

Postulado 1: existen estados particulares de sistemas simples (estados de equilibrio) caracterizados por U, V, N_1, \dots, N_r

Postulado 2: existe $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$. Los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de ligaduras en el equilibrio maximizan la entropía (S). Ecuación fundamental.

Postulado 3:

a) S de un sistema compuesto por varios subsistemas es ADITIVA respecto a las entropías $S^{(\alpha)}$ de cada subsistema α .

$$S = \sum_{\alpha} S^{\alpha}$$

$$S^{(\alpha)} = S(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N^{(\alpha)})$$

b) S es continua y diferenciable.

c) Monótonamente creciente con la energía. Inversible.

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} > 0$$

Ejemplo: supongamos un sistema para el cual la ecuación fundamental es:

$$S_A = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{1/3} (N_A V_A U_A)^{1/3}$$

cte que acomoda unidades, S no tiene unidades.

$$S_B = K (N_B V_B U_B)^{1/3}$$

$$S(U = U_A + U_B, V = V_A + V_B, N = N_A + N_B) = K [(N_A U_A V_A)^{1/3} + (N_B U_B V_B)^{1/3}]$$

N_A	N_B
U_A	U_B
V_A	V_B

Estoy usando paredes restrictivas para delimitar A y B.

Si dejo fluir U entre un sistema y el otro, U_A podría crecer a costa de U_B , o viceversa. La U de todo el sistema es constante.

Libero restricción, se reacomoda tal que S se maximice.

Ejemplo: $V_A = 9 \text{cm}^3$ $N_A = 3 \text{moles}$

$V_B = 4 \text{cm}^3$ $N_B = 2 \text{moles}$

$U = U_A + U_B = 20 \text{cal}$

¿Cómo reparto la energía entre U_A y U_B para que S sea máxima?

$$S = K (N_A V_A U_A)^{1/3} + K (N_B V_B U_B)^{1/3} =$$

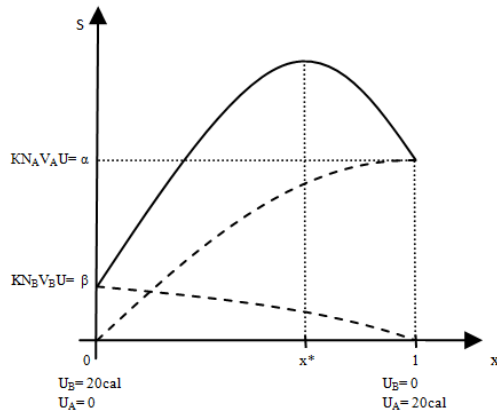
$$K \left(N_A V_A U \frac{U_A}{U} \right)^{1/3} + \left(N_B V_B U \frac{U_B}{U} \right)^{1/3}$$

$$K \left(N_A V_A U \frac{U_A}{U} \right)^{1/3} + \left(N_B V_B U \left(1 - \frac{U_A}{U} \right) \right)^{1/3}$$

$U = U_A + U_B$
 $U_B = U - U_A$
 $x = U_A / U$ si =0 todo en B
 si =1 todo en A

$$S = \underbrace{K(N_A V_A U)^{1/3}}_{\alpha} x^{1/3} + \underbrace{K(N_B V_B U)^{1/3}}_{\beta} (1-x)^{1/3} =$$

$$S = \alpha x^{1/3} + \beta (1-x)^{1/3}$$



$$\frac{U_A}{U} = x^*$$

$$\frac{dS}{dx} \Big|_{x^*} = 0$$

$$\frac{dS}{dx} \Big|_{x^*} = \alpha \frac{1}{3} x^{-2/3} - \beta \frac{1}{3} (1-x)^{-2/3} = 0$$

$$\alpha x^{-2/3} = \beta (1-x)^{-2/3}$$

$$\alpha^{-3/2} x = \beta^{-3/2} (1-x) = \beta^{-3/2} - \beta^{-3/2} x$$

$$\alpha^{-3/2} x + \beta^{-3/2} x = \beta^{-3/2}$$

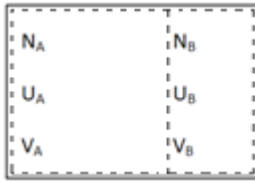
$$x(\alpha^{-3/2} + \beta^{-3/2}) = \beta^{-3/2}$$

$$x = \frac{\beta^{-3/2}}{(\alpha^{-3/2} + \beta^{-3/2})}$$

$$x = \frac{1}{1 + \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{-3/2}}$$

$$\frac{U_A^*}{U} = \frac{1}{1 + \left(\frac{N_B V_B}{N_A V_A}\right)^{3/2}}$$

¿Qué pasaría si A y B fuesen partes de un mismo sistema?



