

# Termodinámica

2º curso de la Licenciatura de Físicas

## Lección 9

- Termodinámica de los Sistemas Pluricomponentes.
- Ecuaciones fundamentales de los sistemas simples pluricomponentes.
- Propiedades Molares
- Coexistencia de fases

## 1. Termodinámica de los sistemas pluricomponentes

- Un **sistema pluricomponente** es aquel en que están presentes dos o más tipos de partículas o especies químicas diferentes.

Supongamos que tenemos un sistema

- **simple** (homogéneo, isótropo, químicamente inerte, sin cargas eléctricas, sin campos externos actuando, sin efectos de superficie).
- **pluricomponente** (compuesto de  $r$  especies)
- **en equilibrio termodinámico**

En estos sistemas se cumplen los siguientes postulados de la termodinámica:

1. Los estados de equilibrio están caracterizados por los siguientes parámetros:
  - Energía Interna ( $U$ )
  - Volumen ( $V$ )
  - Número de partículas de la especie  $i$  ( $N_i$ ) ( $i = 1, \dots, r$ )
2. Existe una función (de estado) llamada **ENTROPÍA**,  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$  que determina **COMPLETAMENTE** las propiedades macroscópicas del estado de equilibrio y las relaciones entre ellas.
3. La entropía se relaciona con los componentes microscópicos del sistema a través de la relación:

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = k_B \ln \Omega(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1)$$

donde  $k_B = 1.3806505(24)10^{-23} J/K$  es la constante de Boltzmann y  $\Omega(U, V, N_1, \dots, N_r)$  es el número de estados

microscópicos compatibles con los valores macroscópicos  $(U, V, N_1, \dots, N_r)$ .

- Como sabemos la función entropía es continua, diferenciable y, en general, monótona creciente con  $U$ . Además es una función homogénea de grado uno en sus argumentos:

$$S(kU, kV, kN_1, \dots, kN_r) = kS(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2)$$

- Además la entropía cumple el tercer principio y es nula en el cero absoluto de temperatura.

## 2. Ecuaciones fundamentales de los sistemas simples pluricomponentes.

Se definen:

- **Temperatura:**

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S(U, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial U}$$

- **Presión:**

$$P \equiv T \frac{\partial S(U, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial V}$$

- **Potencial Químico de la especie  $i$  ( $\mu_i$ ):**

$$\mu_i \equiv -T \frac{\partial S(U, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial N_i} \quad (3)$$

A partir de los postulados y las definiciones podemos reconstruir todas las relaciones termodinámicas asociadas a un sistema pluricomponente:

**1. Ecuación de Euler:**

$$S = \frac{U}{T} + \frac{PV}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$$

**2. Ecuación diferencial fundamental:**

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

**3. Relación de Gibbs-Duhem:**

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^r N_i d\mu_i = 0$$

**4. Energía libre de Helmholtz:**

$$F = U - TS \quad , T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{VN_1 \dots N_r}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

**5. Entalpía:**

$$H = U + PV \quad , -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{SN_1 \dots N_r}$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

**6. Energía Libre de Gibbs:**

$$G = U - TS + PV \quad , T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{VN_1 \dots N_r} \quad , -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{SN_1 \dots N_r}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i$$

### 3. Propiedades Molares

Se define:

- **Concentración relativa:**

$$c_i \equiv \frac{N_i}{V}$$

- **Concentración media:**

$$c \equiv \sum_{i=1}^r \frac{N_i}{V} = \sum_{i=1}^r c_i$$

- **Fracción molar:**

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{k=1}^r N_k}, \quad \sum_{i=1}^r x_i = 1$$

Sea una magnitud extensiva genérica de un sistema simple pluricomponente:  $Z = Z(T, P, N_1, \dots, N_r)$ . Definimos su

- **Propiedad molar media:**

$$z = \frac{Z}{\sum_{i=1}^r N_i}$$

- **Propiedad molar parcial:**

$$z_i = \frac{\partial Z(T, P, N_1, \dots, N_r)}{\partial N_i}$$

ambas magnitudes se relacionan si utilizamos la propiedad de **homogeneidad** de la función  $Z$ :

$$Z(T, P, \lambda N_1 \dots, \lambda N_r) = \lambda Z(T, P, N_1, \dots, N_r)$$

observar dos propiedades:

