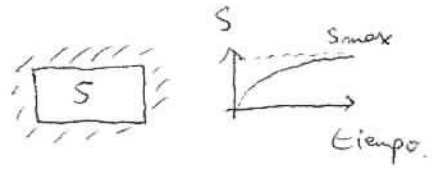


I) Principios de maximización (minimización) y condiciones de equilibrio:

a) Entropía:

2ª ley:  $dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dS \geq 0$  para un sistema adiabático

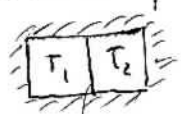


$S \rightarrow S_{max}$  al equilibrio ( $t \rightarrow \infty$ )

dadas las constricciones del sistema (ejemplo:  $V=const, U=const, \dots$ )

\* problema 1: sistema en no-equilibrio a  $t=0$ . ¿Cómo llega al equilibrio?

volumen total  $V=const$   
energía total  $U=const$   
 $S$  varía



Suponemos que ① + ② no intercambia con el exterior  
 $dU = dU_1 + dU_2$  (de  $U = U_1 + U_2$ )

$= 0$   
 $\Rightarrow dU_1 = -dU_2$

$S = S_1 + S_2$  y  $dS \geq 0 \Rightarrow dS_1 + dS_2 > 0$

por otro lado  $dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} dV_1$  [ $S = S(U, V)$ , de 1ª ley]  
 $= \frac{1}{T_1} dU_1$   $= 0$ , volumen constante

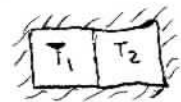
y  $dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 = -\frac{1}{T_2} dU_1$

$dS_1 + dS_2 > 0 \Rightarrow \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] dU_1 > 0$

si  $T_1 > T_2$ , se cumple si  $dU_1 < 0$ : la energía fluye del cuerpo caliente al frío.

\* problema 2: sistema está en equilibrio ¿Qué condición se debe cumplir?

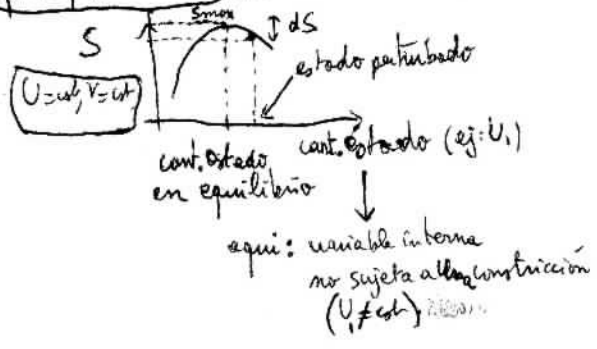
$U=const$   
 $V=const$



¿Relación entre  $T_1$  y  $T_2$ ?

Sacamos, con una perturbación, el sistema de equilibrio:  $S_{max} \rightarrow S < S_{max}$ .

Esto se llama principio variacional:  $dS \leq 0$



y  $dS = dS_1 + dS_2$   
 $= \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2$   
 $= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1$  ( $dU_2 = -dU_1$ )  
Temperaturas estado de equilibrio  
perturbación: puede ser  $> 0$  o  $< 0$

$$dS \leq 0 \Rightarrow \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \leq 0 \quad \forall \text{ signo de } dU_1$$

$\Rightarrow$  posible solamente si  $T_1 = T_2$  Condición de equilibrio.

Y el 1º orden no basta:  $dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U_1} \right) dU_1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} \right) (dU_1)^2$  a 2º orden;  $dS < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U_1^2} \right) < 0 \rightarrow$  condición de estabilidad (cap. 8)

b) Energía:  $U = U(S, V)$  mantenemos la composición  $S = \text{ct}$ ,  $V = \text{ct}$  ( $U_1 = \text{ct}$ ,  $U_2 = \text{ct}$ )

\* Problema 1: no equilibrio a  $t=0$  ¿Cómo varía la energía?

