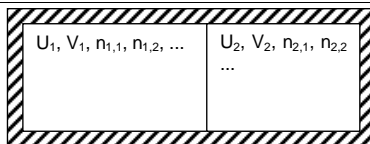


Equilibrio Térmico

Si se tiene el sistema de la figura con dos compartimientos aislados con el exterior y separados por una pared que puede aislarlos térmica, mecánica y es además impermeable a todos los componentes.



Las condiciones iniciales serán U_1, S_1, U_2, S_2 y $U_T = U_1 + U_2$ y $S_T = S_1 + S_2$.

Dado que el sistema se encuentra aislado, la energía interna total se conserva si se elimina alguna de las restricciones de la pared interna, y de acuerdo con la segunda ley, la entropía total aumentará hasta un valor máximo.

Si se remueve el aislamiento térmico, y se conservan los demás, el cambio en la entropía en el compartimiento 1 se puede calcular como:

$$dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, n_{1,j}} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, n_{1,j}} dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial n_{1,1}} \right)_{V_1, U_1, n_{1,j}} dn_{1,1} + \left(\frac{\partial S_1}{\partial n_{1,2}} \right)_{V_1, U_1, n_{1,j}} dn_{1,2} + \dots$$

Como el proceso se lleva a V_1 y $n_{1,j}$ constantes, y la primera derivada parcial es el inverso de la temperatura:

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 \text{ y equivalentemente para el compartimiento 2: } dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2$$

En el equilibrio, $dS_T = 0 = dS_1 + dS_2$, entonces: $dS_T = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 = 0$. Pero si la energía interna total se conserva, $U_T = U_1 + U_2 = \text{Cte}$. Entonces $dU_T = dU_1 + dU_2 = 0$ y $dU_1 = -dU_2$.

El cambio total de entropía es, entonces:

$$dS_T = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} (-dU_1) = 0 \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad \text{Lo que corresponde al equilibrio térmico.}$$

Equilibrio Mecánico.

En este caso se remueven las restricciones de aislamiento térmico y mecánico, y se deben tener en cuenta los cambios de U y V .

Despejando el cambio en la entropía de la ecuación fundamental para el cambio de energía interna:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (\text{Comparar con la expresión diferencial})$$

diferencial)

En el equilibrio, $dS_T = 0 = dS_1 + dS_2$, entonces:

$$dS_T = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 = 0$$

Pero como $dU_T = dU_1 + dU_2 = 0$, $dU_1 = -dU_2$. y también $dV_1 = -dV_2$. Se puede factorizar de la siguiente forma:

$$dS_T = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_1 = 0$$

Como dU_1 y dV_1 son diferentes de cero, se concluye que $T_1 = T_2$ y $P_1 = P_2$.

Estabilidad de Fases

Combinando:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

Con:

$$dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \text{ se tiene que } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S.$$

También para un solo componente a T y P cte se tiene:

$dG = \mu_1 dn_1$ integrando desde cero moles hasta n moles de componente 1, se tiene:

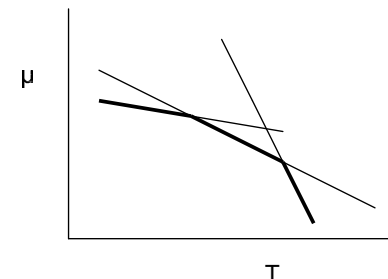
$$\int_0^G dG = \int_0^n \mu_1 dn_1 \quad G = \mu_1 n_1 \quad G_{1,m} = \mu_1$$

La expresión de la diferencial parcial en términos molares para un solo componente queda:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_{P, n_1} = -S_m. \text{ Esta expresión representa la pendiente de la curva del potencial químico con la}$$

temperatura. (El potencial químico disminuye con el aumento de la temperatura).

Dado que la entropía es una medida del desorden, la entropía de los gases es mucho mayor que la entropía de los líquidos, lo que representa una línea de pendiente negativa muy inclinada, por lo que a baja temperatura los gases tendrán un potencial químico muy alto, al punto que el líquido, que tiene una entropía molar menor su pendiente hará que a cierto rango su potencial químico sea menor que el del vapor, por lo que el líquido será la fase más estable.

**Regla de las fases**

Si se tiene un sistema con C componentes y P fases, el sistema se encontrará en equilibrio si los potenciales químicos de cada componente son los mismos en cada una de las P fases.

Para que el sistema pueda estar completamente determinado, se pueden contabilizar primero el número de variables involucradas:

La presión y la temperatura son las dos primeras, si se conocen C-1 composiciones, se puede conocer la que resta. Si hay P fases, el número total de variables de composición son: P(C-1).

El total de variables es entonces P(C-1)+2.

El equilibrio establece las restricciones de las igualdades de potencial químico de cada componente en cada fase. Sin embargo, no se tienen P restricciones para cada componente, porque P-1 restricciones hacen obligatoria la restante. Entonces, se establecen C(P-1) restricciones.

De aquí que el número de grados de libertad de un sistema sea:

$$F = P(C-1) + 2 - C(P-1) = C - P + 2$$