

FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

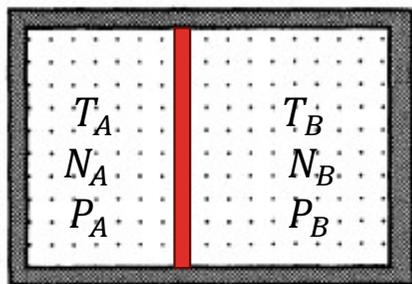
Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Tenti

Clase 4

CONDICIONES DE EQUILIBRIO

EQUILIBRIO TÉRMICO



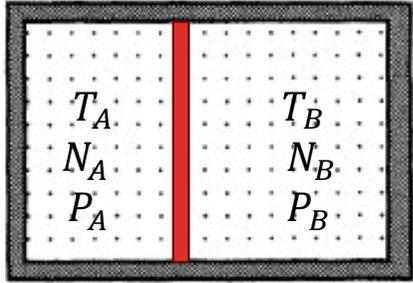
Supongamos un sistema aislado de un solo componente dividido en dos subsistemas (A y B) con distintos T, P y N por una pared interna.

¿Cuáles son las condiciones que me impone mi ligadura externa?

$$\begin{cases} U_A + U_B = U \Rightarrow dU_A + dU_B = 0 \\ V_A + V_B = V \Rightarrow dV_A + dV_B = 0 \\ N_A + N_B = N \Rightarrow dN_A + dN_B = 0 \end{cases}$$

-Si la pared interna es rígida, impermeable y diatérmica
¿Cuál será el estado de equilibrio?

$T_A = T_B$, comprobemos con nuestro formalismo.



CONDICIONES DE EQUILIBRIO

EQUILIBRIO TÉRMICO

$$\begin{cases} dU = dU_A + dU_B = 0 & \Rightarrow dU_A + dU_B = 0 \\ dV = dV_A + dV_B = 0 & \Rightarrow dV = dV_A = dV_B = 0 \\ dN = dN_A + dN_B = 0 & \Rightarrow dN = dN_A = dN_B = 0 \end{cases}$$

¿Cómo escribimos la entropía del sistema?

$$S = S_A(U_A, V_A, N_A) + S_B(U_B, V_B, N_B)$$

¿La entropía anterior es el máximo valor que corresponde a los valores de U , V y N ?

No, es el máximo compatible con la ligadura interna.

Cuando el sistema alcance el estado de equilibrio las energías U_A , U_B deberán maximizar la entropía y por lo tanto para variaciones entorno al equilibrio $dS = 0$:

$$dS = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_B = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B = 0$$

EQUILIBRIO TÉRMICO

$$dS = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_B = 0$$

Usando $dU_A = -dU_B$

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A = 0 \quad \forall dU_A \Rightarrow T_A = T_B$$

¿Es el máximo valor de S para U, V y N?

No, aún hay ligaduras internas relacionadas a la pared.

Durante el proceso para alcanzar el equilibrio $dS > 0$

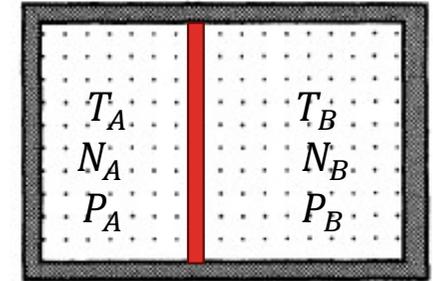
$$\text{si } T_A < T_B, \text{ de la relación } dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A > 0 \Rightarrow dU_A > 0$$

En consecuencia, la energía se transfirió desde el sistema a mayor temperatura al de menor.