1. Si sustituimos  $\lambda^{-1} = \sum_i N_i$  obtenemos:

$$Z(T, P, x_1 \dots, x_r) = \frac{Z(T, P, N_1, \dots, N_r)}{\sum_{i=1}^r N_i} \equiv z$$

esto es

$$z = z(T, P, x_1, \dots, x_r) \quad , \quad \sum_{i=1}^r x_i = 1$$

**Notar:** La magnitud intensiva  $z$  depende de TODAS las fracciones molares y éstas NO son independientes pues, por ejemplo, podemos tomar una y expresarla en función de las demás:

$$x_r = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$$

2. Si derivamos respecto de  $\lambda$  y luego hacemos  $\lambda = 1$  obtenemos:

$$\sum_{i=1}^r N_i \frac{\partial Z(T, P, N_1 \dots, N_r)}{\partial N_i} = Z(T, P, N_1, \dots, N_r)$$

Utilizando las anteriores definiciones obtenemos que:

$$z = \sum_{i=1}^r x_i z_i$$

Como ejemplo podemos expresar el potencial de Gibbs en su forma **molar media**:

- Sabemos que

$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i N_i$$

- El potencial de Gibbs **molar medio** se escribe:

$$g \equiv \frac{G}{\sum_{i=1}^r N_i} = \sum_{i=1}^r \mu_i x_i$$

- La forma diferencial de  $g$  se obtiene a partir de:

$$dg = \sum_{i=1}^r d\mu_i x_i + \sum_{i=1}^r \mu_i dx_i$$

Sabemos que la relación de Gibbs-Duhem es:

$$\sum_{i=1}^r N_i d\mu_i = VdP - SdT \quad \implies \quad \sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = vdP - sdT$$

Así obtenemos:

$$dg = vdP - sdT + \sum_{i=1}^r \mu_i dx_i$$

- Hemos de tener en cuenta que

$$\sum_{i=1}^r x_i = 1 \quad \implies \quad \sum_{i=1}^r dx_i = 0$$

Esto es, NO todos los diferenciales de  $x_i$  son independientes. Así tomamos

$$dx_r = - \sum_{i=1}^{r-1} dx_i$$

Sustituyendo obtenemos:

$$dg = vdP - sdT + \sum_{i=1}^{r-1} (\mu_i - \mu_r) dx_i$$

de donde tenemos las relaciones:

$$\frac{\partial g}{\partial P} = v \quad , \quad \frac{\partial g}{\partial T} = -s \quad , \quad \frac{\partial g}{\partial x_i} = \mu_i - \mu_r \quad (i = 1, \dots, r - 1)$$

#### 4. Coexistencia de fases

- En el caso de los sistemas pluricomponentes las condiciones de coexistencia de  $f$  fases en equilibrio son:

$$\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(f)} \\ P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(f)} \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(f)} \\ &\dots \quad \dots \\ \mu_r^{(1)} &= \mu_r^{(2)} = \dots = \mu_r^{(f)} \end{aligned}$$

Esto es, el número de incógnitas son:  $f$  Temperaturas,  $f$  Presiones y  $f(r - 1)$  potenciales químicos (pues sólo hay  $r - 1$  variables correspondientes a variaciones de  $x_i$ ). El número de ecuaciones son  $(f - 1)(r + 2)$ . De esta forma,

los grados de libertad (o el número de variables sin determinar por las ecuaciones) es

$$l = f(r - 1) + f + f - [(f - 1)(r + 2)] = r - f + 2$$

Esta es la **regla de las fases de Gibbs** que nos indica la dimensión de las curvas de coexistencia de fases. En particular, para sistemas binarios ( $r=2$ ) sabemos que un estado de equilibrio queda determinado por  $(T, P, x)$  y las posibles coexistencias de fases según la regla de Gibbs son:

- $f = 1 \quad \Rightarrow \quad$  fase pura ( $l = 3$ )
- $f = 2 \quad \Rightarrow \quad$  Superficie de coexistencia de dos fases ( $l = 2$ )
- $f = 3 \quad \Rightarrow \quad$  Curva de puntos triples ( $l = 1$ )
- $f = 4 \quad \Rightarrow \quad$  Punto cuádruple ( $l = 0$ )

Un ejemplo de sistema binario es la aleación del Hierro con el Carbono donde diversas fases que dependen de la concentración de Carbono hacen que éstas sean más duras y resistentes (acero) o no:

