformaciones** y no de los estados.

**Transformación Adiabática:** Transformación sin intercambio de calor.

$$dQ = 0$$

**Sistema Aislado Térmicamente:** No le está permitido el intercambio de calor.

**Estados de Equilibrio:** Son estados **estacionarios** que mantienen esa característica cuando se les aísla térmicamente.

**Parámetros Termodinámicos de Equilibrio:** Subconjunto de los parámetros termodinámicos suficientes para caracterizar los estados equilibrio. Usualmente bastan pocos parámetros para determinar los estados de equilibrio.

**Ecuación de Estado:** Una relación entre parámetros termodinámicos característica de los macroestados de equilibrio.

**Fluido:** Un sistema termodinámico con una ecuación de estado del tipo

$$f(\rho, P, U) = 0$$

donde  $\rho$  es la densidad  $P$  es la presión y  $U$  es la energía interna.

**Contacto Térmico:** Dos sistemas se dicen en contacto térmico si la única interacción permitida entre ellos es el intercambio de calor del uno al otro.

## Parte B: Temperatura

**Equilibrio Térmico Mutuo**

Consideremos dos sistemas  $S_1$  y  $S_2$  en equilibrio y aislados térmicamente. Los sistemas se dicen en equilibrio térmico mutuo si puestos en contacto térmico el sistema compuesto  $S_1 + S_2$  se mantiene en equilibrio.

**Ley “Cero” de la Termodinámica.** El equilibrio térmico mutuo es una relación transitiva.

**Termómetro:** Todo sistema que, bajo ciertas condiciones, tenga un parámetro macroscópico determinado por la **energía interna**.

Ejemplos: El volumen ocupado por un fluido a presión constante; la resistencia eléctrica de un pedazo de metal.

### Temperatura del termómetro

El parámetro dependiente de la energía interna permite definir una temperatura  $t$ , función creciente de la energía interna.

$$\frac{\partial t}{\partial U} > 0$$

**Temperatura termométrica de un sistema en equilibrio:** Temperatura del termómetro cuando está en equilibrio térmico mutuo con el sistema.

### Consecuencias de la Ley Cero.

- 1- Todos los sistemas en equilibrio térmico mutuo tienen la misma temperatura.
- 2- Todas las partes de un sistema en equilibrio, a menos de que estén aisladas térmicamente, tiene la misma temperatura.
- 3- En un sistema sin partes aisladas térmicamente la temperatura es una función de estado.

**Reservorio de Calor:** Un sistema tan grande que la transferencia de una cantidad finita de energía no le cambia apreciablemente la temperatura.

**Baño Térmico del Sistema:** Reservorio de calor en contacto térmico con el sistema.

## Parte C: 2ª Ley

### Formulación de Clausius.

“Es imposible una transformación termodinámica cuyo único efecto \* sea la transferencia de calor de un sistema a otro de temperatura más alta.”

### Formulación de Kelvin.

“Es imposible una transformación termodinámica cuyo único efecto\* sea la extracción de calor de un reservorio y su conversión en trabajo.”

### Otras Formulaciones.

(A)&(B)

y

(A)&(C)

---

\* En relación al balance de energías.

(A): “Los sistemas aislados van al equilibrio.”

(B): “Si dos sistemas aislados entre ellos y en equilibrio con temperaturas  $t_1$  y  $t_2$  son puestos en contacto térmico, la temperatura de equilibrio  $t_3$  es intermedia a  $t_1$  y  $t_2$ ”.

(C): “En todo sistema con estados de equilibrio (U,B) se tiene:  $(\frac{\partial t}{\partial U})_B > 0$ .”

### Máquina Térmica.

Es un sistema que sufre transformaciones cíclicas, tales que en cada ciclo pase lo siguiente:

- 1- La máquina toma un calor  $Q_2$  de un reservorio a temperatura  $t_2$ .
- 2- La máquina cede un calor  $Q_1$  a un reservorio a temperatura  $t_1$ .
- 3- La máquina hace un trabajo  $W$ .

Como la transformación es cíclica la máquina no cambia su energía, entonces:  $W = Q_2 - Q_1$ .