EQUILIBRIO MECÁNICO

Si la pared es móvil, impermeable y diatérmica, ¿cuál es será el estado de equilibrio?

$$\begin{cases} dU = dU_A + dU_B = 0 & \Rightarrow dU_A = -dU_B \\ dV = dV_A + dV_B = 0 & \Rightarrow dV_A = -dV_B \\ dN = dN_A + dN_B = 0 & \Rightarrow dN = dN_A = dN_B = 0 \end{cases}$$



$$dS = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_A}{\partial V_A} dV_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_B + \frac{\partial S_B}{\partial V_B} dV_B = 0$$

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{P_A}{T_A} dV_A + \frac{1}{T_B} dU_B + \frac{P_B}{T_B} dV_B = 0$$

EQUILIBRIO MECÁNICO

$$dU_A = -dU_B$$

$$dV_A = -dV_B$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A = 0 \quad \forall dU_A \text{ y } dV_A$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) = 0 \text{ y } \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) = 0$$

$$\Rightarrow T_A = T_B \text{ y } P_A = P_B$$

EQUILIBRIO MECÁNICO

$$T_A = T_B \quad y \quad P_A = P_B$$

¿Es el máximo valor de S para los parámetros U , V y N ?

Si, ya que según Gibbs-Duhem $d\mu = s dT + v dP$ podemos escribir $\mu(T, P)$ y así tenemos determinado μ .

¿Ocurriría lo mismo si el sistema tuviese un gas diferente en cada compartimiento?

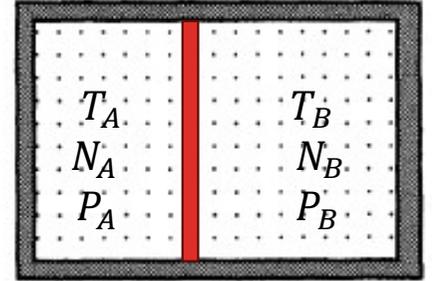
Gibbs-Duhem sería:

$$-N_1 d\mu_1 - N_2 d\mu_2 + S dT + V dP = 0$$

Aun nos restaría un grado de libertad por equilibrar para alcanzar el máximo de entropía, ya que nos restan dos parámetros intensivos.

EQUILIBRIO DE MATERIA

Si la pared es permeable y diatérmica:



$$\left\{ \begin{array}{l} dU = dU_A + dU_B = 0 \quad \Rightarrow dU_A = -dU_B \\ dV = dV_A + dV_B = 0 \quad \Rightarrow dV = dV_A = dV_B = \\ dN = dN_A + dN_B = 0 \quad \Rightarrow dN_A = -dN_B \end{array} \right.$$

$$dS = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_A}{\partial N_A} dN_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_B + \frac{\partial S_B}{\partial N_B} dN_B = 0$$

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A - \frac{\mu_A}{T_A} dN_A + \frac{1}{T_B} dU_B - \frac{\mu_B}{T_B} dN_B = 0$$

EQUILIBRIO DE MATERIA

Usando $dU_A = -dU_B = 0$ y $dN_A = -dN_B = 0$

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A - \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) dN_A = 0 \quad \forall dU_A \text{ y } dN_A$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) = 0 \text{ y } \left(\frac{\mu_A}{T_A} - \frac{\mu_B}{T_B} \right) = 0$$

$$\Rightarrow T_A = T_B \text{ y } \mu_A = \mu_B$$

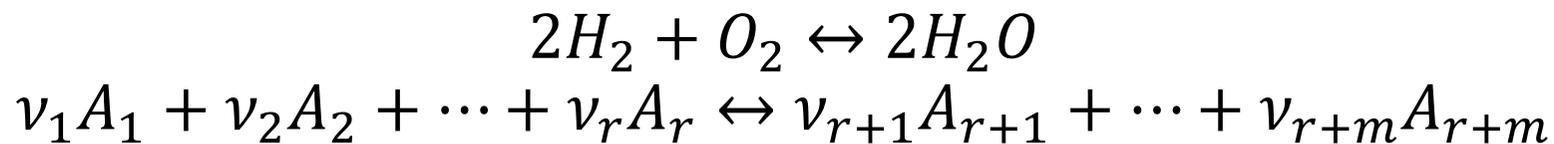
Si consideramos que el sistema esta inicialmente en equilibrio térmico de modo que $dS = - \left(\frac{\mu_A}{T} - \frac{\mu_B}{T} \right) dN_A > 0$ para el proceso en el cual se produce el intercambio de materia.

Si $\mu_A > \mu_B \Rightarrow dN_A < 0$, el flujo de materia se da desde el sistema con mayor potencial químico al de menor.

