

Potenciales termodinámicos

Tengo $du = Tds - PdV$

tiene S y V como variables independientes: $U = U(S, V)$

Dado un potencial $f(x, y)$

$$df = udx + vdy \quad \text{exacto}$$

puedo definir

$$g(u, y) = f - ux \quad (\text{Transf. de Legendre})$$

$$\Rightarrow dg = df - udx - xdu = \cancel{ydx} + pdy - \cancel{ydx} - xdu$$

$$\Rightarrow dg = vdy - xdu \quad \text{y } dg \text{ es dif. exacto.}$$

+ Energía libre de Helmholtz: $F = U - TS$

$$y. \quad dF = -SdT - PdV$$

útil cuando T y V son las var. indep., y cuando $T = \text{cte.}$

En una transf. isotérmica $-\Delta F$ es el máximo trabajo que puede hacer el sistema.

$$\text{Para } T = \text{cte} \quad \frac{\Delta Q}{T} \leq \Delta S$$

$$\text{y por la 1ª ley} \quad W \leq -\Delta U + T\Delta S$$

$$\Rightarrow W \leq -\Delta F$$

Si $W=0$, se sigue que:

Un sist. aislado a $T = \text{cte}$ evoluciona al mínimo de F compatible con los vínculos. ↘ equilibrio

+ Energía libre de Gibbs: $G = U + PV - TS = F + PV$

$$y \quad dG = -SdT + VdP \quad \leftarrow T \text{ y } P \text{ independientes}$$

En un sistema a P y T cte., G nunca aumenta.

$$T = \text{cte} \Rightarrow W \leq -\Delta F$$

$$P = \text{cte} \Rightarrow W = P\Delta V$$

$$\Rightarrow P\Delta V + \Delta F \leq 0 \Rightarrow \boxed{\Delta G \leq 0}$$

Wepo, en un sist. a T y P cte., el estado de equilibrio es el estado de menor energía libre de Gibbs compatible con los vínculos.

+ Entalpía:

$$\boxed{H = U + PV}$$

$$\text{y } \boxed{dH = Tds + vdp} = dQ + vdp$$

$$\text{Si } P = \text{cte} \Rightarrow dH = dQ \Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = c_p}$$

Relaciones de Maxwell

$$\text{De } dU = Tds - PdV$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_v = T}$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_s = -P}$$

y tomando las derivadas

cruzadas:

$$\boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_s = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_v}$$

1° rel. de Maxwell

$$\text{De } dH = Tds + vdp$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T}$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_s = v}$$

y

$$\boxed{\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_s = \left. \frac{\partial v}{\partial S} \right|_p}$$

2° relación

$$\text{De } dF = -SdT - PdV$$

$$\Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_v = -S}$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -P}$$

y

$$\boxed{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v}$$

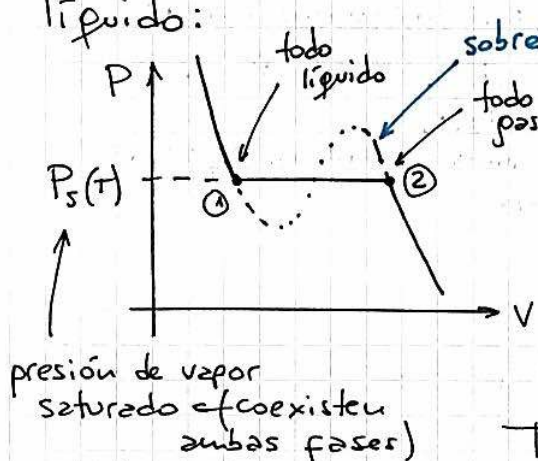
3° relación

finalmente $dG = -SdT + VdP \Rightarrow \boxed{\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S} \quad \boxed{\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T = V}$

y $\boxed{-\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P}$

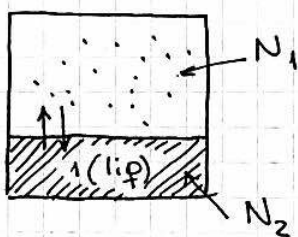
Cambios de fase

Consideremos el cambio de estado de la materia de gas a líquido:



P y T constantes

$\Rightarrow G = G_1 + G_2$ es extrema en el eq.
 líquido gas



Tomando $\left\{ \begin{aligned} p_1 &= \frac{G_1}{N_1} = \mu_1 \quad (\text{pot. químico}) \\ p_2 &= \frac{G_2}{N_2} = \mu_2 \end{aligned} \right.$

y $N = N_1 + N_2$
 $\Rightarrow 0 = \delta N_1 + \delta N_2 \Rightarrow \delta N_2 = -\delta N_1$

$\Rightarrow \delta G = 0 = (p_1 - p_2) \delta N_1 \Rightarrow \boxed{p_1 = p_2}$ es la cond. de equilibrio en $P = P_s(T)$