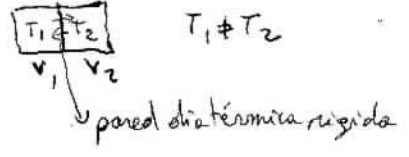
$$S = \text{ct} \Rightarrow dS_1 + dS_2 = 0$$

$$dU = dU_1 + dU_2$$

$$= \left( \frac{\partial U_1}{\partial S_1} \right) dS_1 + \left( \frac{\partial U_2}{\partial S_2} \right) dS_2$$

$$= (T_1) dS_1 + T_2 dS_2$$

$$= (T_1 - T_2) dS_1$$



2ª ley: si  $T_1 < T_2$ , recibe calor:  $\delta Q_1 > 0$   
 dado que  $dS_1 > \frac{\delta Q_1}{T_1} \Rightarrow dS_1 > 0$   
 si  $T_2 < T_1 \Rightarrow dS_2 > 0 \Rightarrow dS < 0$

en ambos casos:  $dU = (T_1 - T_2) dS_1 \leq 0$

principio de minimización de la energía interna a  $S$  y  $V$  ct

III Potenciales termodinámicos: Energías libre de Helmholtz y Gibbs:

Potencial termodinámico: cantidades de estado con dimensión de energía y que, dadas ciertas restricciones (ejemplo,  $T = \text{ct}$  o  $P = \text{ct}$ ), se minimiza en el estado de equilibrio.

a) Energía libre de Helmholtz (F)

Cómoda para describir procesos  $T = \text{ct}$  (y también  $V = \text{ct}$ ,  $N = \text{ct}$ )

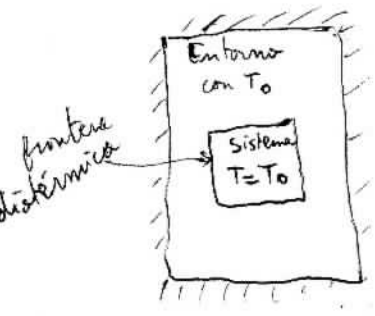
El entorno + sistema: aislado

$$2^\text{a ley: } dS + dS_0 \geq 0$$

$\downarrow$  sistema     $\downarrow$  entorno

El entorno intercambia calor de manera reversible con el sistema

$$dS_0 = \frac{\delta Q_0}{T_0} = - \frac{\delta Q}{T_0} \Rightarrow dS \geq \frac{\delta Q}{T_0}$$



de la primera ley aplicada al sistema:  $dU = \delta Q + \delta W$

$\Rightarrow dU - \delta Q = \delta W$  → no especificamos su forma porque el proceso puede ser irreversible.

$-\frac{\delta Q}{T_0} \leq -dS$

$\Rightarrow dU - T_0 dS \leq \delta W$  (1)

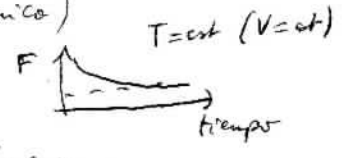
dado que la temperatura del sistema es constante,  $d(U - TS) \leq \delta W$  ( $T = T_0$ )

definimos  $F = U - TS$ , "energía libre de Helmholtz"  
 Cambios en  $F$  durante algún proceso  $\leq$  trabajo recibido por el sistema.  
de un sistema isotérmico

Si  $\delta W = 0$  (el entorno no entrega trabajo): baño térmico  $T = \text{const}$  ( $V = \text{const}$ )

$dF \leq 0$

$\Rightarrow$  estado de equilibrio:  $F = F_{\text{mínimo}}$



Cuando  $T \neq \text{const}$  durante algún proceso, podemos todavía definir  $F$  (cantidad de estado), de la misma manera que  $S$  para un proceso  $V = \text{const}$  ( $\delta W = 0$ ).