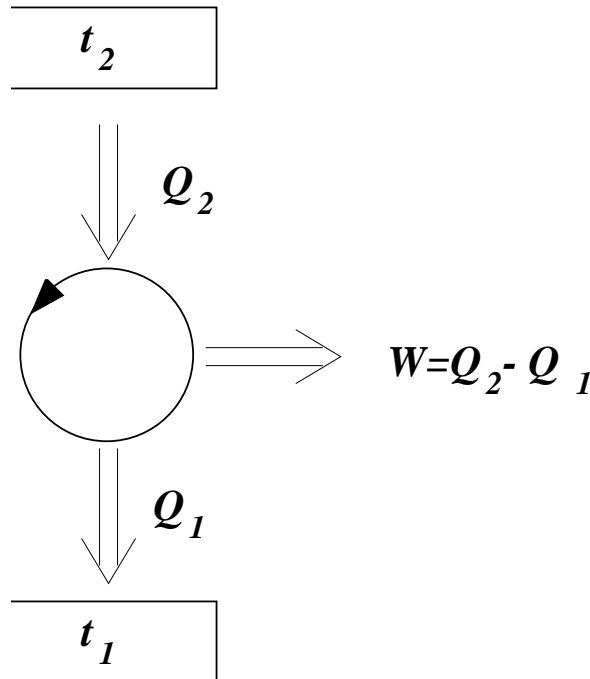


Fig.1 Máquina Térmica.

Para probar la equivalencia de las diferentes formulaciones se supone:

- a- que sea siempre posible convertir trabajo en calor.
- b- que existan máquinas térmicas capaces de producir un trabajo positivo  $W > 0$  cuando sea  $t_2 > t_1$ .

### Equivalencia entre las formulaciones de Kelvin y Clausius.

(1) Clausius  $\implies$  Kelvin.

Supongamos por absurdo que la formulación de Kelvin sea falsa. Sería entonces posible extraer calor de un reservorio y convertirlo en trabajo. Este trabajo podría ser usado para producir calor que pase a un sistema de mayor temperatura.

(2) Kelvin  $\implies$  Clausius.

Supongamos por absurdo que la formulación de Clausius sea falsa. Esto es que se pueda pasar un calor  $Q$  de un reservorio a temperatura  $t_1$  a uno de temperatura mayor  $t_2$ . Usando

una máquina térmica que saque un calor  $Q'$  del reservorio a  $t_2$  y devuelva un calor  $Q$  al reservorio a  $t_1$  se obtendría como único resultado la conversión en trabajo de un calor  $Q' - Q$  extraído del reservorio a  $t_2$  (ver Fig.2).

