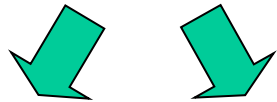


Termodinámica (ecuaciones básicas, equilibrio y estabilidad)

$$\text{estados de equilibrio} \left\{ \begin{array}{l} U \\ V \\ (n_1, n_2, \dots, n_c) : \{n_i\} \end{array} \right.$$

Combinemos el 1º y el 2º ppio de la termodinámica:



$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dS = d_i S + d_{\text{ex}} S$$

$$d_{\text{ex}} S = \delta Q / T_{\text{MA}}$$

(con el MA: todo rev)

$$dU = T_{\text{MA}} dS - p_{\text{MA}} dV + \sum Y_{\text{MA}} dX - T_{\text{MA}} d_i S$$

miro al sistema (CERRADO) desde afuera ...

condiciones de contorno que impone el medio: $(T_{\text{MA}}, p_{\text{MA}}, \{Y_{\text{MA}}\})$

si el sistema y el medio comparten las mismas propiedades intensivas tienen iguales p , Y ...

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{\text{MA}} = T \\ p_{\text{MA}} = p \\ \{Y = Y_{\text{MA}}\} \end{array} \right.$$

$$dU = TdS - pdV + \sum Y dX - T d_i S$$

$$\text{con } d_i S > 0$$

$$dU \leq TdS - pdV + \sum Y dX$$

y, si nos olvidamos de los trabajos distintos de W_{vol} , dados por $\{Y\}$...

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dU_{S,V} \leq 0$$

$$\text{situación de equilibrio: } dU_{S,V} = 0$$

Relación fundamental: $U(S, V, N_1, N_2, \dots)$

... se plantean en función de variables extensivas

$$dU_{S,V} \leq 0$$

MINIMO en (S, V)

Potenciales termodinámicos:

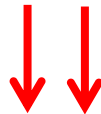
SIN PERDER INFORMACION TERMODINAMICA DEL SISTEMA

puedo traspasar la desigualdad del 2do ppio a funciones que incorporan variables intensivas:

ejemplo: si defino una **energía libre de Gibbs** como $G = H - TS$

$$U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

← relación fundamental



$$G(T, p, N_1, N_2, \dots)$$

← potencial termodinámico

en ausencia de W_{vol} :

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

$$dG_{T,p} \leq 0$$

MINIMO en (T, p)

Asimismo, también existen otros potenciales termodinámicos:

energía libre de Helmholtz: $A = U - TS$ $dA_{T,V} \leq 0$

entalpía: $H = U + pV$ $dH_{S,p} \leq 0$

Funciones de trabajo máximo (energías libres):

$$w = -p_{\text{ex}}dV + \sum Y_{\text{ex}}dX$$

$$dU \leq TdS + \delta w$$

$$\delta w \geq dU - TdS$$

$$\delta w_{\text{máx}} = dU - TdS = dA \quad (T) \text{ cte}$$

A es aquella parte de la energía U que queda *libre* para ser usada como trabajo.

$|A| = |W_{\text{máx}}|$ puede ser $>$ o $<$ que $|U|$

(si $|W_{\text{máx}}| > |U|$, el medio aporta calor)

$$w' = \sum Y_{\text{ex}}dX$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \delta w'$$

$$\delta w'_{Tp} \geq dG \quad (T,p) \text{ ctes}$$

$$\delta w'_{\text{máx}} = dG \quad (T,p) \text{ ctes}$$

G representa el trabajo máximo distinto del de volumen que puede aportar el sistema, a temperatura y presión constantes.