Notar que p es continuo en el cambio de fase, pero sus derivadas no

$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_P = \frac{S}{N} = -\frac{1}{N} \left(\text{entropía media } \times \text{ part.} \right) \Rightarrow \left. \frac{\partial (p_2 - p_1)}{\partial T} \right|_P = -(s_2 - s_1) < 0$
 $\left. \frac{\partial p}{\partial P} \right|_T = \frac{V}{N} = \frac{m}{\rho} = v \quad (\text{vol. específico}) \Rightarrow \left. \frac{\partial (p_2 - p_1)}{\partial P} \right|_T = (v_2 - v_1) > 0$
 Transf. de 1º orden (Ehrenfest)

De $p_1 = p_2 \Rightarrow dp_1 = dp_2$

$\gamma \quad dp_1 = -\tau_1 dT + v_1 dP = -\tau_2 dT + v_2 dP = dp_2$

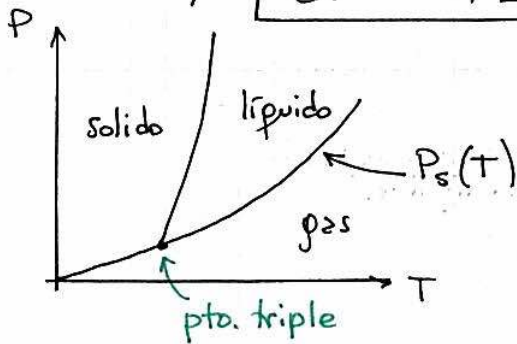
$\Rightarrow \left. \frac{dP}{dT} \right|_{p_1=p_2} = \frac{dP_s(T)}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{l}{T \Delta v}$

← calor latente

$\Delta s = \frac{l}{T}$

$\boxed{\frac{dP_s(T)}{dT} = \frac{l}{T \Delta v}}$

Ec. de Clausius - Clapeyron

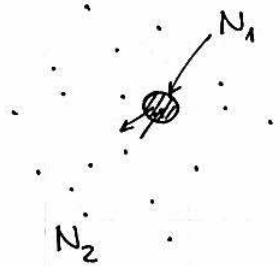


Nota: la humedad relativa es $\frac{P_v}{P_s(T)}$ donde P_v es la presión parcial de vapor de agua.

Condensación

Consideremos ahora el problema de formación de una gota en vapor.

G es la energía libre, e incluye a toda la energía en el sistema



$G = G_1 + G_2 + \gamma A$

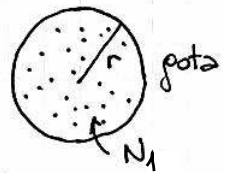
← tensión superficial (A: área de la gota)

Ahora:

$\delta G = 0 = (p_1 - p_2) \delta N_1 + \gamma \frac{\partial A}{\partial N_1} \delta N_1$

Donde $A = 4\pi r^2$

$\gamma \quad \frac{\partial A}{\partial N_1} = \frac{\partial A}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial N_1}$



$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{m N_1}{\rho_l}$

← m: masa de la part.
ρ_l: densidad del líquido

$\Rightarrow r = \left(\frac{3m N_1}{4\pi \rho_l} \right)^{1/3} \quad \gamma \quad N_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho_l}{m}$

$\Rightarrow \frac{\partial A}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial N_1} = 8\pi r \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{3m}{4\pi \rho_l} \right)^{1/3} \frac{1}{N_1^{2/3}} = \frac{2m}{\rho_l r}$

$$\Rightarrow \delta G = 0 = \delta N_1 \left(p_1 - p_2 + \frac{2\delta m}{\rho_1 r} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{p_2 - p_1 = \frac{2\delta m}{\rho_1 r}}$$

Ahora p tiene un salto.

Calculamos $\left. \frac{\partial}{\partial P} \right|_T$

$$\Rightarrow \cancel{m} \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{\cancel{p_1}} \right) = 2\delta \cancel{m} \left[-\frac{1}{r \cancel{\rho_1^2}} \left. \frac{\partial p_1}{\partial P} \right|_T - \frac{1}{\rho_1 r^2} \left. \frac{\partial r}{\partial P} \right|_T \right]$$

$$\left. \frac{\partial p}{\partial P} \right|_T = \frac{m}{\rho}$$

pues $p_1 \gg p_2$

pues el líquido es incompresible

Para el vapor, asumiendo gas ideal

$$p_2 = \frac{mN_2}{V} = \frac{m}{kT} P \Rightarrow \left. \frac{\partial r}{\partial P} \right|_T = -\frac{kT}{m} \frac{p_1 r^2}{2\delta P}$$

Integrando

$$\frac{1}{r} = \frac{kT}{m} \frac{p_1}{2\delta} \ln P + Cte$$

$$r = A e^{\frac{2\delta m}{pkT}} P$$

la cte sale de pedir $P = P_s(T)$ para $\delta = 0$

$$\Rightarrow \boxed{P = P_s(T) e^{\frac{2\delta m}{pkTr}}}$$

Esta es la nueva presión de equilibrio cuando tengo tensión superficial. Notar que depende del radio de la gota. O, al revés, para una dada P solo gotas de un radio r serán estables:

$$r = \frac{2\delta m}{pkT \ln(P/P_s(T))}$$

Gotas más chicas necesitan una P mayor y se evaporan (la tensión superficial le gana a la tasa de crecimiento). Esto permite explicar por qué podemos sobresaturar el vapor (nubes).