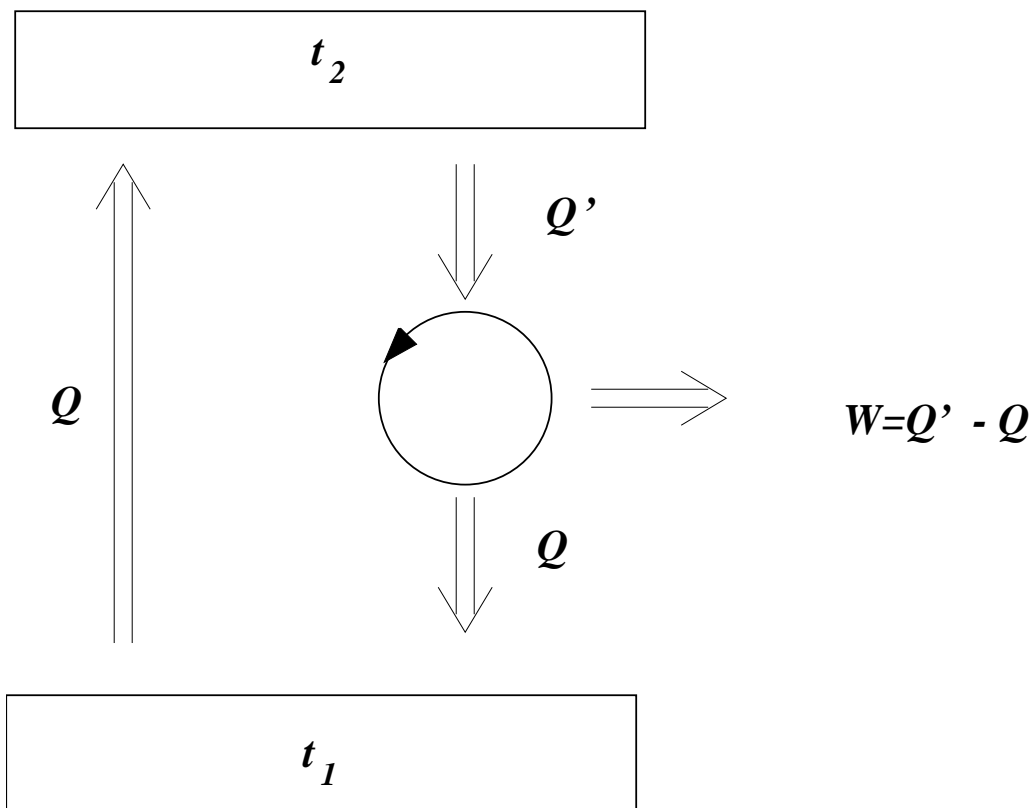


Fig.2

### Equivalencia de las otras formulaciones.

(1)  $(A) \& (B) \iff (A) \& (C)$

Consideremos dos sistemas  $S_1$  y  $S_2$  con estados  $(U_1, A_1)$  y  $(U_2, A_2)$ . Sean sus temperaturas  $t_1$  y  $t_2$ . Supongamos sin pérdida de generalidad que  $t_2 > t_1$ . Puestos en contacto térmico el sistema compuesto irá al equilibrio a una temperatura  $t_3$  y un cierto calor  $Q$  será transferido de  $S_2$  a  $S_1$  (esto como consecuencia de (A)).

$$t_3 = t_1(U_1 + Q, A_1) = t_2(U_2 - Q, A_2) \quad (*)$$

Probemos primero que  $(C) \implies (B)$ . En efecto si  $\frac{\partial t_1}{\partial U_1} > 0$  y  $\frac{\partial t_2}{\partial U_2} > 0$  y si vale (\*) debe necesariamente ser  $t_1 < t_3 < t_2$ .

Probemos ahora que  $(B) \implies (C)$ . Supongamos que  $S_1$  sea un termómetro. Entonces debe ser  $\frac{\partial t_1}{\partial U_1} > 0$ . Por (B) tenemos que  $t_3 > t_1$ , entonces  $Q > 0$ . Por otra parte (B) implica que  $t_3 = t_2(U_2 - Q, A_2) < t_2$ , entonces  $\frac{\partial t_2}{\partial U_2} > 0$ .

(2) Clausius  $\& (A) \iff (A) \& (C)$

Por absurdo consideremos que para el sistema  $S_1$   $\frac{\partial t_1}{\partial U_1} < 0$  a la temperatura  $t_1$ . Consideremos un sistema  $S_2$  idéntico a  $S_1$  pero a una temperatura  $t_2$  mayor que  $t_1$ . Puestos en contacto térmico  $S_1$  pasará a una temperatura  $t'_1$  y  $S_2$  a  $t'_2$ . Por Clausius el calor pasa de  $S_2$  a  $S_1$ , luego  $t'_1 < t_1 < t_2 < t'_2$ . Tenemos un absurdo porque el sistema no evolucionaría al equilibrio.

Consideremos ahora, por absurdo, que no valga la formulación de Clausius. Poniendo en contacto los dos sistemas el calor podría pasar de  $S_1$  a  $S_2$  ( $Q < 0$ ) siendo  $t_1 < t_2$ . Dado que  $\frac{\partial t}{\partial U} > 0$  tendremos nuevamente que  $t'_1 < t_1 < t_2 < t'_2$  y la contradicción con (A).

## Parte D: Temperatura Absoluta.

**Máquina de Carnot:** Máquina reversible.

### Eficiencia de una Máquina.

Consideremos una máquina (ver Fig.1) que trabaja tomando un calor  $Q_2$  de un reservorio a temperatura  $t_2$  y cediendo un calor  $Q_1$  a un reservorio a  $t_1$  ( $t_2 > t_1$ ). Se define eficiencia  $\eta$  de la máquina como

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Dado que  $W = Q_2 - Q_1$  para toda máquina tenemos

$$W = 0 \implies Q_2 = Q_1 \geq 0,$$

$$W > 0 \implies Q_2 > Q_1 > 0,$$

$$W < 0 \implies Q_2 < Q_1;$$

además para la máquina reversible tenemos que

$$W < 0 \implies Q_2 < Q_1 < 0$$

y por lo tanto en ese caso  $0 < \eta < 1$ .

### Teorema de Carnot.

“No hay máquina que sea más eficiente que una máquina reversible.”

Demostración:

Consideremos una máquina reversible  $M$  y una máquina cualquiera  $M'$  trabajando ambas entre los mismos reservorios. Operemos las máquinas de manera que  $Q'_1 = Q_1$ . Si operamos la máquina reversible en sentido inverso tendremos:

$$Q_{1\text{tot}} = Q'_1 - Q_1 = 0$$

$$W_{\text{tot}} = Q'_2 - Q_2 = Q_{2\text{tot}}.$$

La formulación de Kelvin de la 2ª Ley nos asegura que  $W_{\text{tot}} \leq 0$ . Sigue que  $Q'_2 \leq Q_2$  y  $\eta' \leq \eta$ .



**Corolario:**

“Todas las máquinas reversibles que trabajan entre las mismas temperaturas tienen la misma eficiencia.”

**Temperatura Absoluta.**

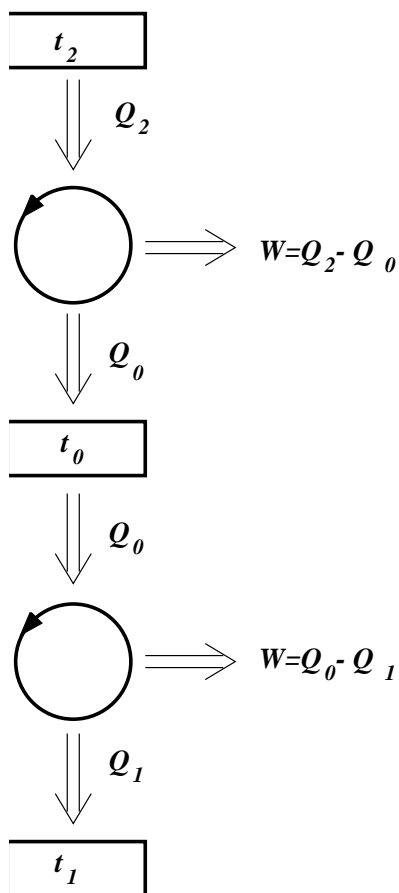


Fig.3

Dado que todas las máquinas reversibles tienen la misma eficiencia esta sólo puede depender de las temperaturas de los reservorios. Podemos escribir:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - f(t_1, t_2).$$

Tenemos las siguientes propiedades:

- a)  $f(t, t) = 1$ .
- b)  $f(t_1, t_2) = f(t_1, t_0)f(t_0, t_2)$  para  $t_1 \leq t_0 \leq t_2$ .

Esto último se verifica fácilmente considerando una máquina compuesta por otras dos (Fig.3). Una que trabaja entre  $t_2$  y  $t_0$ , tomando  $Q_2$  de  $t_2$  y cediendo  $Q_0$  a  $t_0$ , la otra entre  $t_0$  y  $t_1$ , tomando  $Q_0$  y cediendo  $Q_1$ .

$$f(t_1, t_2) = \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$f(t_1, t_0) = \frac{Q_1}{Q_0}$$

$$f(t_0, t_2) = \frac{Q_0}{Q_2}$$

Para  $t_2 < t_1$  conviene definir  $f(t_1, t_2) = 1/f(t_2, t_1)$  con lo cual b) se cumple incondicionalmente.

Se define la temperatura absoluta o termodinámica de la siguiente manera:

- 1- Se escoge una temperatura termométrica arbitraria  $t_0$ .
- 2- La temperatura absoluta  $T$  correspondiente a una temperatura  $t$  del termómetro es:

$$T = f(t, t_0).$$

La temperatura absoluta correspondiente a  $t_0$  es  $T = f(t_0, t_0) = 1$ . Si se usa otra temperatura de referencia  $t'_0$  la escala de temperaturas absolutas queda multiplicada por una constante,

$$T' = f(t, t'_0) = f(t, t_0)f(t_0, t'_0) = f(t_0, t'_0)T.$$

La escala internacional es la escala Kelvin en la que se toma el punto triple del agua como  $273.16K$ .

## Eficiencia de la Máquina de Carnot.

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - f(t_1, t_2) = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

## Temperatura Cero.

Un reservorio a temperatura absoluta  $T = 0$  no puede existir porque se violaría el postulado de Kelvin (sería  $\eta = 1$ ).

## Parte E: Entropía.

### Ciclo de Carnot.

Se denomina ciclo de Carnot una transformación cíclica formada por cuatro transformaciones:

$A-B$  en contacto térmico con un baño a temperatura  $T_1$ ,

$B-C$  transformación adiabática,

$C-D$  en contacto térmico con un baño a temperatura  $T_2$  y

$D-A$  transformación adiabática.

Usualmente se reserva el nombre de ciclo de Carnot para una transformación reversible. Un sistema que siga un ciclo Carnot funciona como una máquina térmica. Nótese que en el caso del ciclo reversible el sistema tiene la misma temperatura que la del baño, porque ambos están en equilibrio en todo instante. Esto no es necesariamente así en el caso de los ciclos irreversibles.

Supongamos que  $T_2 > T_1$  y llamemos  $Q_1$  y  $Q_2$  los calores que *entran* al sistema desde los baños a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  respectivamente. Por ser una máquina térmica se tiene:

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_{\text{rev}}$$

de donde

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

La igualdad vale para los ciclos reversibles.

### Desigualdad de Clausius.

Para una transformación cíclica de un sistema en contacto con un baño a temperatura  $T$ , que pudiera variar durante la transformación, vale en general

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

La igualdad vale para los ciclos reversibles. La demostración se basa en la posibilidad de aproximar cualquier transformación con una sucesión de transformaciones isotérmicas y adiabáticas infinitesimales, de forma que el ciclo se pueda subdividir en ciclos de Carnot.

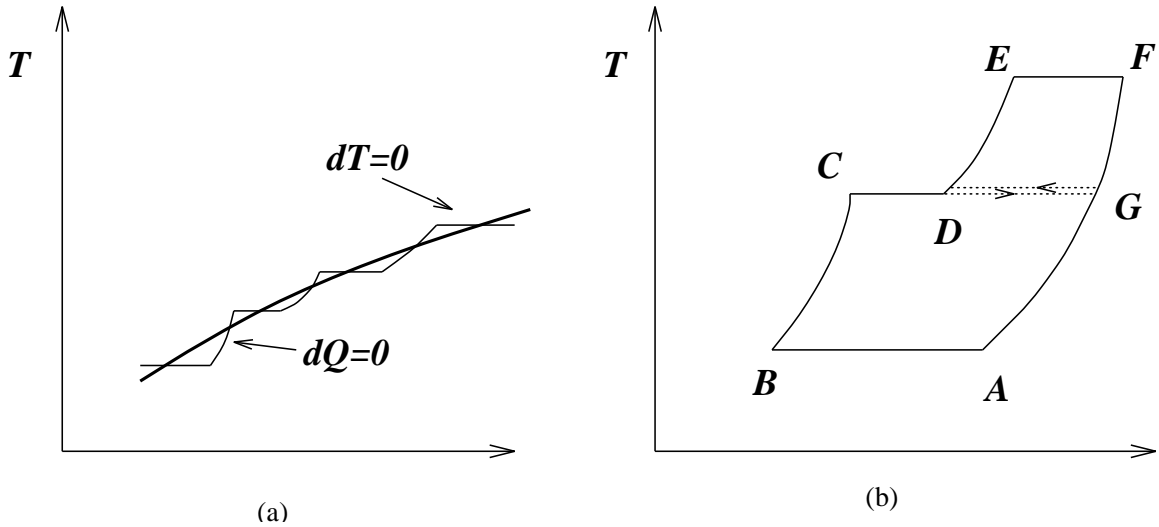


Fig.4

- (a) Una transformación cualquiera (línea continua) puede ser aproximada por una sucesión de transformaciones adiabáticas e isotermas (línea quebrada).
- (b) El ciclo ABCDEFA se puede descomponer en dos ciclos de Carnot: ABCDGA y GDEFG. La transformación adicional D-G se recorre en sentido contrario en los dos ciclos.