... hasta ahora sólo sabemos que si el sistema evoluciona:

los cambios de U buscan un mínimo a $(S, V)_{\text{ctes}}$

los cambios de G buscan un mínimo a $(T, p)_{\text{ctes}}$

Miremos ahora **desde adentro** a los sistemas multicomponentes en equilibrio:

Como la relación fundamental: $U(S, V, N_1, N_2, \dots)$ se comporta bien:

$$dU = \underbrace{(\partial U / \partial S)_{V, \{n_i\}}}_{T} dS + \underbrace{(\partial U / \partial V)_{S, \{n_i\}}}_{-p} dV + \sum_i^c \underbrace{(\partial U / \partial n_i)_{V, S, \{n_{j \neq i}\}}}_{\mu_i} dn_i$$

c componentes

μ_i potencial químico

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^c \mu_i dn_i$$

Como sabemos que $dU_{S,V} \leq 0$ **MINIMO en (S,V)** \longrightarrow $\sum_i^c \mu_i dn_i = 0$ en el equilibrio

$dG_{T,p} \leq 0$
MINIMO en (T,p)

Asimismo, los potenciales termodinámicos

$$\begin{cases} dG = -SdT + Vdp + \sum_i^c \mu_i dn_i \\ dA = -SdT - pdV + \sum_i^c \mu_i dn_i \end{cases}$$

el potencial químico tiene varias definiciones !!

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S,V,\{nj \neq i\}} = (\partial G / \partial n_i)_{T,p,\{nj \neq i\}} = (\partial A / \partial n_i)_{T,V,\{nj \neq i\}}$$

Un ejemplo...

Transferencia de materia entre fases (equilibrio de membrana u osmótico):

$$dG = \sum_{\gamma} dG^{\gamma} = \sum_{\gamma} \left(V^{\gamma} dp - S^{\gamma} dT + \sum_{i=1}^c \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} \right)$$

$$dG)_{p,T} = \mu_l^{\alpha} dn_l^{\alpha} + \mu_l^{\beta} dn_l^{\beta} \leq 0 \quad dn_l = dn_l^{\alpha} + dn_l^{\beta} = 0$$

$$(\mu_l^{\beta} - \mu_l^{\alpha}) dn_l^{\beta} \leq 0$$

si l pasa de $\alpha \rightarrow \beta \Rightarrow dn_l^{\beta} > 0$



$$\mu_l^{\alpha} \geq \mu_l^{\beta}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \mu_i^{\beta} & n_i^{\beta} \\ \mu_i^{\alpha} & n_i^{\alpha} \end{array} \right. \begin{array}{l} \uparrow \\ \downarrow \end{array}$$

Si hay c componentes **que pueden pasar** de una fase a otra:

$$\sum_{\gamma=\alpha,\beta} \sum_i^c \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} \leq 0$$

$$\sum_i^c (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) dn_i^{\beta} \leq 0$$

si l pasa de $\alpha \rightarrow \beta \Rightarrow dn_l^{\beta} > 0$



$$\sum_i^c (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \leq 0$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j \neq i} > 0$$

ESTABILIDAD OSMOTICA

Proceso de mezcla

El cambio en una propiedad X se define como:

$$\Delta_{\text{mix}} X = X(p, T, \{x_i\}) - \sum_i n_i X_i^*$$

Por ej. si la mezcla es binaria:

N_1 moléculas (1) + N_2 moléculas (2) → MEZCLA

$$\Delta_{\text{mix}} X = X_{N_1+N_2} - X_{N_1} - X_{N_2}$$

Cantidades exceso

$$\Delta_{\text{mix}} X = \Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} X + X^{\text{ex}}$$

Mezclas ideales

si la mezcla es ideal

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} H = 0 \quad \Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} V = 0 \\ \text{sin embargo... } \Delta_{\text{mix}} S / k_B = -N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 > 0 \end{array} \right.$$

o también:

$$\Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} S = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

por definición, las mezclas ideales
no tienen exceso

$$\longrightarrow X_{\text{mix}}^{\text{id}} = 0$$

Propiedades parciales molares

$$f_i = \left(\frac{\partial f}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

significado

Vimos que una **función de estado** f es extensiva :

$$k f(u, v, x, y) = f(u, v, kx, ky)$$

intensivas
ej: T, p

extensivas
 N_1, N_2

Veremos que la **propiedad parcial molar** f_x es intensiva

Por ej., si derivamos respecto de x :

$$k f_x(u, v, x, y) = k f_x(u, v, kx, ky) \Rightarrow f_x(u, v, x, y) = f_x(u, v, kx, ky)$$

si elijo arbitrariamente $k=1/y$:

$$f_x(u, v; x, y) = f_x\left(u, v; \frac{x}{y}\right)$$

aparece nuestra variable estrella:

la concentración

todas ntensivas

Integración de Euler

Sabemos que las funciones de estado (propiedades extensivas) pueden depender de variables extensivas (x , y) e intensivas (u , v)