Forma diferencial de  $F$ :

$dF = dU - d(TS)$   
 $= TdS - PdV - TdS - SdT$

$dF = -SdT - PdV + \mu dN$  ( $dN = 0$ )  $dF = -SdT - PdV + \mu dN$  ( $dN \neq 0$ )

ahí vemos que naturalmente,  $F = F(T, V)$  (y  $N$ ).  
 → coordenadas "naturales" de  $F$ .

b) Energía Libre de Gibbs:

convenientemente procesos isotérmicos e isobáricos:  $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$



frontera diatérmica y deformable

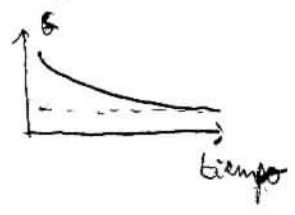
trabajo recibido por sistema  $\delta W = -P_0 dV \neq 0$  a priori con frontera deformable

Ec. (1)  $\Rightarrow dU - T_0 dS \leq -P_0 dV$  durante el proceso  
 $dU + P_0 dV - T_0 dS \leq 0$  ( $P = P_0, T = T_0$ )  
 $d(U + P_0 V - T_0 S) \leq 0$  ( $P = P_0, T = T_0$ )

$G \equiv U - TS + PV = F + PV$

energía de Gibbs

$dG \leq 0$



$G$  se minimiza en procesos con  $T$  y  $P$   $\text{const}$  (y en valores del entorno)

Forma diferencial de G:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$= TdS - pdV - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$\quad \quad \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{+\mu dN}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

variables naturales de G : G(T,P,N)

G como función del potencial químico y N:

Ecuación de Euler :  $U = TS - PV + \mu N$

y  $G = U - TS + PV \Rightarrow G = \mu N$  (simple y general)

Si varios componentes  $G = \sum \mu_i N_i$

III Transformaciones de Legendre:

trabajo reversible :  $\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{x} = -pdV + \mu dN$  (1 componente)

$\rightarrow dU = TdS - pdV + \mu dN \rightarrow U = U(S, V, N)$   
variables naturales.

más generalmente :  $df = u_1 dx_1 + u_2 dx_2 + \dots + u_n dx_n$

$f = f(x_1, \dots, x_n) \quad u_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_j \neq i}$

Suponemos que en lugar de usar las variables  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , usamos  $\underline{u_1, x_2, \dots, x_n}$ .

$g(u_1, x_2, \dots, x_n)$  obtenida a partir de  $f$ :

$g = f - u_1 x_1$  una transformación de Legendre de  $f$  variables  $u_i$  y  $x_i$  conjugadas

funciona porque  $dg = -x_1 du_1 + x_2 dx_2 + \dots + u_n dx_n$  (contiene la misma información que  $f$ )

ejemplos:

$U$	$\rightarrow$	$U - TS (= F)$	$\circ$	$U$	$\rightarrow$	$U - TS + PV (= G)$
$S, V, N$		$T, V, N$		$S, V, N$		$T, P, N$

$\Rightarrow$  Los conjuntos de variables  $\{S, V, N\}$  o  $\{T, V, N\}$  o  $\{T, P, N\}$  son adecuados para describir el estado de un sistema

$\Rightarrow$  No son aceptables conjuntos como  $\{T, S, P\}$  o  $\{P, V, N\}$  o  $\{P, N, T\}$  ---

### IV) Entalpia y gran potencial:

Son otros ejemplos de potenciales termodinámicos:

Entalpia:

$$H = U + PV$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

$$H = H(S, P, N)$$

variables naturales de H

Gran potencial: J

$$J = U - TS - \mu N$$

$$dJ = -SdT - pdV - N d\mu$$

J tiene una expresión simple:

$$J = \underbrace{(TS - PV + \mu N)}_{Euler} - TS - \mu N$$

$$J = -PV$$

### V) Relaciones de Maxwell (revisitadas):

Usamos el hecho que F, G, H, ... son cantidades de estados diferenciables

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 F}{\partial x_j \partial x_i} \rightarrow \text{relaciones de Maxwell}$$

ejemplo:  $dF = -SdT - pdV + \mu dN$

$$\left. \begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \\ P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}$$

o:  $dG = -SdT + VdP + \mu dN$

$$\left. \begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \\ V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}$$

etc...