### Entropía.

Dado que para los ciclos reversibles vale  $\oint dQ/T = 0$  es posible definir una función de estado  $S(A)$ , llamada entropía, de la siguiente forma: a) se le asigna un valor arbitrario  $S_O$  en el estado  $O$ , b) el valor en todo estado  $A$  que pueda ser conectado con  $O$  mediante una transformación reversible se calcula con la fórmula

$$S(A) = S_O + \int_O^A \frac{dQ}{T}.$$

Nótese que esta definición es para estados de equilibrio. Para sistemas que no estén en equilibrio, pero que puedan ser subdivididos en partes que si lo estén, la entropía se puede definir como la suma de las entropías de las partes. La constante se debe escoger de manera de que la entropía resulte extensiva.

### Cambios de Entropía.

Supongamos que un sistema pase de cualquier manera de un estado de equilibrio  $I$  a otro  $F$ . Podemos siempre suponer que el sistema regresa al estado inicial  $I$  a través de una transformación reversible. Por la desigualdad de Clausius tenemos

$$\int_I^F \frac{dQ}{T} + \int_F^I \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

de donde

$$\Delta S = S_F - S_I \geq \int_I^F \frac{dQ}{T}$$

**Corolario.**

En toda transformación adiabática  $\Delta S \geq 0$ .

**Corolario.**

En un sistema aislado térmicamente el estado de equilibrio es el de máxima entropía compatible con la conservación de la energía y las condiciones externas.

**Parte F: Potenciales Termodinámicos.****Ecuación Fundamental.**

Consideremos un sistema con estados de equilibrio  $(U, A_1, \dots, A_i, \dots)$ . En general el sistema hace un trabajo  $dW$  en una transformación *quasi*-estática infinitesimal:

$$dW = \sum_i y_i dA_i.$$

En particular para presiones isotópicas el trabajo de expansión es  $dW = PdV$ .

En las transformaciones *quasi*-estáticas el calor que entra al sistema está determinado por la entropía  $dQ = TdS$ . La primera Ley puede entonces ser expresada como:

$$dU = TdS - \sum_i y_i dA_i.$$

U puede ser considerada como una función de  $S$  y  $A_i$ :

$$U = U(S, \dots, A_i, \dots).$$

Esta es la ecuación fundamental, denominada así porque de ella se pueden obtener todas las funciones termodinámicas:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_A,$$

$$y_i = - \left( \frac{\partial U}{\partial A_i} \right)_{S, A_k}$$

y en particular

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, A_k}.$$

**Transformaciones a Entropía Constante.**

$$0 = dS \geq \frac{dQ}{T} \implies Q \leq 0 \implies \Delta U + W \leq 0$$

La igualdad vale para transformaciones reversibles. Para un sistema aislado mecánicamente ( $W = 0$ ) se tiene:

“Entre todos los estados con la misma entropía el estado de equilibrio es el que tiene la mínima energía interna.”

Este resultado tiene poco interés práctico porque no hay una forma operativa fácil de obtener transformaciones isoentrópicas.

### Transformaciones Adiabáticas.

El potencial adecuado es la entropía. Para las transformaciones adiabáticas  $\Delta S \geq 0$ .

“El estado de equilibrio de un sistema aislado térmicamente es el de máxima entropía.”

La conservación de la energía se puede escribir

$$dS = (dU + \sum_i y_i dA_i)/T.$$

Si ponemos  $S = S(U, \dots, A_i, \dots)$  obtenemos

$$1/T = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_A,$$

$$y_i/T = \left(\frac{\partial S}{\partial A_i}\right)_{U, A_k}$$

y en particular

$$P/T = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, A_k}.$$

### Energía Libre de Helmholtz.

Para un sistema en un baño a temperatura  $T$  el potencial conveniente debe ser función de  $(T, \dots, A_i, \dots)$ . Esto se cumple con la energía libre de Helmholtz.

$$F = U - TS$$

De aquí

$$dF = -SdT - \sum_i y_i dA_i.$$

Para una transformación a  $T$  constante  $\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T}$ , o

$$\Delta F + W \leq 0.$$

La máxima cantidad de trabajo que se puede obtener de un sistema a temperatura constante es  $-\Delta F$ . De allí el nombre de energía libre. Para sistemas mecánicamente aislados  $\Delta F \leq 0$ .

“El estado de equilibrio de un sistema aislado mecánicamente en un baño a temperatura  $T$  es el de  $F$  mínima.”