Separación artificial.

La única diferencia entre A y B es el tamaño.

$$N_B = \gamma N_A; V_B = \gamma V_A; U_B = \gamma U_A$$

Son variables extensivas. El γ es el mismo en todos los casos.

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

Supongamos que sigue la misma ecuación fundamental del ejemplo anterior.

$$\begin{aligned} S &= K (N_A U_A V_A)^{1/3} + K (N_B V_B U_B)^{1/3} = \\ &= K [(N_A V_A U_A)^{1/3} + (\gamma N_A \gamma V_A \gamma U_A)^{1/3}] = \\ &= K [(N_A V_A U_A)^{1/3} + \gamma (N_A V_A U_A)^{1/3}] = \\ &= K (1+\gamma) (N_A V_A U_A)^{1/3} \\ &= K \lambda (N_A V_A U_A)^{1/3} \end{aligned}$$

cuenta auxiliar:
 $U = U_A + U_B = U_A + \gamma U_A = (1 + \gamma) U_A = \lambda U_A$
 $V = V_A + V_B = V_A + \gamma V_A = (1 + \gamma) V_A = \lambda V_A$
 $N = (1 + \gamma) N_A = \lambda N_A$

$$\lambda = 1 + \gamma$$

$$S(\lambda N_A, \lambda V_A, \lambda U_A) = \lambda K (N_A V_A U_A)^{1/3} = \lambda S(U_A, V_A, N_A)$$

Por lo tanto, la entropía también es función extensiva.

S es homogénea de grado 1.

$$S(\lambda N_A, \lambda V_A, \lambda U_A) = \lambda S(U_A, V_A, N_A)$$

$f(\lambda A, \lambda B, \lambda C) = \lambda^n f(A, B, C)$ n es el grado.
 Variables intensivas: n=0
 Variables extensivas: n=1

¿Son ecuaciones fundamentales? (¿S es creciente con U y de grado 1?)

a) $S = \frac{R^2 \theta V^3}{v_0^3 N U}$

b) $S = \left(\frac{R}{\theta^2}\right)^{1/3} \left(\frac{NU}{V}\right)^{2/3}$

c) $S = NR \ln\left(\frac{UVR\theta v_0}{N^2}\right)$

Respuesta:

a) No, si crece U, disminuye S: $\downarrow S = \frac{R^2 \theta V^3}{v_0^3 N \uparrow U}$

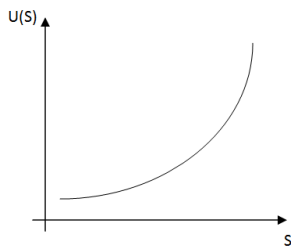
b) No, no es de grado 1, $\lambda^{2/3}$.

$$\lambda S = \left(\frac{R}{\theta^2}\right)^{1/3} \left(\frac{\lambda N \lambda U}{\lambda V}\right)^{2/3} = \left(\frac{R}{\theta^2}\right)^{1/3} \left(\frac{\lambda N \lambda U}{\lambda V}\right)^{2/3} = \left(\frac{R}{\theta^2}\right)^{1/3} \lambda^{2/3} \left(\frac{NU}{V}\right)^{2/3} =$$

$$S(\lambda N_A, \lambda V_A, \lambda U_A) = \lambda^{2/3} S(U_A, V_A, N_A)$$

c) Sí. $S = \lambda NR \ln\left(\frac{\lambda U \lambda V R \theta v_0}{(\lambda N)^2}\right) = \lambda NR \ln\left(\frac{\lambda U \lambda V R \theta v_0}{\lambda^2 N^2}\right)$

Paréntesis matemático:



$\frac{dU}{dS}$ ¿Cuánto varia mi función (U) cuando varío un poquito S?

$$\lim_{\Delta S} \frac{\Delta U}{\Delta S}$$

Parámetros intensivos.