EQUILIBRIO QUÍMICO

Una reacción química es un proceso en el que cambian los números de moles de las diversas sustancias del sistema, aumentando unos a expensas de la disminución de otros.

Las relaciones entre los cambios de los números de moles están regidas por las leyes de la química (que básicamente expresan la conservación de la materia) y se describen por medio de ecuaciones químicas.



Escrita así, identificamos a A_i ($i=1,\dots,r$) como los reactivos y a A_i ($i=r+1,\dots,r+m$) como los productos. Los ν_i son los llamamos coeficientes estequiométricos. En las expresiones serán negativos para los reactivos y positivos para los productos.

Sin embargo, la elección de quienes son productos y quienes reactivos es arbitraria, la convención es tomar la reacción directa (\rightarrow) a aquella que es exotérmica.

EQUILIBRIO QUÍMICO

Las variaciones de los números de moles no son independientes entre sí, para un grado de avance $d\xi$ en la reacción, deben cumplir:

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_{r+1}}{\nu_{r+1}} = \dots = d\xi$$

En general las reacciones químicas ocurren en recipientes abiertos, a P y T constantes, en este caso consideraremos el caso particular de un recipiente cerrado donde U y V serán constantes, podemos escribir:

$$dS(U, V, N_i) = - \sum \frac{\mu_i}{T} dN_i = - \sum \frac{\mu_i \nu_i}{T} d\xi$$

En equilibrio químico las variaciones de los números de moles: $dN_i = 0$.

¿Significa esto que la reacción no está ocurriendo?

El hecho que en el equilibrio no varíe el número de moles significa que la reacción ocurre en ambos sentidos con igual velocidad.

EQUILIBRIO QUÍMICO

$$dS = - \sum \frac{\mu_i \nu_i}{T} d\xi = 0 \quad \forall d\xi \Rightarrow \sum \mu_i \nu_i = 0 \quad (1)$$

Para conocer la composición del sistema consideramos:

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \xi \quad (2)$$

como:

$$\mu_i(U, V, N_1, \dots, N_n) = \mu_i(U, V, \xi, \text{comp. inicial})$$

Sabiendo la composición inicial, U y V, la ecuación (1) tiene solo como incógnita ξ y nos permite determinar ξ y a partir de esta los N_i .

Dado que los N_i no pueden ser negativos, (2) permite determinar el reactivo limitante de la reacción directa o inversa.

EL POTENCIAL ELECTROQUÍMICO

Es posible extender nuestro formalismo para considerar términos de trabajo tales como el trabajo eléctrico que nos permitirá estudiar reacciones electroquímicas. En este caso a la ecuación de Gibbs le sumamos un término de trabajo eléctrico relacionado al transporte de energía por los iones:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \varphi_E dq$$

Con $dq = zFdN$, siendo z el número iónico, $F = eN_A = 9,64885 \times 10^4 \frac{C}{mol}$ la constante de Faraday que corresponde a la carga eléctrica de un mol de protones.

$$dU = TdS - pdV + (\mu + zF\varphi_E)dN$$

O en la representación entrópica

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu + zF\varphi_E}{T}dN$$

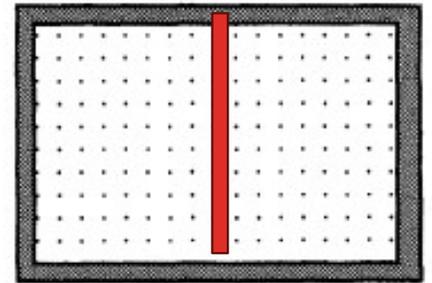
EQUILIBRIO ELECTROQUÍMICO

Consideremos un sistema compuesto por dos subsistemas, con una pared rígida, fija y permeable a partículas cargadas y cada subsistema con un potencial φ_{E_i} definido.

El sistema total está aislado.