### Entalpía.

Para las transformaciones a presión constante el potencial termodinámico es la Entalpía

$$H = U + PV,$$

considerada como función de  $(S, P, \dots, A_i, \dots)$ .

$$dH = TdS + VdP - \sum_i y_i dA_i$$

Para transformaciones con presión y entropía constantes

$$\Delta H + W_{\text{otro}} \leq 0.$$

### Capacidades Calóricas.

En una transformación reversible se define capacidad calórica como

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

Por ejemplo a volumen constante

$$C_{V,A} = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{V,A} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,A}$$

y a presión constante

$$C_{P,A} = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_{P,A} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,A}.$$

### Energía Libre de Gibbs.

Para transformaciones a presión y temperatura constantes el potencial debe ser función de  $(T, P, \dots, A_i, \dots)$ . Esto lo satisface la energía libre de Gibbs.

$$G = F + PV = H - TS = U + PV - TS$$

De aquí

$$dG = -SdT + VdP - \sum_i y_i dA_i.$$

Para transformaciones con  $P = \text{const}$  y  $T = \text{const}$

$$\Delta G + W_{\text{otro}} \leq 0.$$

Si no hay otros trabajos  $\Delta G \leq 0$ .

“En sistemas a temperatura y presión constantes los estados de equilibrio son los de G mínima.”

### Potenciales Químicos.

Macroscópicamente el número de moléculas de una determinada substancia es una variable termodinámica. Los estados pueden ser representados por  $(U, V, \dots, N_i, \dots, A_i, \dots)$ .

El aumento de energía interna debido al aumento de partículas puede ser considerado como un “trabajo químico” hecho sobre el sistema.

$$dW = PdV + \sum_i y_i dA_i - \sum_i \mu_i dN_i$$

Las cantidades  $\mu_i$  son los potenciales químicos.

$$\mu_i = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U,V,A} = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,A} = \left( \frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P,A} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,A} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,A}$$

Supongamos que los parámetros A sean intensivos, entonces por la aditividad de G se obtiene la siguiente condición de homogeneidad:

$$G = xG(T, P, \dots, N_i/x, \dots, A).$$

De aquí se obtiene

$$\left( \frac{dG}{dx} \right)_{x=1} = 0 \implies G - \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} N_i = 0$$

o

$$G = \sum_i \mu_i N_i.$$

En particular para una sola sustancia  $G = N\mu$ .

Se obtienen también las relaciones siguientes:

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i,$$

$$H = TS + \sum_i \mu_i N_i,$$

$$F = -PV + \sum_i \mu_i N_i.$$

### Sistema a Potencial Químico Constante.

Para un sistema formado por una sola sustancia a  $T = \text{const.}$ ,  $V = \text{const.}$  y  $\mu = \text{const.}$  el potencial conveniente es  $\Omega$

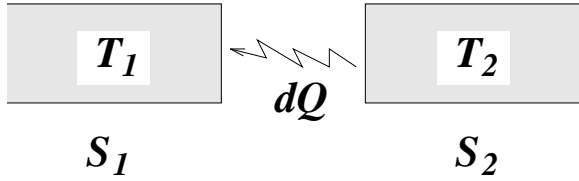
$$\Omega = F - N\mu = -PV$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu.$$

### Condiciones de Equilibrio.

Equilibrio Térmico.

Dos sistemas  $S_1$  y  $S_2$  con temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  y volúmenes constantes están conectados térmicamente.



$$U = U_1 + U_2$$

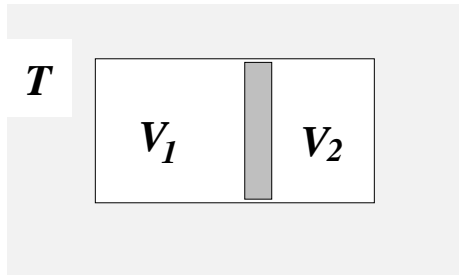
$$dU_1 = -dU_2 = dQ$$

$$dS = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dQ - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} dQ = (1/T_1 - 1/T_2) dQ$$

- a) En equilibrio  $S$  es máximo  $\implies (\forall dQ) dS = 0 \implies T_1 = T_2$   
 b)  $dS > 0$  y  $T_1 < T_2 \implies dQ > 0$   
 “El calor va de los cuerpos calientes a los fríos.”