U(S,V,N) también es ecuación fundamental.

Cambios en U suceden porque cambia S ó cambia V ó cambia N.

$$dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N} dS}_{\substack{\text{Tasa de} \\ \text{cambio de U} \\ \text{cuando} \\ \text{cambia S}}} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} dV}_{\substack{\text{Tasa de} \\ \text{cambio de U} \\ \text{cuando} \\ \text{cambia V}}} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V} dN}_{\substack{\text{Tasa de} \\ \text{cambio de U} \\ \text{cuando} \\ \text{cambia N}}}$$

$$\frac{\Delta U}{\Delta S} \xrightarrow{\lambda} \frac{\lambda \Delta U}{\lambda \Delta S}$$

Cociente de variables extensivas da variable intensiva.

$$\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V,N} dS \equiv T \quad \text{Temperatura} \rightarrow T = T(S,V,N)$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} dV \equiv P \quad \text{Presión} \rightarrow P = P(S,V,N)$$

$$\frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S,V} dN \equiv \mu \quad \text{Potencial químico} \rightarrow \mu = \mu(S,V,N)$$

↘ Estas son las ecuaciones de estado.

Son ecuaciones de estado si son en función de (S,V,N).

Conociendo las tres ecuaciones de estado (las tres) podemos llegar a conocer la ecuación fundamental y resolver todo.

Ejemplo: ecuación fundamenta que usamos antes (despejamos U).

$$U = \left(\frac{v_0 \theta}{R^2}\right) \frac{S^3}{NV}$$

$$(1) T \equiv \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V, N} = \frac{3v_0 \theta}{R^2} \frac{S^2}{NV}$$

Si aumento λ veces, no varía.

Es una función homogénea de grado 0.

$$(2) P \equiv \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S, N} = \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{S^3}{NV^2}$$

$$(3) \mu \equiv \frac{\partial U}{\partial N} \Big|_{S, V} = \frac{-v_0 \theta}{R^2} \frac{S^3}{N^2 V}$$

Estas son las ecuaciones de estado para este ejemplo.

Encontrar la isoterma en el plano P,V

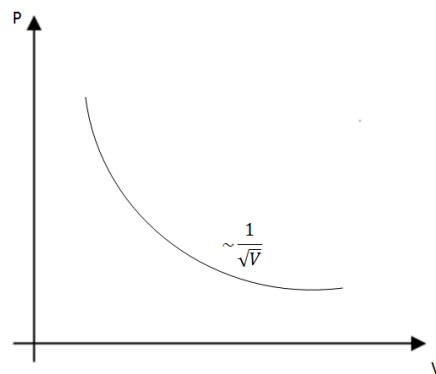
$$P = P(S, V, N) \stackrel{?}{\rightarrow} P = P(T, V, N)$$

$$\text{Usando (1): } S = \left(\frac{R^2}{3v_0 \theta}\right)^{1/2} (TNV)^{1/2}$$

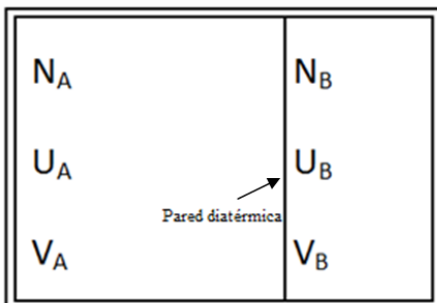
Uso esto en (2):

$$P = \frac{v_0 \theta}{R^2} \frac{1}{NV^2} \left(\frac{R^2}{3v_0 \theta}\right)^{3/2} (TNV)^{3/2}$$

$$P(T, V, N) = \left(\frac{R^2}{27v_0 \theta}\right)^{1/2} \left(\frac{NT^3}{V}\right)^{1/2}$$



Equilibrio térmico.



$$U = U^{(1)} + U^{(2)}$$

En el equilibrio $dS=0$ porque $dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU = 0$ condición de máximo.