Las condiciones para el sistema son:

$$\begin{cases} dV_t = dV_1 = dV_2 = 0 \\ dU_t = 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2 \\ dN_t = 0 \Rightarrow dN_1 = -dN_2 \end{cases}$$



El diferencial de entropía:

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\tilde{\mu}_1}{T_1} dN_1 - \frac{\tilde{\mu}_2}{T_2} dN_2$$

EQUILIBRIO ELECTROQUÍMICO

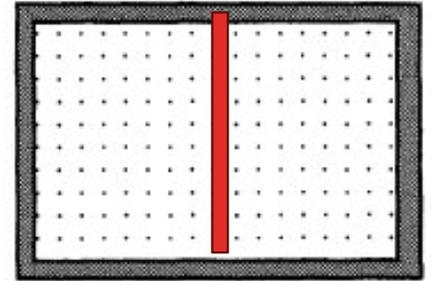
- $dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 - \frac{\tilde{\mu}_1}{T_1} dN_1 - \frac{\tilde{\mu}_2}{T_2} dN_2$

- En equilibrio $dS = 0$, usando las condiciones de cierre:

- $dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 - \left(\frac{\tilde{\mu}_1}{T_1} - \frac{\tilde{\mu}_2}{T_2} \right) dN_1$

- $T_1 = T_2 \quad y \quad \tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_2$

- La cantidad $\tilde{A} = (\tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_2)$ se define como la afinidad electroquímica y es nula en el equilibrio.



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 uno ocupará el volumen total V a una T .

La entropía de un gas ideal:

$$S = Ncte + NR \ln \left(\frac{U^c V}{N^{c+1}} \right) \text{ con } c = \frac{3}{2} \text{ o } \frac{5}{2}$$

(mono o diatómico)

La entropía de una mezcla de gases ideales:

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

GAS IDEAL MULTICOMPONENTE

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

Desde esta expresión podemos obtener las ecuaciones de estado:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U_j} \right|_{V U_{i \neq j} N_i}$$

reescribimos $S = Ncte + R \sum_{i \neq j} N_i \ln \left(\frac{U_i^{c_i} V}{N_i^{c_i+1}} \right) + RN_j \left(\ln \left(\frac{V}{N_j^{c_j+1}} \right) + \ln \left(U_j^{c_j} \right) \right)$

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U_j} \right|_{V U_{i \neq j} N_i} = RN_j c_j \frac{1}{U_j}$$

$$U_j = c_j R N_j T$$

PRESIÓN DE UN GAS IDEAL MULTICOMPONENTE

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{UN_i}$$

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

$$\frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{UN_i} = \frac{R \sum_i N_i}{V} \quad \Rightarrow \quad PV = \sum_i N_i RT$$

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

Ley de Dalton: la presión de una mezcla de gases ideales, es la suma de las presiones parciales que ejercería cada uno a la temperatura T si sólo uno ocupase todo el volumen de la mezcla.

POTENCIAL QUÍMICO DE UN GAS IDEAL MULTICOMPONENTE

$$-\frac{\mu_j}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N_j} \right|_{UV, N_{i \neq j}} \quad y \quad S = Ncte + R \sum_{i \neq j} N_i \ln \left(\frac{U_i^{c_i} V}{N_i^{c_i+1}} \right) + RN_j \left(\ln \left(U_j^{c_j} V \right) - \ln \left(N_j^{c_j+1} \right) \right)$$

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

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

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

Usando $P_j = \frac{N_j RT}{V}$:

$$\mu_j = f_j(T) + RT \ln \left(\frac{P_j}{RT} \right) = f_j(T) - RT \ln(RT) + RT \ln(P_j)$$

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

Esta forma funcional, para gases ideales, se usa en mezclas que llamaremos ideales.

ENTROPÍA DE MEZCLA DE GASES IDEALES

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

$$S_{\text{colección}} = \sum_i N_i c_{te} + RN_i \ln \left(\frac{(U_i)^{c_i} V_i}{N_i^{c_i+1}} \right)$$

$$S_{\text{colección}} = N c_{te} + R \sum_i N_i \ln \left(\frac{(U_i)^{c_i} V}{N N_i^{c_i}} \right)$$

$$S_{\text{colección}} = N c_{te} + R \sum_i N_i c_i \ln \left(\frac{U_i}{N_i} \right) + RN \ln \left(\frac{V}{N} \right)$$

Usando la entropía del sistema que es una mezcla:

$$S = N c_{te} + R \sum_i N_i \ln \left(\frac{U_i^{c_i} V}{N_i^{c_i+1}} \right)$$

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



FIN

CLASE 4