### Equilibrio Mecánico

Dos sistemas en contacto con el mismo baño a temperatura  $T$  se encuentran separados por un pistón móvil,  $T_1 = T_2 = T$ .



$$V = V_1 + V_2 = \text{const.}$$

$$F = F_1 + F_2$$

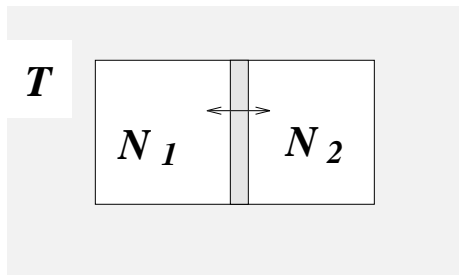
$$dV_1 = -dV_2 = dV$$

$$dF = \frac{\partial F_1}{\partial V_1} dV - \frac{\partial F_2}{\partial V_2} dV = -(P_1 - P_2) dV$$

- a) En equilibrio  $dF$  es mínimo  $\implies (\forall dV) dF = 0 \implies P_1 = P_2$   
 b)  $dF < 0$  y  $P_1 > P_2 \implies dV > 0$   
 “Se expande el sistema con presión mayor.”

### Equilibrio Respecto al Flujo de Materia.

Dos sistemas están en contacto con un baño a temperatura  $T$  y ocupan compartimientos de volumen constante separados por una membrana semi-permeable que deja pasar un componente.



$$N = N_1 + N_2 = \text{const.}$$

$$F = F_1 + F_2$$

$$dN_1 = -dN_2 = dN$$

$$dF = \frac{\partial F_1}{\partial N_1} dN - \frac{\partial F_2}{\partial N_2} dN = (\mu_1 - \mu_2) dN$$

- a) En equilibrio  $dF$  es mínimo  $\implies (\forall dN) dF = 0 \implies \mu_1 = \mu_2$   
 b)  $dF < 0$  y  $\mu_1 < \mu_2 \implies dN > 0$   
 “La materia fluye del potencial químico mayor al menor.”

### Relaciones de Maxwell.

Consideremos la ecuación fundamental,  $U = U(S, V)$ . Tenemos

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V,$$



$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S.$$

pero

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V},$$

entonces

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V.$$

Esta es una de las muchas relaciones de Maxwell que se obtienen entre las derivadas de los parámetros que sean a su vez derivadas de un potencial. En el caso del fluido sólo tres derivadas segundas son independientes. Usualmente se expresan todas en función de las derivadas segundas de  $G(T,P)$ .

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$$

Coefficiente de expansión térmica:

$$\alpha = 1/V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 1/V \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P},$$

compresibilidad isotérmica:

$$\kappa_T = -1/V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1/V \frac{\partial^2 G}{\partial P^2},$$

y calor específico a presión constante:

$$c_P = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}.$$

La relación de Maxwell da en este caso

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

o sea

$$\alpha = -1/V \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T.$$

## Parte G: 3ª Ley o Ley de Nerst.

“La entropía de un sistema a  $T = 0$  es independiente del camino que se siga para aproximarse a esa temperatura.”

Ejemplo: Consideremos una mezcla de S y Fe a  $T = 0$ . Sea  $S_0$  su entropía. Si calentamos la mezcla, la hacemos reaccionar obteniendo SFe y enfriamos nuevamente a  $T = 0$  se obtiene la misma entropía  $S_0$ .

### Constante de la Entropía.

La entropía de un sistema está definida a menos de una constante. Podemos escoger la constante de manera que la entropía a  $T = 0$  resulte nula; se asegura así la aditividad de la entropía. La Ley de Nerst se frasea entonces:

“Todo sistema a  $T = 0$  tiene entropía nula.”

### Consecuencias de la 3ª Ley.

Dado que  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$  independientemente del camino, se tiene para cualquier variable  $X$ ,  $X \neq T$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial X} = 0.$$

Por ejemplo  $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha(T) = 0$ .

De forma análoga todas las capacidades calóricas  $C$  (y calores específicos) se anulan a  $T = 0$  independientemente del camino ( $\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$ ), siendo :

$$S(T') = \int_0^{T'} \frac{C(T)}{T} dT.$$