Si el sistema aumenta de tamaño: $kf(u, v; x, y) = f(u, v; kx, ky)$

Ahora, siempre vale:

$$f(u, v; x, y) = \left[\frac{\partial f(u, v; kx, ky)}{\partial kx} \right]_{u,v,y} \underbrace{\frac{\partial kx}{\partial k}}_x + \left[\frac{\partial f(u, v; kx, ky)}{\partial ky} \right]_{u,v,x} \underbrace{\frac{\partial ky}{\partial k}}_y$$

$$f(u, v; x, y) = x \left[\frac{\partial f(u, v; kx, ky)}{\partial kx} \right]_{u,v,y} + y \left[\frac{\partial f(u, v; kx, ky)}{\partial ky} \right]_{u,v,x}$$

Si tomo $k=1$: $f(u, v; x, y) = x \left[\frac{\partial f(u, v; x, y)}{\partial x} \right]_{u,v,y} + y \left[\frac{\partial f(u, v; x, y)}{\partial y} \right]_{u,v,x}$

Es decir: $f = f_x x + f_y y$

...y los diferenciales??

Por ejemplo, para las funciones de estado G , V y A :

$$G = f(p, T, \sum_i n_i) = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

$$V = f(p, T, \sum_i n_i) = \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

$$A = f(V, T, \sum_i n_i) = \sum_i n_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} + V \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i}$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$V = \sum_i n_i V_i$$

$$A = \sum_i n_i \mu_i - pV$$

Caso particular de mezclas binarias:

$$V(p, T, n_1, n_2) = n_1 V_1(p, T, x_1) + n_2 V_2(p, T, x_2)$$

$$G(p, T, n_1, n_2) = n_1 \mu_1(p, T, x_1) + n_2 \mu_2(p, T, x_2)$$

Resumido:

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2$$

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

Uyyy... el potencial químico es una propiedad parcial molar!

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$$

$$G = n_i \mu_i + n_j \mu_j \quad (\text{Euler})$$

$$(\text{si hay 1 componente: } \mu = G/n)$$

¿de qué depende el potencial químico?

$$d\mu_i = \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,x_l}}_{V_i} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p,x_l}}_{S_i} dT + \sum_{j=1}^{C-1} \underbrace{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T,p,x_{l \neq j}}}_{\text{indep.}} dx_j$$

$\Sigma x_i = 1$
 dx_j

relaciones de Maxwell

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial^2 G / \partial n_i \partial p = \partial^2 G / \partial p \partial n_i \\ \partial^2 G / \partial n_i \partial T = \partial^2 G / \partial T \partial n_i \end{array} \right.$$

$$d\mu_i = V_i dp - S_i dT + \sum_{j=1}^{C-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{T,p,x_{l \neq j}} dx_j$$

Ecuación de Gibbs-Duhem

para G

$$\left. \begin{aligned} G = \sum_i \mu_i n_i \quad \rightarrow \text{diferencio: } dG &= \sum_i^c \mu_i dn_i + \sum_i^c n_i d\mu_i \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_i^c \mu_i dn_i \end{aligned} \right\} SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (T,p)_{\text{ctes}}$$

Asimismo, para V

$$\sum n_i dV_i = 0 \quad (T,p)_{\text{ctes}}$$

$$dV_2 = -\frac{n_1}{n_2} dV_1$$

Regla de las fases: $GL=C+2-F$

1 fase $\rightarrow (c + 2) - 1$

1 restricción de Gibbs-Duhem

2 fases $\rightarrow \underbrace{(c + 2)} - 2$

2 restricciones de Gibbs-Duhem

el número de variables NO

cambia porque: $T' = T'', p' = p'', \mu_1' = \mu_1'', \dots, \mu_C' = \mu_C''$

F fases $\rightarrow (c + 2) - F$

F restricciones de Gibbs-Duhem